

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIA

Departamento de Física



**Caracterización de una aleación de CuNi para su uso como catalizador
de una combustión de hidrógeno catalítica**

Alonso Jesús Aguirre Tobar

Profesor Guía: Daniel Osvaldo Serafini

**Tesis para optar al Título Profesional de
Ingeniero Físico.**

Santiago – Chile

2017

© Alonso Jesús Aguirre Tobar
Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial Chile 3.0

Caracterización de una aleación de CuNi para su uso como catalizador de una combustión de hidrógeno catalítica

Este trabajo de Graduación fue preparado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Daniel Osvaldo Serafini, del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile, y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora.

Dr. Daniel Osvaldo Serafini
Dr. Álvaro San Martín Ulloa
Dr. Ernesto Gramsh Labra
Dr. Dinesh Pratap Singh

.....
Dr. Enrique Cerda
Director del Departamento de Física

Resumen

Se recopiló bibliografía basta para establecer la teoría de Catálisis Heterogénea para estructuras nanocristalinas, incluyendo la reacción entre la interacción del hidrógeno y el oxígeno en la superficie del catalizador. También la bibliografía permitió exponer un microreactor para caracterizar la actividad catalítica, especificando su estructura, posición de las termocuplas, incluyendo algunas precauciones ante su funcionamiento. Se expone un diseño de un quemador catalítico que permite optimizar en mayor grado su eficiencia de combustión de hidrógeno. Para trabajos futuros se dejó expuesto investigaciones sobre la actividad catalítica, su metodología y aplicación hacia experimentos específicos.

Se obtuvieron 3 muestras, Cu30%Ni70%, Cu50%Ni50% y Cu70%Ni30% mediante aleado mecánico, en el cual se sometieron a 5, 10 y 15 horas de molienda para analizar su estructura cristalina donde se utilizó el método de difracción de rayos X. Los patrones de difracción mostraron que cada muestra requirió una energía distinta para completar el proceso de mezcla entre el Cu y el Ni siendo la muestra Cu50%Ni50% la que necesitó menor energía. También con el análisis DRX se justificó que más horas de molienda, el tamaño de la partícula disminuía, encontrando un rango de los tamaños de partícula entre 20 y 30 nm aproximadamente.

A las muestras obtenidas por aleado mecánico se sometieron a un análisis de calorimetría diferencial de barrido CDB, en el que se encontró que la muestra Cu30%Ni70% tuvo una curva suave sin presentar alguna transición, mientras que la muestra Cu50%Ni50% y Cu70%Ni30% presentaban al menos 1 transición de cristalización, con un cambio de entalpía normalizado de 22.00 y 10.25 J/g respectivamente.

En una última etapa se analizaron los polvos post análisis CDB, comparando los resultados antes y después del análisis de calorimetría, resultó que las muestras no presentaban cambios, más que el tamaño de la intensidad y el ancho de cada peak, resultando que la estructura no sufre una alteración a temperaturas cercanas a 600 °C, no así fue el caso de la muestra Cu30%Ni70%, que mostró un doble peak, lo que puede indicar una etapa incompleta de oxidación del material.

Agradecimientos

Quiero dar las gracias primero y principalmente a mi familia que me apoyó desde el principio, los amo mucho, a mi hermano Nicolás que es uno de mis pilares fundamentales en mi día a día, mi hermano que compartimos talentos, viajes a otros países, y un vínculo que no se puede explicar con palabras, es un orgullo tenerlo de hermano. Mi madre, lejos es la persona más luchadora y aguerrida que he visto en toda mi vida, mi hermano Gabriel y Diego que si bien no compartimos como aquellos tiempos los quiero muchísimo, y por más tiempos difíciles que pasemos, seguiremos siendo hermanos y nos apoyaremos en todo momento. Mi padre, que ha sido por años mi ideal a seguir, y quién me motivó a elegir la carrera de Ingeniería Física.

También quiero agradecer a la gente que siempre creyó en mí, mis compañeros eternos de la universidad, Sebastián Zúñiga, Sebastian Tapia, Andrea Alvarado y Mario Castro, con quienes compartí risas, enojos y tiempos de estudio, sólo espero lo mejor para cada uno de ellos en su futuro personal, académico y laboral.

La gente es una puerta abierta, conoces un mundo en cada puerta, y cada persona te deja un rastro, un pequeño grano de su mundo aportó a la persona que soy yo hoy en día.

Quiero dar las gracias a mi compañero de laboratorio Carlos Mariño, que me apoyó con todo en mi Trabajo de Titulación, me dio y enseñó las herramientas para poder desenvolverme en mi trabajo, dándome ideas y consejos que pude ir incorporando poco a poco. Gracias también al profesor Daniel Serafini, que me aceptó como alumno tesista, me apoyó y orientó en todo momento.

Casi tiré la toalla, pero hoy estoy aquí presentando mi tesis después de meses de esfuerzo, no importa las veces que te hayas caído, mientras tengas la oportunidad de levantarte siempre será posible alcanzar tus metas. No dejes de soñar nunca.

Tabla de Contenido

1 Introducción	1
1.1 Hidrógeno en la actualidad	1
1.1.1 Hidrógeno como vector energético	1
1.1.2 Efectos medioambientales	2
1.1.2.1 En la salud	3
1.1.2.2 En el ambiente	3
1.1.2.3 Efectos sociales	3
1.2 Proyectos de hidrógeno en Chile	5
1.3 Normas en Chile sobre el hidrógeno	7
1.3.1 Normativa chilena	7
1.4 Catálisis Heterogénea	9
1.4.1 Proceso de adsorción	9
1.4.2 Proceso de desorción	10
1.4.3 Isotherma de Langmuir	11
1.4.4 Adsorción competitiva	13
1.4.5 Mecanismo de Rideal-Eley	13
1.4.5.1 Adsorción no disociativa	13
1.4.5.2 Adsorción disociativa	14
1.4.6 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood	16
1.4.6.1 Adsorción no disociativa	16
1.4.6.2 Adsorción disociativa	18
1.5 Estado del arte	19
1.5.1 Haruta	19
1.5.1.1 Precauciones	23
1.5.2 Diseño del quemador catalítico	24
1.5.2.1 Tiempo de a temperatura en la superficie del catalizador	25
1.5.2.2 Efecto de la cantidad de aire suministrado	27
1.5.2.3 Efecto del hidrógeno premezclado con aire	28
1.5.2.4 Efecto del calor de entrada	30
1.5.2.5 Diferencia en la distribución de temperatura sobre la superficie de los catalizadores	31
1.5.2.6 Medición de razones puntuales y puntos de eficiencia de combustión	32
1.5.3 Combustión de hidrógeno catalítica contemporánea	34
1.6 Descripción de técnicas experimentales	39
1.6.1 Aleado mecánico	39
1.6.1.1 Energía de molienda	40
1.6.1.2 Temperatura de molienda	40
1.6.1.3 Contaminación	40
1.6.2 Difracción de rayos X (DRX)	41
1.6.3 Calorimetría diferencial de barrido (CDB)	43

1.7 Objetivos	45
1.7.1 Objetivos principales	45
1.7.2 Objetivos secundarios	45
1.7.3 Motivación	45
2 Metodología experimental	46
2.1 Molienda: aleado mecánico de polvos CuNi	46
2.1.1 Preparación de la muestra	46
2.1.2 Aleado mecánico	47
2.2 DRX: Instrumentos y metodología	49
2.3 CDB: Instrumentos y metodología	50
3 Análisis y resultados	52
3.1 Análisis DRX	52
3.2 Análisis CDB	58
3.3 DRX: post-CDB	60
3.4 Resultados del minireactor	64
3.5 Resultados del diseño de quemador catalítico	64
4 Conclusión	65
Conclusión	65
Trabajos a futuro	66
Referencias	68

Índice de figuras

1.1	Proceso del hidrógeno como vector energético	2
1.2	Conferencia: " Hidrógeno con energías renovables, nuevas oportunidades para Chile".	5
1.3	Mecanismo de Rideal-Eley	15
1.4	Esquema de reacción Rideal-Eley	15
1.5	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood	17
1.6	Esquema de reacción de Langmuir-Hinshelwood	18
1.7	Esquema de microreactor para caracterizar actividad catalítica	21
1.8	Relación porcentaje de combustión y temperatura del catalizador	21
1.9	Dependencia de 50 y 90% de temperatura de combustión sobre la velocidad de calentamiento	22
1.10	Gráfica tipo volcán para la actividad catalítica	23
1.11	Esquema del diseño de un quemador catalítico	24
1.12	Cambio de temperaturas superficiales del catalizador D_2	26
1.13	Cambio de temperaturas superficiales del catalizador T_h	27
1.14	Efecto de la razón de aire equivalente sobre la eficiencia de combustión de hidrógeno, combustión premezclada	27
1.15	Efecto de la razón de aire equivalente sobre la eficiencia de combustión de hidrógeno, combustión difusiva	28
1.16	Efecto del aire premezclado y propiedades del catalizador D_2	29
1.17	Efecto del aire premezclado y propiedades del catalizador G_0	30
1.18	Dependencia de la eficiencia de combustión sobre el calor de entrada en combustión difusiva	31
1.19	Dependencia de la temperatura superficial con el calor de entrada en combustión difusiva	32
1.20	Dependencia de la razón de aire con el calor de entrada en combustión difusiva	32
1.21	Distribución de temperaturas en la superficie de los catalizadores	34
1.22	Movimiento del tacho en el molino Spex	39
1.23	Ley de Bragg	42
1.24	Método FWHM	42
1.25	Esquema del análisis CDB	43
1.26	Curva típica de CDB	44
2.1	Cámara de guantes Nitrogen Dry Box 850-NB	47
2.2	Molino Spex 8000 Mixer/Mill	48
2.3	Difractómetro de rayos X Shimadzu XRD-6000	49
2.4	Equipo de CDB pressure DSC Cell TA Instruments	50
2.5	Controlador TA Advantage Control	51
3.1	Patrón de difracción de la muestra Cu30%Ni70% en tiempos de 5, 10 y 15 horas	52

3.2 Aleación Cu30%Ni70% contrastada con Cu y Ni puros	53
3.3 Patrón de difracción de la muestra Cu50%Ni50% en tiempos de 5, 10 y 15 horas		54
3.4 Aleación Cu50%Ni50% contrastada con Cu y Ni puros	55
3.5 Patrón de difracción de la muestra Cu70%Ni30% en tiempos de 5, 10 y 15 horas		56
3.6 Aleación Cu70%Ni30% contrastada con Cu y Ni puros	56
3.7 Curva de calorimetría de la muestra Cu30%Ni70%	58
3.8 Curva de calorimetría de la muestra Cu50%Ni50%	59
3.9 Curva de calorimetría de la muestra Cu70%Ni30%	59
3.10 Comparación de la muestra Cu30%Ni70% antes y después del análisis CDB		60
3.11 Aleación de Cu30%Ni70% post análisis CDB contrastada con CuO y NiO		61
3.12 Comparación de la muestra Cu50%Ni50% antes y después del análisis CDB		62
3.13 Comparación de la muestra Cu70%Ni30% antes y después del análisis CDB		62
3.14 Aleación de Cu70%Ni30% post análisis CDB contrastada con CuO y NiO		63
3.15 Aleación de Cu50%Ni50% post análisis CDB contrastada con CuO y NiO		63

Capítulo 1

Introducción

1.1 Hidrógeno en la actualidad

1.1.1 Hidrógeno como vector energético

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, pero su presencia no es elemental, sino que se encuentra en forma molecular en más del 75% de los elementos que nos rodean combinado en los océanos, minerales y en los organismos vivos. Su característica de alta disponibilidad, sumada a sus grandes capacidades caloríficas cerca de 29 Mcal/kg, lo define como un buen combustible. Además produce una cantidad muy reducida de subproductos contaminantes en el proceso de producción, este puede ser por medio de Electrólisis de agua, Reformado con vapor, Oxidación parcial y Reformado autotérmico con uso de técnicas tradicionales. También hay técnicas en desarrollo, que podrían producir el hidrógeno utilizando otras tecnologías pudiendo obtener el hidrógeno con menor energía, dando otras alternativas, aún faltan investigaciones e inversión para encontrar materiales que sean menos costosos para el uso de estos métodos que son; electrólisis a alta temperatura, transformación termoquímica de la biomasa, producción a partir de microorganismos.

En la actualidad se ha ido construyendo una gran preocupación en materia energética medioambiental, está centrada en buscar alternativas para el transporte (minero principalmente), en producción de calor y cocción de alimentos de uso residencial, que aporta una gran emisión de gases de invernadero. En los últimos años se han desarrollado diversos métodos y equipos para la obtención del hidrógeno, para su combustión y para su conversión en otras formas de energía, siempre logrando cada vez mayores niveles de eficiencia en el proceso y a menores costos.

Su manejo al igual que otros gases debe estar sujeto a estrictas normas y protocolos que garanticen la seguridad de la población que pueda resultar involucrada.

Chile se considera como un país en vías de desarrollo, en este sentido el crecimiento económico está directamente relacionado con el consumo de energía

del país. Ha experimentado en estos últimos años costos de energía mucho más altos que otros países desarrollados, su costo medioambiental por combustibles fósiles, no hay un productor de carbón o petróleo con fines de producción de energía eléctrica, por lo que debe importar estas materias primas de otros países, esto encarece aún más la producción de energía.

Chile posee un desierto que es uno de los que tiene la mayor cantidad de radiación solar en todo el mundo, una costa a lo largo de todo el país, vientos a gran velocidad. Todo esto puede transformarse en materia prima para producir energía, o en la producción de hidrógeno por medio de electrólisis usando como energía primaria paneles solares, o por fuente de energía eólica.

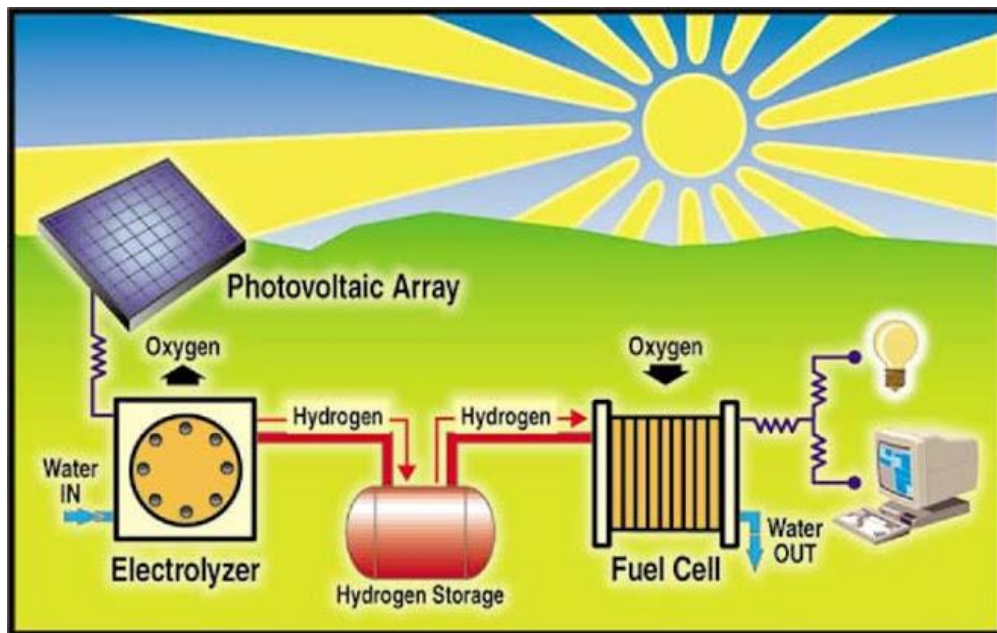


Figura 1.1 [1]: Proceso del hidrógeno como vector de energía en el suministro de energía eléctrica.

1.1.2 Efectos medioambientales

El hidrógeno puede ser generado a partir de diversos métodos. Uno muy particular es el que usa agua y electricidad, el que se caracteriza por un proceso que no contamina. Sin embargo en este proceso se pierde entre un 10 y un 30% de la energía utilizada para su producción. Ahora si la energía es muy cara, la producción de hidrógeno sería demasiado costosa; pero por otro lado, si la energía es muy barata, como en las horas de noche, se podría producir hidrógeno a precios razonables. Esto brinda oportunidades a la producción mediante el uso

de centrales hidráulicas, solares o eólicas, donde su energía podría ser aprovechada, cuando los precios son bajos para la producción de este vector.

1.1.2.1 En la salud

Altas concentraciones de hidrógeno en ambientes cerrados puede conllevar bajas concentraciones de oxígeno. Los individuos que inhalan este tipo de ambiente pueden presentar síntomas como dolores de cabeza, pitidos en los oídos, mareos, somnolencia, inconciencia, nauseas, vómitos y depresión en todos los sentidos. El hidrógeno no produce mutagénesis, embriotoxicidad, teratogenicidad o toxicidad. Una diferencia al gas licuado es que el hidrógeno no presenta olor alguno, lo que puede evitar normativas de emisión de olores impuesta en Chile.

1.1.2.2 En el ambiente

Los impactos ambientales del hidrógeno están ligados en su totalidad a su producción por medio de hidrocarburos. Sin embargo si se utiliza una producción a través de un proceso de electrólisis, alimentados de una fuente renovable, el impacto al medioambiente sería nulo.

La combustión del hidrógeno en motores, presenta bajísimas emisiones, siendo principalmente causadas por la combustión de otros productos presentes en el motor como el aceite.

Por este motivo el uso como vector energético tiene una buena aceptación en los grupos ambientalistas, siendo su único defecto su baja eficiencia. Esta desventaja se podría ver de alguna manera disminuida en Chile, si es que comienzan a promover leyes que incluyan los costos de contaminación proveniente de fuentes fósiles, volviendo menos competitiva a estas fuentes y más al hidrógeno.

1.1.2.3 Efectos sociales

En Chile hay altas barreras de entrada para una inversión en sistema energético, en suministro eléctrico existe un monopolio, Enel. Sin embargo el aumento del precio en el último tiempo en la energía eléctrica, acompañada de malas gestiones, ha producido un descontento social e implica que se ha generado una necesidad de competitividad en ese sector, abre la posibilidad de entrada para

diversos proyectos renovables que antes tenían altos precios, y que gracias a estos factores pueden ser rentables.

En el caso del gas licuado, la variedad es mayor, pero aun así el precio ha subido mucho este último tiempo, y emiten gran cantidad de gases de invernadero. También es posible generar calor para uso de cocción o calefacción, por medio de la combustión catalítica de hidrógeno, el cual suministra hidrógeno y oxígeno en fase gaseosa en la superficie sólida de un catalizador poroso, tema que es abordado en la presente tesis.

Es aquí donde aparece una oportunidad para invertir en proyectos relacionados con el hidrógeno, que podría ayudar al país a ser desarrollado en términos de Energía Renovable, atraer gente de otros países e infundir en la construcción de centros de investigación, promover Energías Renovables No Convencionales (ERNC) en la producción y utilización del hidrógeno, también generaría empleos a lo largo del país. En un futuro sería ideal insertar en la cultura chilena que el hidrógeno y las energías como la radiación solar, o energía eólica se presentan como un recurso potente en nuestro país.

