

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE LAS REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO DE AGUA Y CARBONATACIÓN DE UN ABSORBENTE DE CO₂

M. A. Escobedo-Bretado^{1,2}, P. Ponce-Peña¹, M. D. Delgado-Vigil², J. M. Salinas-Gutiérrez²,
A. López Ortiz², V. H. Collins-Martínez²

¹Depto. Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, UJED, Av. Veterinaria S/N, Circuito Universitario, C.P. 34120, Durango, Dgo. México.

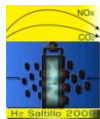
²Depto. Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Miguel de Cervantes 120, C. P. 31109, Chihuahua, Chih., México.

Tel: (618) 1301120, fax (618) 1301111, mail: miguel.escobedo@ujed.mx

RESUMEN

La producción de hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento de agua WGS (Water Gas Shift), normalmente requiere de múltiples reacciones catalíticas seguidas por la separación de CO₂ para obtener H₂ de alta pureza. Sin embargo mediante la combinación de la reacción WGS con la reacción sólido-gas entre el CO₂ y un absorbente provee la oportunidad de producir H₂ y separación de CO₂ en un solo paso AEWGS (Absorption Enhanced Water Gas Shift). Esta combinación de reacciones fue estudiada a escala laboratorio utilizando un reactor de cama fija fabricado en cuarzo. Los absorbentes probados fueron Dolomita Calcinada (CaO*MgO) y Zirconato de Sodio (Na₂ZrO₃), en mezclas de catalizador/absorbente (cat/abs) con relaciones en peso de 1/1, 1/2 y 2/1, utilizando un catalizador de alta temperatura de la reacción WGS sintetizado en laboratorio (Fe-Cr). En todas las pruebas se utilizaron 3cm³ de cat/abs, una alimentación compuesta de 5% CO, 15% H₂O, 10.5% He y 69.5% N₂, una velocidad espacial (SV) de 1500h⁻¹, 600°C y presión atmosférica. El catalizador presentó conversión de CO a CO₂ del 100% manteniendo su área superficial después de reacción (12 m²/g). Los resultados en base seca utilizando la mezcla cat/abs de 1/2 y utilizando CaO*MgO generó un 95% de H₂ acompañado de un 5% de CO₂ libre de CO, mientras que con Na₂ZrO₃, la máxima concentración de H₂ fue 70%, 29% CO₂ y 1% de CO sin reaccionar. Los resultados empleando únicamente CaO*MgO (como material bifuncional) presentaron una concentración de H₂ máxima de 96% y una mínima de 4% CO₂, sin embargo, hacia el final de la reacción aparece CO sin reaccionar presumiblemente al formarse el CaCO₃; mientras que con Na₂ZrO₃ se obtuvo un 63% de H₂, 30% de CO₂, así como un 7% de CO sin reaccionar, el cual fue atribuido a efectos cinéticos.

Palabras clave: Producción de Hidrógeno, Captura de CO₂, CaO*MgO, Na₂ZrO₃.



1.- Introducción

Entre las fuentes de energía renovables, el hidrógeno juega un rol estratégico para la generación de electricidad a partir de celdas de combustible, debido principalmente a que sólo produce vapor de agua durante su combustión.¹ Actualmente la producción de hidrógeno a gran escala se realiza mediante el proceso convencional de reformación catalítica de metano SMR (Steam Methane Reforming),² Seguida por la oxidación parcial de hidrocarburos, biomasa y gasificación de carbón integrada a ciclos combinados IGCC.³

Estos procesos generan como producto principal gas de síntesis (CO/H₂ a una relación 1:2)⁴ en un reactor primario. Para obtener una mayor conversión del gas de síntesis a CO₂ e H₂, la mezcla es enviada a otro reactor en donde se realiza la reacción de desplazamiento de agua WGS (Water Gas Shift) ecuación (1).

