



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**“SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE RUTENIO
SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ A PARTIR DE
DIFERENTES PRECURSORES PARA LA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO”**

**T E S I S
PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

**P R E S E N T A:
BERENICE HERNÁNDEZ MADRID
JUAN JOSÉ ESTRADA CRUZ**

**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. MARINA CABALLERO DÍAZ**



CIUDAD DE MÉXICO, 2019



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.

BERENICE HERNÁNDEZ MADRID

DEDICATORIAS

A mi abuela.

Desde donde quiera que estés, agradezco todo tu amor y el haberme regalado a la mejor familia que la vida pudo darme, te llevamos siempre en nuestro corazón.

A mi madre.

Eres la razón de mi vida, mi otra mitad y sin duda alguna mi apoyo incondicional en todo momento, esto siempre será más tuyo que mío. Te amo.

A mi familia.

A mi inigualable familia, que siempre ha estado ahí para superar los malos momentos, pero sobre todo para celebrar cada logro. Ustedes me dan la fortaleza de superar cada obstáculo y mirar hacia adelante, sin duda le dan una inmensa alegría a mis días, los volvería a elegir cada día.

A mis compañeros de tesis.

Por ser los mejores compañeros de barco que la vida pudo darme, por todas las mañanas, tardes, noches y días enteros de experimentación, trabajo, risas, enojos y desvelos a su lado. Gracias por nunca darnos por vencidos.

A mis colegas y amigos.

A mis compañeros de carrera, que no sólo fueron mis compañeros de clases, también de vida. Agradezco inmensamente a mis amigos y amigas de la FES, me inspiran a luchar por mis sueños y me hacen querer ser una mejor persona cada día.

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM y a FES Zaragoza por darme la oportunidad de estudiar una carrera.

A cada uno de mis Sinodales y a mi Asesora de tesis, por todo su apoyo de inicio a fin en la realización de este trabajo.

JUAN JOSÉ ESTRADA CRUZ

DEDICATORIAS

A mis Abuelitos

Macario Cruz Cruz y Porfiria Cruz Montesinos

Por enseñarme que el trabajo duro siempre es un buen camino y trae consigo cosas que a veces no esperas. Especialmente quiero dedicar este trabajo a mi abuelita, es el mejor ser humano que conozco, gracias por quererme, por preocuparse por mí, por consentirme y procurarme todo el tiempo, por nunca rendirse.

A mis padres.

Juan Carlos Estrada Blanco y Gabriela Cruz Montesinos

Por todo su esfuerzo, paciencia y el apoyo incondicional brindado a lo largo de mi vida. Gracias a mi madre por guiarme y darme mejores oportunidades para lograr lo que deseo, por su paciencia al escucharme y motivarme para seguir adelante. A mi padre, por su trabajo diario, su cariño y la alegría con la que llena mi mundo con su presencia, pero sobre todo gracias a ambos por su amor.

A mí hermana.

Viridiana Estrada Cruz.

Por mostrarme que a pesar de las dificultades que pueden interponerse en tu camino, siempre puedes lograr lo que quieres, pero sobre todo por mostrarme lo bueno que es tener un hermano.

A mi asesora de tesis la Dra. Marina Caballero Díaz por su tiempo, paciencia, acertada orientación, su generosidad al brindarme la oportunidad de recurrir a su experiencia científica, en un marco de confianza y amistad fundamental para la terminación de este trabajo.

A mi compañera de tesis Berenice Hernández Madrid, por haberme permitido trabajar con ella, compartir alegrías y dificultades vividas en esos días de trabajo y sobre todo por su gran tolerancia y constancia que sirvieron para culminar la tesis. A mi tercer compañero de tesis Valentín Tostado por su apoyo y amistad.

Al Dr. Roberto Mendoza Serna, IQ. Eduardo Vázquez Zamora, Q.F.B. Erick de los Santos por la oportunidad de emprender este proyecto, por brindarme el espacio, infraestructura donde desarrollar este trabajo y la amabilidad que siempre me mostraron.

A mi tía Carmen por estar al pendiente de mi trabajo de tesis, gracias por su apoyo moral, pero sobre todo gracias por ser una gran amiga.

A mis amigos por animarme a continuar, por permitirme compartir su vida, por abrirme las puertas de su hogar, por todos esos días de alegrías interminables, por compartir sus conocimientos y aspiraciones.

AGRADECIMIENTOS.

Especial agradecimiento al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por su apoyo y financiamiento para la realización de este proyecto de tesis "Obtención de hidrógeno, empleando catalizadores de Rutenio soportados en SiO_2 y Al_2O_3 sintetizados por el método sol-gel e impregnación húmeda" con clave TA100518 de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM).

Contenido

Resumen.	8
Introducción.....	8
Justificación.....	9
Planteamiento del problema.	10
Objetivo:.....	10
Objetivos particulares:.....	11
Hipótesis.	10
Capítulo 1. Producción de Hidrógeno.	12
1.1. Hidrógeno.	12
1.1.1 Ventajas como combustible.....	12
1.1.2 Desventajas como combustible.....	12
1.2. Usos convencionales del Hidrógeno.	13
1.2.1. Hidrógeno en la Industria Química.	14
1.3. Usos energéticos del Hidrógeno.....	15
1.3.1. Combustión directa 15	
1.3.2. Combustible de Motores.	16
1.4. Rutas para la producción de hidrógeno 17	
1.4.1. Hidrógeno a partir de combustibles fósiles. 18	
1.4.2. Producción desde gas natural. 18	
1.4.2.1. Oxidativos. 18	
1.4.2.1.1. Reformado de vapor. 18	
1.4.2.1.2. Oxidación parcial. 18	
1.4.2.1.3. Reformado autotérmico..... 19	
1.4.2.2. No oxidativo. 19	
1.4.2.2.1. Descomposición catalítica del metano (DCM) 19	

Capítulo 2. Catalizadores.	21
2.1. Catálisis.	21
2.1.1. Preparación y caracterización de precursores y catalizadores.....	21
2.1.2. Impregnación húmeda.....	22
2.2. Soportes	23
2.2.1. Definición y características.....	23
2.2.2. Soportes inorgánicos.	24
2.2.3. Soportes de Alúmina.	24
2.3. Catalizador	26
2.3.1. Clasificación de catalizadores	28
Capítulo 3. Caracterización.	29
3.1. Difracción de Rayos X (DRX).	30
3.1.1. Ley de Bragg	31
3.2. Área Superficial Específica (SBET).	32
3.3. Análisis Textural.	33
3.4. Termogravimetría.	37
3.5. IR-Piridina.	37
3.6. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID)	38
3.7. Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD). ..	39
3.8. TPO.	39
3.9. Estabilidad catalítica	39
Capítulo 4. Experimentación.	41
4.1. Síntesis de γ-Al₂O₃ y Ru/ γ-Al₂O₃	41
4.1.1. Materiales y equipo	41
4.1.2. Procedimiento experimental.	41
4.1.2.1. Método por Impregnación húmeda para la preparación de γ -Al ₂ O ₃ .	41

4.1.2.2. Método por Impregnación húmeda para la preparación de Ru/ γ -Al ₂ O ₃	42
Capítulo 5. Resultados.	43
5.1. Caracterizaciones.	43
5.1.1. DRX.....	43
5.1.2. Isotermas.....	44
5.1.3. Distribución de tamaño de poro.	45
5.1.4. IR Piridina.....	46
5.2. Actividad Catalítica.	48
5.2.1. Conversión de Metano.....	48
5.2.2. Producción de Hidrógeno.	49
5.2.3. Tablas resumen de reacción.....	50
5.2.4. Producción de C ₂ H ₆	51
5.2.5. Producción de C ₂ H ₄	52
5.2.6. TPO.	53
5.2.6.1. TPO RuA Boehmita Catapal b.	53
5.2.6.2. TPO RuA Merck.....	53
5.2.6.3 TPO RuA Sec-butóxido.....	54
5.3. Estabilidad catalítica.	55
Conclusiones	56
Bibliografía.	57

Resumen.

Se obtuvo hidrógeno a partir de la descomposición catalítica de metano, llevando a cabo la reacción a 400, 500, 600, 700 y 750°C, con una previa activación con N₂ (30 mL/min) e inyectando 2 mL/min de CH₄ como reactivo: analizando la producción de H₂, así como la conversión de CH₄.

Se sintetizaron los soportes de γ -Al₂O₃ a partir de tres diferentes precursores (Boehmita catapal B, Al₂O₃ Merck y Sec-butóxido de Aluminio) y posteriormente se llevó a cabo la síntesis de los catalizadores al 1% de Rutenio.

Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de Análisis Termogravimétrico, Áreas BET, Difracción de Rayos X, Infra-Rojo por Transformada de Fourier de piridina, TPO (Oxidación a Temperatura Programada) y se llevó a cabo una reacción de estabilidad catalítica por 600 min a 700° C.

El catalizador RuA Boehmita Catapal B, obtuvo las mejores producciones de Hidrógeno y Conversión de Metano a 700°C.

Introducción.

Se ha estimado que en las próximas décadas las reservas mundiales de petróleo disminuirán de forma acelerada debido a que el número de campos petroleros existentes respecto de la demanda mundial de petróleo es cada vez menor, de modo que habrá un fuerte impacto en la economía de aquellos países que no hayan desarrollado tecnologías alternativas. De esta manera los gobiernos progresistas de diversos países han propuesto un cambio radical de la economía del petróleo a una del hidrógeno.

La necesidad actual de energía es suministrada por la combustión de fuentes de energía no renovables, es decir, los combustibles fósiles, y se asocia con la liberación de grandes cantidades de gases de efecto invernadero (GEI), especialmente el dióxido de carbono (CO₂) y otros gases nocivos lanzados a la atmósfera. Es posible que algún día el hidrógeno sustituya a los combustibles

fósiles en varias aplicaciones como en automóviles y centrales eléctricas¹. Sin embargo, el hidrógeno en la actualidad se produce principalmente a través de la reforma de combustibles fósiles y se espera que los combustibles fósiles sigan siendo una fuente importante de hidrógeno a largo plazo². En la actualidad, el hidrógeno encuentra aplicación como un compuesto químico en lugar de un combustible en las operaciones comerciales, pero sí se utiliza hidrógeno para sustituir a los combustibles existentes, deben ser desarrollados métodos adecuados para su producción a gran escala.

El hidrógeno es el elemento más simple y el gas más abundante en el universo. Sin embargo, el hidrógeno no se produce por sí mismo en la naturaleza, sino que se encuentra combinado con otros elementos tales como oxígeno y carbono, es decir, agua o hidrocarburos, por lo que estas sustancias deben descomponerse/reformarse para obtener H_2 ³. Para liberar el hidrógeno, se puede aplicar calor a los hidrocarburos, y para descomponer las moléculas de agua se pueden utilizar procesos termo-químicos, por carga eléctrica (electrólisis) o un proceso fotolítico. Algunos procesos de separación combinan calor y electricidad (electrólisis de vapor). Las bacterias y las algas también se pueden utilizar para producir H_2 a partir de biomasa.

Justificación.

La producción de Hidrógeno es una vertiente muy importante para un ingeniero químico, se implementará el uso de nuevos equipos y el conocimiento en nuevas áreas.

La descomposición catalítica del metano requiere todavía de un importante desarrollo científico y tecnológico, relacionado con un mayor conocimiento de los mecanismos de la reacción involucrada. Esto permitirá optimizar tanto el diseño del catalizador como los parámetros de operación, de modo que sea posible

obtener productos con las mejores propiedades posibles, tanto para la mezcla gaseosa como para el carbono generado.

La reacción de descomposición de metano ocurre típicamente a temperaturas superiores a 1300°C, aunque con unas cinéticas muy lentas; por ello, con el fin de reducir la temperatura de reacción, así como obtener elevadas velocidades de descomposición de metano, es necesario el uso de catalizadores.

Planteamiento del problema.

La necesidad energética actual, nos ha orillado a buscar fuentes alternas de energía. En el siguiente trabajo de investigación, se propone la producción de Hidrógeno mediante la descomposición catalítica del metano, con catalizadores de Rutenio soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 1% provenientes de diferentes precursores (Boehmita catapal b, Secbutóxido de Aluminio y Alúmina).

Hipótesis.

Se pretende probar que los catalizadores de Rutenio tendrán una buena Producción de Hidrógeno y conversión de Metano, además de demostrar que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizada a partir de la Boehmita catapal B, le dará una mejor estabilidad al catalizador.

Objetivo.

- Producir Hidrógeno a partir de la descomposición catalítica del Metano con catalizadores de Rutenio soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 1% provenientes de diferentes precursores (Boehmita catapal b, Secbutóxido de Aluminio y Alúmina).