1.2 Proyectos de hidrógeno en Chile

En la actualidad no existen centros de investigación en Chile dedicados al estudio de factibilidad técnica de la implementación del hidrógeno a la matriz energética o bien estudios sobre distintas formas de mejorar la industria del hidrógeno. Lo que existe son estudios en diferentes universidades, como lo es en la Universidad de Santiago, en el departamento de física encabezado por el profesor Daniel Serafini, inmerso en Tecnología de Hidrógeno y Celdas de Combustible, como también en aleaciones mecánicas amorfas del Cu. Ahora se encuentra desarrollando un proyecto de Combustión Catalítica de Hidrógeno, buscando la actividad catalítica de la aleación amorfa de CuNi, para ver la posibilidad de bajar los costos de esta combustión, poder incluir a Chile al mercado energético, usando materias primas provenientes de nuestro extenso territorio, ya que Chile es uno de los principales distribuidores de cobre, esto significa no tener que importar materia prima para construir un prototipo de quemador para este tipo de combustión.

La conferencia “Hidrógeno con Energías Renovables, nuevas oportunidades para Chile” [1] reunió a expertos de todo el mundo para discutir nuevas perspectivas en la producción del hidrógeno con ERNC a bajo costo para el desarrollo de aplicaciones en el campo de la minería y almacenamiento energético. El encuentro fue organizado por GIZ, Corfo y el Ministerio de Energía; y se llevó a cabo el 10 de Mayo del presente año.



Figura 1.2 [1]: Conferencia “Hidrógeno con Energías Renovables, nuevas oportunidades para Chile” organizado por GIZ el 10 de Mayo del año 2017.

El Gobierno de Chile está dispuesto a abrir las puertas a proyectos que puedan dar lugar a ERNC. La minería por un lado se ha ido quedando obsoleta en términos de tecnología. Se busca combustibles que substituyan el diésel y el petróleo, ya que existe mucho consumo en este sector, la reducción del consumo de combustibles fósiles en este sector económico sería importante debido a que sería un primer paso a una industria minera más sustentable.

Martin Roeb, gerente del departamento de Hidrógeno del German Aerospace Center (DLR), asegura que: “ En Europa y Japón se tiene la intención de desarrollar, al 2020, una cartera de soluciones limpias, eficientes y asequibles que demuestren plenamente el potencial del hidrógeno como portador de energía producido a partir de recursos energéticos renovables. Las sinergias de estos procesos de producción de hidrógeno para usar el calor del Sol en la minería, la industria química y otras intensivas en energías, se hace cada vez más evidente”. Actualmente, las operaciones de rajo abierto de la minería del cobre utilizan camiones responsables de una emisión de unos 5000 GgCO₂.

Esto da como primer paso a posteriores proyectos que puedan reemplazar en el sector residencial el gas licuado, o energía eléctrica por el uso de la combustión del hidrógeno.

1.3 Normas en Chile sobre el hidrógeno

Chile está aún en un estado inicial en el uso del hidrógeno como vector energético. Las investigaciones que se están desarrollando tienen carácter experimental y muchas de ellas son parte de proyectos de término de carrera de alumnos pertenecientes al área de química, física e ingeniería. Esto quiere decir que no hay centros de investigación acorde al hidrógeno como vector energético, ni propuestas de algún gobierno de implementar un plan de investigación. La Ley sobre ERNC no contempla en ninguno de sus puntos al hidrógeno como fuente de energía.

1.3.1 Normativa chilena

En toda industria, se deberá cumplir con las disposiciones legales que establece el Artículo 21° del Decreto Supremo N° 40 [2], Reglamento sobre Prevención de Riesgos Profesionales, que decreta las obligaciones de los trabajadores para el manejo de gases industriales, medidas preventivas y correcto uso en los procesos, rigiéndose a determinados protocolos y normas de seguridad.

Es de fácil manejo en espacios abiertos por su baja densidad, ya que presenta una rápida fuga, además de su poca reacción a concentraciones pequeñas. Sin embargo en espacios cerrados, tiene una mayor complejidad en la fase líquida debida a la existencia de temperaturas criogénicas.

Puesto que aún no se instala como una fuente de energía de forma aplicada en nuestro país, no hay normativas a industrias que hable específicamente del manejo del hidrógeno.

En lo que respecta a la Ley de Energías Renovables, no contempla al hidrógeno, ya que su origen puede ser por ejemplo por reformado de petróleo. Sin embargo en el caso de que el hidrógeno es producido por electrólisis usando como fuente energía solar, eólica o biomasa podría ser considerado como ERNC.

La definición de ERNC entregada como proyecto de ley enviada al congreso el día 4 de abril del año 2007 decreta lo siguiente:

Energía renovable no convencional: Aquella energía eléctrica generada por medios de generación renovables no convencionales.

Medios de generación renovables no convencionales: Los que presentan cualquiera de las siguientes características:

- 1. Aquellos cuya fuente de energía primaria sea la energía de la biomasa, correspondiente a la obtenida de materia orgánica y biodegradable de origen vegetal o animal, y que cumplan con los requisitos establecidos al principio.*
- 2. Aquellos cuya fuente de energía primaria sea la energía hidráulica y cuya potencia máxima sea inferior a 20.000 kilowatts.*
- 3. Aquellos cuya fuente de energía primaria sea la energía geotérmica, entendiéndose por tal, la que se obtiene del calor natural de la tierra, que puede ser extraída del vapor, agua, gases, excluidos los hidrocarburos, o a través de fluidos inyectados artificialmente para este fin.*
- 4. Aquellos cuya fuente de energía primaria sea la energía solar, obtenida en forma directa de la radiación solar.*
- 5. Aquellos cuya fuente de energía primaria sea la energía eólica, correspondiente a la energía cinética del viento.*
- 6. Aquellos cuya fuente de energía primaria sea la energía de los mares, correspondiente a toda forma de energía mecánica producida por el movimiento de las mareas, de las olas, y de las corrientes, y*
- 7. Otros medios de generación determinados fundamentalmente por la Comisión, que utilicen energías renovables para la generación de electricidad, contribuyan a diversificar las fuentes de abastecimiento de energía en los sistemas eléctricos y causen un bajo impacto ambiental, conforme a los procedimientos que establezca el reglamento.*

El hidrógeno puede ser considerado como ERNC si su fuente primaria de energía es ERNC, cualquier otra consideración como la noción del hidrógeno como vector energético, como una forma de almacenamiento, que cuestione al hidrógeno como ERNC deberá ser aclarado y determinado por la Comisión Nacional de Energía.

1.4 Catálisis Heterogénea

Catálisis describe la propiedad de sustancias que facilitan las reacciones químicas sin ser consumidas en ello. Mientras que los catalizadores pueden afectar en gran medida la velocidad de una reacción.

Los catalizadores heterogéneos se distinguen de los catalizadores homogéneos por las diferentes fases presentes durante la reacción. La tesis se basa en catálisis heterogénea puesto que la reacción catalítica incluye adsorción de reactantes de una fase gaseosa sobre una superficie sólida. De aquí se pueden clasificar dos tipos de adsorción, la adsorción física (fisisorción); como fuerzas de Van der Waals que es caracterizada por un cambio de entalpía típicamente en 40 KJmol^{-1} o menos, las moléculas fisisorbidas no son activadas por catálisis, estas fuerzas son de interacción interatómicas y dan lugar a multicapas. Por otra parte está la adsorción química (quimisorción); son fuerzas análogas al enlace químico (atracción entre iones opuestos o coulombianas, coordinadas o covalentes), se caracteriza por un cambio de entalpía de 80 KJmol^{-1} y hasta más grande que 400 KJmol^{-1} . La quimisorción implica una interacción entre una partícula y un sitio activo de la superficie, significa que existe solo una monocapa de moléculas adsorbidas, una vez que los sitios de superficie disponibles están ocupados, no se pueden quimiferar moléculas adicionales.

1.4.1 Proceso de Adsorción

El término adsorción, propuesto por Bois-Reymond en 1881 donde en esta misma época aparecen también los términos de "isoterma" y "curva isoterma". En 1909 Mc Bain introduce el término de absorción para describir lo observado al estudiar la adsorción de hidrógeno por carbón. Este mismo investigador propuso el término sorción para incluir la adsorción y la absorción, procesos que en muchos casos no se pueden diferenciar de manera precisa.

Como primer paso de la catálisis entonces se encuentra la adsorción, donde la velocidad de adsorción r_{ad} es proporcional a la frecuencia de colisión del adsorbato f con la superficie, y la probabilidad de adsorción s [3]:

$r_{ads} \propto fs$	(1.1)
----------------------	-------

La velocidad de colisión f es proporcional a la concentración de las moléculas N y su velocidad v . En teoría cinética, la velocidad media de un gas ideal la velocidad media es:

$\langle v \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$	(1.2)
---	-------

Y la frecuencia de colisión queda determinada como:

$f = \left(\frac{P}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}$	(1.3)
---	-------

Donde k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, m la masa de la molécula. En el caso de una adsorción activada, la probabilidad de adsorción s depende de la probabilidad de colisión con un sitio de adsorción libre θ , siendo θ la superficie de cobertura, σ representa la probabilidad que la molécula tiene la energía de adsorción suficiente E_{ads} :

$s = \sigma \theta e^{-E_{ads}/RT}$	(1.4)
-------------------------------------	-------

La velocidad de adsorción puede ser re-escrito por lo tanto como:

$r_{ads} = \frac{P\sigma\theta}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} e^{-E_{ads}/RT}$	(1.5)
--	-------

1.4.2 Proceso de desorción

Se puede determinar por analogía al caso de adsorción, pero a diferencia de la adsorción siempre es un proceso activado. La velocidad de desorción r_{des} se puede escribir como [3]:

$r_{des} = k_{des} \theta' e^{-E_{des}/RT}$	(1.6)
---	-------

Donde k_{des} es una constante de velocidad de desorción, θ' es el sitio ocupado en la superficie, y E_{des} la energía de activación del proceso de desorción, $E_{des} = Q_{ads} + E_{ads}$. Esta energía es la suma del calor de adsorción Q_{ads} y la energía de activación del proceso de adsorción E_{ads} . En una superficie uniforme ambos, tanto como una constante de la velocidad de desorción k_{des} , y la energía de activación del proceso de desorción E_{des} dependen de la cobertura superficial θ :

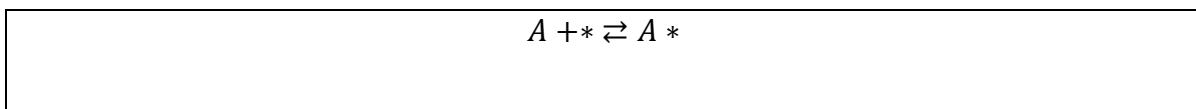
$r_{des} = k_{des}(\theta) \cdot \theta' \cdot e^{-E_{des}(\theta)/RT}$	(1.7)
---	-------

1.4.3 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es una isoterma de adsorción. Este modelo asume que las velocidades de adsorción y desorción están en equilibrio ($r_{ads}=r_{des}$). La adsorción ocurre en una superficie ideal y cumple con los siguientes puntos [3]:

- a) Todos los sitios de adsorción son iguales.
- b) La adsorción puede ocurrir sólo en sitios de adsorción libres.
- c) Solo puede ser ocupado una vez un sitio de adsorción libre, implica que es posible una monocapa.
- d) La adsorción no depende de la cobertura de superficie, y no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas.

Se define * como un sitio de adsorción vacante en la superficie, A es una molécula en fase gaseosa, A* es la molécula adsorbida:



Luego la velocidad neta de adsorción es:

$r = k_{ads}[A][*] - k_{des}[A*]$	(1.8)
-----------------------------------	-------

Dado que la velocidad neta en equilibrio es neto:

$K_{ads} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{[A *]}{[A][*]}$	(1.9)
--	-------

Se define θ_A como la fracción de cobertura de sitios de adsorción superficial total que son ocupados por A. Si $[*]_0$ representa la densidad numérica de todos los sitios de adsorción (vacantes y ocupados) en la superficie del catalizador:

$[*]_0 = [*] + [A *]$	(1.10)
-----------------------	--------

Y

$\theta_A = \frac{[A *]}{[*]_0}$	(1.11)
----------------------------------	--------

Con estas tres ecuaciones (Ecuación 1.12, 1.13 y 1.14) se puede dejar expresado $[*]$, $[A*]$, y θ_A en función de cantidades medibles $[A]$ y K_{ads} :

$[*] = \frac{[*]_0}{1 + K_{ads}[A]}$	(1.12)
--------------------------------------	--------

$[A *] = \frac{K_{ads}[A][*]_0}{1 + K_{ads}[A]}$	(1.13)
--	--------

$\theta_A = \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]}$	(1.14)
--	--------

Donde la Ecuación 1.14 se conoce como la Isoterma de Adsorción de Langmuir. A concentraciones muy bajas de A, la fracción de cobertura es proporcional a $[A]$ con una constante de proporción de K_{ads} , por otra parte si la concentración de A es alta, tiende a la unidad e independiente de $[A]$ (saturación de los sitios disponibles)

1.4.4 Adsorción competitiva

Cuando más de una molécula compite por adsorber en la superficie del catalizador, por ejemplo cuando se suministra hidrogeno y aire, para la adsorción de la molécula A en presencia del adsorbente B, el equilibrio del sitio es [3]:

$[*]_0 = [*] + [A *] + [B *]$	(1.15)
-------------------------------	--------

Luego θ_A y θ_B pueden ser escritas como:

$\theta_A = \frac{K_{adsA}[A]}{1 + K_{adsA}[A] + K_{adsB}[B]}$	(1.16)
--	--------

$\theta_B = \frac{K_{adsB}[B]}{1 + K_{adsA}[A] + K_{adsB}[B]}$	(1.17)
--	--------

1.4.5 Mecanismo de Rideal-Eley

En este caso la etapa limitante es la reacción de un adsorbato con una molécula libre que incide sobre la superficie (Figura 1.3). Puede ser adsorción disociativa o no disociativa [3]:

1.4.5.1 Adsorción no disociativa

(1)	$A + * \rightleftharpoons A *$	adsorción no disociativa
(2)	$B + A * \rightleftharpoons C *$	reacción
(3)	$C * \rightleftharpoons C + *$	desorción

Donde la etapa limitante (2) se considera como una ecuación cinética de primer orden tanto en la concentración de B, como la fracción de recubrimiento superficial de A:

$r = k\theta_A[B]$	(1.18)
--------------------	--------

Donde r es la velocidad de reacción y k es una constante de velocidad intrínseca. Suponiendo una isoterma de Langmuir para θ_A , la expresión para la velocidad de reacción es:

$r = \frac{kK_{adsA}[A][B]}{1 + K_{adsA}[A]}$	(1.19)
---	--------

Que presenta dos límites, en función de si la concentración de adsorbato es alta o baja:

Si $K_{ads}[A] \gg 1$, o sea para recubrimientos superficiales de A suficientemente altos (Figura 1.4), la velocidad de reacción está limitada por el número de colisiones de moléculas sobre la superficie, y es proporcional a la concentración de B:

$r \approx k[B]$	(1.20)
------------------	--------

Si $K_{ads}[A] \ll 1$, o sea que para bajos recubrimientos, la velocidad de reacción depende además de la concentración superficial de A. El límite que se obtiene es la de una cinética de segundo orden:

$r \approx kK_{adsA}[A][B]$	(1.21)
-----------------------------	--------

1.4.5.2 Adsorción disociativa

La expresión de velocidad se obtiene sustituyendo el término $K_{adsA}[A]$ por $\sqrt{K_{adsA}[A]}$:

$r = \frac{k[B]\sqrt{K_{adsA}[A]}}{1 + \sqrt{K_{adsA}[A]}}$	(1.22)
---	--------

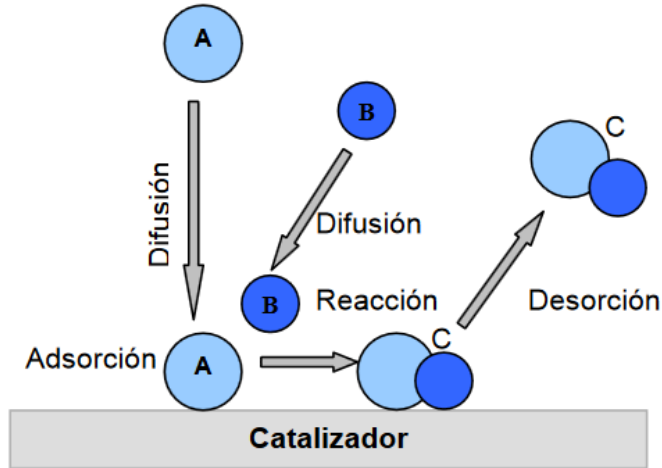


Figura 1.3 [4]: Mecanismo de Rideal-Eley, un adsorbente A que interacciona con otro adsorbente B que circunda por la superficie del catalizador y producen una molécula C.

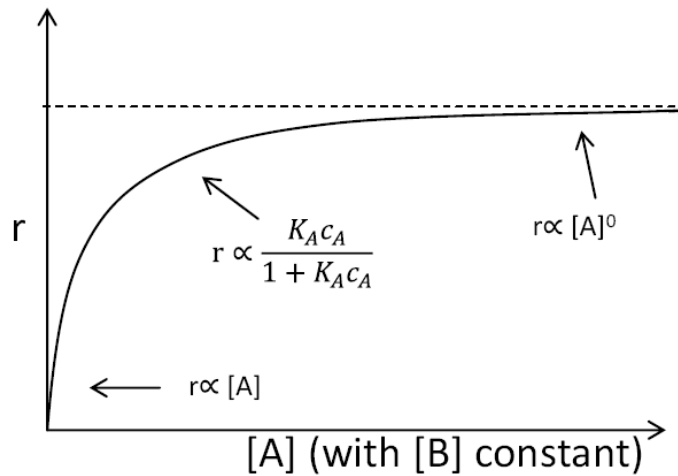
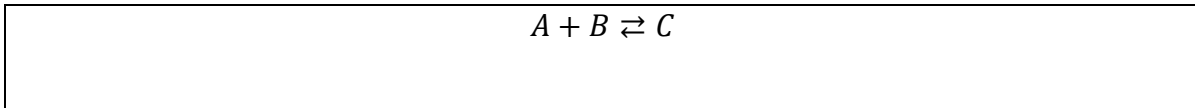


Figura 1.4: [5] Esquema de reacción de un mecanismo de Rideal-Eley para una variación de las concentraciones de A mediante una concentración constante de B.

1.4.6 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

En cambio con el mecanismo de Rideal-Eley, en el modelo de Langmuir-Hinshelwood la reacción se puede producir como una coadsorción disociativo, o no disociativa (Figura 1.5), para la coadsorción bimolecular:

1.4.6.1 Adsorción no disociativa



Es una interfase gas/sólido, con un mecanismo descrito por las siguientes etapas [3]:

(1)	$A + * \rightleftharpoons A *$ $B + * \rightleftharpoons B *$	adsorción no disociativa
(2)	$A * + B * \rightleftharpoons C *$	reacción
(3)	$C * \rightleftharpoons C + *$	desorción

La reacción está limitada por la etapa (2) (el encuentro y la reacción de los adsorbatos A y B). Tanto la etapa (1) como la (3) se consideran suficientemente rápidas como para alcanzar el equilibrio, por lo que la concentración superficial de cada especie [A, B, C] viene dada en todo momento por la isoterma de adsorción correspondiente (θ_i) que proporciona, a una temperatura dada, la fracción de recubrimiento superficial de cada especie (i=A, B, C) en función de su concentración en la fase gaseosa a la que está expuesta la superficie.

Si consideramos inicialmente [C] es despreciable, podemos suponer una ecuación de velocidad de segundo orden global:

$r = k\theta_A\theta_B$	(1.23)
-------------------------	--------

Expresando los términos θ_A y θ_B , en términos de la isoterma de Langmuir, de las Ecuaciones 1.16 y 1.17, tenemos:

$r = k \frac{K_{adsA}K_{adsB}[A][B]}{(1 + K_{adsA}[A] + K_{adsB}[B])^2}$	(1.24)
--	--------

Esta expresión conduce a una cinética compleja con diversos casos límite, dependiendo de la relación y K_{adsB} .