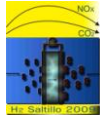


Para incrementar la concentración de hidrógeno, normalmente el CO₂ es removido mediante un sistema de absorción basado en aminas,⁵ por la utilización de membranas selectivas de H₂,⁶ ó mediante adsorción por cambios de presión PSA (Pressure Swing Adsorption).⁷ Sin embargo, en los últimos años se están desarrollando nuevos procesos que producen H₂ y capturan CO₂ simultáneamente y que han despertado un gran interés en la comunidad científica debido a la necesidad de producir hidrógeno de alta pureza y al escaso avance que ha tenido el desarrollo de tecnologías eficientes y económicas para el almacenamiento de H₂. Entre estos nuevos procesos destacan: la reacción de desplazamiento de agua con absorción de CO₂ (Absorption Enhanced Water Gas Shift, AEWGS)⁸ y la reformación de vapor mejorada (Sorption Enhanced Steam Reforming, SER).^{9, 10, 11}

El proceso AEWGS, combina la reacción entre CO y vapor de agua ecuación (1), con la remoción simultánea de CO₂ ecuación (2) en un solo paso, donde MeO es cualquier óxido metálico factible de ser carbonatado a determinadas condiciones de reacción. Adicionalmente mediante la regeneración del óxido metálico, se puede generar una corriente de CO₂ de alta pureza llevando a cabo la reacción inversa de remoción de CO₂¹² ecuación (2).



López et al.,¹³ W.J. Comas et al.,¹⁴ Fan et al.,¹⁵ Stevens et al.¹⁶ y Wang et al.,¹⁷ reportaron el uso de materiales base CaO como absorbentes sólidos a alta temperatura para la producción de H₂ y captura de CO₂. Sin



embargo, estos absorbentes presentaron considerables problemas de sinterización después de ciclos de reacción/regeneración. Recientemente se han introducido nuevos absorbentes sólidos de CO_2 de origen sintético, Li_4SiO_4 ¹⁸ y Na_2ZrO_3 .¹⁹ Los cuales tienen la característica de ser térmicamente estables después de un gran número de ciclos de absorción/regeneración por lo que son altamente atractivos para su uso bajo el esquema AEWGS. En estudios previos realizados en nuestro laboratorio se confirmó la naturaleza catalítica de la reacción de desplazamiento de agua a una temperatura de 600°C y se probó el concepto de la AEWGS utilizando $\text{CaO}*\text{MgO}$ y Na_2ZrO_3 como absorbentes de CO_2 a alta temperatura.^{20,21} El objetivo del presente trabajo fue estudiar diferentes relaciones de catalizador/absorbente (cat/abs) para producir hidrógeno de alta pureza (90%) a partir de CO y H_2O , mediante el uso combinado de un absorbente sólido de CO_2 ($\text{CaO}*\text{MgO}$ y Na_2ZrO_3), un catalizador base Fe-Cr y condiciones de reacción de WGS (600°C , 1 atm. de presión y un reactor con lecho fijo de cuarzo).

2.- Análisis termodinámico

Para determinar las condiciones de equilibrio del sistema $\text{CO}/\text{absorbente}/\text{H}_2\text{O}$, se realizó un análisis termodinámico utilizando el programa HSC 5.1²². La Figura 1 muestra el resultado comparativo de la concentración de H_2 en equilibrio en función a la temperatura de reacción del proceso AEWGS a 1 atmósfera de presión, utilizando zirconato de sodio y dolomita calcinada.

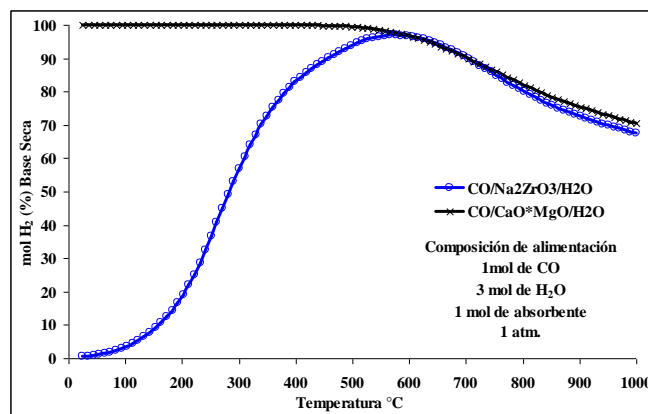
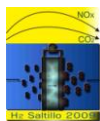