Objetivos particulares:

- Sintetizar los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y catalizadores de Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Caracterizar los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y catalizadores de Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Analizar el efecto de usar Rutenio como metal y diferentes precursores en la síntesis de los soportes en los diferentes catalizadores.
- Llevar a cabo la descomposición catalítica del Metano y encontrar las condiciones óptimas de temperatura para lograr un mayor rendimiento en la obtención de hidrógeno.
- Seleccionar el catalizador con mejor conversión de Metano y Producción de Hidrógeno.

Capítulo 1. Producción de Hidrógeno.

1.1. Hidrógeno.

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo. Representa en peso, el 92% de la materia conocida; del resto, un 7% es de He y solamente queda un 1% para los demás elementos. En nuestro planeta es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre, sin embargo, no se encuentra libre, es decir, lo encontramos combinado en forma de agua (su compuesto más extendido; cubre el 80% de la superficie del planeta), materia viva (hidratos de carbono y proteínas; constituye el 70% del cuerpo humano), compuestos orgánicos, combustibles fósiles (petróleo y gas natural), etc. para ello es necesario obtenerlo a partir de fuentes renovables o los combustibles fósiles.⁴

1.1.1 Ventajas como combustible.

- El hidrógeno se puede quemar para producir energía sin generar emisiones.
- El contenido energético por unidad de peso (120,7 kJ/g) es el más elevado, comparado con cualquier combustible conocido, lo que lo hace un vector energético
- Capacidad calorífica más alta que otros combustibles.
- No es tóxico.

1.1.2 Desventajas como combustible.

Las características anteriores hacen al hidrógeno atractivo, ya que es un combustible versátil que se quema sin emitir contaminación ambiental. Sin embargo, tiene desventajas que son importantes mencionar:

- Tiene baja densidad gravimétrica.
- Tiene una baja temperatura de licuefacción.

- Altamente inflamable.
- Elevado gasto de energía en la licuefacción del hidrógeno.

Como se comentó anteriormente una de las grandes desventajas es su almacenamiento, ya que el hidrógeno tiene baja densidad energética, que trae como consecuencia un gran volumen para almacenarlo⁵. Una solución es licuarlo, sin embargo, se invierte una energía próxima a 1/3 de la que el hidrógeno puede rendir. El hidrógeno se puede almacenar en fase gaseosa o líquida.

- a) El almacenamiento gaseoso requiere utilizar muy altas presiones. Se han construido sistemas a 700 bares, requiriendo 6,5 veces más en volumen y 5,5 veces más en peso que un sistema de gasolina y el empleo de presiones mayores no aporta mejoras significativas.
- b) El almacenamiento líquido supone temperaturas criogénicas y un gran costo energético en el proceso de licuefacción. El sistema de almacenamiento requiere 3,7 veces más en peso y 3,8 veces más en volumen que uno de gasolina. Existe una serie de métodos “alternativos” de almacenaje de hidrógeno, aunque todavía se encuentran en fase de investigación y no resultan viables comercialmente hablando. Entre ellos, encontramos los hidruros metálicos; la adsorción en carbón y las técnicas de oxidación del hierro.⁶

1.2. Usos convencionales del Hidrógeno.

El hidrógeno es una molécula muy importante que se emplea convencionalmente en un gran número de aplicaciones y usos en sectores tan diversos como por ejemplo en la Industria metalúrgica, industria química, además de algunos otros. En el siguiente trabajo nos enfocaremos a los usos del Hidrógeno en la Industria Química.

1.2.1. Hidrógeno en la Industria Química.

El hidrógeno es un compuesto de gran interés para la industria química, participando en reacciones de adición en procesos de hidrogenación o como agente reductor en procesos de reducción. A continuación, se citan algunos de los procesos más importantes en los que participa:

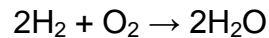
- **Síntesis de amoníaco:** El amoníaco se obtiene por la reacción catalítica entre nitrógeno e hidrógeno.
- **Procesos de Refinería:** Los procesos de hidrogenación en refinería tienen como objetivo principal la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas, aumentando su contenido en hidrógeno y disminuyendo su peso molecular. De forma simultánea pueden eliminarse elementos indeseados como azufre, nitrógeno y metales.
- **Tratamiento de carbón:** Mediante el tratamiento de carbón en presencia de hidrógeno, en diferentes condiciones de presión, temperatura, pueden obtenerse productos líquidos y/o gaseosos mediante diferentes procesos (hidrogenación, hidropirólisis, y gasificación hidrogenante).
- **Aprovechamiento del Gas de Síntesis:** La producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos conduce a una mezcla de gases formada principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono. Esta mezcla de gases se denomina Gas de Síntesis debido a su empleo en procesos de síntesis de productos químicos especiales, como por ejemplo la síntesis de metanol, síntesis Fischer-Tropsch, hidroformilación de olefinas (síntesis oxo) y síntesis de metano y etileno, entre otras.
- **Síntesis orgánica:** En química orgánica el hidrógeno participa en un gran número de procesos de hidrogenación o reducción para la obtención de productos químicos e intermedios.
- **Síntesis inorgánica:** El hidrógeno es imprescindible en procesos de importancia comercial como por ejemplo la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, hidroxilaminas, etc.⁷

1.3. Usos energéticos del Hidrógeno.

El hidrógeno puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados o directamente como combustible de motores. Las principales ventajas de este compuesto se centran en las elevadas eficacias que pueden alcanzarse y en que el único producto de su combustión es vapor de agua, estando exento de NO_x, si se controla la temperatura para inhibir la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos, y de CO₂, evitando la contribución al calentamiento global.

1.3.1. Combustión directa.

La combustión del hidrógeno con oxígeno puro conduce a la formación de vapor de agua puro:



El principal inconveniente de esta reacción es la alta temperatura desarrollada en la zona de la llama, superior a 3.000°C, lo que acarrea problemas con los materiales de los equipos y por la generación de NO_x, como se comentó previamente. Para solventarlos puede recurrirse a la inyección de agua adicional, lo que permite ajustar la temperatura del vapor al valor deseado, pudiendo obtenerse vapor saturado o sobrecalentado.

Otra alternativa es recurrir al empleo de catalizadores basados en platino (combustión catalítica), consiguiendo que la reacción tenga lugar a menores temperaturas, desde ambiente hasta 500 °C.

Los gases de combustión producidos pueden llevarse directamente a una turbina de gas o a un ciclo combinado de turbina de vapor/turbina de gas para la generación de electricidad.⁸

1.3.2. Combustible de Motores.

Una de las aplicaciones tradicionales del hidrógeno ha sido como combustible de cohetes y transbordadores espaciales. Los programas espaciales son los mayores consumidores de hidrógeno líquido, habiendo adquirido gran experiencia en su manejo que puede ser la base de futuros desarrollos en otros campos.

Las investigaciones actuales se están centrando tanto en motores de combustión externa (motores Stirling) o interna para vehículos de transporte terrestre, aéreo y marítimo.

Según describe la American Stirling Company (ASC), en los motores Stirling, el hidrógeno se utiliza como el gas de trabajo que se mueve de la parte fría a la caliente del cilindro sellado.

El uso de hidrógeno en motores de combustión interna es un campo que está recibiendo cada vez más interés. El hidrógeno es un excelente combustible, haciendo que los motores basados en este gas sean un 20 % más eficaces que los que emplean gasolina.⁹

Esta clara diferencia se debe a las características del hidrógeno:

- Su elevada difusividad facilita la formación de mezclas combustible-aire mucho más homogéneas que con cualquier otro combustible.
- Su amplio intervalo de inflamabilidad (4-75%) hace que sea capaz de arder en mezclas pobres. Con ello se consigue una mayor facilidad de arranque (también relacionada con su baja energía de ignición), que la combustión sea más completa y una mejor economía del combustible. Además, la temperatura final de combustión es menor, minimizando la formación de óxidos de nitrógeno.
- Su alta temperatura de autoignición permite mayores relaciones de compresión en los pistones, proporcionando mayores eficacias térmicas.

El principal inconveniente del hidrógeno es su baja densidad energética volumétrica (energía/volumen) que lleva a la necesidad de grandes tanques de almacenamiento y a que la mezcla estequiométrica aire/combustible en los cilindros del motor tenga un menor contenido energético, produciéndose una pérdida de potencia. Este factor también limita el contenido en hidrógeno en dicha mezcla, no permitiendo que ésta sea demasiado pobre. El uso de técnicas avanzadas de inyección del combustible o de hidrógeno líquido podría ser una mejora para estos problemas.¹⁰

1.4. Rutas para la producción de hidrógeno.

A continuación, la figura 1 muestra las principales formas de producción mundial de hidrógeno, en la cual se refleja que la producción vía hidrocarburos ligeros, es la más utilizada, por lo tanto es en la que nos concentraremos:

Producción mundial de Hidrógeno

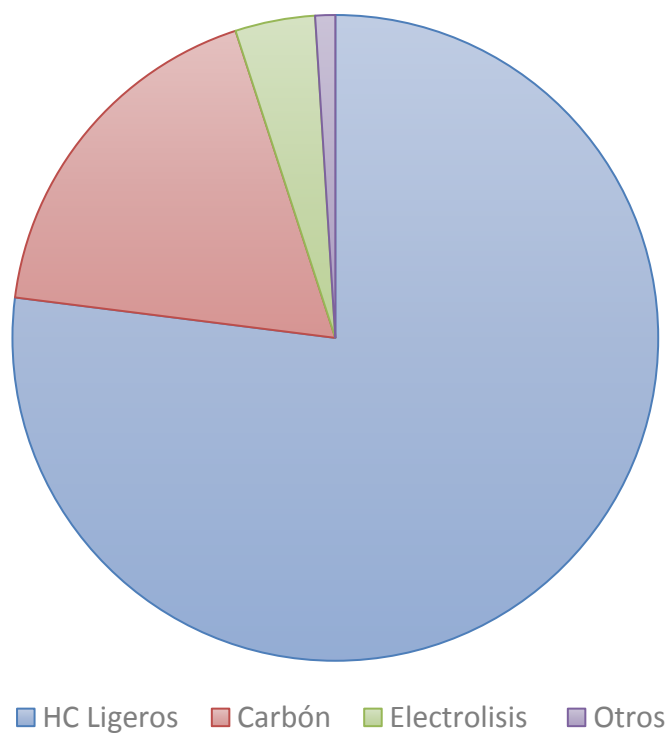


Figura 1. Producción mundial de Hidrógeno.

1.4.1. Hidrógeno a partir de combustibles fósiles.

Se puede producir hidrógeno a partir de combustibles fósiles. La complejidad del proceso es variable.

1.4.2. Producción desde gas natural.

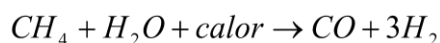
1.4.2.1. Oxidativos.

El hidrógeno se puede producir a partir de gas natural por tres procesos químicos diferentes:

1.4.2.1.1. Reformado de vapor.

El reformado de vapor es una conversión endotérmica de metano y vapor de agua en hidrógeno y CO. Este calor es a menudo aportado por la combustión de parte de la alimentación de metano. El proceso típico ocurre entre 700-850 °C y presiones de 3 a 25 bares.¹¹

El producto gaseoso contiene un 12% de CO, el cual puede ser convertido más tarde en CO₂ y H₂ a través de la reacción con vapor de agua.



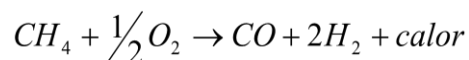
$$\Delta H = 206 \text{ KJ}$$



$$\Delta H = -41.17 \text{ KJ}$$

1.4.2.1.2. Oxidación parcial.

Es un proceso por el cual se produce hidrógeno por la combustión parcial de metano con oxígeno para producir CO, carbón e hidrógeno.



$$\Delta H = -36 \text{ KJ}$$

Es una reacción exotérmica con lo cual se produce calor. No es necesario un aporte externo de calor, con lo que el diseño puede ser más compacto. El CO puede convertirse en CO₂ y H₂ como en el apartado anterior.

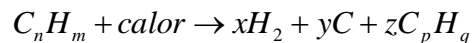
1.4.2.1.3. Reformado autotérmico.

Es una combinación de los dos apartados anteriores. La reacción total es exotérmica, con lo cual se desprende calor. La temperatura en el reactor es de 950-1100 °C y la presión por encima de los 100 bares. Como antes, se puede producir H₂ a partir del CO producido. La necesidad de purificar los gases supone un costo adicional para la planta y reduce la eficiencia.¹²

1.4.2.2. No oxidativo.

1.4.2.2.1. Descomposición catalítica del metano (DCM).

La descomposición de metano es una reacción de carácter endotérmico que consiste en la ruptura del metano para dar paso a la formación de hidrógeno y carbono.