Un caso en particular es cuando una de las especies está débilmente adsorbida (por ejemplo $K_{adsA} \ll K_{adsB}$). Si $[A] \approx [B]$, la ecuación anterior se reduce a:

$r = k \frac{K_{adsA}K_{adsB}[A][B]}{(1 + K_{adsB}[B])^2}$	(1.25)
--	--------

Que a su vez, en el límite de altas concentraciones de B ($K_{adsB}[B] \gg 1$), tenemos que:

$r = k \frac{K_{adsA}[A]}{K_{adsB}[B]}$	(1.26)
---	--------

Es decir la ecuación se inhibiría para altas concentraciones de B, debido a que en estas condiciones la superficie se saturaría de B con la siguiente exclusión de A (Figura 1.6).

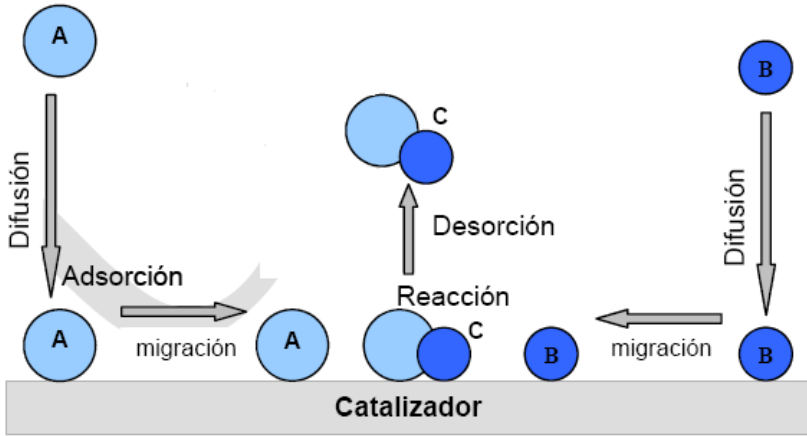


Figura 1.5 [4]: Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, dos adsorbentes reaccionan para formar una molécula C.

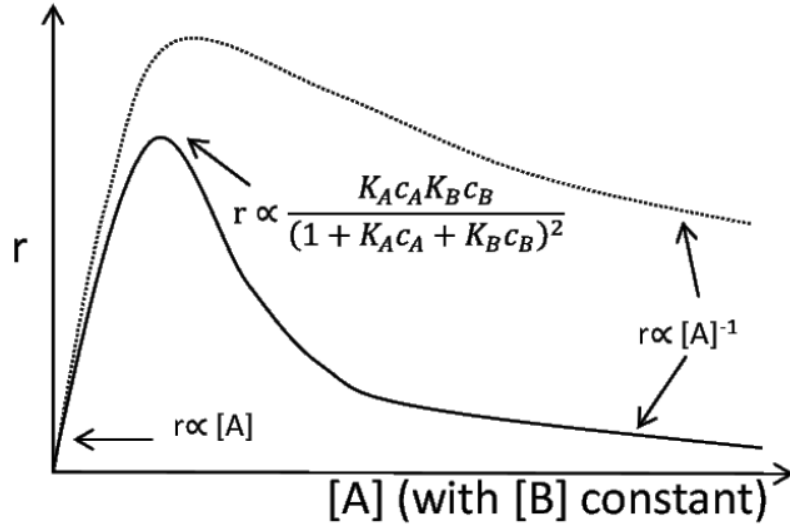


Figura 1.6 [5]: Dependencia de la velocidad de reacción en la variación de concentración de A, a una concentración constante [B].

1.4.6.2 Adsorción disociativa

Al igual que en el mecanismo de Rideal-Eley para la adsorción disociativa se sustituye el término $K_{adsA}[A]$ por $\sqrt{K_{adsA}[A]}$, y $K_{adsB}[B]$ por $\sqrt{K_{adsB}[B]}$. Obteniendo la ecuación completa para la velocidad:

$r = k \frac{\sqrt{K_{adsA}K_{adsB}[A][B]}}{(1 + \sqrt{K_{adsB}[B]} + \sqrt{K_{adsA}[A]})^2}$	(1.27)
---	--------

1.5 Estado del arte

1.5.1 Haruta

M. Haruta y H. Sano [6] fueron los precursores de una saga de publicaciones en el año 1981, su investigación se volcó hacia la combustión catalítica de hidrógeno, ya que el mercado industrial estaba cubierto y satisfecho por la combustión tipo llama. El problema de la combustión tipo llama es que tiene peligro de flashback, que puede ocasionar una fuerte explosión en el contenedor de hidrógeno, por otra parte produce un agente contaminante de NO_x . En sus primeros papers hicieron una comparación (Tabla 1.1) de la combustión catalítica, con respecto a la combustión tipo llama, la CHC ocurre en la superficie de forma homogénea, implica que esta comparación; CHC produce una menor producción de calor, pero al mismo tiempo requiere una temperatura bastante menor para llegar a la combustión. La mejor opción por ende para CHC es el uso residencial, es más seguro, menos contaminante y ocurre la combustión a una temperatura mucho menor a la combustión tipo llama.

Características	Temperatura °C	Salida (kcal $\text{cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Ventajas y desventajas	Aplicado en los sectores
Combustión flama	2,100 - 1,200	Ca 1,000	Gran calor de salida Alta emisión de NO_x Peligro de flashback	Industrial de Industrial
Combustión catalítica híbrida	1,200 - 500	1,000 - 10	Baja emisión de NO_x Peligro de fuego	(Comercial) (Residencial)
Baja-Temperatura	500 - temperatura habitación	3 - 0.3	Pequeña salida de calor No emite NO_x Seguro del fuego	Residencial Comercial (Industrial)
Celdas de combustible	900 - temperatura habitación	1 - 0.03	Pequeña salida Generación de electricidad	Pequeña comunidad Residencial

Tabla 1.1 Comparación entre las características de los métodos sobre la utilización de hidrógeno

Otra opción es usar un híbrido denominado combustión térmica soportada catalíticamente, sería bastante eficaz como para proporcionar una salida de calor grande con una mínima emisión de No_x .

Las pilas de combustible se podrían considerar una especie de dispositivo catalítico para la combustión en frío que produce principalmente energía eléctrica, con la consiguiente generación de calor.

Haruta desarrolló un modelo para el análisis de la actividad catalítica de materiales.

El análisis de los catalizadores se llevó a cabo utilizando un reactor pequeño de lecho fijo hecho de vidrio Pyrex. El reactor (Figura 1.7) tenía un diámetro interior de 6 mm. Una muestra de catalizador desecado (0.30 gr de 42-70 gránulos por malla) fue colocado dentro del reactor. Un gas estándar de 1 vol % de hidrógeno balanceado con aire pasó a través del lecho del catalizador a una velocidad de flujo de 100 ml min^{-1} . La técnica de temperatura creciente, descrita por Jennings, fue adaptada para una medición de actividad catalítica. El gas de entrada fue precalentado, haciéndolo pasar a través de un tubo enrollado largo cubierto con un calentador eléctrico. El funcionamiento del calentador fue controlado por un programa de controlador térmico así que la temperatura del lecho del catalizador incrementó a una velocidad constante.

Un termopozo con un diámetro externo de 2.5 mm se colocó dentro de una región de 3-5 mm por debajo de la parte superior del lecho del catalizador. La temperatura fue medida en el lecho del catalizador y en la entrada del gas (A y B respectivamente de la Figura 1.7). No se observó ninguna diferencia importante de temperatura medida en A a lo largo del lecho del catalizador dentro de una longitud que oscila entre 15 a 20 mm excepto en algunos casos con catalizadores de metal de platino altamente activos. Dado que el lecho del catalizador fue calentado por el calor liberado de la oxidación del hidrógeno.

En una cámara de vidrio sometió un catalizador de diferentes materiales a un análisis térmico diferencial (ATD), se controló el cambio de concentración del hidrógeno en el gas efluente por cromatografía de gases automática. La figura 2 muestra ejemplos típicos de la relación entre el porcentaje de combustión de hidrógeno y la temperatura del catalizador. La temperatura para el 50% de combustión de hidrógeno ($T_{1/2}$) fue usado como un parámetro para la actividad catalítica. Luego se consideró que un material con menor valor de temperatura de combustión del 50% tenía una actividad catalítica mayor.

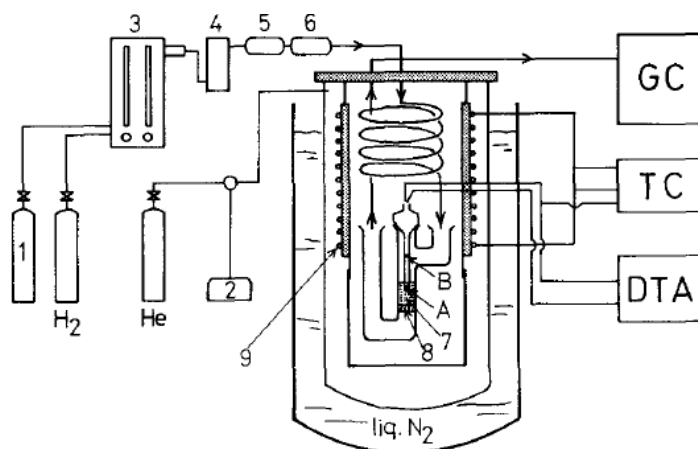


Figura 1.7 [6]: Diagrama esquemático de una aparato que caracteriza al catalizador; 1-gas estándar (H_2 , 1 vol.% + aire); 2- bombas aspiradora; 3- control de flujo; 4- depósito de gas; 5- gel de sílice; 6- gránulos de P_2O_5 ; 7- catalizador; 8- hoja de vidrio porosa; 9- calentadores.

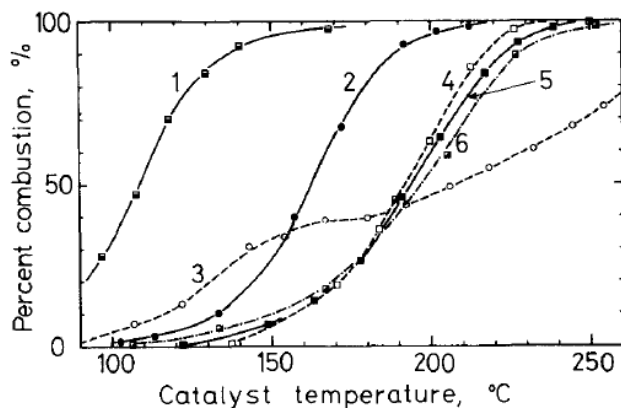


Figura 1.8 [6]: Relación entre el porcentaje de combustión de hidrógeno y a temperatura del recipiente del catalizador: 1- Hopcalite I (comercial); 2- Co_3O_4 ; 3- MnO_2 ; 4- NiO ; 5- CuO ; 6- Hopcalite II (comercial).

La Figura 1.8 muestra la dependencia del valor obtenido de $T_{1/2}$ sobre la velocidad de calentamiento programada del catalizador. El valor de $T_{1/2}$ a una velocidad de $2^\circ C \text{ min}^{-1}$ es solo ligeramente superior al valor obtenido bajo las condiciones de estado estacionario, es decir a una temperatura constante, con excepción para el dióxido de manganeso. La mayoría de materiales examinados tenían un aumento del porcentaje de combustión con la temperatura como el óxido de cobalto, el valor de $T_{1/2}$ así obtenido representó un parámetro fiable para la actividad catalítica.

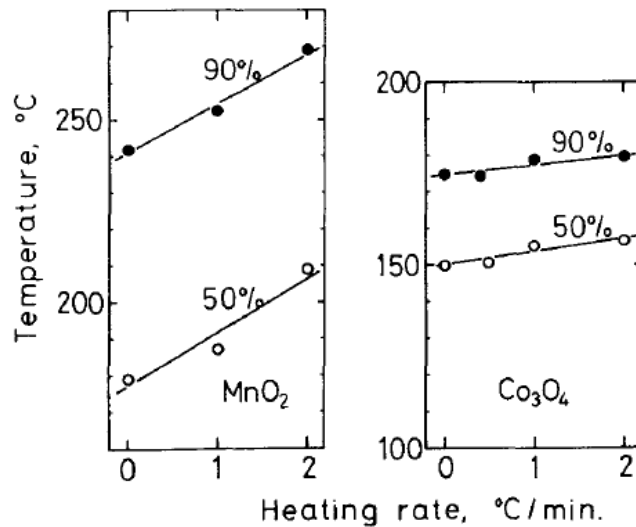


Figura 1.9 [6]: Dependencia de 50 y 90% de temperaturas de combustión sobre velocidad de calentamiento.

Este parámetro que mide la actividad catalítica lo usaron en contraste al calor de formación para determinar un gráfico tipo volcán, en el cual muestra un espectro de óxidos metálicos para el uso en CHC (Figura 1.9). La porción del lado derecho de la relación tipo volcán es para los óxidos de metal de transición 3d.

Esta relación con óxido de paladio en la cima del gráfico (Figura 1.10) considera que la actividad catalítica de óxidos metálicos para combustión de hidrógeno está asociado con la energía de enlace metal-oxígeno (M-O). La actividad incrementa con la disminución de la energía de enlace en el brazo derecho de la relación tipo volcán, sin embargo es inverso al lado izquierdo del gráfico. Para óxidos ubicados en el brazo derecho, la ruptura del enlace M-O es el paso más lento y por lo tanto la actividad catalítica disminuye con el aumento de la energía de enlace. Por otro lado, la formación del enlace M-O es más lento que la ruptura para óxidos en el brazo izquierdo, y por lo tanto la actividad incrementa con el incremento de la energía de enlace.

Se puede ver en el gráfico metales de transición más económicos tal como Co, Ni, Mn, y Cu fueron activos en temperaturas intermedias, aunque algunos necesitaron un precalentamiento para la iniciación de combustión de hidrógeno.

La interacción entre el oxígeno y el óxido de metal posee un mecanismo de intercambio, con la participación de óxido de oxígeno es probablemente la adsorción disociativa del oxígeno con la posterior desorción por recombinación en moléculas con iones de la red de óxidos.

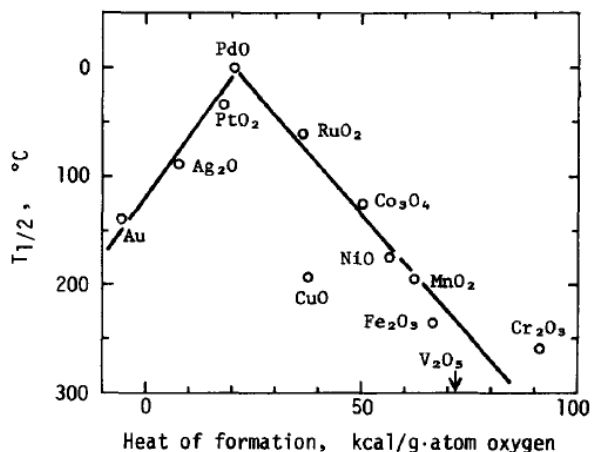


Figura 1.10 [6]: Dependencia de las actividades de oxidación del hidrógeno de óxidos metálicos en su calor de formación por gramo-átomo de oxígeno.

Se puede suponer que la adsorción de oxígeno tiene lugar sobre los defectos aniónicos de la superficie. Un átomo de oxígeno llena el defecto mientras que el otro, que migra sobre la superficie, se desorbe después de la recombinación con un ion oxígeno de la red de óxidos.

Si la formación de un complejo activo en la reacción de oxidación incluye la ruptura del enlace catalizador-oxígeno, luego uno debería esperar una dependencia lineal de las energías de activación en la variación de la energía enlazante.

1.5.1.1 Precauciones

- Tener cuidado en la superficie del microreactor, ya que llega a temperaturas sobre 500°C.
- Una fuente potencial de hidrógeno debe tener ventilación, dado que la acumulación de hidrógeno puede producir una gran explosión.
- Tener una revisión constante de los controladores de flujo y los tubos por donde recorre el hidrógeno, para evitar fugas. Con sensores de hidrógeno es fácil detectar fugas.
- El límite inferior de inflamabilidad/volatilidad del hidrógeno es del 4.0%, el límite superior es de 75.0%.
- El hidrógeno arde con llama invisible, es más ligero que el aire y puede acumularse en partes altas de espacios cerrados.
- El hidrógeno puede formar mezclas explosivas con el aire.

1.5.2 Diseño del quemador catalítico

En su segundo paper Haruta [7] analizó el diseño de un quemador catalítico, y encontró que es un factor predominante para la eficiencia de la combustión, como también lo es su forma de utilización.

Los dimensión de los catalizadores fue de 150 x 150 mm, y consistieron en un panel cerámico impregnado con Pt, 2 espumas de metal de Ni revestidas con polvo de Pd, ambas espumas difieren por el tamaño de poro, y por último una espuma cerámica revestida con polvo del óxido Co-Mn-Ag. También encontraron que la eficiencia mejoraba con el incremento de cantidad de aire premezclado.

Se realizaron 4 pruebas (Tabla 1.2), donde se utilizó hidrógeno puro al 99.99%. El aire de combustión secado por gel de sílice fue alimentado a una cámara de premezclado simultáneamente a través de dos tubos y a una cámara de salida de gas tangencialmente a través de cuatro tubos. Donde las termocuplas y sensores son ocupados para medir temperaturas y composiciones puntuales, están ubicados según la Figura 1.11.

La eficiencia de combustión de hidrógeno y la razón de aire equivalente en la superficie fue determinada por un análisis de la concentración de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno con un cromatógrafo de gas. La eficiencia la establecieron en función de la concentración de nitrógeno, oxígeno e hidrógeno (Ecuación 1.28)

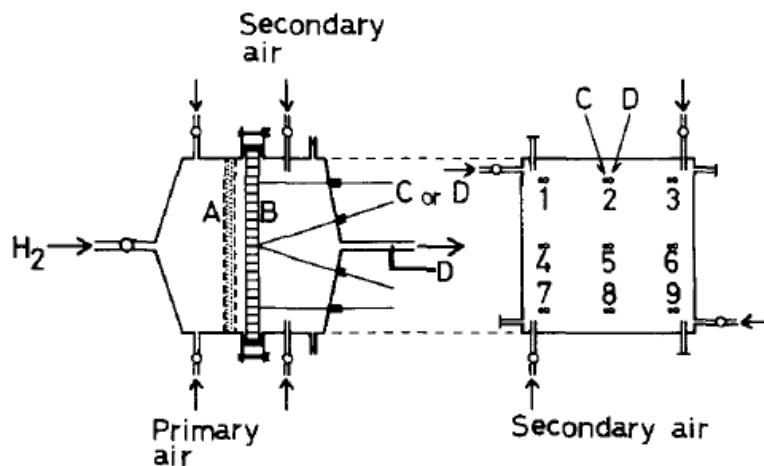


Figura 1.11 [7]: Diagrama esquemático de un aparato de combustión catalítica. A, Estera de lana cerámica; B, cuerpo del catalizador; C, termocuplas; D, sensor de muestreo de gas.

Cataliz.	Material del cataliz.	Soporte catalizador	Método de preparación	Dimen. (lxwxd) (mm)	H ₂ comb. ef. en 1.2 kcal cm ⁻² h ⁻¹
D ₂	Pd	Espuma de Ni (11-15 pulg. celda ⁻¹)	Revestimiento de fino polvo de Pd	150x150x5	98.0
D ₅	Pd	Espuma de Ni (35-44 pulg. celda ⁻¹)	Revestimiento de fino polvo de Pd	150x150x5	88.4
T _h	Pt	Panal cerámico (14 pulg celda ⁻¹)	Pt se impregnó de soluciones HCL	150x150x5	87.5
G ₀	Óxido Co-Mn-Ag 20:4:1 (radio atómico)	Espuma cerámica (11-15 pulg. de celda ⁻¹)	Revestimiento de polvo de óxido	150x150x5	93.0

Tabla 1.2: Catalizadores utilizados en las pruebas.