Figura 1. Termodinámica del proceso AEWGS utilizando Na_2ZrO_3 y CaOMgO.*

La alimentación consistió de 1 mol de CO , 1 mol de absorbente y 3 mol de H_2O . En este análisis la dolomita presenta una concentración máxima con 96% mol de H_2 a 600°C , sin embargo la temperatura de regeneración



de 900°C que requiere este absorbente provoca una considerable sinterización, deteriorando la reactividad hacia el CO₂ rápidamente, al incrementar el número de ciclos de trabajo.²³ Al utilizar Na₂ZrO₃ también se obtiene un 96% mol de hidrógeno a 600°C. López et al.²⁴, reportan que el zirconato de sodio posee una elevada cinética de absorción de CO₂ a 600°C, el cual puede ser regenerado a 790°C presentando una gran estabilidad térmica.

Los resultados del análisis termodinámico y a la información reportada en la literatura permiten seleccionar a estos absorbentes como los más indicados para evaluar en el proceso AEWGS ya que combinan una alta conversión de CO, alta concentración de H₂, gran estabilidad térmica y adecuada cinética de absorción/regeneración.

3.- Condiciones experimentales

3.1.- Síntesis de materiales

El Na₂ZrO₃ fue sintetizado por el método de reacción en estado sólido (sólido-sólido) siguiendo el procedimiento descrito por López et al.²² Este consiste en la mezcla física de los precursores Na₂CO₃ (J.T Baker) y ZrO₂ (Spectrum Chemical Mfg. Corp), en una relación molar de Na₂CO₃/ZrO₂ = 1:1. Tanto la mezcla como la dolomita fueron calcinadas a 900°C por 4 h bajo atmósfera de aire.

Para sintetizar el catalizador de alta temperatura para la reacción WGS se utilizó el método de precipitación propuesto por Yun Lei et. al.²⁵. Este método consiste en agregar soluciones acuosas de Cr(NO₃)₂ y Fe(NO₃)₂ a una solución de hidróxido de amonio al 30% (agente precipitante), la cual se mantiene bajo un pH ≥ 9, en agitación constante y a 25°C. Posteriormente el precipitado fue filtrado, lavado y llevado a sequedad, para finalmente calcinarlo a 600°C en atmósfera de aire durante 4h. La cantidad utilizada de cada uno de los precursores del catalizador fue la necesaria para obtener una composición atómica de Fe = 0.9 y Cr = 0.1 el cual fue denominado “Fe-Cr”.

3.2.- Caracterización de materiales

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Phillips XPERTMPD con Cu (Kα). El área superficial se obtuvo mediante el método BET en un equipo Autosorb 1 de Quantachrome Inc. En tanto que la morfología se estudió en un microscopio electrónico de barrido (MEB) (JEOL JSM-5800LV) utilizando un detector de electrones secundarios.

3.3.- Sistema de reacción y condiciones experimentales

El sistema de reacción para la evaluación de la reacción AEWGS y las condiciones experimentales se describen a continuación. En todas las pruebas se utilizaron gases reactivos de alta pureza, los cuales fueron suministrados de cilindros y adquiridos en la empresa Praxair México S.A. de C.V. Mediante controladores de flujo másico el reactor fue alimentado con una mezcla de gases con una concentración de 5% CO, 20% H₂O, 10.5% He y 64.5% N₂ a un flujo de 75 cm³/min, el cual en combinación con los 3 cm³ de mezcla de cat/abs que conforman la cama del reactor, mantienen una velocidad espacial de 1500h⁻¹.