Esta reacción consume menor cantidad de energía por mol de hidrógeno formado que el reformado de metano con vapor de agua, y evita la producción de óxidos de carbono, así como su liberación a la atmósfera o la necesidad de capturarlos.

La DCM produce en una única etapa una mezcla de hidrógeno y metano, que puede ser directamente utilizada como combustible en motores de combustión interna, o bien separar el H₂ para su alimentación en una pila de combustible. El carbono es capturado como un producto sólido con un alto valor comercial.

La DCM requiere todavía de un importante desarrollo científico y tecnológico, relacionado con un mayor conocimiento de los mecanismos de la reacción involucrada. Esto permitirá optimizar tanto el diseño del catalizador como los parámetros de operación, de modo que sea posible obtener productos con las

mejores propiedades posibles, tanto para la mezcla gaseosa como para el carbono generado.

La reacción de descomposición de metano ocurre típicamente a temperaturas superiores a 1300°C, aunque con unas cinéticas muy lentas; por ello, con el fin de reducir la temperatura de reacción así como obtener elevadas velocidades de descomposición de metano, es necesario el uso de catalizadores.¹³

Capítulo 2. Catalizadores.

2.1. Catálisis.

La utilización de catalizadores para acelerar reacciones químicas representa una tecnología de gran interés científico y económico, no sólo si se considera el ahorro energético y temporal que introduce, sino también porque permite reducir de manera significativa la generación de subproductos indeseados de reacción y, en consecuencia, el impacto medioambiental de las actividades industriales realizadas. En particular, la utilización de catalizadores heterogéneos activos, selectivos, estables, regenerables y recuperables, representa una solución clave para la obtención de productos químicos, petroquímicos y de química fina de una manera rentable y sostenible.¹⁴

La catálisis heterogénea, la más importante desde el punto de vista industrial, tiene lugar en sistemas de reacción polifásicos, donde la reacción se produce en la interfase. Normalmente el catalizador es sólido y los reactivos gases, vapores o líquidos.¹⁵

2.1.1. Preparación y caracterización de precursores y catalizadores.

El diseño y la caracterización de catalizadores es en la actualidad es un área de gran interés, puesto que entre el 80-90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química utilizan catalizadores. De hecho, en los países industrializados, el uso de catalizadores está implicado en la generación de aproximadamente el 20% del PIB (Producto Interno Bruto). También está relacionada con el uso de catalizadores, la implantación de nuevas tecnologías para la conversión de la energía o para la protección del medio ambiente. Los estudios en este campo buscan aquellos materiales que mejoren la actividad y selectividad catalítica y, paralelamente, generen menos subproductos y contaminantes. De este modo, la investigación de nuevos productos y su realización son importantes disciplinas tecnológicas para cada compañía especialista en catalizadores.¹⁶

La naturaleza química del material determina si puede ser, o no, en potencia un catalizador, siendo sus propiedades físicas las que condicionan en gran medida su eficacia y aplicación en un proceso concreto, en otras palabras, el material debe presentar actividad alta para la reacción en la que vaya a ser aplicado. Además, en procesos complejos en los que pueden tener lugar reacciones consecutivas o en paralelo, interesa obtener una selectividad alta para un determinado producto. Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas. Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y, por tanto, alta área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos.¹⁷

2.1.2. Impregnación húmeda.

El proceso de impregnación se realiza en tres etapas: una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir. La técnica se puede clasificar como impregnación seca o húmeda. En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión.

En cuanto al secado de catalizadores impregnados, éste usualmente se realiza a temperaturas entre 50 y 200°; durante este periodo, la solución retenida por los poros del soporte puede migrar por flujo capilar o por difusión y hacer que el soluto se redistribuya por desorción y readsorción. Como el solvente se evapora, el

soluta se precipita en tanto que la solución dentro de los poros se sobresatura. En la etapa final de la preparación, el precursor catalítico se convierte a su forma activa, normalmente por calcinación a temperaturas por encima de los 200°. Si para la activación se requiere también reducción, el proceso se puede llevar a cabo en una atmósfera reductora usando, por ejemplo, hidrógeno.¹⁸

2.2. Soportes.

Actualmente en las reacciones de química fina se han utilizado una gran variedad de catalizadores, con el propósito de obtener productos de mayor valor agregado. El primer paso para la obtención de un buen catalizador es la adecuada selección del soporte catalítico. Las propiedades ácido-base de un catalizador cobran importancia ya que comúnmente son utilizados en la industria química. Las reacciones se llevan a cabo regularmente con catalizadores de características ácidas (que generalmente provienen de las características físico-químicas de los soportes catalíticos) en presencia de diferentes solventes, incluyendo agua, sin embargo, el papel que juega la acidez en las reacciones catalíticas no ha sido establecido con claridad hasta el momento.

Otro aspecto a considerar para este tipo de reacciones es la propiedad de tener poros grandes (los llamados materiales mesoporosos o con macroporos) lo cual es importante ya que estos materiales brindan la oportunidad de que las moléculas de tamaño considerable entren en ellos.¹⁹

2.2.1. Definición y características.

Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador.

La naturaleza del soporte juega un papel clave en la determinación de la selectividad del H₂. Un material para ser utilizado como soporte de especies catalíticas preferencialmente debe:

- Ser inerte.
- Propiedades mecánicas (resistencia, dureza, atrición).
- Alta estabilidad en condiciones de reacción y regeneración.
- Poder soportar la mayor cantidad de especies catalíticas con una buena dispersión (elevada área superficial)
- Permitir buena accesibilidad al centro catalítico por los reactantes deseados
- Ser recuperable cuantitativamente del medio de reacción (bajo costo).
- Ser medioambientalmente adecuado.²⁰

2.2.2. Soportes inorgánicos.

El más utilizado es la sílice, aunque existen otros que se usan en menor medida como la alúmina, la zirconita y los óxidos de zinc. Sus ventajas son:

- Conservan un área superficial mucho más rígida que los polímeros
- Presentan una mayor estabilidad mecánica y térmica en comparación con los soportes poliméricos.
- Aportan estabilidad al catalizador
- Ayudan a mantener la actividad catalítica al no producirse transferencia de masa entre la fase líquida y la sólida.

Dependiendo del tamaño de poro estos materiales se clasifican en:

- 1) **Microporosos** con un diámetro de poro de 0,2-2,0 nm.
- 2) **Mesoporosos** (2,0-50,0 nm).
- 3) **Macroporosos** (poros de tamaño mayor de 50,0 nm).²¹

2.2.3. Soportes de Alúmina.

Los catalizadores de alúmina son ampliamente utilizados como soporte de catalizadores debido a las propiedades de textura que favorecen su desempeño. En particular la gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) tiene una gran área de superficie y una estructura cristalina, lo que es importante en un soporte catalítico. Existen

diferentes fases cristalinas de las alúminas (Figura 2). Las más importantes en la catálisis heterogénea son la gamma por su estabilidad y la eta por su acidez.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un óxido anfotérico (Los Anfóteros son sustancias que pueden actuar tanto como ácidos o como bases dependiendo del medio en que se encuentren), exhibe acidez de Brönsted, acidez de Lewis y basicidad de Lewis, es un material mesoporoso, con áreas superficiales específicas entre 50 y 300 m^2/g , el área elevada es importante porque facilita la dispersión del componente activo y la estabilidad.

Todas estas características explican el porqué del amplio uso de la alúmina como catalizador en catálisis.²²

Temperatura (°C)	Tipo Alúmina	Área superficial específica total (m^2/g)	Área superficial específica externa (m^2/g)
200	Al(OH)Ac_2	38	34
700	Gamma	92	78
900	Delta	202	198
1000	Delta	154	152
1100	Alpha	39.3	38.9
1500	Alpha	4.89	7.11
1550	Alpha	5.41	6.98

Tabla 1. Rangos de temperatura según el tipo de Alúmina-

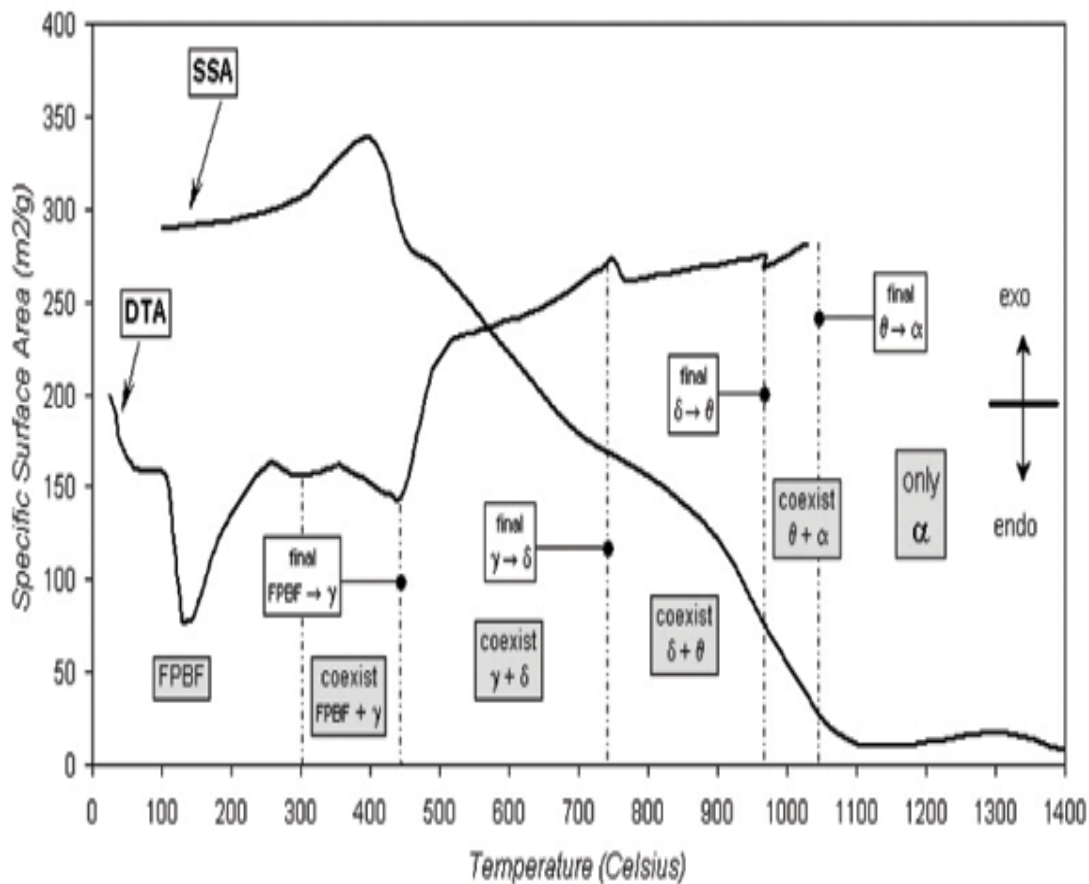


Figura 2. Fases de Gamma Alúmina con respecto a la temperatura.

2.3. Catalizador.

Para que pueda darse una reacción química debe producirse un choque o colisión de las partículas de los reactivos; para que el choque sea eficaz las partículas deben disponer de la energía cinética suficiente para que se realice el reordenamiento de los enlaces y la formación de los productos (energía de activación).

Lo que hace un catalizador es cambiar la ruta de la reacción a uno con una menor energía, sin embargo, hay que recordar que la velocidad de una reacción química depende de la constante de velocidad en términos de energía (tanto entalpía y entropía), y la concentración. Un catalizador modifica sólo la velocidad de una reacción; no afecta el equilibrio. Es decir, la sustancia llamada catalizador es la

misma antes y después de la reacción. Durante la reacción, puede convertirse en otra entidad, pero después de que el ciclo catalítico se completa, el catalizador es el mismo que al inicio.