$E = (1 - H_2 \text{ deshecho}) \times 100\% = \frac{\frac{21}{79} [N_2] - [O_2]}{\frac{21}{79} [N_2] - [O_2] + \frac{1}{2} [H_2]} \times 100\%$	(1.28)
--	--------

Donde [N₂], [O₂] y [H₂] son las concentraciones por % de volumen de nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, respectivamente.

La razón equivalente de aire de combustión suministrado como combustible fue definido como:

$\lambda = \frac{1}{1 + 1.88 \frac{[H_2]}{[N_2]} - 2 \times 1.88 \frac{[O_2]}{[N_2]}}$	(1.29)
--	--------

1.5.2.1 Tiempo de la temperatura en la superficie del catalizador

La temperatura de la superficie del cuerpo del catalizador tiene una dependencia en el calor de entrada, como también del tiempo de operación del quemador, y la cantidad de aire suministrado (Figura 1.12 y 1.13), muestra cómo cambia la

temperatura superficial en la parte superior e inferior en dependencia del aire suministrado y el tipo de combustión, difusivo o una combustión completamente premezclada.

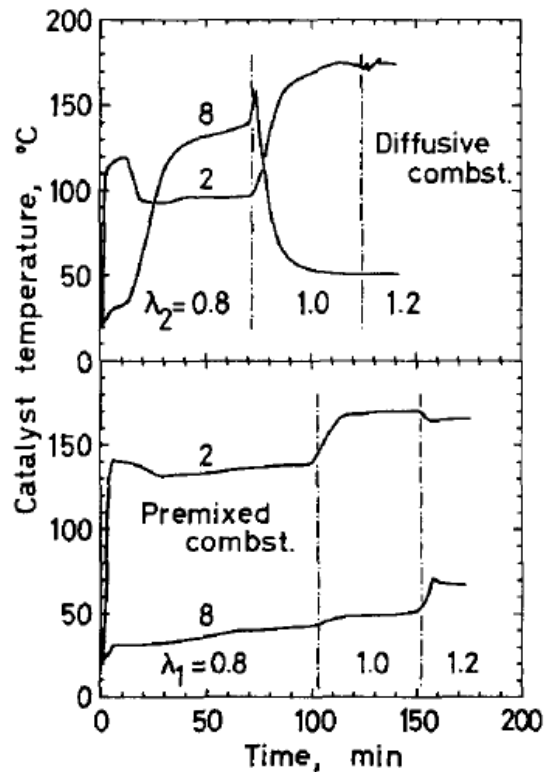


Figura 1.12 [7]: Cambio de temperaturas puntuales de la superficie del catalizador D_2 con un tiempo de operación. Calor de entrada, $0.4 \text{ kcal cm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

Para ambos catalizadores en los últimos 30 minutos alcanzaron un estado estable, y las temperaturas puntuales medidas en la parte más baja del catalizador (No. 8), y la parte más alta (No. 2) con cantidad de aire más bajo que la razón estequiométrica, con aire más alto que la razón estequiométrica esta distribución de temperatura se revirtió.

Un incremento en aire secundario de una razón equivalente a 8.0 y 1.0 provoca un fuerte cambio en la distribución del hidrógeno en la superficie del catalizador. En razones de aire menores, es probable que la distribución de aire se ubique en el fondo del cuerpo del catalizador, debido a la gravedad específica siendo bastante mayor que la del hidrógeno.

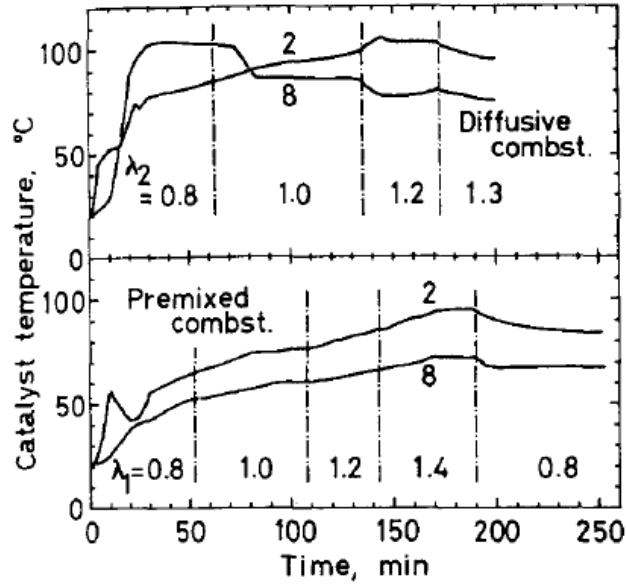


Figura 1.13 [7]: Cambio de temperaturas puntuales de la superficie del catalizador T_h con tiempo de operación. Calor de entrada, $0.4 \text{ kcal cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

1.5.2.2 Efecto de la cantidad de aire suministrado

La Figura 1.14 y 1.15 muestran el efecto de la cantidad de aire suministrado a la cámara en el porcentaje de combustión de hidrógeno, para cada tipo de catalizador, con un calor de entrada de $0.4 \text{ kcal cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

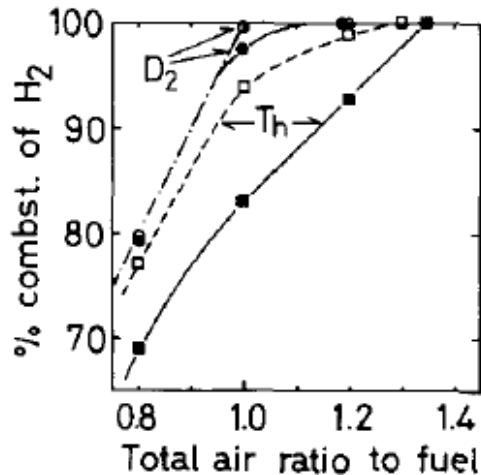


Figura 1.14 [7]: Efecto de la razón equivalente del aire suministrado sobre la eficiencia de combustión de hidrógeno. ● ■ Combustión premezclada; ○, □: combustión difusiva. Calor de entrada, $0.4 \text{ kcal cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

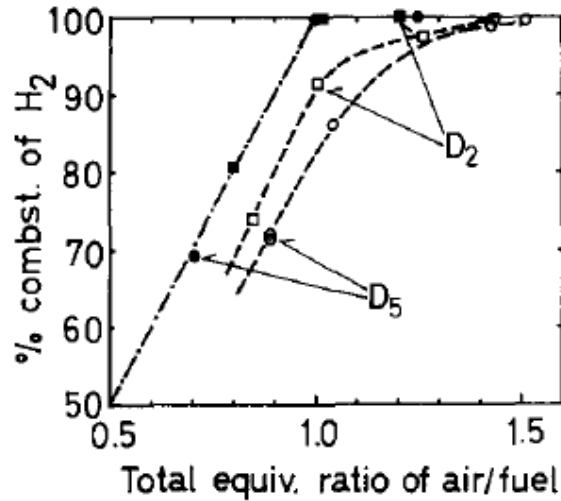


Figura 1.15 [7]: Efecto de la razón equivalente del aire suministrado sobre la eficiencia de combustión de hidrógeno. ● ■ Combustión premezclada; ○, □ : combustión difusiva. Calor de entrada, $0.8 \text{ kcal cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Con un calor de entrada sobre $0.8 \text{ kcal cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, la combustión premezclada fue ventajosa sobre la combustión difusiva, como se muestra en la figura 1(2). También se tiene en cuenta que el soporte de espuma metálico de níquel con gran tamaño de poro ofrece una eficiencia de combustión mayor que la espuma con menor tamaño de poro.

1.5.2.3 Efecto del hidrógeno premezclado con aire

La eficiencia de la combustión completa incrementó con el aumento en la cantidad de aire premezclado, sin embargo la temperatura superficial del catalizador disminuyó cuando se aumentó la relación de aire premezclado de 0.4 a 0.6. Esto implica que con un aumento del aire premezclado, la mezcla gaseosa pasa a través del cuerpo del catalizador a una velocidad mayor elimina el calor liberado en el cuerpo del catalizador más rápidamente.

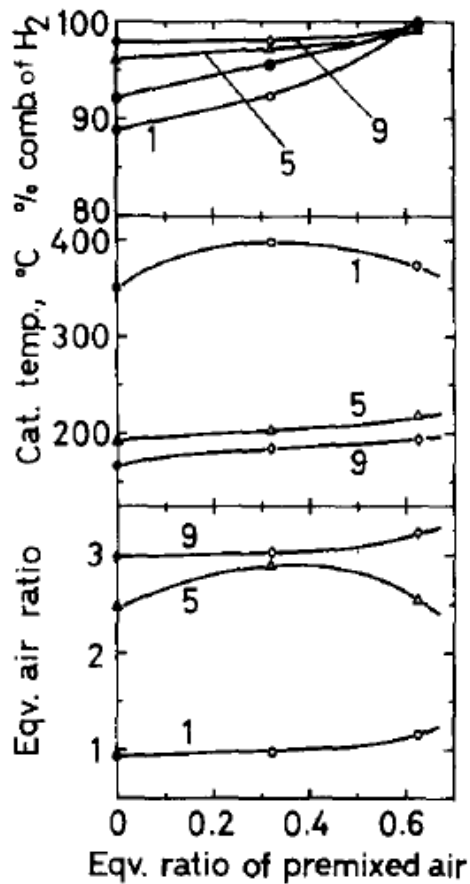


Figura 1.16 [7]: Efecto del aire premezclado en propiedades de funcionamiento del catalizador D_2 . ●, eficiencia total de combustión de hidrógeno. Calor de entrada, $1.6 \text{ kcal cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Razón equivalente de aire totalmente suministrado, $\lambda = 2.3$.

En la Figura 1.16 y 1.17 muestra los resultados de combustiones parciales premezcladas sobre los catalizadores D_2 y G_0 , respectivamente. La eficiencia fue mejorada de 88 a 98% por aire premezclado a un 40% de cantidad estequiométrica.

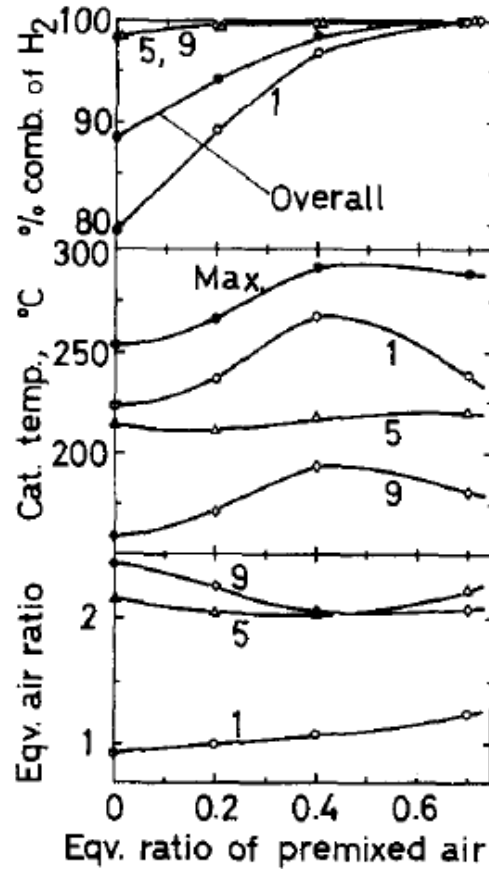


Figura 1.17 [7]: Efectos del aire premezclado en propiedades de funcionamiento del catalizador ●, eficiencia total de combustión de hidrógeno. Calor de entrada, $1.6 \text{ kcal cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Razón equivalente de aire totalmente suministrado, $\lambda = 1.73$.

1.5.2.4 Efecto del calor de entrada

La Figura 1.18 muestra la dependencia de la eficiencia de combustión de hidrógeno en el calor difusivo para los cuatro catalizadores. La eficiencia disminuye gradualmente con el incremento del calor de entrada sobre el panel cerámico impregnado de Pt, mientras que cayó bruscamente con un calor de entrada de $1.2 \text{ kcal cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ sobre la espuma metálica de Ni revestida de Pt con porosidad más pequeña (D_5). Notar que la espuma con mayor tamaño de poro (D_2) ofrece una eficiencia mayor a la con poros más pequeños (D_5) en rangos de calores altos, esto indica que el tamaño e incluso distribución de poros juega un rol importante para la determinación en la eficiencia de combustión.

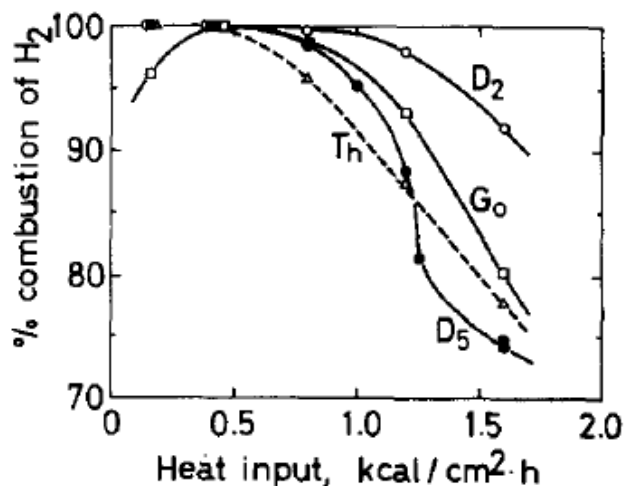


Figura 1.18 [7]: Dependencia de la eficiencia de combustión de hidrógeno sobre el calor de entrada en combustión difusiva. Razón equivalente de aire secundario, $\lambda_2 = 1.8 \pm 0.2$.

Se observa también la espuma cerámica revestida con óxido como catalizador (G_0): la eficiencia fue una función parabólica de calor de entrada. Este óxido no es suficientemente activo en rango de calores bajos, con una temperatura alrededor de 50°C en la mayor parte del cuerpo del catalizador.

1.5.2.5 Diferencia en la distribución de temperatura sobre la superficie de los catalizadores

Para determinar la distribución de temperatura se tuvo que medir continuamente la temperatura en la superficie del catalizador. Como se observa en la figura 1 la distribución de temperatura más uniforme es del panel cerámico (T_h), mientras que la espuma metálica de Ni con el tamaño de poro más grande (D_2) fue el catalizador con mayor no-uniformidad de la distribución de temperatura. Aunque el catalizador D_2 presenta una mayor eficiencia, esta distribución de temperatura no uniforme podría imponer un límite en el funcionamiento en rangos de calor más altos, debido a la ignición de la llama en un punto caliente local.

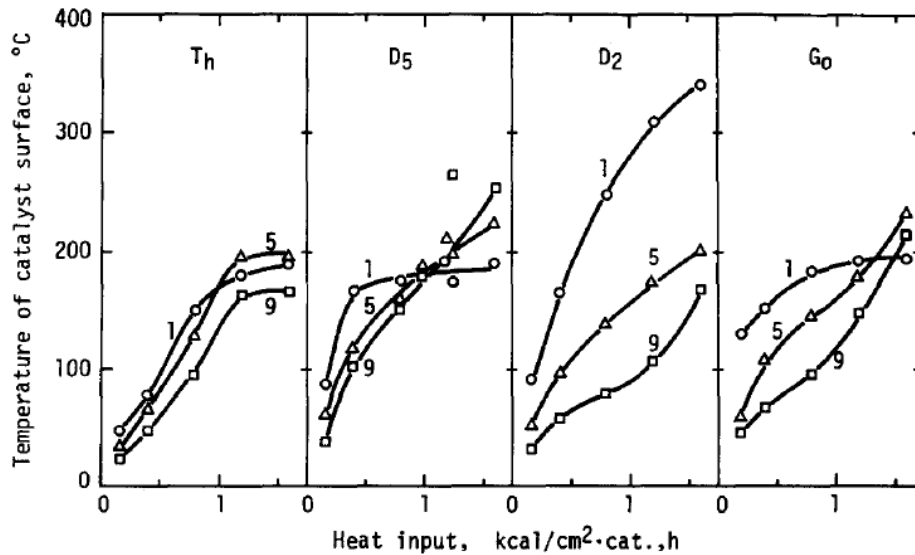


Figura 1.19 [7]: Dependencia de temperaturas puntuales de la superficie del catalizador en un calor de entrada en combustión difusiva. Razón equivalente de aire suministrado, $\lambda_2 = 1.8 \pm 0.2$.

La diferencia de temperatura entre un punto superior e inferior (Figura 1.19) llega a ser importante en el catalizador D_2 . Sobre los catalizadores G_0 y D_5 , la temperatura en el punto superior fue excedida por la temperatura del punto inferior a alto calor de entrada. Esto indica el cambio en el rango de calor local con un aumento en la velocidad de alimentación de hidrógeno.

1.5.2.6 Medición de razones puntuales y puntos de eficiencia de combustión

Mediciones puntuales de concentraciones de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno son hechos en 9 puntos sobre la superficie del catalizador, la razón de aire y eficiencia de combustión de determinan en cada punto. La Figura 1.20 muestra la razón de aire difusivo equivalente en función del calor de entrada. Teniendo en cuenta la relación de aire local en la Figura 1.15, se puede sugerir que los catalizadores con razones de aire más altas, tales como D_2 y G_0 , podrían ofrecer una mayor eficiencia de combustión en la combustión difusiva.

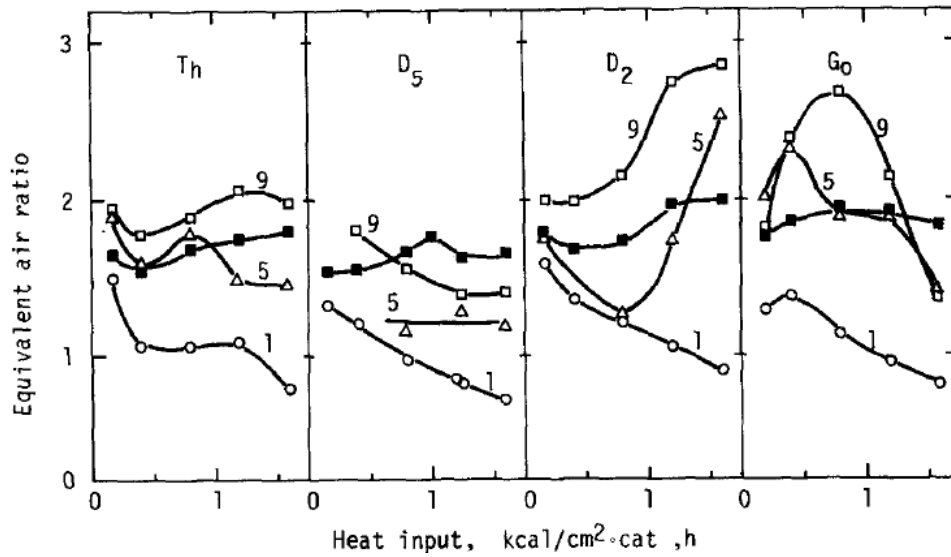
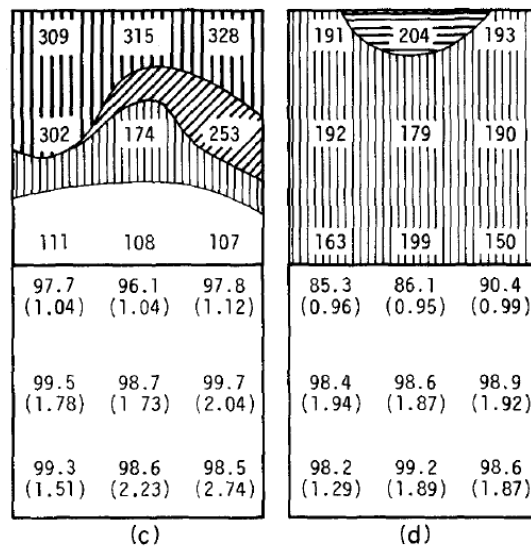
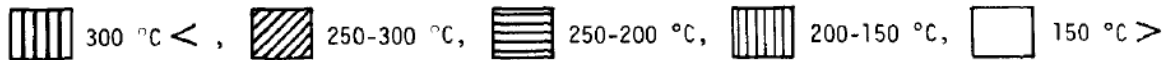


Figura 1.20 [7]: Dependencia de la razón de aire puntual sobre la superficie del catalizador en un calor de entrada de combustión difusiva. ■, razón equivalente de aire suministrado, $\lambda_2 = 1.8 \pm 0.2$.