La alimentación de agua fue suministrada con una bomba de jeringa marca Teledyne Isco modelo 100DX. Los gases se mezclan y precalientan antes de entrar al sistema de reacción. El reactor se fabricó en cuarzo y fue equipado con un termopozo que permite la medición de la temperatura en los alrededores inmediatos de la muestra. A la salida del reactor el exceso de vapor es removido mediante un condensador Figura 2. La mezcla de gases antes y después de reacción se analizó mediante un cromatógrafo de gases, que cuenta con válvula automática de muestreo, detector de conductividad térmica (TCD) y detector de ionización de flama (FID).

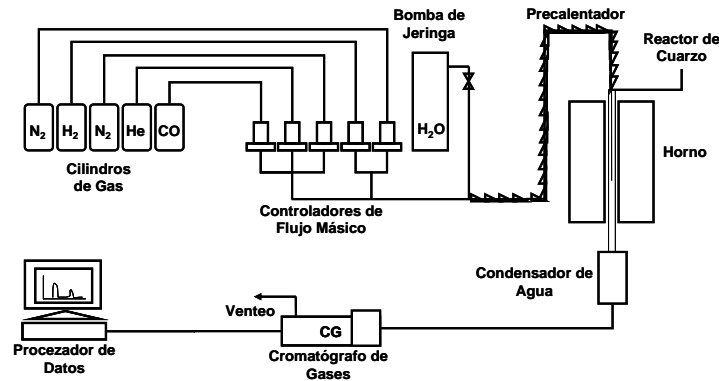


Figura 2. Diagrama del sistema de reacción experimental AEWGS

4.- Resultados y discusión

4.1.- Caracterización de absorbentes y catalizador

En la Figura 3. Se presentan las fases cristalinas obtenidas al sintetizar los absorbentes de CO₂, (a) únicamente Na₂ZrO₃, (b) dolomita calcinada donde se encuentran solamente las especies CaO y MgO como resultado de la liberación de CO₂ al descomponerse el compuesto CaCO₃*MgCO₃.

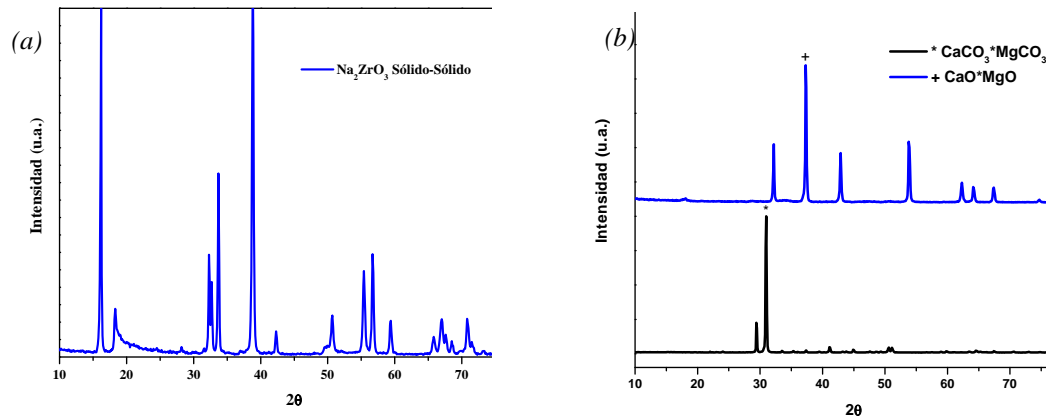


Figura 3. DRX de los absorbentes de CO₂ (a) Na₂ZrO₃ (b) dolomita

Los resultados obtenidos por MEB de la muestra Na₂ZrO₃ se presentan en la Figura 4. Donde se pueden ver partículas producidas por el método “sólido-sólido” con un tamaño promedio de 1 μm y grandes aglomerados, mientras que el área superficial que se alcanzó fue menor a 1 m²/g.