Los catalizadores desempeñan un papel cada vez más importante en la consecuencia de un medio ambiente más limpio, mediante la destrucción de contaminantes y mediante el desarrollo de procesos industriales más limpios que generen menos subproductos. Además de su importancia económica y contribución a la calidad de vida, los catalizadores son interesantes por la sutileza con la que ejecutan su misión.²³

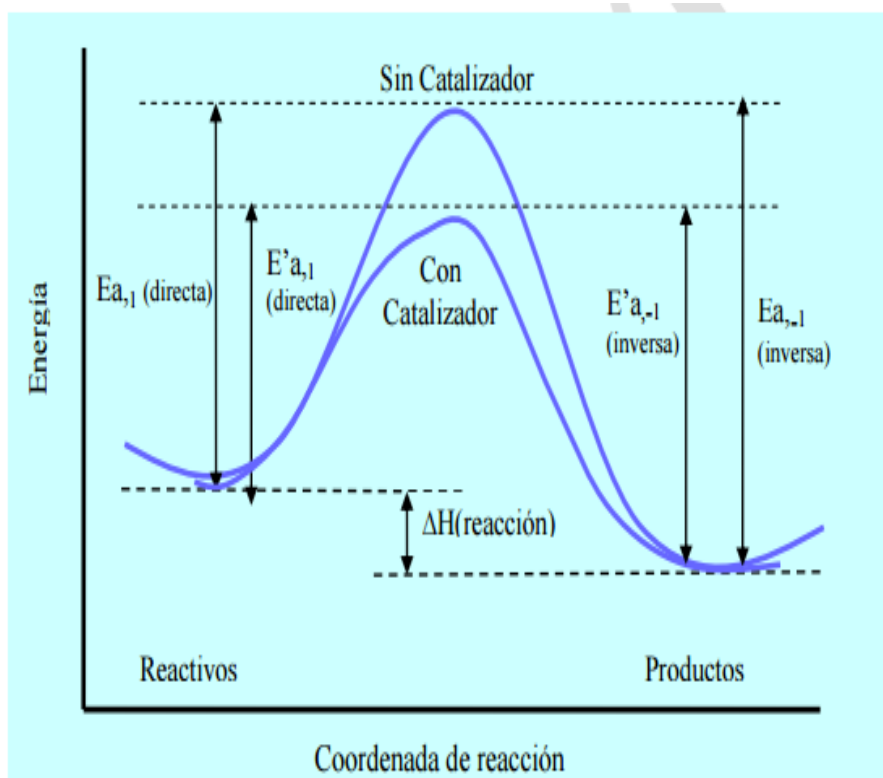


Figura 3. Gráfica de Energía de activación

A las sustancias que disminuyen la velocidad de la reacción se les conoce como inhibidores y su aplicación industrial más importante es la reducción de reacciones secundarias hacia productos no deseados.

La elección del metal o los metales a impregnar (en el caso de catalizadores bimetálicos) así como la carga metálica son aspectos del catalizador que requieren de una buena elección basada en las características del metal y de lo que hasta el momento se conoce del mismo. Algunas reacciones se ven favorecidas por el uso de determinado metal, siempre considerando que sea factible su uso desde el punto de vista económico y de aplicabilidad, la carga metálica es la elección que depende en gran medida de los conocimientos que se tengan del soporte catalítico, considerando que hay factores como la dispersión del metal que están determinados directamente por la relación de interacción existente entre el metal y el soporte catalítico.²⁴

2.3.1. Clasificación de catalizadores.

Las reacciones catalíticas se pueden clasificar en homogéneas, enzimáticas y heterogéneas.

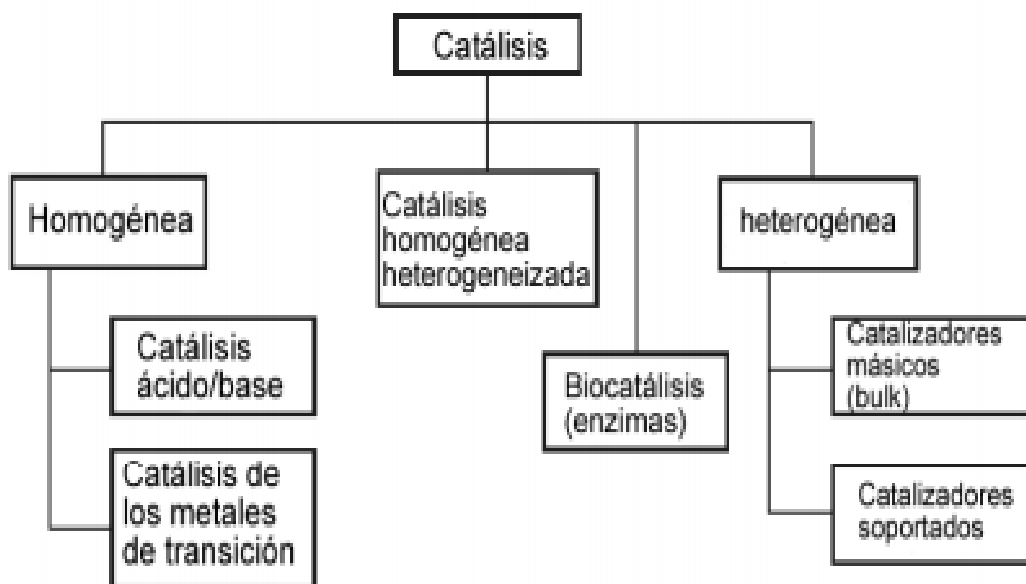


Figura 4. Clasificación de catalizadores

Las homogéneas se producen en una sola fase, gaseosa o líquida (esta última es la más frecuente), y en ellas el catalizador se encuentra disperso uniformemente. La catálisis heterogénea, la más importante desde el punto de vista industrial, tiene lugar en sistemas de reacción polifásicos, donde la reacción se produce en la interfase. Normalmente el catalizador es sólido y los reactivos gases, vapores o líquidos. La catálisis enzimática, que ocurre en las reacciones bioquímicas, posee características propias de las dos anteriores, aunque se asemeja más a la catálisis heterogénea.²⁵

Capítulo 3. Caracterización.

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cuali y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador tanto en el bulk como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo, una reacción química. La caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información:

- Composición química y estructura (bulk y superficial).
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica.

Composición química y estructura. Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición en el bulk y en la superficie; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes. Textura y propiedades mecánicas. Trata de la forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc. Actividad catalítica. Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.²⁶

3.1. Difracción de Rayos X (DRX).

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar

información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa.

3.1.1. Ley de Bragg.

La difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos espaciados regularmente, tal que son capaces de dispersar la onda, y que los espacios son comparables en magnitud a la longitud de la onda.

Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores, estos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con la misma frecuencia. Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh.

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura cristalina.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Esta ecuación indica la relación del espaciado entre dos planos de reflexión (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractados (θ), siendo n un número entero.

Generalmente esta técnica se emplea en la determinación de fases cristalinas. En el caso de materiales amorfos, como es el caso de los materiales mesoestructurados, la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción.²⁷

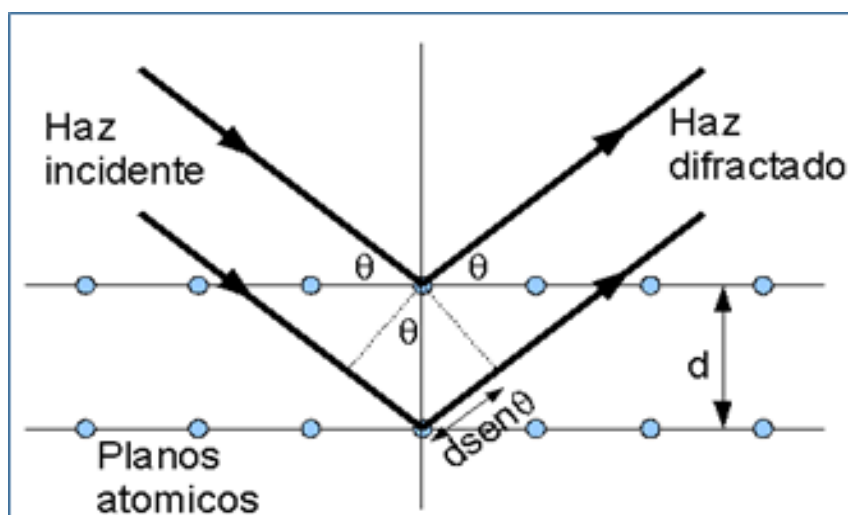


Figura 5. Ley de Bragg.

3.2. Área Superficial Específica (S_{BET}).

La caracterización de un catalizador incluye también la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un

solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante. El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo - dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución. Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.²⁸

3.3. Análisis Textural.

La adsorción física de gases es una técnica usada para caracterizar la textura de un sólido poroso. Cuando un gas entra en contacto con un sólido poroso a una determinada temperatura y presión, el sólido adsorbe el gas y consecuentemente disminuye la presión parcial del gas. Cuando se llega al equilibrio, la presión alcanza valores constantes, pudiéndose calcular la cantidad de gas adsorbido, sea gravimétrica o volumétricamente.

La representación de la cantidad de gas absorbido frente a la presión relativa a temperatura constante se define como isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción se basa en medir la cantidad de un gas (adsorbato) adsorbido por un sólido (adsorbente) a una temperatura constante, en función de la presión de equilibrio. La cantidad adsorbida depende del adsorbato, de la presión de equilibrio del gas, de la temperatura de adsorción y de la cantidad de adsorbente. La presión se expresa como la presión relativa (P/P_0), siendo P_0 la presión de saturación del gas, y la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente se expresa como masa de gas (mg o moles) o como volumen a condiciones estándar (25°C y 1 atm) de presión y temperatura. Dependiendo de la forma de las isotermas de adsorción, Brunauer Deming, Deming y Teller (BDDT) las han clasificado en 6 tipos que se muestran a continuación:

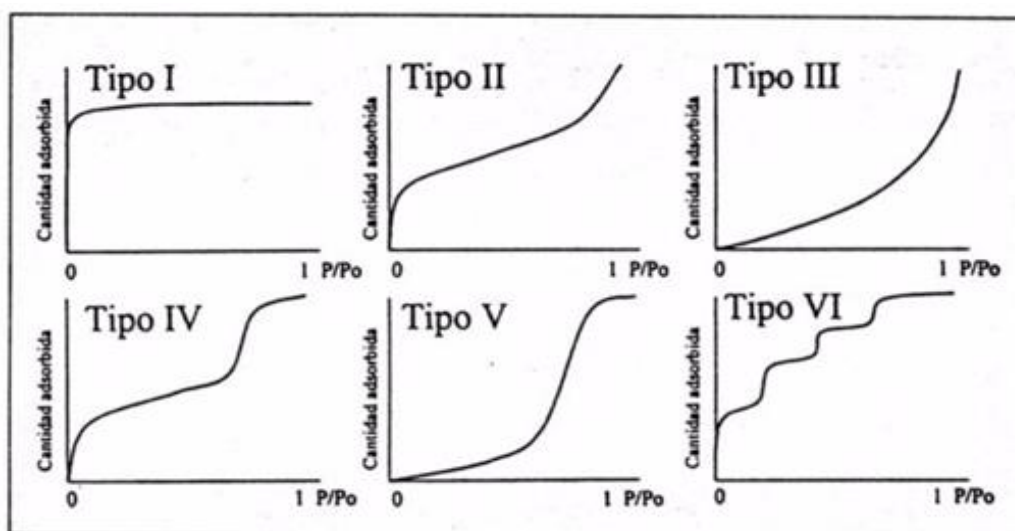


Figura 6. Tipo de Isotermas.

Tipo I: También llamada tipo Langmuir. Es característica de los procesos en los que se produce el llenado de los microporos. Es el caso típico de los carbones activados

Tipo II: Es característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos (>50nm). Representa la adsorción que transcurre desde la monocapa a la multicapa y su estudio está definido mediante el modelo de BET.

En este caso, es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se contempla una monocapa.

Tipo III: Es característica de procesos de adsorción en sólidos no poroso, en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II. Su estudio resulta más difícil debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas

Tipo IV: Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en los mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros. Las sílices y las alúminas son ejemplos representativos de materiales que presentan este tipo de isothermas.

Tipo V: Es poco común y también difícil de analizar. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros. Además, nunca se obtienen superficies específicas ni distribución de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua por carbones a temperaturas cercanas a la ambiente.

Tipo VI: Es característica de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies muy uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 o 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que una capa actúe positivamente en la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. Estas isothermas son poco comunes.

Entre los seis tipos de isothermas, la tipo IV es particularmente importante para el estudio de los materiales sintetizados como soportes de inmovilización, pues es característica de los sólidos mesoporosos.