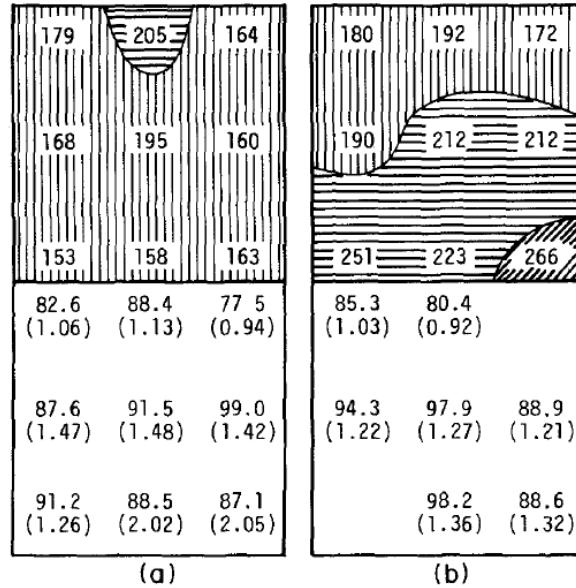


Figura 1.21 [7]: Distribución de temperaturas puntuales, eficiencia de combustión y razón de aire equivalente sobre la superficie del catalizador en combustión difusiva. Calor de entrada, $1.2 \text{ kcal cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, razón equivalente de aire secundario, $\lambda_2= 1.8 \pm 0.2$. (a) Catalizador T_h , $\lambda_2=1.74$, $E= 83.7\sim87.3\%$. (b) Catalizador D_5 , $\lambda_2=1.62$, $E= 81.2\%$. (c) Catalizador D_2 , $\lambda_2=1.96$, $E= 98.0\%$. (d) Catalizador G_0 , $\lambda_2=1.94$, $E= 93.0\%$.

Como conclusión en la combustión difusiva, la espuma metálica de Ni revestida con polvos de Pd con tamaño de poros más grande, podría ofrecer una alta eficiencia de combustión, sin embargo, su no uniformidad de temperatura es un factor muy influyente. El aire premezclado a una cantidad estequiométrica de 40% con hidrógeno fue eficaz para mejorar la eficiencia de combustión.

1.5.3 Combustión de Hidrógeno Catalítica contemporánea

En los últimos años se han hecho descubrimientos que han transformado malos catalizadores a catalizadores con una buena actividad catalítica como es el caso del oro, aunque no hay una teoría científica establecida aún ya que es un descubrimiento experimental reciente. El principal objeto de este descubrimiento es el tamaño de la partícula que reviste la cerámica porosa a un tamaño nanométrico, la relación con la actividad catalítica es por la densidad de borde de grano, que al ser muy pequeña afecta la Energía Libre de Gibbs.

En la presente sección se exponen diferentes investigaciones que abordan la era contemporánea que van desde el descubrimiento de actividad catalítica de nanopartículas de oro, como también en nanopartículas de distintos materiales, se citan todos los abstract, y así exponer investigaciones para posteriores trabajos.

Size-Depend Catalytic Activity and Dynamics of Gold Nanoparticles at the Single-Molecule Level- Xiaochun Zhou, 2009 [8]

Las nanopartículas son muy importantes para los catalizadores en el procesamiento del petróleo, conversión de energía, eliminar contaminantes. Comparado con partículas micrométricas, sus propiedades catalíticas a menudo superiores resultan de su tamaño nanométrico. El tamaño nanométrico es pivote para las propiedades catalíticas. Aquí usamos microscopía fluorescente unimolecular para estudiar la dependencia del tamaño en la actividad catalítica y dinámica de nanopartículas esféricas de oro bajo condiciones ambientales. Mediante seguimiento de la catálisis de nanopartículas de oro individuales en tres tamaños diferentes a tiempo real con una sola resolución de volumen, observamos actividades dependientes del tamaño, tanto como en la reacción de formación del producto catalítico como en la reacción de la disociación del producto. Dentro de un modelo de termodinámica clásica, aquellas actividades dependientes del tamaño de nanopartículas de oro pueden ser explicadas por los cambios en las energías libres de adsorción del sustrato resasurina y el producto de resorufinadebido al efecto nano-tamaño. También observamos la selectividad diferencial dependiente del tamaño de las nanopartículas de oro entre dos vías paralelas de disociación del producto, con las nanopartículas más grandes menos selectivas entre las dos vías. El tamaño de la partícula también influye fuertemente en la dinámica catalítica acoplada a la reestructuración de la superficie. Tanto la catálisis inducida y la espontánea reestructuración dinámica de la superficie se producen más fácilmente para nanopartículas de oro más pequeñas debido a sus energías superficiales más altas. Usando un simple modelo termodinámico, analizamos la catálisis y superficie dinámica dependiente del tamaño reestructurando cuantitativamente; el resultado da un estimado en las energías de activación y escalas de tiempo de superficies dinámicas espontáneas que son fundamentales para la catálisis heterogénea en nano y macro escala. Este estudio además ejemplifica el poder de la aproximación de la molécula unitaria en trabajos de catalizadores a nanoescala.

Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects, Beatriz Roldan Cuenya, 2010 [9]

Existen nuevas oportunidades que están emergiendo en el campo de catálisis basado en aproximaciones de nanotecnología. Una nueva maestría y entendimiento de la catálisis podría tener un impacto enorme en la sociedad, cerca del 80% de los procesos en industria química depende del trabajo de la eficiencia de un catalizador. Esfuerzos en la ciencia de superficie han conducido al descubrimiento de una nueva catálisis heterogénea, sin embargo, la única forma de desarrollo de la actividad catalítica era solo a prueba y error experimentalmente. Este consumo de tiempo y costoso procedimiento ha sido rápidamente reemplazado por métodos de diseños racionales que utilizan el conocimiento fundamental de catalizadores en nanoescala. La ventaja de la nanociencia y nanotecnología es proveer la capacidad de crear estructuras y geometrías controladas para investigar y optimizar un amplio rango de procesos catalíticos. Como un resultado, investigadores están obteniendo información fundamental sobre las características clave que influyen en la actividad, selectividad, y tiempo de vida de los nanocatalizadores. Este artículo de revisión examina muchos nuevos hallazgos, así como los retos actuales en el campo de las nanopartículas basado en catálisis, incluyendo el rol principal que juega la estructura de partículas y morfología (tamaño y forma), su composición química y estado de oxidación, y el efecto del soporte en grupo.

Nano-Scale Advances in Catalysis and Energy Applications, Yimin Li [10]

En esta perspectiva, nosotros presentamos una visión en conjunto de aplicaciones de nanociencia en catálisis, conversión de energía, y tecnologías de conversión de energía. Discutimos cómo las nuevas propiedades físicas y químicas de los nanomateriales pueden ser aplicados e ingeniería para encontrar más materiales avanzados que se requieran en la nueva generación de química y dispositivos de conversión de energía. Nosotros destacamos algunos avances en aquellas nanotecnologías y proveemos una perspectiva en el mayor reto para promover el desarrollo.

Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis: New Mechanistic Insights **Swetlana Schauermaun, 2012 [11]**

La finalidad de las partículas metálicas dispersadas sobre soportes de óxido ha encontrado uso como catalizadores heterogéneos en muchas industrias de manufacturación química, aplicaciones con relaciones de energía y remedación ambiental. La complejidad composicional y estructural de tales sistemas de tamaño nanométrico ofrece muchos grados de libertad por sintonización con sus propiedades catalíticas. Sin embargo, el diseño totalmente racional de catalizadores heterogéneos basado en nivel atómico entendiendo de procesos de superficie sigue siendo un objetivo no alcanzado en la investigación de la catálisis.

Investigadores han usado métodos de la ciencia de superficie y monocristales de metal para explorar procesos elementales en catálisis heterogénea. En esta cuenta, usamos materiales más realistas que captan parte de la complejidad inherente a los catalizadores industriales. Se evalúan los impactos sobre el rendimiento catalítico general de características tales como el tamaño de partícula finita, estructura de partículas, composición química de partículas, flexibilidad en átomos en conjuntos, e interacciones de soportes metálicos.

Para preparar aquellos materiales, hicimos películas delgadas del óxido en los cristales individuales del metal bajo condiciones ultra altas de vacío y usamos aquellas películas como soporte para las nanopartículas metálicas. Presentamos cuatro estudios de casos sobre materiales diseñados específicamente con propiedades que expanden nuestra comprensión atómica de la química superficial. Específicamente, abordamos (1) el efecto de los dopantes en el soporte de óxido en el crecimiento de nanoclusters metálicos; (2) los efectos del tamaño y la flexibilidad estructural de los cúmulos metálicos sobre la energía de unión de los adsorbatos en fase gaseosa y su actividad catalítica; (3) el papel de los modificadores de superficie, como el carbono, sobre la actividad catalítica y la selectividad; y (4) los cambios estructurales y de composición de la superficie activa como resultado de una fuerte interacción metal-soporte. Usando aquellos ejemplos, demostramos cómo los estudios de materiales nanoestructurados complejos pueden ayudar a revelar procesos atómicos en la interfaz sólido-gas del catalizador heterogéneo. Entre nuestros descubrimientos está que el dopado de materiales de óxido abre rutas prometedoras para alterar la morfología y las propiedades electrónicas de las partículas metálicas soportadas e inducir la disociación directa y la reacción de moléculas unidas a la superficie del óxido. Además, el pequeño tamaño y la flexibilidad atómica de los clusters metálicos pueden tener una influencia importante en la adsorción de gas y el rendimiento catalítico.

Kinetic studies of ionic substituted copper catalysts for catalytic hydrogen combustion, Giridhar Madras, 2012 [12]

Los catalizadores de Cu sustituidos iónicos en los soportes educibles (SnO_2 , CeO_2) y soportes no reducibles (Al_2O_3 , ZrO_3) fueron sintetizados por un método de combustión de solución de una sola etapa y caracterizados por técnicas BET, XRD, TEM, y XPS. La actividad catalítica de aquellos compuestos se investigó por la realización de reacción de combustión de hidrógeno. Debido a la sustitución iónica de iones aliovalentes de Cu, la red de oxígeno fue activada en aquellos soportes y todos los catalizadores mostraron altas tasas y baja energías de activación. El catalizador SnO_2 sustituido por Cu mostró una alta actividad con 98% de conversión en 320°C mientras que el ZrO_2 fue el menos activo entre los catalizadores estudiados con un 98% de conversión en 420°C . En 300°C , las tasas de la reacción sobre SnO_2 y ZrO_2 sustituido por Cu fueron de 8.7 y 1.94 $\mu\text{mol/g/s}$. El mecanismo de reacción se propuso basado en un análisis del mecanismo de la superficie y una perspectiva espectroscópica. La utilización del mecanismo de las vacancias de los iones óxidos para la disociación de O_2 y H_2 fue propuesta para describir la cinética de la reacción sobre los óxidos reducibles SnO_2 y CeO_2 . Un mecanismo basado en la interacción de los H_2 y O_2 adsorbidos a través del grupo hidroxilo para la reacción sobre los soportes no reducibles ZrO_2 y Al_2O_3 . Estos modelos fueron capaces de predecir la tasa de formación de H_2O razonablemente bien.

1.6 Descripción de técnicas experimentales

1.6.1 Aleado Mecánico

El proceso de aleado mecánico en el cual se mezclan polvos (de diferentes elementos y razones de aleación) para producir, ya sea una solución sólida (en equilibrio o sobresaturada, un compuesto intermetálico, un amorfo o una mezcla de estas fases. En este proceso existe una transferencia de materia entre los polvos iniciales para conseguir el producto.

Se utilizó un molino Spex de alta energía, las velocidades llegan a ser superiores a 720 rpm, el tacho que contiene el polvo y las bolas de molienda, asegurados a la abrazadera, se balancean hacia adelante y hacia atrás varias veces por minuto. El movimiento de sacudida de ida y vuelta se combina con movimientos laterales de los extremos del tacho, de manera que describe un "8" o un símbolo de infinito (Figura 1.22).

La amplitud son alrededor de 5 cm de desplazamiento, y la velocidad del tacho alrededor de 1200 rpm, las velocidades de las bolas alcanzan una velocidad aproximada de 5 m/s, por lo que la fuerza de impacto a los polvos es inusualmente grande.

Este tipo de molinos tienen ciertas desventajas. En primer lugar, las bolas pueden rodar alrededor del extremo del tacho en lugar de golpearlo, esto disminuye la intensidad de la molienda. Además el tacho tiene poca capacidad de almacenamiento, alrededor de 20 gr, aunque para fines de este estudio fue más que suficiente.

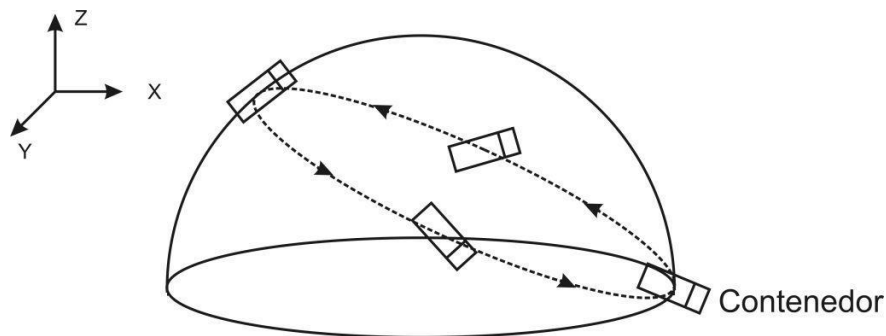


Figura 1.22 [13]: Movimiento del tacho en el molino Spex.

Las variables que afectan el proceso de AM son:

- Energía de molienda
- Temperatura de molienda
- Contaminación por impurezas

1.6.1.1 Energía de molienda

La energía del tacho puede ser expresada como energía cinética, $E = \frac{1}{2}mv^2$, donde m es la masa de las bolas, v la velocidad relativa al contenedor con la cual ellas se mueven. Aumentando la energía se esperaría introducir mayor deformación y consecuentemente un aumento en la concentración de defectos en los polvos permitiendo un rápido proceso de aleación.

A mayor energía de molienda, también produce un aumento de temperatura, lo cual puede producir una cristalización en la fase amorfa, para evitar el aumento de temperatura se hace un periodo de molienda y un periodo de descanso.

Si la temperatura alcanzada durante el proceso es mayor a aquella donde la recuperación y recristalización ocurren, la fase amorfa formada cristaliza durante el proceso de molienda.

1.6.1.2 Temperatura de molienda

La aparición de fase amorfa se ve favorecida con la disminución de la temperatura de molienda, restringen los procesos de recuperación y recristalización, lo que genera la obtención de tamaños de cristalitas mucho más pequeños.

Al disminuir el tamaño de cristalita aumenta la densidad de bordes de grano, con lo que aumenta la energía libre de los polvos. Por lo tanto, al trabajar a bajas temperaturas de molienda existe una mayor probabilidad de producir una fase amorfa.

1.6.1.3 Contaminación

El proceso de AM introduce contaminación dentro de los polvos, esto puede alterar substancialmente la constitución y solubilidad de los productos obtenidos. Por regla general, la presencia de elementos adicionales favorece la amorfización

ya que incrementa el número de especies, haciendo dificultoso el arreglo de los átomos constituyentes en una estructura cristalina. Esto deja de ser cierto, si el elemento contaminante reacciona con los elementos de la molienda, para formar una fase de mayor estabilidad.

El efecto de los elementos contaminantes está muy relacionado con la energía de interacción con el polvo, esto provoca puede aumentar o disminuir la estabilidad de la fase amorfa.

1.6.2 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de DRX permite determinar la estructura cristalina de un material, el espaciado entre los átomos, o moléculas que forman el material. Éste método se basa en la difracción de rayos X sobre una muestra que va rotando en un ángulo θ , los rayos al incidir en la muestra cumple la ley de Bragg como muestra en la Figura 1.23:

$\lambda = 2d\sin\theta$	(1.30)
--------------------------	--------

Utilizando la ley de Bragg se determinaron los índices de Miller:

$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	(1.31)
--	--------

Donde $a = 2r\sqrt{2}$ (para FCC), con r el radio atómico que forman la celda unitaria (a es el parámetro de la red), h, k, l son los índices de Miller.

También se pudo determinar el tamaño de la partícula utilizando la ecuación de Debye-Scherrer:

$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L\cos\theta}$	(1.32)
---	--------

Donde $B(2\theta)$ es el ancho del pico en 2θ , $K = 0.94$ es el factor de forma del pico para FWHM de cristales esféricos con simetría cúbica como se muestra en la figura 2, λ es la longitud de onda del rayo X, y L es el tamaño de la cristalita.

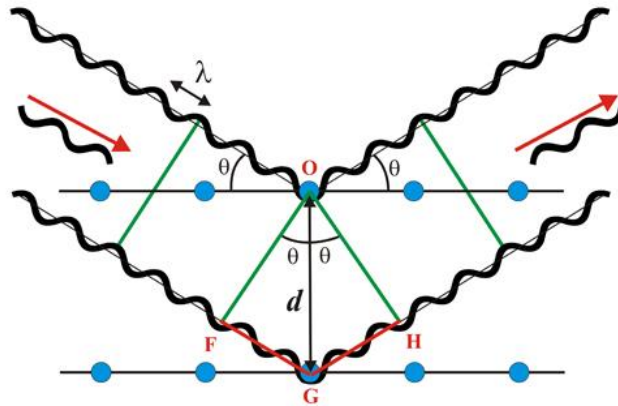


Figura 1.23 [14]: Rayo incidente en la muestra, cumple ley de Bragg.

El método de FWHM (Figura 1.24) se utiliza en cada peak encontrado y se promedia para obtener un tamaño que sea representativo. El FWHM se encuentra en grados sexagesimales, al pasarlos a radianes encontramos el ancho para usarlo en el método de Scherrer (Ecuación 1.32).

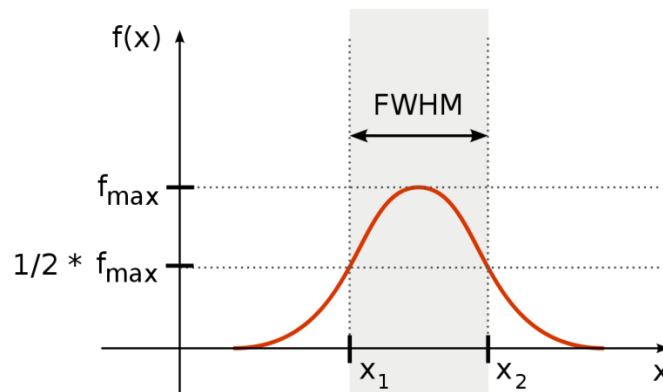


Figura 1.24: Método de FWHM, determina el tamaño de la cristalita usando la información de los patrones de difracción.