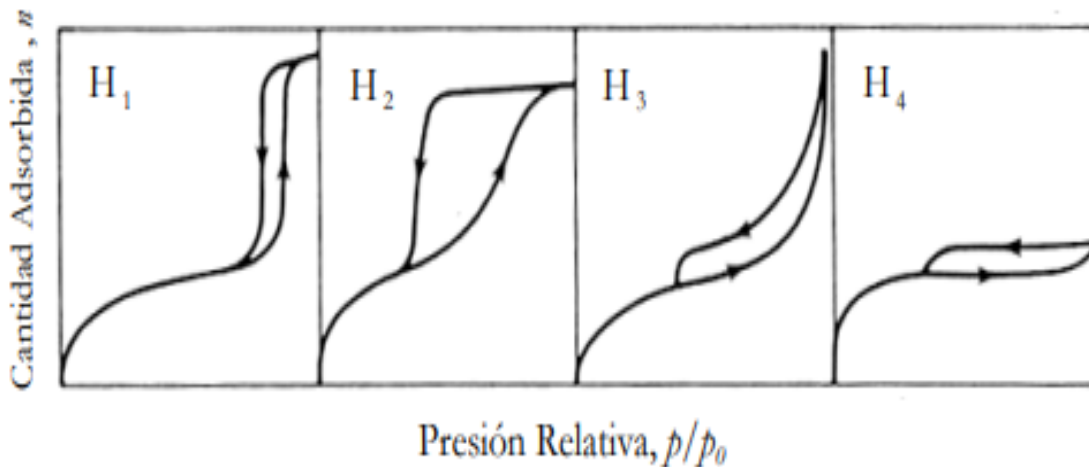


Figura 7. Tipo de Histéresis.

Tipo de histéresis H1: Muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis está presente en materiales formados de aglomerados (reunión de partículas unidas con rigidez) o compactos de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme. Más recientemente, se ha comprobado que el tipo de histéresis H1 es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.

Tipo de histéresis H2: Tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos y fue atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran ser resultado de la presencia de poros con bocas estrechas. Además, este tipo H2 se observó en materiales con poros dispuestos como canales. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio.

Tipo de histéresis H3: No se estabiliza a presiones relativas próxima a la presión de saturación y se asocia a materiales formando agregados de partículas planas, con sus poros en forma de platos. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Tipo de histéresis H4: Se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.²⁹

3.4. Termogravimetría.

La termogravimetría se define como una técnica en la que el peso de una sustancia, en un ambiente calentado o enfriado a velocidad controlada, se registra en función del tiempo o de la temperatura. Esta técnica suministra información de una amplia variedad de investigaciones químicas: calcinación, actividad catalítica, quimisorción, descomposición, desolvatación, hidrosopicidad, cinéticas, reacciones en estado sólido, adsorción-desorción, estabilidad térmica, etc. Esta técnica consiste en colocar una cantidad de muestra en el interior de una electrobalanza de alta sensibilidad que está cerrada al ambiente. Una vez cerrada, se hace pasar un flujo de gas (argón o aire) a través de la muestra y se empieza a calentar mediante una rampa de temperatura. El instrumento consta de un ordenador que registra en continuo la temperatura, la pérdida de peso y el flujo de calor. Conforme ocurre algún proceso de tipo térmico que modifique el peso del sólido, se observará una variación en la curva y un máximo o un mínimo en el flujo de calor (según lo absorba o lo desprenda en dicho proceso).³⁰

3.5. IR-Piridina.

La piridina es una molécula sonda ampliamente utilizada en espectroscopia de IR para establecer, mediante su adsorción, el tipo de sitios ácidos existentes en la superficie de un sólido. Su basicidad permite cubrir una amplia gama de fuerzas ácidas.

La termo-desorción de piridina, acoplada a la espectroscopia infrarroja, es una técnica que se utiliza para estudiar la acidez de la superficie de sólidos. La piridina al adsorberse en los sitios ácidos de Lewis presenta una serie de bandas características a 1450, 1580 y 1600 cm^{-1} , cuando la piridina se adsorbe en los sitios ácidos de tipo Bronsted presenta otras bandas en 1540 y 1640 cm^{-1} y una banda a 1490 cm^{-1} asignada a la acidez total.

La espectroscopia infrarroja es una técnica que se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula.

Se han realizado muy pocos estudios para determinar los posibles efectos de la exposición a la piridina en la salud humana. Según lo que se desprende de informes de casos en seres humanos y estudios realizados en animales, creemos que la preocupación de salud más importante para los humanos expuestos a la piridina sería el daño causado al hígado. Otras preocupaciones de salud en los humanos pueden ser los efectos neurológicos, los efectos renales y la irritación en la piel y en los ojos. No sabemos si la piridina puede causar cáncer, defectos congénitos o problemas reproductivos.³¹

3.6. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID).

La cromatografía de gases (GC) es una técnica de separación, cuya mayor limitación es debida a que los componentes de la muestra deben volatizarse al inyectarlos en la cabeza de la columna cromatográfica. Una vez en el interior de la columna, la elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. Existen bastantes tipos de sistemas de detección. Entre ellos uno de los más utilizados es el detector de ionización de llama (FID), que está formado por un quemador que piroliza, a la temperatura de la llama aire/hidrógeno, la mayoría de los compuestos orgánicos. Este detector posee una elevada sensibilidad, un gran intervalo de respuesta lineal y un ruido bajo. Pero en contrapartida es un detector destructivo de la muestra.

3.7. Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD).

Otro de los detectores comúnmente utilizados en la cromatografía de gases es el detector de conductividad térmica (TCD). Se basa en los cambios de conductividad térmica de la corriente de gas a la salida de la columna, ocasionados por la presencia de las moléculas de analito. Este detector presenta un gran intervalo de respuesta lineal, una respuesta universal tanto a especies orgánicas como inorgánicas y un carácter no destructivo de la muestra. Pero como contrapartida presenta una sensibilidad relativamente baja comparado con otros detectores.³²

3.8. TPO.

Las técnicas a temperatura programada son aquellas que analizan las variaciones sufridas por un catalizador al modificar la temperatura.

La oxidación a temperatura programada (TPO) es una técnica valiosa para la investigación de la cinética y mecanismos de los materiales reducidos. El catalizador se encuentra en su forma reducida y se ve sometido a un incremento de temperatura programada, en este caso fluye sobre la muestra una mezcla oxidante de oxígeno disuelto en un gas inerte. La aplicación cíclica de TPO proporciona información acerca del comportamiento redox de los materiales catalíticos. Un perfil de reducción típico consiste en una serie de picos, cada pico representa un proceso distinto de reducción que lleva implicado un componente determinado del sólido. La posición del pico es determinada por la naturaleza del componente, y el área del pico refleja la concentración de ese componente presente en el sólido.³³

3.9. Estabilidad catalítica.

La desactivación de catalizadores pertenece a una rama de la ciencia de la catálisis con un desarrollo relativamente reciente. A pesar de las mejoras en el

diseño de los catalizadores, todos los catalizadores disminuyen su actividad con el tiempo a medida que se utiliza el catalizador.

Los fenómenos de desactivación tienen como causas principales:

- Temperatura elevada (envejecimiento- “sintering” y sinterización). La desactivación por envejecimiento se debe a procesos de degradación de la estructura del catalizador en las condiciones de reacción (reducción de la superficie específica por estrechamiento o cierre de poros), que reduce el número de centros activos accesibles del catalizador.
- Empleo de reactivos ricos en carbono (ensuciamiento- “fouling”). Conocido como “Ensuciamiento o coquificación”, se define como la acumulación de material no deseado sobre una superficie.
- Envenenamiento. La desactivación por este mecanismo ocurre cuando ciertas moléculas presentes en el medio de reacción (venenos) se quimisorben sobre los centros activos, disminuyendo el número de estos disponibles para la reacción principal.

Si la desactivación es rápida y causada por un depósito o por un bloqueo físico de la superficie, el proceso suele denominarse ensuciamiento. La separación de este sólido se denomina regeneración.

Si la superficie del catalizador se modifica lentamente por quimisorción en los sitios activos de sustancias que no se separan fácilmente, el proceso se suele denominar envenenamiento. La restauración de la actividad, cuando es posible, se denomina reactivación. Si la adsorción es reversible puede que sea suficiente un cambio de las condiciones de operación para que el catalizador se reactive. Si la adsorción no es reversible, tenemos un envenenamiento permanente. Esto puede requerir un tratamiento químico de la superficie o la sustitución total del catalizador gastado.³⁴

Capítulo 4. Experimentación.

4.1. Síntesis de γ -Al₂O₃ y Ru/ γ -Al₂O₃.

4.1.1. Materiales y equipo.

❖ Materiales	❖ Reactivos	❖ Equipo
<ul style="list-style-type: none">• 1 Soporte universal• 1 Pinza de presión• 1 Agitador magnético• 2 Vasos de precipitados de 100 ml• 2 Matraces Erlenmeyer de 125 ml• 1 Embudo de tallo corto• 1 Bureta de 50 ml• 1 Matraz bola de 250 ml• 1 termómetro	<ul style="list-style-type: none">• Agua destilada• RuCl₃• γ-Al₂O₃• Refrigerante	<ul style="list-style-type: none">• Parrilla de agitación• Rotavapor• Bomba de vacío• Compresor• Mangueras

4.1.2. Procedimiento experimental.

4.1.2.1. Método por Impregnación húmeda para la preparación de γ -Al₂O₃.

- Se colocó el precursor (Boehmita Catapal B, Alúmina (Merck) o Secbutóxido de Aluminio) en un matraz de bola con una pequeña cantidad de agua.
- El agua se evapora hasta sequedad en un baño María a 60 ° C y un vacío 0.072 bares.
- Posteriormente, los sólidos se secan en una estufa a 120 °C, durante 12 horas.
- Se calcinan a 650 °C en flujo de aire durante 24 horas, empleando una rampa de calentamiento con una velocidad de 2 °C/min.

- Concluida la calcinación, el sistema se enfría a temperatura ambiente con flujo de aire.

4.1.2.2. Método por Impregnación húmeda para la preparación de Ru/ γ -Al₂O₃.

- El soporte se coloca en un matraz de bola con una pequeña cantidad de agua, mientras que la cantidad de RuCl₃·3H₂O requerida para un contenido de 1% en peso.
- Se disuelve en la mínima cantidad de agua; esta solución se agrega a la del soporte y se deja en agitación durante 3 horas en un rotavapor a 30 rpm.
- Finalmente, el agua se evapora empleando baño María a 60 °C y un vacío de 0.072 bares. Posteriormente los sólidos se secan en una estufa a 120 °C, durante 12 horas.
- El catalizador se introduce en un reactor de cuarzo con lecho fijo para calcinarlos a 500 °C en un flujo de aire de 60 mL/min durante 5 horas, empleando una rampa de calentamiento con una velocidad de 2 °C/min; partiendo de la temperatura ambiente a 120 °C, manteniéndola ahí durante 1 hora,
- Al pasar este tiempo se incrementa la temperatura hasta 500 °C, temperatura que se mantiene durante 5 horas.
- Por último, los catalizadores se redujeron en flujo de H₂ de 60 mL/min a 500 °C durante 5 horas, a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

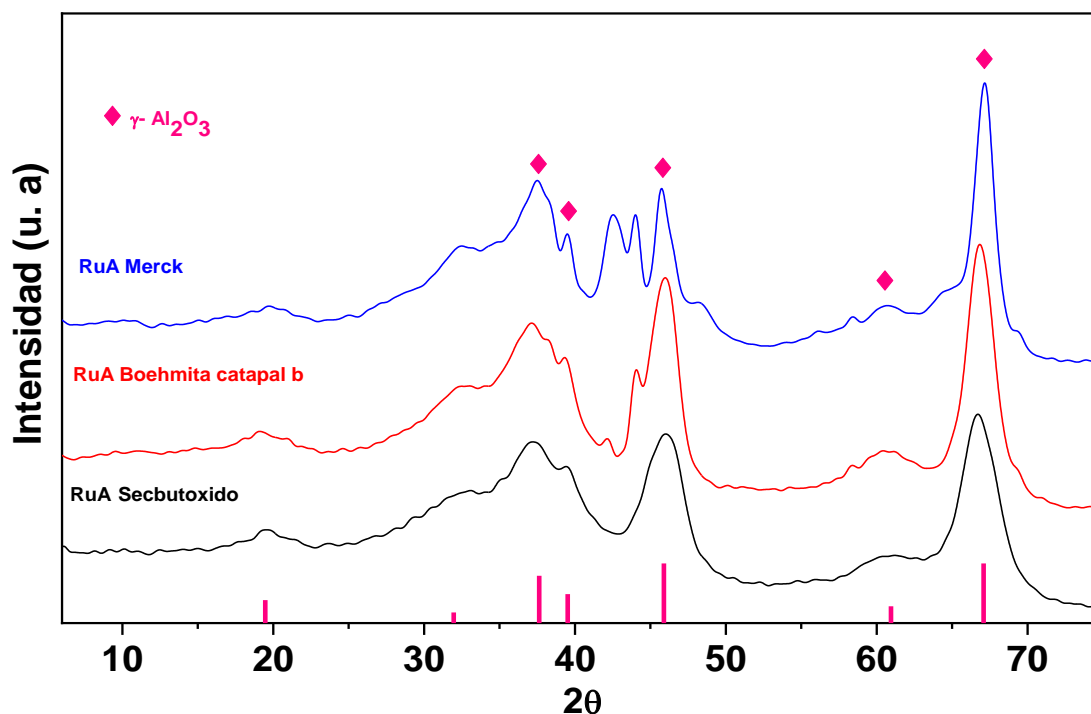
Capítulo 5. Resultados.