1.6.3 Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

En esta técnica se mantienen a la misma temperatura la muestra y la referencia (Figura 1.25), $\Delta T = T_r - T_s$, mediante un controlador de temperatura.

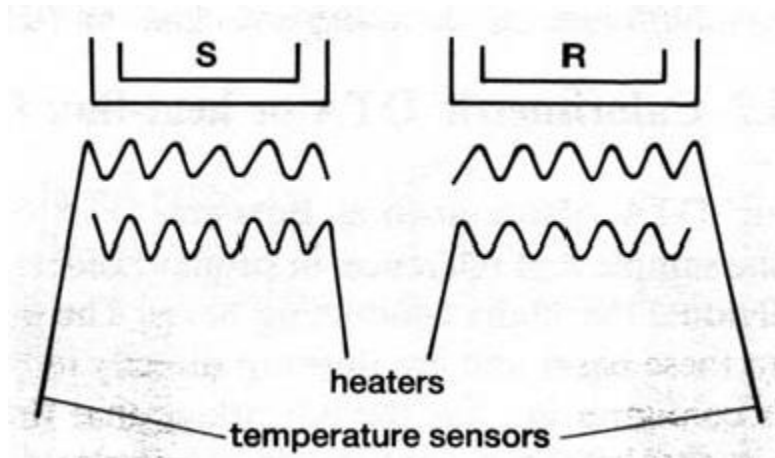


Figura 1.25 [15]: Calorimetría diferencial de barrido (CDB), esquema de CDB, donde S es la muestra y R la referencia.

Características de la técnica CDB:

- A temperaturas $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, los portamuestras suelen ser de hoja de aluminio.
- En ellos se puede encerrar y sellar muestras líquidas y volátiles.
- A partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ se utilizan portamuestras de oro y grafito.
- El material de referencia para las aplicaciones de CDB es simplemente un portamuestra vacío.

Con esta técnica se pueden determinar los diagramas de fas, puntos de temperatura donde ocurren; transición vítrea, cristalización, fusión, oxidación y degradación.

Para analizar las gráficas de CDB (Figura 1.26), se divide en varias etapas.

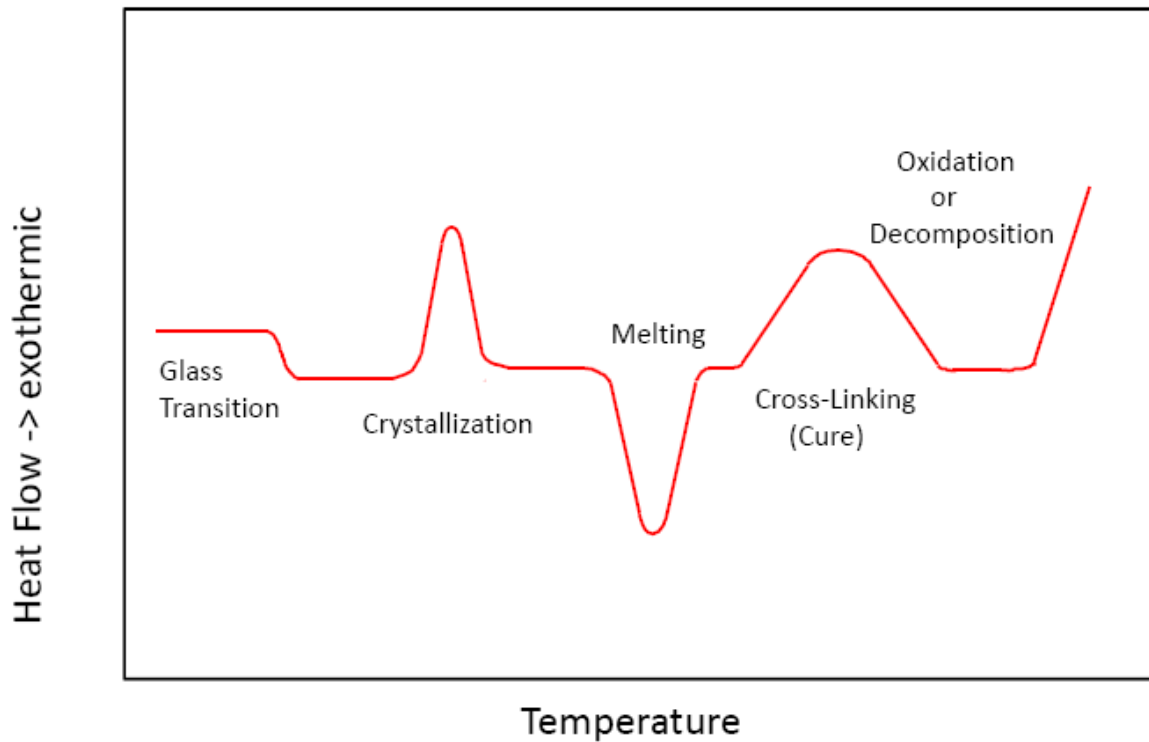


Figura 1.26 [16]: Curva típica de CDB, etapas que dependen de la temperatura y el flujo de calor.

En los peak muy pronunciados como es en la transición de cristalización y en la fusión se calcula el área bajo la curva, determinando el cambio de entalpía, se asume con respecto al gráfico que el área bajo la curva es proporcional al cambio de entalpía, ΔH , para el proceso térmico representado, para normalizar el cambio de entalpía se divide por la masa, quedando el cambio de entalpía dado por la Ecuación 1.33.

$\Delta H = \frac{Ak}{m}$	(1.33)
---------------------------	--------

Donde m es la masa de la muestra, y k un factor de calibración.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivos principales

- i. Reunir y presentar bibliografía que abarque el avance de la investigación sobre combustión de hidrógeno catalítica.
- ii. Presentar un diseño que permita caracterizar actividad catalítica

1.7.2 Objetivos secundarios

- i. Caracterizar diferentes horas de molienda y porcentaje en gr de la aleación nanocristalina CuNi.
- ii. Caracterizar los polvos post análisis CDB y ver si su estructura cristalina varía a 600 °C.
- iii. Presentar un diseño que permita mayor eficiencia del quemador, que será utilizado para su construcción en posteriores investigaciones.

1.7.3 Motivación

Me interesó el tema puesto que pienso que Chile logrará ser desarrollado partiendo por investigaciones que puedan potenciar los recursos naturales. La gente piensa que sólo por ganar más dinero, o aumentar la empleabilidad logrará converger hacia un país desarrollado, pues pienso que no es sólo ése el factor principal, también lo es aportar a que nuestro país pueda ir dando lugar a una fuente de energía renovable, es el primer paso que, luego con el tiempo podría eventualmente insertarse en una fuente primaria, mejorando la calidad de vida de las personas.

Si bien mi trabajo de tesis no cierra de forma redonda la materia dejando de lado alguna construcción práctica de un quemador de combustión de hidrógeno catalítica, es un primer paso fundamental que presenta de forma completa la física que ocurre en el proceso de combustión catalítica y analizando materiales mucho menos costoso que el platino.

Capítulo 2

Metodología experimental

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales para realizar los diferentes análisis, especificando los procedimientos en forma técnica para llevar a cabo las mediciones.

2.1 Molienda: Aleado mecánico de polvos CuNi

2.1.1 Preparación de la muestra

En el proceso de aleado mecánico se preparó la muestra en una cámara de guantes modelo Nitrogen Dry Box 850-NB, marca Plus Lab Inc (Figura 2.1). La muestra bajo una atmósfera controlada con argón extra puro adquirido de la empresa Indura, con una pureza nominal de 99.998% de Ar y trazas de O₂, N₂ y H₂O, que no exceden las 2; 10; 3.5 y 0.5 ppm, respectivamente.

La cámara de guantes se utiliza para evitar oxidación sobre las muestras, una posible oxidación puede contaminarla, cambiar su estructura cristalina y afectar su actividad catalítica.

La muestra se coloca en la pre-cámara con el tacho abierto, luego se realiza una purga 5 veces, esto significa vaciar la pre-cámara con una bomba de vacío hasta llegar a una presión de 25 kPa, luego se llena la pre-cámara con Argón hasta llegar a 100 kPa, una vez finalizada las 5 purgas la muestra queda lista para ser ingresada a la cámara principal.



Figura 2.1: Cámara de guantes Nitrogen Dry Box 850-NB, atmósfera controlada en gas inerte.

2.1.2 Aleado mecánico

El aleado mecánico se realizó con un molino SPEX 8000 Mixer/Mill (Figura 2.2), molino de alta energía. Se mezcló tres muestras distintas en el cuál se usaron polvos de Cu < 75 micrones 99%, y Ni < 50 micrones 99.7%.

La velocidad suministrada al tacho es de 1420 rpm, y este posee una capacidad de 20 gr, las dimensiones son 6.3 cm de alto y 5.1 cm de diámetro externo, con un espesor de 0.5 cm.

Se realizaron 3 muestras distintas en la cámara de guantes; para la primera muestra se utilizaron 21 bolas de acero inoxidable con un diámetro de 9.7 mm, se mezclaron 10 gr, 5 gramos de Cu y 5 gramos de Ni, obteniendo una razón de gramos Cu:Ni de 50:50. La siguiente aleación fue de 20 gr, 6 gramos de Cu y 14 gramos de Ni, obteniendo una razón en gramos de Cu:Ni de 30:70. La tercera muestra fue de 20 gr, 14 gramos de Cu y 6 gramos de Ni, obteniendo una razón en gramos de Cu:Ni de 70:30. A estas tres muestras se le realizó 3 tiempos de moliendas, de 5, 10 y 15 hrs. El ciclo de trabajo fue 1 hora de molienda, ½ hora de descanso, esto evita que la muestra se caliente demasiado por efecto de la energía suministrada del molino.

Al finalizar una molienda se extraían del tacho muestras para análisis DSC y DRX, entre 1 y 2 gramos para cada análisis.



Figura 2.2: Molino SPEX 8000 Mixer/Mill.

2.2 DRX: Instrumentos y metodología

Para el análisis de DRX, se utilizó un difractómetro de rayos X Shimadzu XRD-6000 (Figura 2.3). El método de difracción de polvos para medir cristalinidad consiste en bombardear la muestra con un haz colimado de rayos X, con este haz se obtiene información de la estructura cristalina utilizando la ley de Bragg, La longitud de onda del rayo es de 1.54056 \AA , y varía el ángulo sobre la muestra, con una geometría Bragg-Bretano.

El polvo obtenido en el aleado mecánico se esparció en un porta muestra de vidrio, para fijar la muestra en el vidrio se utilizó cinta adhesiva. Luego se colocó la muestra en el difractómetro ajustando la posición inicial en 0° , también se ajustó el barrido a un rango de escaneo de 10° - 120° . El paso con que se movía el ángulo era de 0.02° , y con una velocidad de escaneo de $2^\circ/\text{min}$ en modo continuo.



Figura 2.3: Difractómetro de rayos X Shimadzu XRD-6000.

El programa para analizar los datos es el X'Pert HighScore, para el tratamiento de los datos. Se usan patrones de referencia para comparar con los resultados obtenidos, se hace comparación de picos para determinar a qué compuesto corresponde.

2.3 CDB: Instrumentos y metodología

Para el análisis de CDB (calorimetría diferencial de barrido) se utilizó el equipo DSC (Modified for Hydrogen) Pressure DSC cell TA Instruments (Figura 2.4), ubicado en el laboratorio de Análisis Térmico del departamento de Física, USACH.

Para este análisis se utilizaron las muestras con 15 horas de molienda. La preparación cada muestra consistió en masar la muestra, dejando como cero el portamuestras vacío, en una balanza METTLER TOLEDO AX 105 delta range con una sensibilidad de 0.01 mg. Se utilizó un gas inerte y aire para llevar a cabo las mediciones.



Figura 2.4: Equipo de CDB (Modified for Hydrogen) Pressure DSC cell TA Instruments, en el cual se deposita la muestra y la referencia.

La primera muestra en analizar fue Cu30%Ni70% con una masa de $m = 226.70$ mg, a una temperatura inicial de $T_i = 27.47$ °C y un flujo de calor de $HF = 0.888$ mW. La segunda muestra fue Cu50%Ni50% con una masa de $m = 229.02$ mg a una temperatura inicial de $T_i = 15.03$ °C y un flujo de calor de $HF = 0.888$ mW. La

tercera y última muestra fue Cu70%Ni30% con una masa de $m = 240.79 \text{ mg}$, a una temperatura inicial de $T_i = 17.28 \text{ °C}$ y un flujo de calor de $HF = 0.443 \text{ mW}$.

El método para CDB fue subir la temperatura a una velocidad constante, mediante el controlador TA Advantage Control (Figura 2.5).



Figura 2.5: controlador TA Advantage Control.

La velocidad de temperatura fue de 10.00 °C/min , hasta llegar a una temperatura de 600 °C .

Capítulo 3

Análisis y resultados

3.1 Análisis DRX

Para el análisis de DRX se utilizó el software X'Pert HighScore, por otro lado para las gráficas el software de Matlab.

Se estudiaron los polvos de aleado de CuNi, puesto que no hay trabajos propuestos para este bimetálico como catalizador se analiza su patrón de difracción. La Figura 3.1 compara la muestra Cu30%Ni70% en los 3 tiempos de molienda distintos, las muestras en 5 y 10 horas de molienda se ve un doble peak, esto corresponde a que las partículas de Cu y Ni se están juntando, pero aún le falta energía para completar una aleación intermetálica. En las 15 horas de molienda se ve un peak uniforme, lo que implica fase única en el intermetálico, esta muestra de 15 horas de molienda se comparó con los difractogramas de Cu y Ni puros (Figura 3.2).

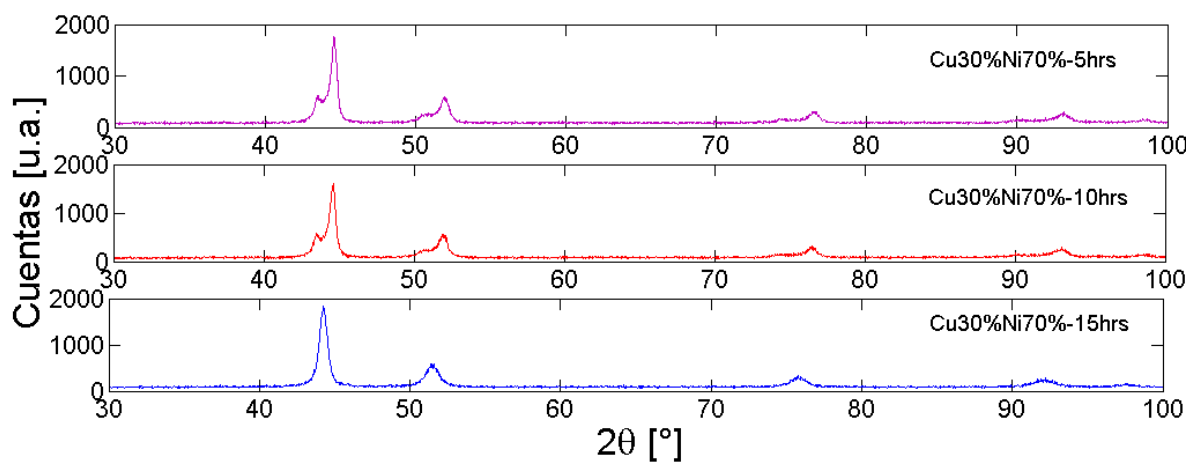


Figura 3.1: Patrón de difracción de la muestra Cu30%Ni70%, en tiempos de molienda de 5, 10 y 15 horas.

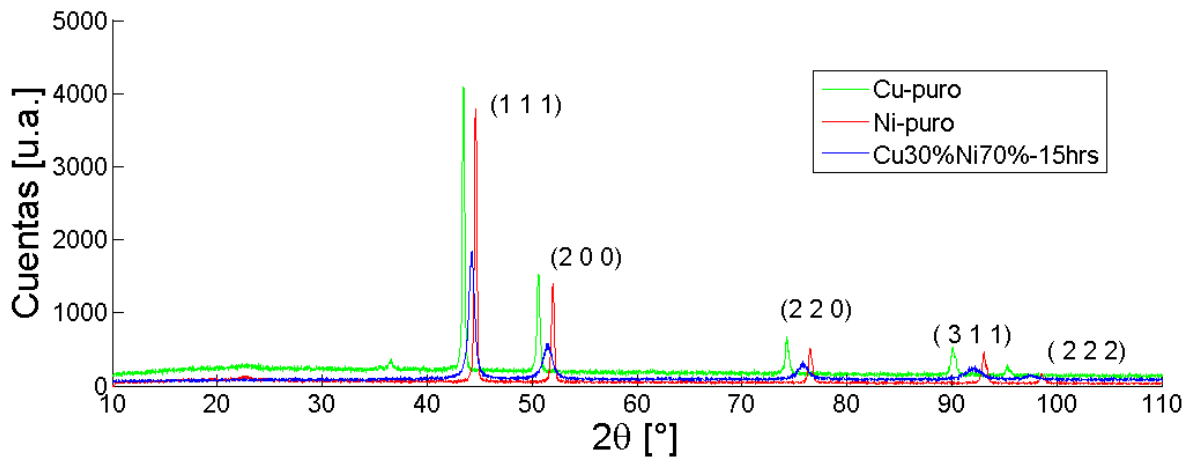


Figura 3.2: Aleación de Cu30%Ni70% de 15 horas de molienda, contrastada con Cu puro (verde) y Ni puro (rojo).

Como se observa en la Figura 3.2 los peak de Cu y el Ni se juntan en la aleación de Cu y Ni, se supone una estructura FCC, encontrando los índices de Miller, se puede determinar el espaciado interplanar y el parámetro de red de la aleación, que fue de 3.544 Å (Tabla 3.1).

N°	h	k	l	d [Å]
1	1	1	1	2.0448
2	2	0	0	1.7968
3	2	2	0	1.2542
4	3	1	1	1.0688
5	2	2	2	1.0241

Tabla 3.1: Índices de Miller con su respectiva posición y cálculo de distancia interplanar de la estructura cristalográfica de la muestra Cu30%Ni70% de 15 horas de molienda.

Los parámetros de red del Cu puro encontrado experimentalmente fue de 3.608 Å, y el de Ni 3.518 Å

Utilizando la fórmula de Scherrer se determinó el tamaño promedio del polvo (Tabla 3.2).

Hora de molienda [hrs]	5	10	15
t [nm]	28.50	22.57	35.79

Tabla 3.2: Tamaño de partículas de la muestra Cu30%Ni70% con respecto a su hora de molienda.

Aplicar más horas de molienda significa entregarle más energía al sistema, esto significa que el tamaño de la partícula disminuye, aun así el tamaño de partículas no es homogéneo, por lo que se realizó un promedio con la información de los peak que dio el patrón de difracción de cada muestra. A las 15 horas de molienda presenta un mayor tamaño de grano, esto puede deberse a una posible contaminación de la muestra.

La muestra Cu50%Ni50% (Figura 3.3), tiene un patrón de difracción más homogéneo, esto significa que la aleación requiere menos energía para que el aleado tenga una única fase, a las 5 horas de molienda el Cu está completamente mezclado con el Ni. La muestra de 15 horas de molienda se comparó con Cu y Ni puros (Figura 3.4).

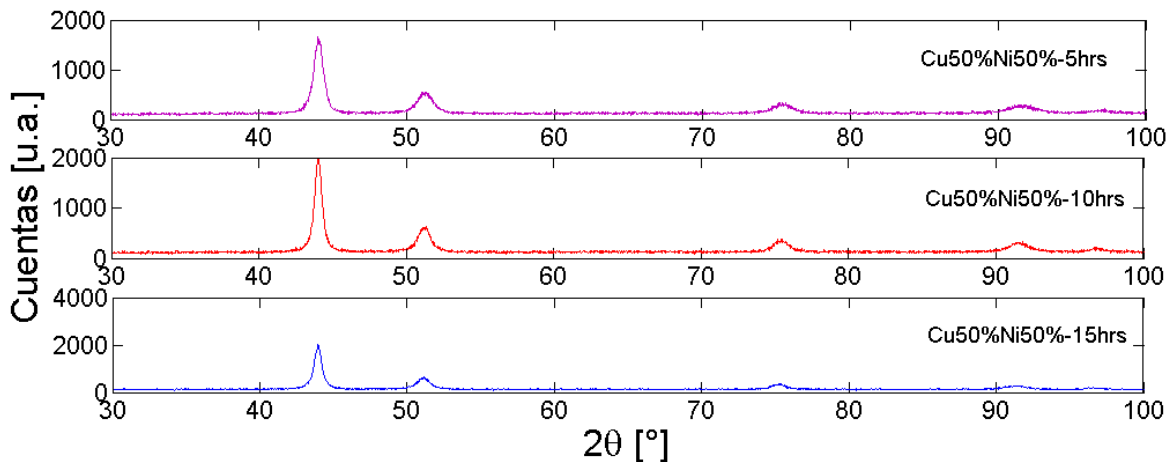


Figura 3.3: Patrón de difracción de la muestra Cu50%Ni50%, en tiempos de molienda de 5, 10 y 15 horas.

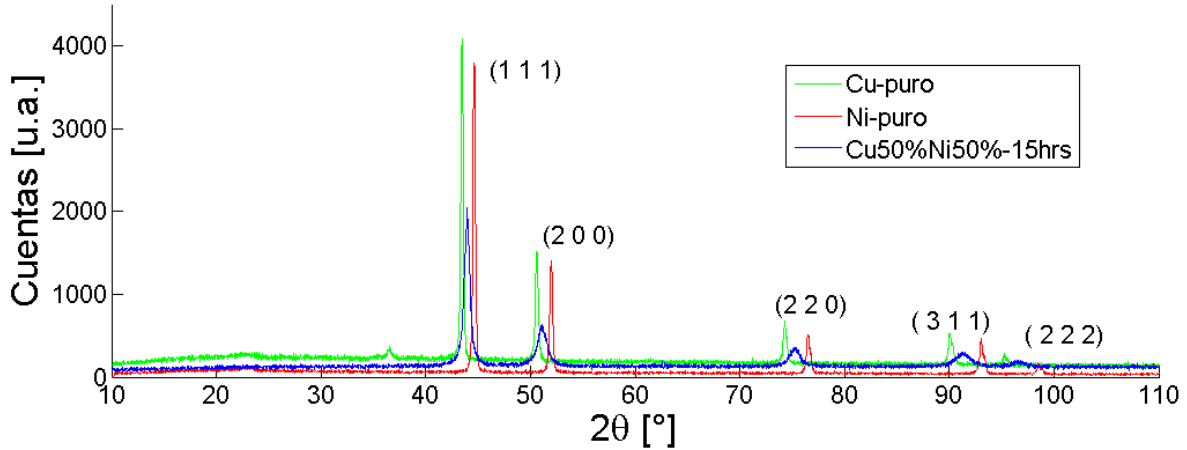


Figura 3.4: Aleación de Cu50%Ni50% de 15 horas de molienda, contrastada con Cu puro (verde) y Ni puro (rojo).

Con los índices de Miller se determinó, mediante la ecuación (N°), la distancia interplanar de la estructura cristalina (Tabla 3.3).

N°	h	k	l	d [Å]
1	1	1	1	2.0589
2	2	0	0	1.7840
3	2	2	0	1.2596
4	3	1	1	1.0754
5	2	2	2	1.0315

Tabla 3.3: Índices de Miller, con su respectiva posición y cálculo de distancia interplanar de la estructura cristalográfica de la muestra Cu50%Ni50% de 15 horas de molienda.

Utilizando la fórmula de Scherrer (Ecuación 1.32) se determinó el tamaño promedio del polvo (Tabla 3.4).

Hora de molienda [hrs]	5	10	15
t [nm]	33.42	24.59	20.98

Tabla 3.4: Tamaño de partículas de la muestra Cu50%Ni50% con respecto a su hora de molienda.

La muestra Cu70%Ni30% (Figura 3.5) a las 10 hrs el Cu y el Ni se mezclan en una única fase, luego se comparó con Cu y Ni puro (Figura 3.6).

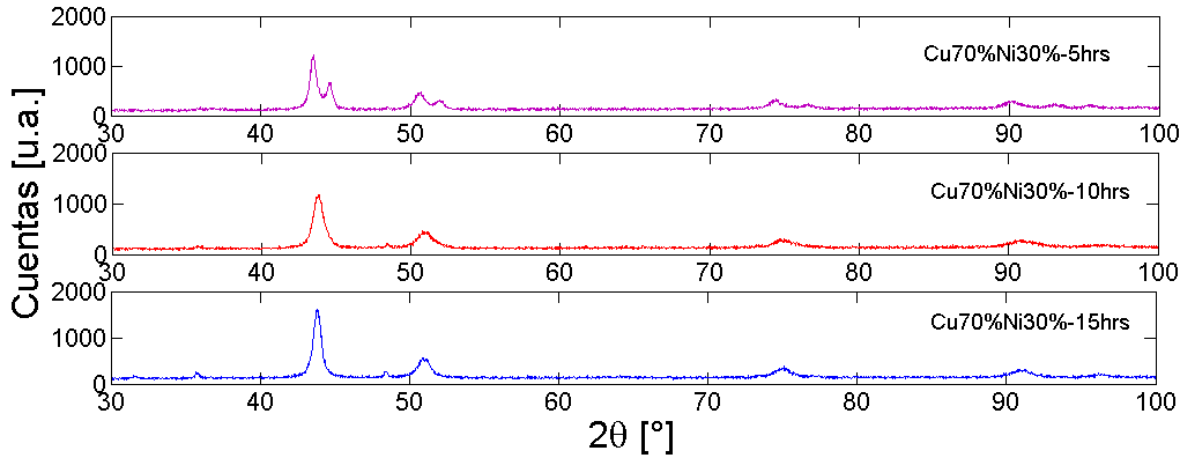


Figura 3.5: Patrón de difracción de la muestra Cu70%Ni30%, en tiempos de molienda de 5, 10 y 15 horas.

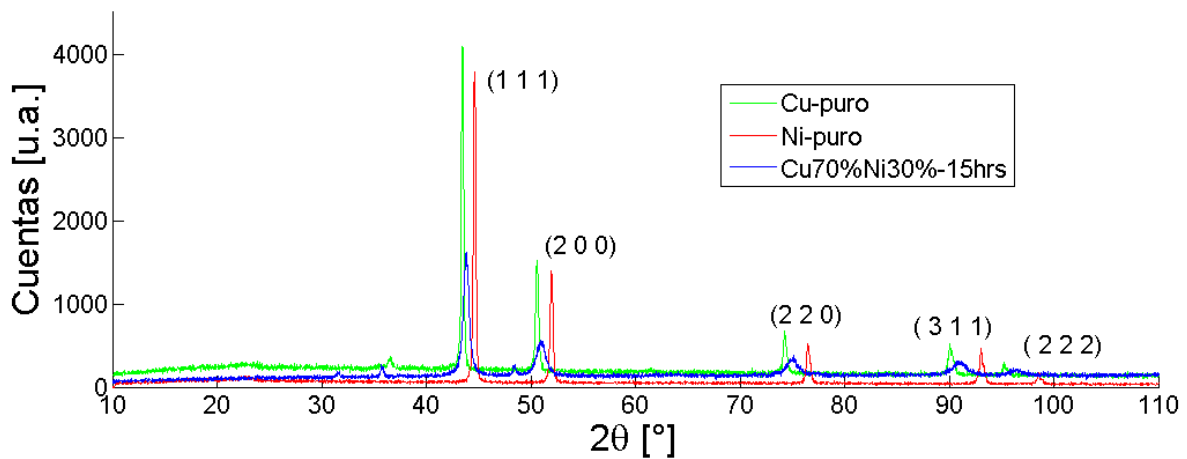


Figura 3.6: Aleación de Cu70%Ni30% de 15 horas de molienda, contrastada con Cu puro (verde) y Ni puro (rojo).

Con los índices de Miller se determinó, mediante la ecuación (N°), la distancia interplanar de la estructura cristalina (Tabla 3.5).

N°	h	k	l	d [Å]
1	1	1	1	2.0634
2	2	0	0	1.7919
3	2	2	0	1.2639
4	3	1	1	1.0781
5	2	2	2	1.0315

Tabla 3.5: Índices de Miller, con su respectiva posición y cálculo de distancia interplanar de la estructura cristalográfica de la muestra Cu70%Ni30% de 15 horas de molienda.

Utilizando la fórmula de Scherrer (Ecuación 1.32) se determinó el tamaño promedio del polvo (Tabla 3.6).

Hora de molienda [hrs]	5	10	15
t [nm]	27.20	24.93	23.71

Tabla 3.6: Tamaño de partículas de la muestra Cu70%Ni30% con respecto a su hora de molienda.

3.2 Análisis CDB

Para el análisis de las curvas de calorimetría se utilizó el software TA Universal Analysis 2000, para las gráficas se utilizó el programa Matlab.

La primera muestra que se analizó fue Cu30%Ni70% con 15 horas de molienda (Figura 1), la curva es suave y no presenta cambio de fase, sólo degradación. Para corroborar de que este resultado sea fidedigno, se realizó dos veces este experimento, dando la misma gráfica, también se analizó la misma muestra expuesta a 25 horas de molienda esperando algún cambio en la curva. El resultado fue una curva suave, tal como se representa en la Figura 3.7.

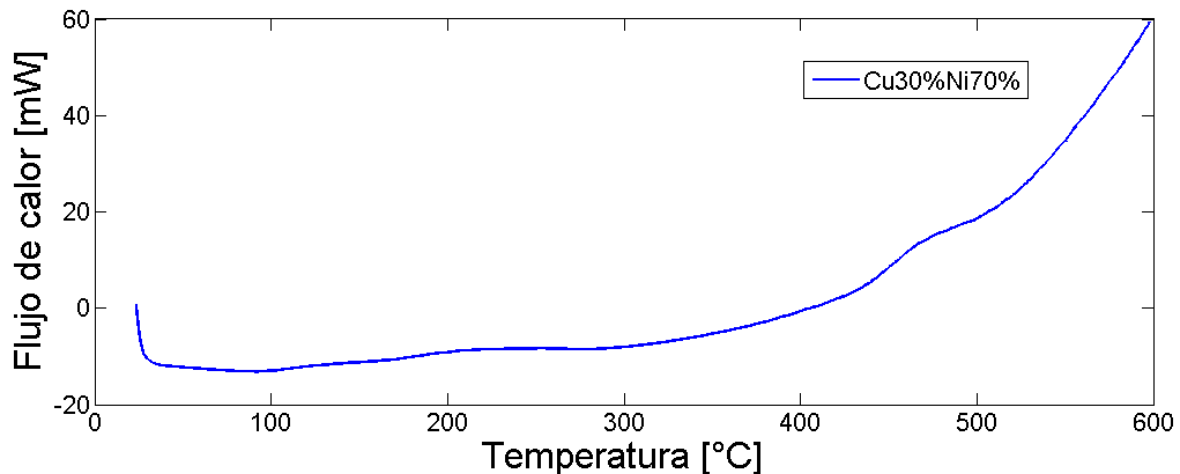


Figura 3.7: Curva de calorimetría de la muestra Cu30%Ni70% de 15 horas de molienda.

La siguiente muestra fue Cu50%Ni50% sometida a 15 horas de molienda (Figura 3.8). La gráfica indica 2 peaks, aunque uno menos pronunciado que el otro. Con el software para analizar las gráficas de calorimetría se determinó directamente el cambio de entalpía normalizado para ambos peak, ya que el programa ejecutó el cálculo, el factor de calibración de la Ecuación 1.33 viene implícito en los valores expresados en la Figura 1.

Ambos peak representados en la Figura 1 muestran un cambio de fase, donde ocurre una transición de cristalización a una temperatura de inicio de 216.29 °C y

438.00 °C, liberando calor en un proceso exotérmico. La curva finaliza con una típica degradación.

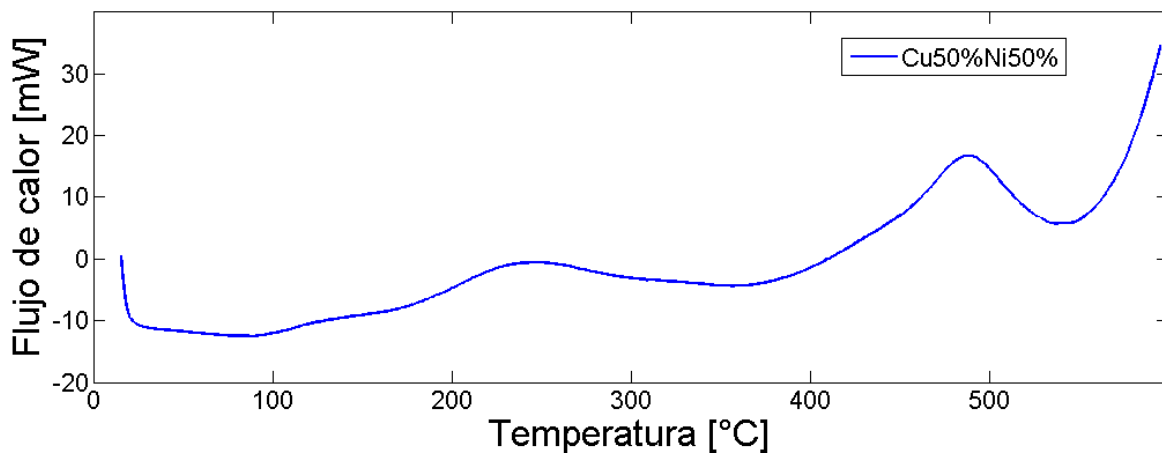


Figura 3.8: Curva de calorimetría de la muestra Cu50%Ni50% de 15 horas de molienda.

La tercera y última muestra que se analizó fue la de Cu70%Ni30% sometida a una molienda de 15 horas (Figura 3.9). La gráfica muestra al igual que en el caso de la muestra de Cu50%Ni50% 2 peak, uno menos pronunciado que el otro, aunque el cambio de entalpía normalizado es menor, ocurren a temperaturas muy similares ambas muestras. Ocurre en ambos peak un proceso exotérmico, o sea libera calor, terminando la curva en un proceso de degradación.

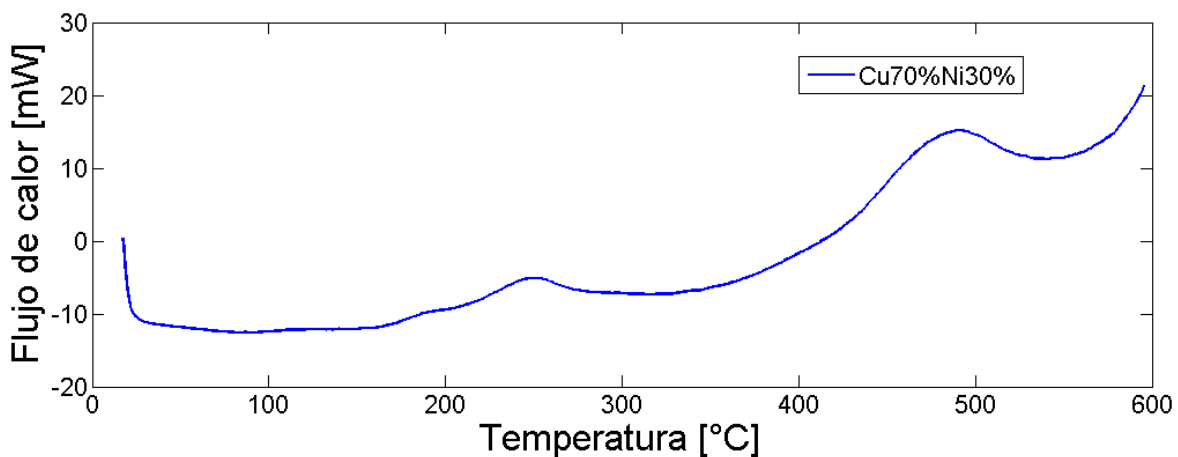


Figura 3.9: Curva de calorimetría de la muestra Cu70%Ni30% de 15 horas de molienda.

3.3 DRX: post-CDB

Para este análisis al igual que en la sección 3.1 se utilizó el software X'Pert HighScore, por otro lado para las gráficas el software de Matlab.

Para realizar este análisis se tomaron muestras de Cu y Ni puros, las cuales fueron sometidas a un análisis de calorimetría diferencial de barrido (CDB). Luego del CDB se analizó el patrón de difracción de cada muestra para determinar cambios de fase, o cambios en la estructura cristalina, con estos resultados se compara las muestras Cu30%Ni70%, Cu50%Ni50% y Cu70%Ni30% antes del análisis de calorimetría y después.

La gráfica de la muestra Cu30%Ni70% (Figura 3.10) mantiene los mismo peaks, e incluso se distingue una aparición de dos peak pequeños, esto se debe a que oxígeno incide sobre la superficie de la muestra llegando a una temperatura de 500 °C, aun así la muestra presenta casi la misma estructura. Se contrastó el resultado con el patrón de difracción del Cu y Ni después del análisis CDB (Figura 3.11). Utilizando patrones de referencia del software X'Pert Highscore se encontró que los polvos de Cu y Ni se oxidaron durante el análisis, resultando; óxido de cobre II (tenorite) y óxido de Níquel (Bunsenite) respectivamente.

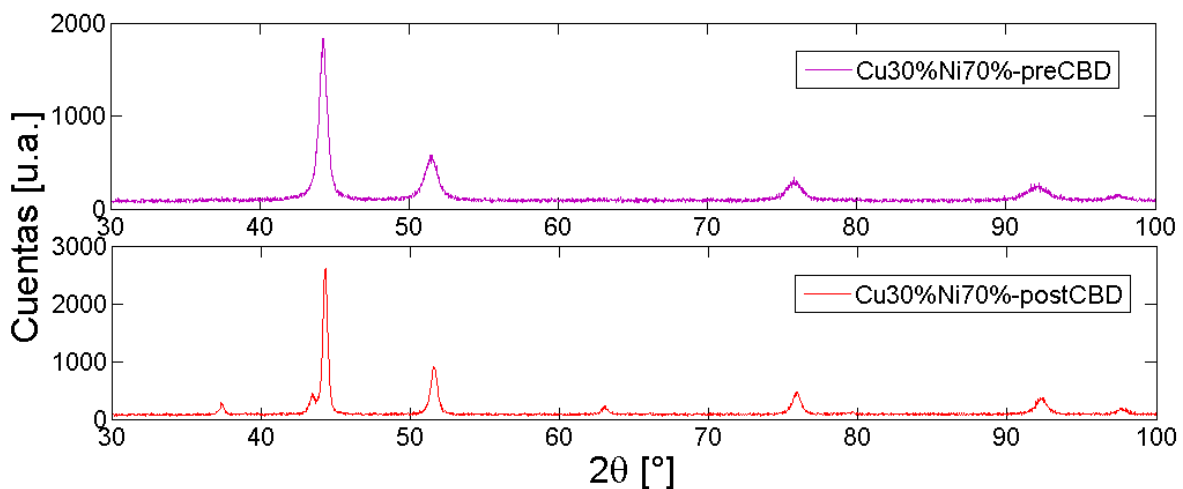


Figura 3.10: Comparación de los patrones de difracción de la muestra Cu30%Ni70% con 15 horas de molienda, antes y después del análisis CDB.