5.1. Caracterizaciones.

5.1.1. DRX.

En la Gráfica 1, se puede observar la presencia de los picos característicos pertenecientes a γ - Al_2O_3 en los tres catalizadores, lo que comprueba que se llegó a la fase esperada en el soporte.

Por otra parte, se puede observar que, con la adición del metal, la estructura de la γ - Al_2O_3 no fue modificada significativamente. En la Tabla 2, se muestra el tamaño del cristalito.



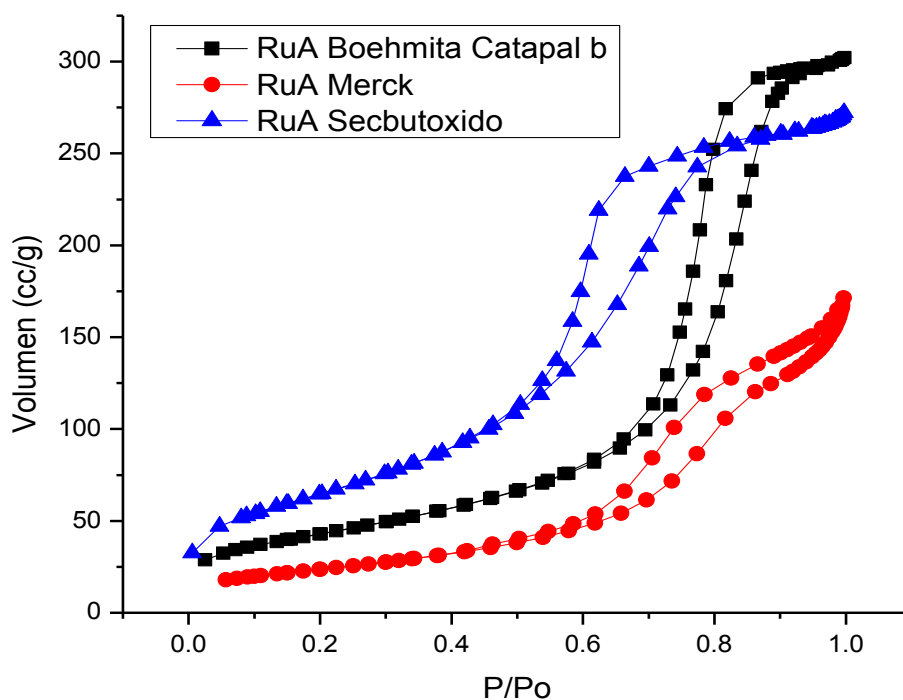
Gráfica 1. DRX.

Catalizadores	FWHM	Tamaño de Cristalito (nm)
RuA Boehmita Catapal b	2.71	6.51
RuA Merck	2.13	8.28
RuA Sec-butóxido	4.19	4.21

Tabla 2. Tamaño de Cristalito.

5.1.2. Isotermas.

Análisis textural de los catalizadores calcinados a 650 °C, todas las muestras exhibieron Isotermas de adsorción tipo IV, características de mesoporos.



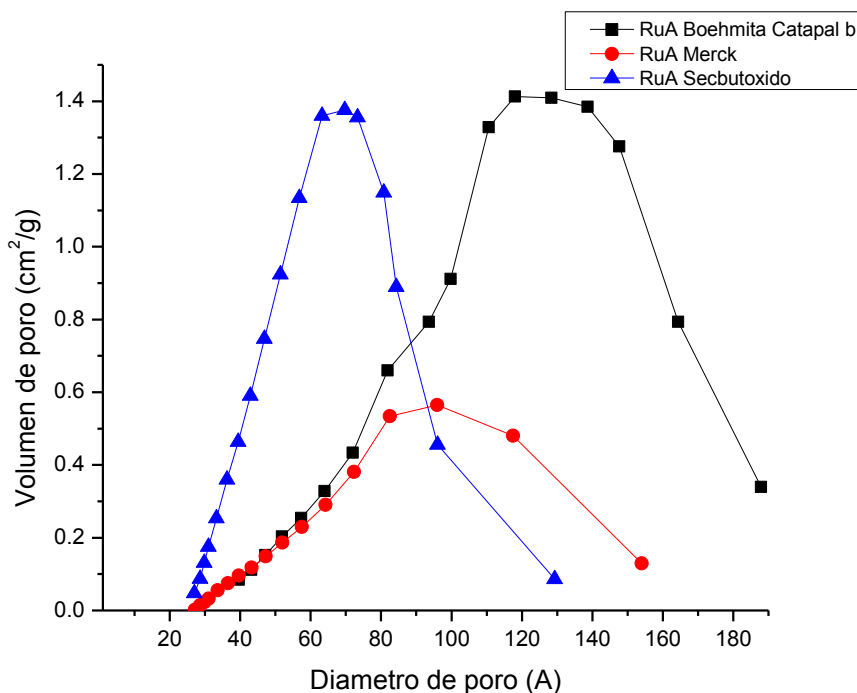
Gráfica 2. Isotermas

Se puede observar que RuA Boehmita Catapal b y RuA Sec-butóxido, presentaron Histéresis del tipo H1, teniendo el mismo tipo de poro. Se observa habitualmente

en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme. Se puede observar que RuA Merck presentó Histéresis del tipo H4. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

5.1.3. Distribución de tamaño de poro.

En la gráfica 3 se muestra la distribución del tamaño de poro de los catalizadores de Rutenio, donde cada uno de ellos presenta una distribución de poro diferente, Boehmita Catapal b presentó el mayor diámetro y volumen de poro comparado con los catalizadores RuA Merck y RuA Sec-butóxido. La distribución de poro de la Boehmita Catapal b brinda una mejor accesibilidad al metano favoreciendo su conversión.



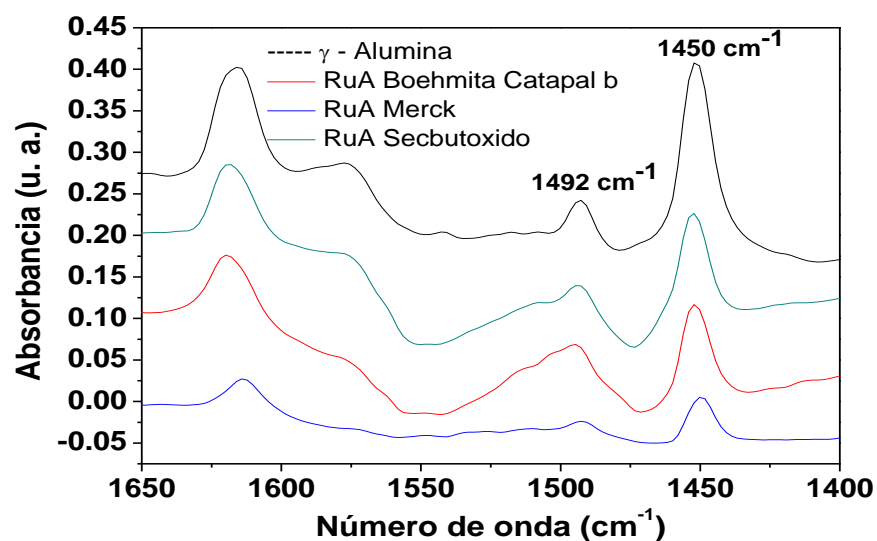
Gráfica 3. Distribución de tamaño de poro.

Catalizadores	Áreas BET m ² /g	Volumen del poro (cc/g)	Diámetro de Poro (nm)
RuA Boehmita Catapal b	154.5115	0.455984	12.3
RuA Merck	86.3330	0.218974	9.6
RuA Sec-butóxido	238.2150	0.404512	6.8

Tabla 3. Análisis Textural.

5.1.4. IR Piridina.

En la gráfica 4 se observa que la piridina se absorbió en los sitios ácidos de Lewis en los 3 catalizadores presentando una banda característica en 1450 cm⁻¹ y una banda a 1492 cm⁻¹ asignada a la acidez total. No presentan sitios ácidos de Brönsted ya que no presentan bandas en 1540 y 1640 cm⁻¹. Los catalizadores de RuA Boehmita Catapal b y RuA Sec-butóxido presentan absorbancias similares, mientras que RuA Merk presenta la menor absorbancia.



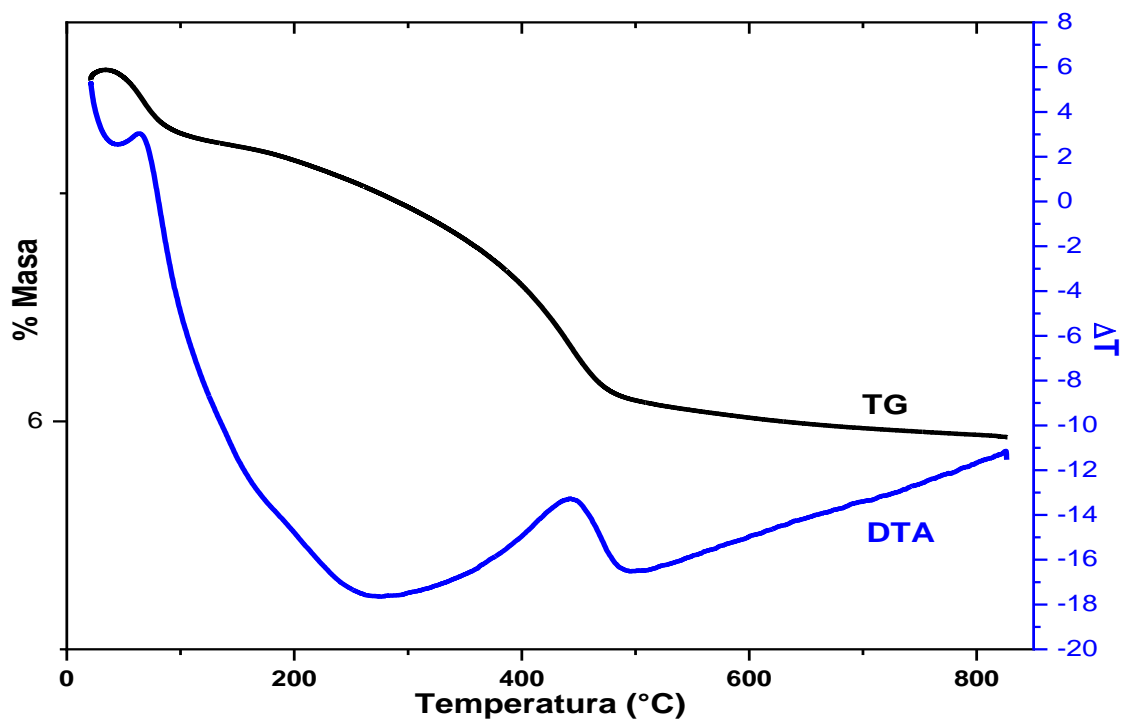
Gráfica 4. IR Piridina.

Catalizador	Acidez ($\mu\text{mol/gcat}$)
RuA Boehmita Catapal b	117
RuA Merck	44
RuA Sec-butóxido	163

Tabla 4. IR Acidez.

5.1.5. TGA-DTA.

Se puede observar en este gráfico (gráfico 5) que surgió un pico endotérmico por debajo de la temperatura de 120 °C que es debido a la eliminación de agua y contenido orgánico, las características endotérmicas en el análisis TGA-DTA revelan una temperatura de transición de Boehmita a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre 380-580 °C.



Gráfica 5. Análisis Termogravimétrico.

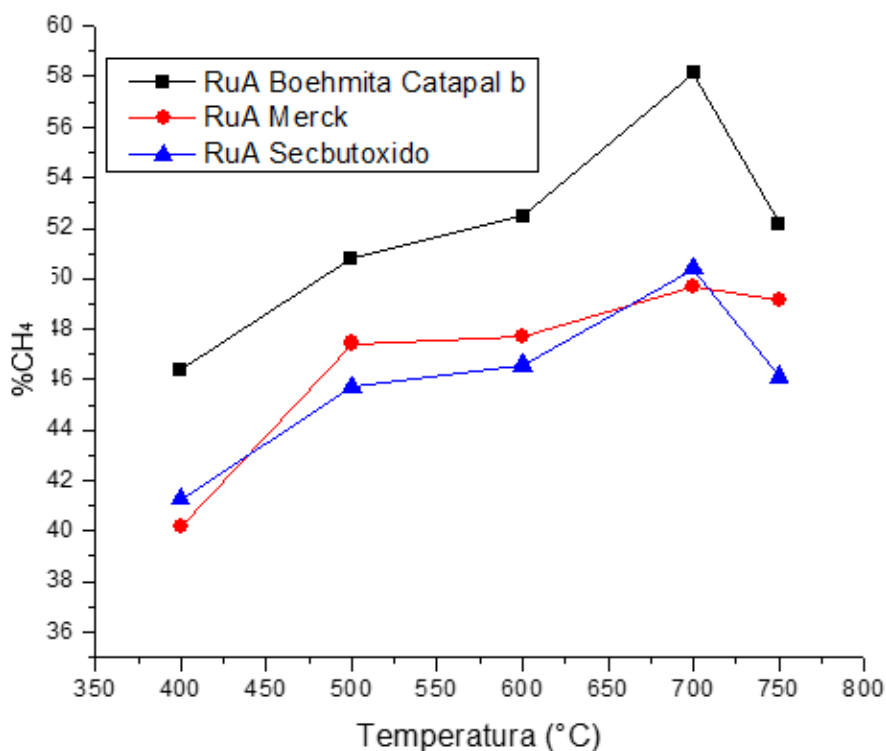
5.2. Actividad Catalítica.

Se llevó a cabo la producción de Hidrógeno mediante la descomposición catalítica del Metano con catalizadores de Rutenio soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 1% provenientes de diferentes precursores (Boehmita catapal b, Sec-butóxido de Aluminio y Al_2O_3 Merck),

Llevando a cabo la reacción a 400, 500, 600, 700 y 750°C, con una previa activación con N_2 (30 mL/min) e inyectando 2 mL/min de CH_4 como reactivo.

5.2.1. Conversión de Metano.

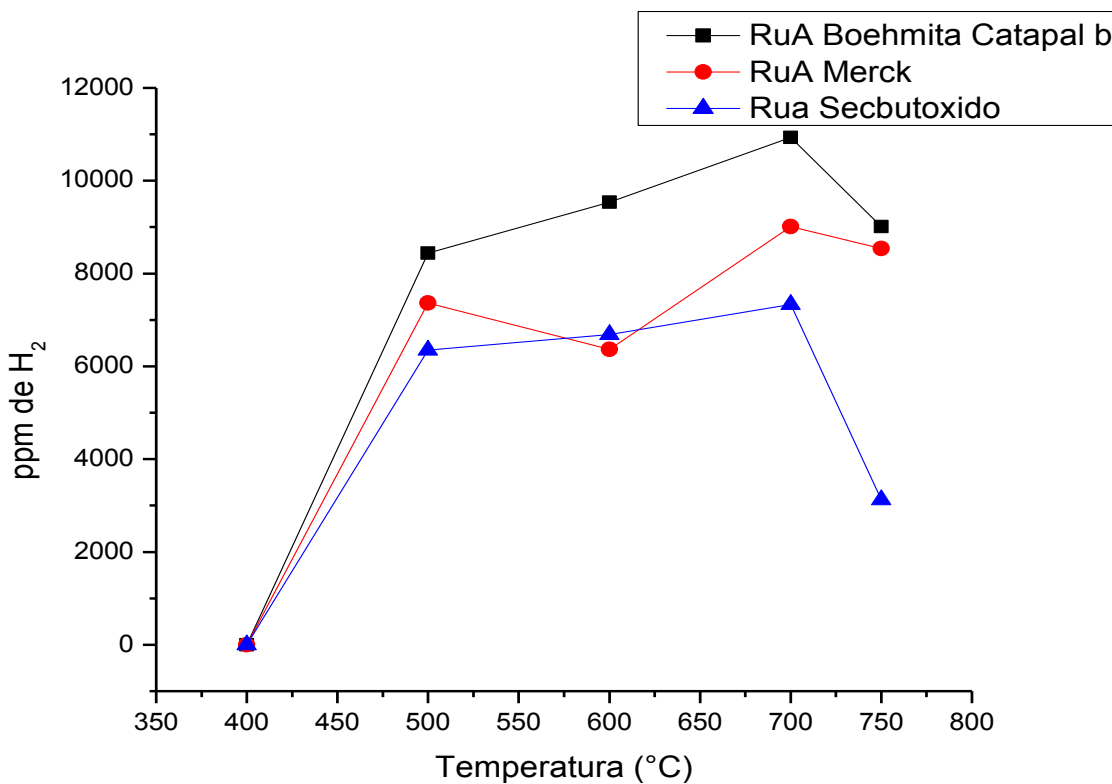
En la Gráfica 6, se muestra el % de CH_4 con respecto a la temperatura. Los tres catalizadores presentan una mayor conversión de metano a 700 °C, siendo el catalizador de RuA Boehmita Catapal b el que presenta los mayores porcentajes de conversión de CH_4 y RuA Merk los menores.



Gráfica 6. Conversión de Metano.

5.2.2. Producción de Hidrógeno.

En la Grafica 7, se muestra la Producción de Hidrógeno con respecto a la Temperatura. Los tres catalizadores presentan su mayor producción de H₂ a 700° C, siendo RuA Boehmita Catapal B el catalizador que alcanza las mayores producciones y RuA Sec-butóxido el que obtuvo las menores.



Gráfica 7. Producción de Hidrógeno.

Se puede observar que RuA Boehmita Catapal b, obtuvo la mejor conversión de CH₄ y producción de hidrógeno de los tres catalizadores a 700 °C.

5.2.3. Tablas resumen de reacción.

Tabla 5. RuA Boehmita Catapal b.

T °C	%CH ₄	Conv CH ₄	%CO ₂	%CO (1)	%CO (2)	%CO (3)	% H ₂	% C ₂ H ₆	% C ₂ H ₄
400	53.6126	46.3874	1.9	0.2181	-	-	-	-	-
500	49.2051	50.7949	4.095	4.61	0.1793	0.1544	0.47373	0.00254	-
600	47.5371	52.4629	2.28764	8.63387	0.1672	0.15526	0.61468	0.01105	0.00454
700	41.8768	58.1232	4.6634	11.8126	0.1551	0.1545	0.70429	0.00848	0.00821
750	47.8243	52.1757	5.6963	9.9328	0.1699	0.1544	0.58047	0.00596	0.01022

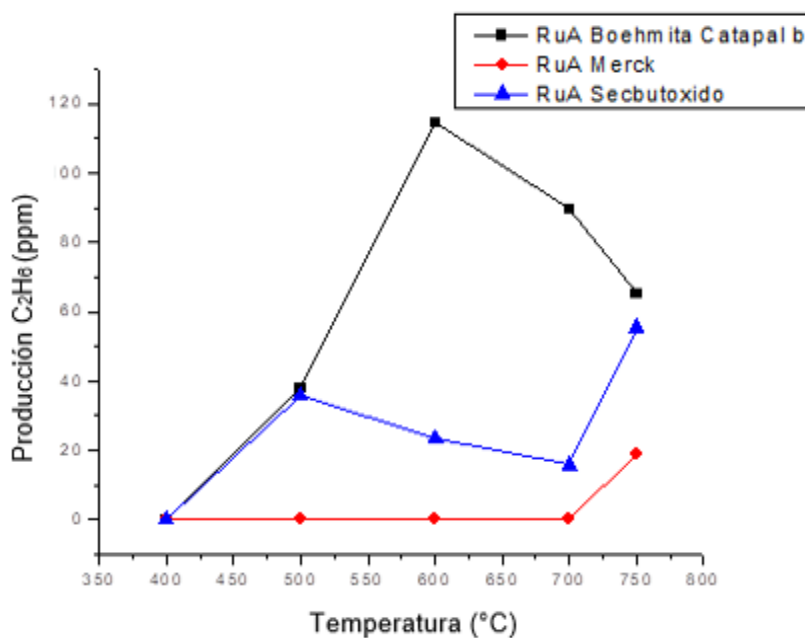
Tabla 6. RuA Merck.

T °C	%CH ₄	Conv CH ₄	%CO ₂	%CO (1)	%CO (2)	%CO (3)	% H ₂	% C ₂ H ₆	% C ₂ H ₄
400	59.8477	40.1523	1.49373	0.2274	-	-	-	-	-
500	52.5718	47.4282	2.22728	4.69887	0.18367	-	0.53087	0.00175	-
600	52.28766	47.71234	1.83277	6.25295	0.17798	-	0.45884	-	-
700	50.33144	49.66856	4.97066	9.15319	0.1665	-	0.64942	-	-
750	50.81766	49.18234	5.20851	8.2046	0.17082	-	0.61542	0.00120	0.00117

Tabla 7. RuA Sec-butóxido.

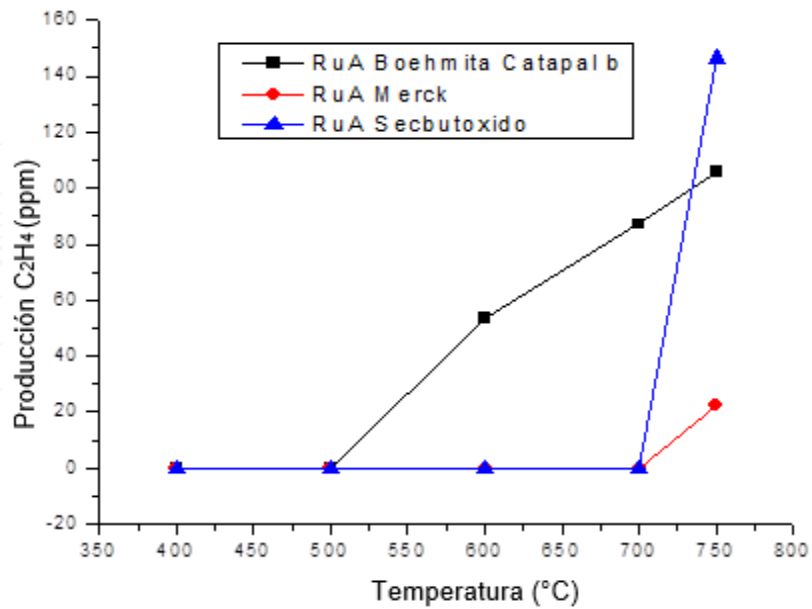
T °C	%CH ₄	Conv CH ₄	%CO ₂	%CO (1)	%CO (2)	%CO (3)	% H ₂	% C ₂ H ₆	% C ₂ H ₄
400	58.73031	41.26969	1.3005	0.22553	-	-	-	-	-
500	54.2927	45.7073	1.38795	4.21119	0.18613	-	0.46948	0.00296	-
600	53.43332	46.56668	3.85933	6.88536	0.17723	-	0.49417	0.00166	-
700	49.61493	50.38507	5.5064	9.03033	0.16921	-	0.69423	0.00087	-
750	59.36365	40.63635	3.28318	3.30876	0.19288	-	0.23113	0.00496	0.01467

5.2.4. Producción de C₂H₆.



Gráfica 8. Producción de Etano.

5.2.5. Producción de C₂H₄.

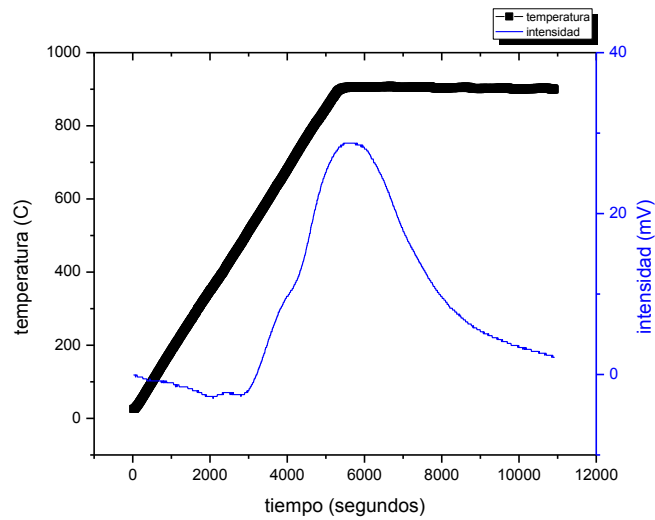


Gráfica 9. Producción de Etileno

Se observa que la Producción de Etano es mayor en el catalizador RuA Boehmita Catapal b, mientras que en la producción de Etileno RuA Sec-butóxido alcanza un máximo en comparación a los otros dos.