En contraste con los óxidos de Cu y Ni (Figura 3.11) se ve que el óxido de Cu ya no está en fase con las muestra de Cu30%Ni70%, difiere en todos sus peak e incluso en la intensidad, pero tiene peak que pueden circundar en el óxido de Ni, como la muestra en el análisis CDB paso por un proceso de oxidación, aunque no completa en la muestra obtenida por aleado mecánico.

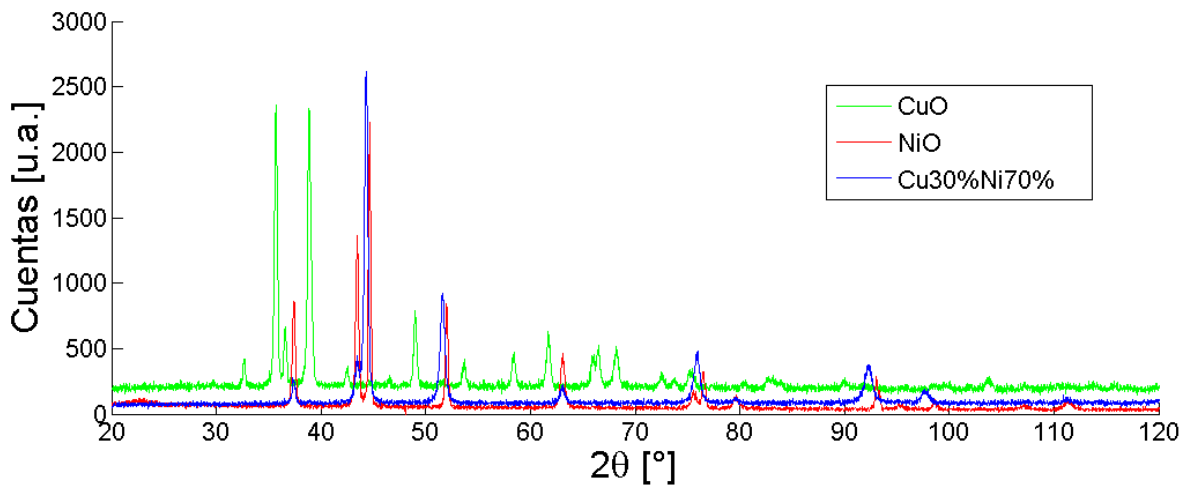


Figura 3.11: Aleación de Cu30%Ni70% después del análisis de CDB, contrastada con CuO y NiO.

La muestra Cu50%Ni50% (Figura 3.12), en cambio se aprecia que no tiene cambio en el patrón de difracción más que el ancho del peak o el tamaño de la intensidad, el ancho del peak está relacionado con el tamaño de la partícula, y la intensidad con la distancia interplanar. La estructura sigue siendo una FCC. Lo mismo ocurre con la muestra Cu70%Ni30% (Figura 3.13), el patrón de difracción es el mismo solo con un cambio de anchos de peak.

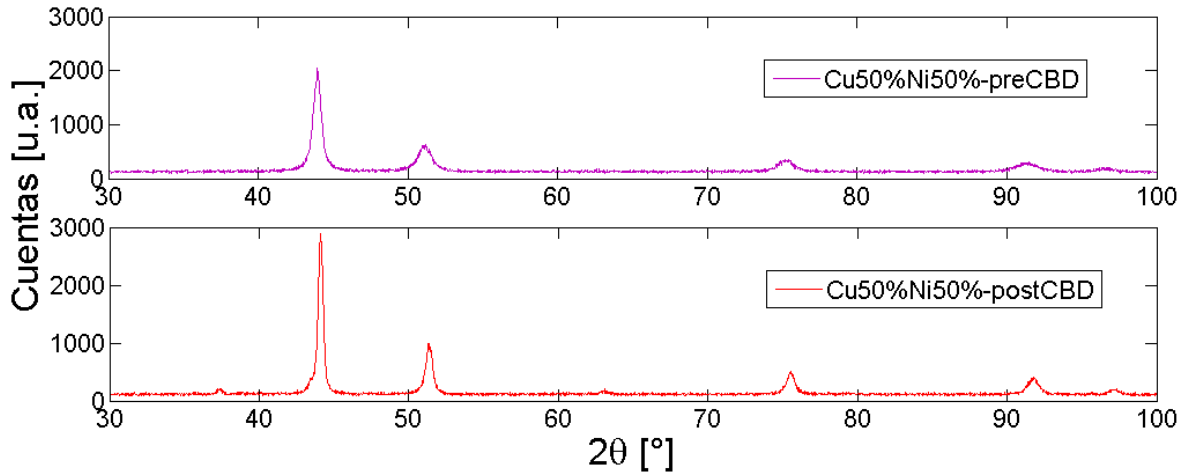


Figura 3.12: Comparación de los patrones de difracción de la muestra Cu50%Ni50% con 15 horas de molienda, antes y después del análisis CBD.

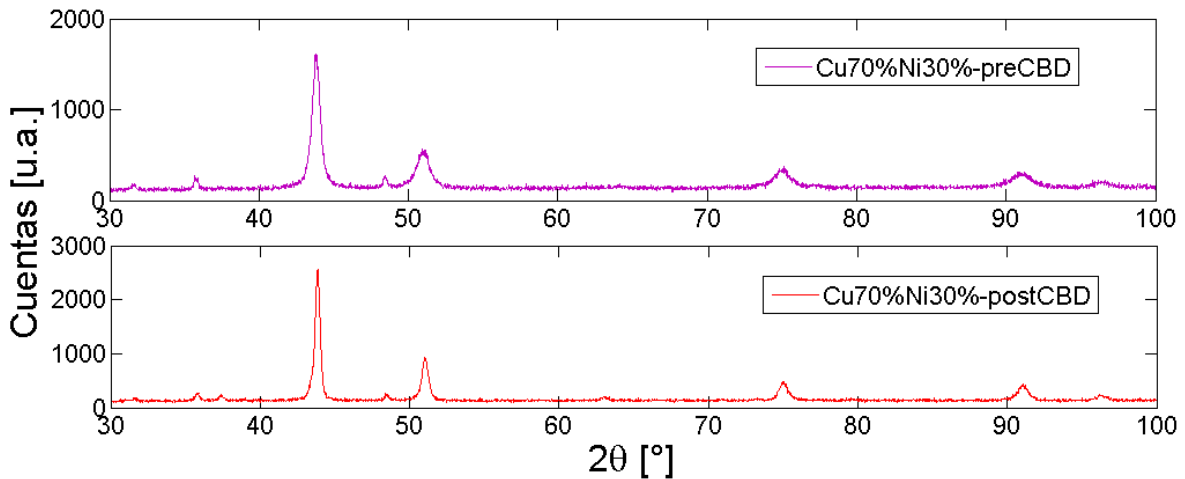


Figura 3.13: Comparación de los patrones de difracción de la muestra Cu70%Ni30% con 15 horas de molienda, antes y después del análisis CBD.

Ambas muestras se contrastaron con CuO y NiO (Figura 3.14 y 3.15), al no cambiar la estructura, el resultado de las 3 muestras son similares.

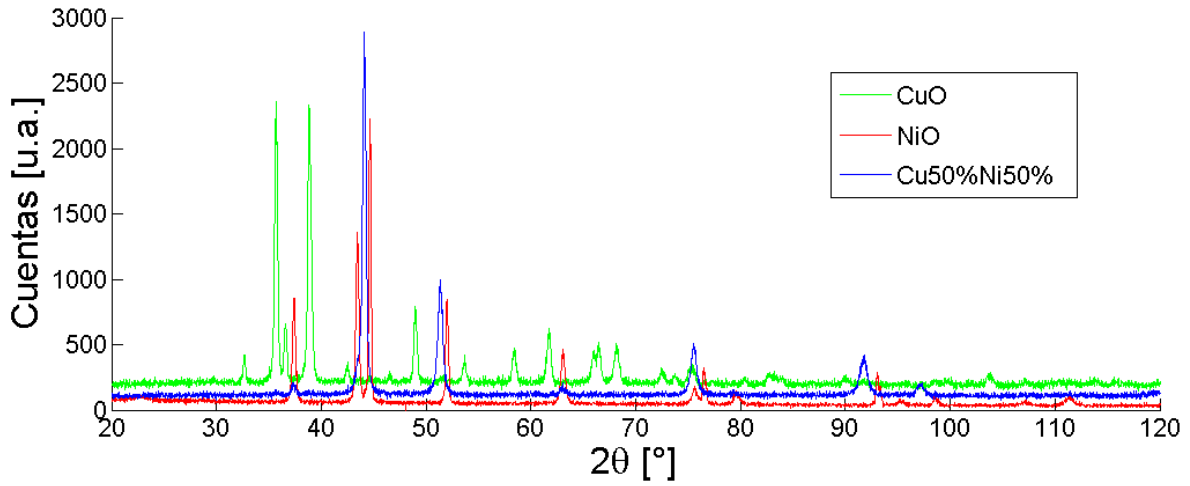


Figura 3.14: Aleación de Cu50%Ni50% después del análisis de CDB, contrastada con CuO y NiO.

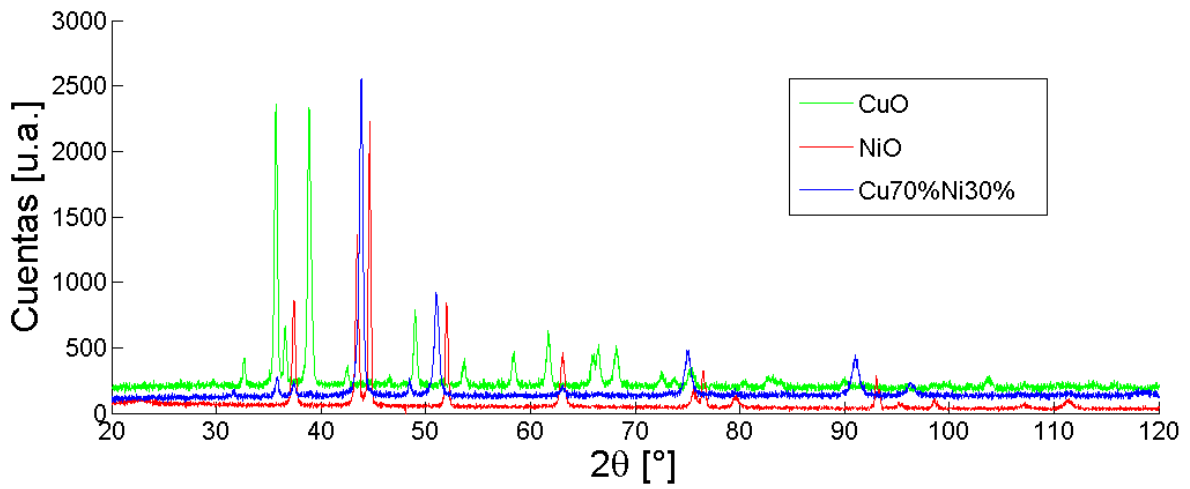


Figura 3.15: Aleación de Cu50%Ni50% después del análisis de CDB, contrastada con CuO y NiO.

3.4 Resultados del minireactor

- Se debe caracterizar, luego de la combustión, para corroborar si es posible seguir utilizándolo, o bien pierde sus propiedades sobre actividad catalítica a temperaturas de funcionamiento.
- Se debe usar una cerámica de alumina porosa, revestida de la aleación a utilizar. Esto es debido a que si se utiliza una espuma porosa de un metal activo catalíticamente no deja claro al caracterizar el material, con que material y en qué proporción ocurre la catálisis.

3.5 Resultados del diseño de quemador catalítico

- Para una futura construcción del diseño del quemador, se recomienda colocar un sensor de temperatura automatizado en la cámara de premezcla, que permita cortar el flujo de aire a cierta temperatura.
- También se recomienda controlar el tamaño de la precámara ya que es donde puede acumular grandes cantidades de hidrógeno y provocar una explosión con subsecuentes daños a las termocuplas, sensores y el quemador.
- Colocar sensores de gas y termocuplas en la superficie del catalizador para tener una idea acertada de la distribución de temperatura y porcentaje de combustión de hidrógeno superficial.
- Tener de soporte cerámica porosa de alúmina.

Capítulo 4

Conclusión

1.- Se presentó un diseño de microreactor que permite utilizar la teoría de catálisis heterogénea, midiendo concentraciones de gases en un espacio controlado por cromatografía automática de gases, también se presentaron las precauciones en su funcionamiento.

2.- Se estableció la teoría actual sobre catálisis heterogénea, dando perspectivas referenciadas de papers en la época contemporánea sobre el fenómeno del tamaño nanométrico de las partículas como catalizadores en combustión catalítica.

3.- Se presentó un diseño de 150x150 mm, con análisis sobre la eficiencia en la combustión para un quemador catalítico, se expuso los resultados obtenidos en el segundo paper de Haruta, con 4 tipos de catalizador, cabe recalcar que para trabajos posteriores de la presente tesis, se debe reemplazar el material del catalizador a un material a elección, utilizando el microreactor para caracterizar su actividad catalítica. Se presentó la distribución de temperatura en el diseño del quemador catalítico, y la razón de aire que afecta directamente la eficiencia de combustión.

4.- En el análisis DRX se puso en contraste los patrones de difracción de las muestras de 15 horas de molienda con los patrones de difracción de Cu y Ni puros. Se observó en las comparaciones de horas de molienda que los peak de Cu y Ni se iban uniendo a medida que aumentaba la hora de molienda, la hora va relacionada a la energía entregada al sistema, cada muestra tiene requiere una energía distinta para mezclar completamente el aleado mecánico en una fase única, encontrando que para la muestra Cu30%Ni70% con 15 horas de molienda se completó el proceso de aleación, para la muestra Cu50%Ni50% eso ocurrió completadas las 5 horas de molienda, y para la muestra Cu70%Ni30% completada las 10 horas de molienda. Se determina a partir de estos resultados que la muestra Cu50%Ni50% es la muestra que requirió menos energía para completar el proceso de aleado mecánico, y la muestra Cu30%Ni70% fue la que requirió mayor energía. También se calcularon con respecto a la información de los peak el

tamaño de las partículas, en el rango de 20 a 30 nm de tamaño, resultando con el aumento de horas de molienda un tamaño de polvo del aleado menor.

5.- En el análisis de calorimetría diferencial de barrido (CDB), se encontró que la muestra Cu30%Ni70% tiene una curva suave con el aumento de la temperatura y el flujo de calor, esto implica que no sufre ninguna transición, sólo la degradación. En el caso de las otras dos muestras (Cu50%Ni50% y Cu70%Ni30%), sí ocurren transiciones, dos procesos exotérmicos y transiciones de cristalización con un cambio de entalpía normalizada de 22.00 y 10.25 J/g respectivamente en los peak más pronunciados. Se concluye pues que la muestra Cu30%Ni70% al no pasar por una transición puede ser más estable en un proceso de combustión, aunque no se puede determinar si las muestras que presentan un proceso exotérmico disminuyan o aumenten su actividad catalítica.

6.- En el análisis post CDB se encontró que los polvos de Cu y Ni puros al ser sometidos a un análisis de calorimetría se oxidaron (como era de esperar), obteniendo CuO (tenorite) y NiO (Bunsenite), respectivamente. Haciendo un contraste con las muestras obtenidas por aleado mecánico y comparando sus patrones de difracción antes y después del análisis de calorimetría, se encontró que la estructura cristalina no varió, sólo varió la intensidad y el ancho del peak, esto indicó que la estructura de los polvos no cambia a temperaturas cercanas a 600 °C. No así fue en el caso de Cu30%Ni70% que presentó un peak con dos puntas luego del análisis de CBD, esto indicó que hubo un proceso de oxidación incompleto. Otra explicación a ese gráfico es que el oxígeno interactuó con el Ni, separándose de las partículas de Cu, esta explicación surge porque en contraste con los patrones de difracción con CuO y NiO, los peak de las muestras coinciden con los de NiO.

Trabajos a futuro

- 1.- Se debe construir o adquirir un microreactor para caracterizar la actividad catalítica.
- 2.- Caracterizar la actividad catalítica de un aleado CuNi para elaborar un quemador catalítico utilizando la estructura propuesta en la presente tesis.
- 3.- Comparar Actividades catalíticas del aleado CuNi en tamaños micrométrico a tamaños nanométricos.

4.- Al tener una perspectiva clara de la actividad catalítica del material a utilizar es posible centrarse en el diseño para buscar un diseño expuesto en la presente tesis, para buscar una eficiencia de combustión óptima.

Referencias

- [1] J. Larminie, A. Dicks., "Fuel Cell Systems Explained", SAE Bookstore, Australia 2003.
- [2] Revista Electricidad N° 209, Artículo " Corfo anuncia programa que impulsaría producción de hidrógeno mediante energía solar", 10 de Mayo 2017.
- [3] Ministerio del medio ambiente, Normas de emisión, Artículo 21° del Decreto Supremo N° 40.
- [4] Stefanie Wunder, " Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Immobilized Metallic Nanoparticles", Facultad de ciencias naturales y matemáticas, Universidad de Berlín, Alemania, 2012.
- [5] Cristina Díaz Oliva, "Catálisis", Universidad Autónoma de Madrid, España, 2010.
- [6] Jhon Mantzaras, "Catalytic Combustion of Hydrogen, Challenges and opportunities", Instituto Paul Scherrer, Suiza, 2014.
- [7] M. Haruta and H. Sano, "Catalytic combustion of hydrogen I- Its role in hydrogen utilization system and screening of catalyst materials", Int. J Hydrogen Energy, Vol 6, N_o 6, pp. 601-608, 1981.
- [8] M. Haruta, Y. Souma and H. Sano, "Catalytic combustion of hydrogen II-An experimental investigation of fundamental conditions for burner design", Int. J Hydrogen Energy, Vol 7, N_o 9, pp. 729-736, 1982.
- [9] Xiaochun Zhou, Weilin Xu, Goukun Liu, Debashis Panda, and Peng Chen, "Size-Depend Catalytic Activity and Dynamics of Gold Nanoparticles at the Single-Molecule Level.
- [910] Beatriz Roldan Cuenya, "Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects", Thin Solid Films, University of central Florida, United States, 2010.
- [11] Yimin Li and Gabor A. Somorjai " Nano-scale Advances in Catalysis and Energy Applications", Universidad de California, Estados Unidos.

[12] Svetlana Schauer mann, Niklas Nilius, Shamil Shaikhutdinov, and Hans-Joachim Freund, " Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis: New Mechanistic Insights, Instituto Fritz Haber de Max Planck, Alemania, 2012.

[13] Vijay M. Shinde, Giridhar Madras, "Kinetic studies of ionic substituted copper catalysts for catalytic hydrogen combustion", Catalysis Today, Indian Institute of Science, India, 2012.

[14] Danny Guzman Méndez, "Estudio de la fabricación y comportamiento frente a la Hidrogenación de aleaciones Mg-Ni", Departamento de Ingeniería Metalúrgica, USACH, Chile, 2008.

[15] Scott A., "Basic of X-Ray Powder Diffraction", Instituto de Massachusetts de tecnología, Estados Unidos, 2016.

[16] A. Raudino, M.G. Sarpietro and M. Pannuzzo, "Differential Scanning calorimetry (DSC): theoretical fundamentals", Universidad de Catania, Italia, 2013.

[17] G. Hohne, W. Hemminger, and H. Flammersheim, "Differential Scanning Calorimetry", 2nd Ed, Springer, New York, (2003).