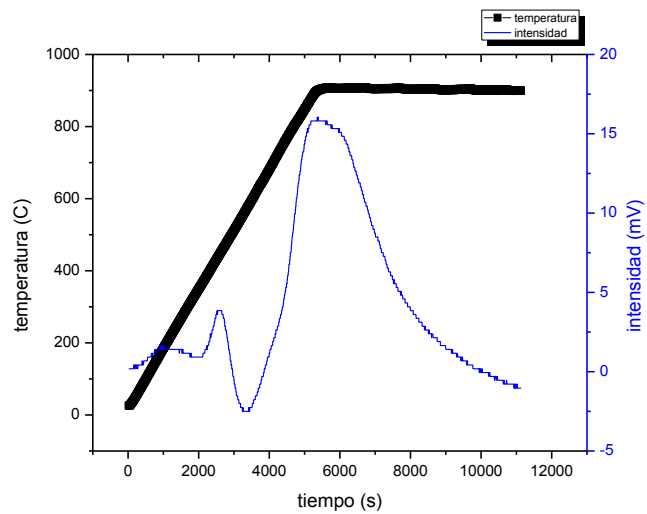
5.2.6.TPO.

5.2.6.1. TPO RuA Boehmita Catapal b.



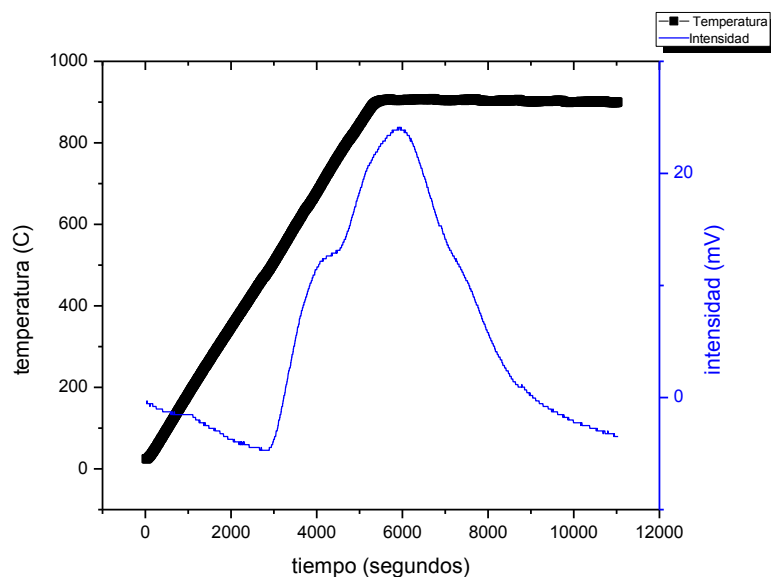
Gráfica 10. RuA Boehmita TPO.

5.2.6.2. TPO RuA Merck.



Gráfica 11. RuA Merck TPO

5.2.6.3 TPO RuA Sec-butóxido



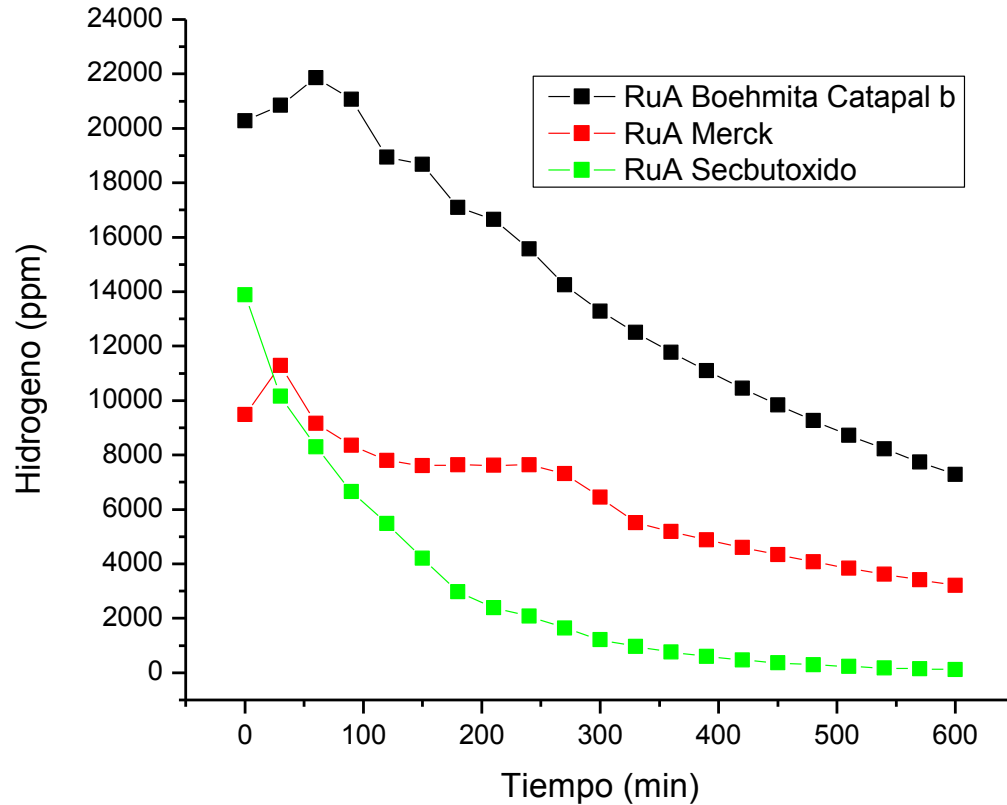
Gráfica 12. RuA Sec-butóxido TPO.

Catalizador	Carbono (Masa de carbono/masa del cat, %)
RuA Boehmita Catapal b	16.7
RuA Merck	9.81
RuA Sec-butóxido	17.37

Tabla 7. Carbono depositado.

RuA Sec-butóxido y RuA Boehmita Catapal b, muestran el mayor depósito de carbono debido a su mayor producción de Hidrógeno, Etano y Etileno.

5.3. Estabilidad catalítica.



Gráfica 13. Producción de Hidrógeno. Estabilidad.

RuA Sec-butóxido muestra una menor producción de H_2 debido a que favorece la cantidad de subproductos, mientras que RuA Boehmita Catapal b, favorece a la producción de Hidrógeno. Al mismo tiempo, RuA Merck tiene una producción de H_2 entre los otros catalizadores.

La conversión de Metano de RuA Sec-butóxido es alta, se le atribuye a que favorece la producción de subproductos durante la reacción, mientras que RuA Boehmita no logra una alta conversión de Metano, pero favorece a la producción de H_2 , RuA Merck no tiene una alta conversión de Metano ni una

alta producción de H_2 por lo que se entiende que es proporcional su producción a la conversión.

Conclusiones

Se obtuvo gamma Alúmina en la síntesis de los tres soportes derivados de los diferentes precursores, comprobado con la DRX de los catalizadores. Se observa que variar el precursor en los soportes, repercute significativamente en su comportamiento catalítico, así mismo se probó un nuevo metal en la producción de Hidrógeno (Rutenio derivado de la sal $RuCl_3$).

RuA Boehmita Catapal B obtuvo la mayor producción de H_2 a $700^\circ C$, mientras que RuA Sec-butóxido obtuvo las menores producciones, se comportaron de la misma manera en cuanto a la conversión de Metano.

- RuA Boehmita Catapal B presentó el mayor diámetro y volumen de poro, lo que favoreció la producción de hidrógeno.
- RuA Secbutóxido y RuA Boehmita Catapal B mostraron el mayor depósito de carbono, la producción de hidrógeno no se ve afectada en RuA Boehmita Catapal B debido a la mejor dispersión del metal.

Se llevó a cabo una reacción de estabilidad catalítica a $700^\circ C$ para los tres catalizadores, lo cual mostró que RuA Boehmita Catapal B, muestra la mayor estabilidad durante la reacción, mientras que los otros dos se desactivan rápidamente.

Bibliografía.

-
- ¹ Malaika A., Krzyzyska B., Kozlowski M., "Int J Hydrogen Energy". (2010); 35:7470-5.
- ² Muradov N., "Int J Hydrogen Energy" (1993); 18:211-5.
- ³ Abbas H., Daud W., "Int J Hydrogen Energy" (2010); 35:68-76.
- ⁴ Propiedades del hidrógeno. Sitio web: www.inifta.unlp.edu.ar/extension/Hidrogeno.pdf.
- ⁵ Calderón T. H. (2012). "Aplicaciones y Usos del Hidrogeno, Como Una fuente de Combustible para la Generación Eléctrica". Universidad Nacional del Santa Departamento de Energía y Fisica. Sitio web: <https://www.uns.edu.pe/recursos/investigaciones/101.pdf>.
- ⁶ Fàbrega Ramos M. "Aplicación en motores de combustión interna". Titulación: ingeniería técnica naval. (2009).
- ⁷ Ramachandran R. and Menon R.K., "An overview of industrial uses of Hydrogen". Int. J. Hydrogen Energy, (1998); 593-598.
- ⁸ Botas J.A., Calles J.A., Dufour J., San Miguel G. "La economía del hidrógeno. Una visión sobre la revolución energética del siglo XXI". Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos, (2005).
- ⁹ Botas J.A., Calles J.A., Dufour J., San Miguel G. "Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible", Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos, (2005).
- ¹⁰ Häussinger, P., Lohmüller, R. and A.M. Watson, "Hydrogen. Conventional uses". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition. (2002); Electronic Release.
- ¹¹ G. Fierro. J.L. "El hidrógeno: metodologías de producción". Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). Sitio web: http://www.fgcsic.es/lychnos/es_es/articulos/hidrogeno_metodologias_de_produccion.
- ¹² Combustibles fósiles e hidrógeno. Sitio web: <http://www.uco.es/~iq2sagrl/Fuentes%20energia/TranspTema2.pdf>.

¹³ Shakeel. A, Abdullah. A, Faizur. R. "Descomposition of hydrocarbons to hydrogen an carbón", Journal. (2009). 4-6.

¹⁴ Serna M. P "Catálisis combinatoria para procesos de química fina", Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de química, Instituto de tecnología química, (2008).

¹⁵ Atkins, P. W., de Paula, J. "Química Física", 8ª edición, Ed. Médica Panamericana, Madrid, (2008).

¹⁶ Bond. G.C. "Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications"; 2º Ed. Clarendon Press, Oxford, (1987).

¹⁷ Trimm. D.L. "Design of Industrial Catalyst"; Elsevier Sc. Pub. Co. Amsterdam, (1980).

¹⁸ Horacio, L.R. "Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte.", Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales, (2004).

¹⁹ G. René, V. Tomás, M. Ascención. "Efecto del soporte en la hidrogenación selectiva de citral sobre catalizadores de platino soportados en síliceirconia y sílice-titania", (2002).

²⁰ Carballo, S. L., "Introducción a la catálisis heterogénea", Universidad Nacional de Colombia, Departamento de ingeniería Química. (2002).

²¹ Horacio, L.R. "Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte.", Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales, (2004).

²² Carolina, S. M. "Influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al₂O₃) dopada con Fe en la combustión catalítica del tricloroetileno (TCE).", Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, (2011).

²³ . Hagen J., "Industrial catalysis", Second edition, Weinheim, Germany, WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2006).

²⁴ G. Poncelet, M. A. Centeno y R. Molina, "Characterization of reduced [alpha]- alumina-supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements". Applied Catalysis A: General 288, 232-242 (2005).

²⁵ Smith G.V. and Notheisz F. "Heterogeneous catalysis in organic chemistry". Elsevier, 1-28 (2000).

²⁶ "Técnicas de Caracterización. Conceptos generales." Sitio Web: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8

²⁷ Skoog, D.A., West, D.M. "Análisis Instrumental". Madrid : Mc Graw Hill (2001).

²⁸ Gregg, S.J., Sing, K.S.W." Adsorption, Surface Area and Porosity". London : Academic Press, 2ed (1982).

²⁹ Gregg,S.J., K. S. W. "*Adsorption, Surface Area and Porosity. 2*". Auflage, Academic Press, London (1982).

³⁰ "Termogravimetría". Sitio Web: http://www.upct.es/~minaees/analisis_termogravimetrico.pdf

³¹ "Piridina, un heterociclo de seis miembros". Sitio Web: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PIRIDINA\(APUNTES\)_30665.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PIRIDINA(APUNTES)_30665.pdf)

³² R. L. Grob. "Modern Practice of Gas Chromatography", Ed. WileyInterscience, New York, (1995).

³³ "Producción de hidrógeno por reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de metanol. catalizador de platino", Facultad de Ciencia y Tecnología. LEIOA, Sitio Web: https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/15230/TFG_Oihanelzquierdo.pdf?sequence

³⁴"Juan A. C.F. "Desactivación de catalizadores". Universidad de Alicante. Sitio Web: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/2/Tema2_desactivacion_rua.pdf