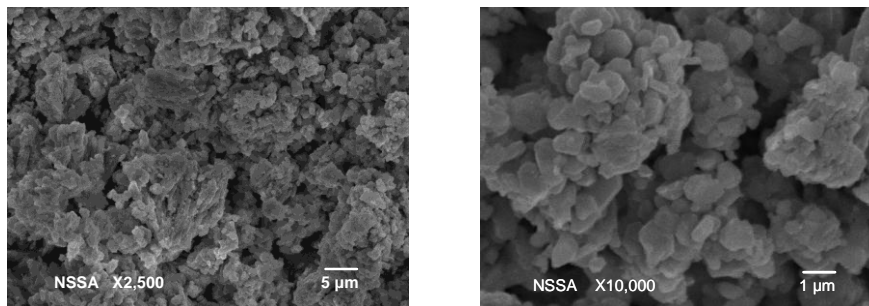


Figura 4. Micrografías de Na₂ZrO₃ calcinado a 900°C durante 4h

Estos resultados son de esperarse, ya que el método de síntesis empleado genera materiales no porosos y de bajas áreas superficiales, debido a la alta temperatura de síntesis, la cual promueve el crecimiento de las partículas y la tendencia a su acumulación.

La morfología de la dolomita después de calcinación se presenta en la Figura 5. Esta estructura es semejante a una espuma ó esponja, esto resulta muy interesante debido a que los gases como el CO_2 podrían difundir a través de este material con una resistencia mínima. En tanto que el área superficial que presentó fue de $14 \text{ m}^2/\text{g}$ y después de la reacción AEWGS disminuyó a $4 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta disminución puede ser atribuida a la sinterización que sufre la dolomita al ser expuesta a la alta temperatura del proceso de regeneración.

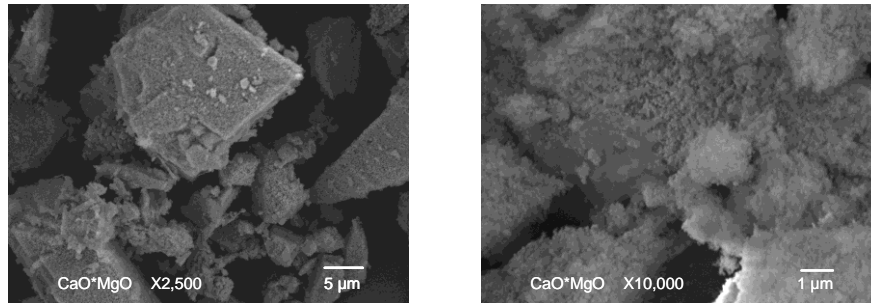


Figura 5. Micrografías de dolomita calcinada a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$

La Figura 6 presenta los patrones de difracción que exhibió el catalizador sintetizado “Fe-Cr”, antes y después de reacción. Las fases cristalinas detectadas en el difractograma del catalizador fresco fueron Fe_2O_3 y CrO .

Sin embargo, las señales que exhibe el catalizador después de reacción fueron las correspondientes a las fases CrO y Fe_3O_4 . Este último compuesto actúa como la fase activa para la reacción WGS y es el resultado de la exposición del Fe_2O_3 a los procesos de reducción con 20% de H_2 seguido por el de oxidación con vapor de agua previos a la reacción.

El área superficial que presenta el material es de $12 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual se mantuvo después de la reacción de desplazamiento de agua confirmando su estabilidad térmica.

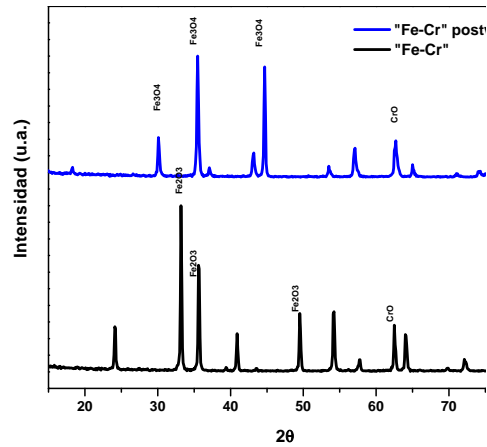


Figura 6. DRX del catalizador Fe-Cr antes y después de la reacción WGS

La morfología que se originó al sintetizar el catalizador Fe-Cr se presenta en la Figura 7 (a). Sin embargo, después de la reacción WGS (b) se pueden observar cambios superficiales debido a la reducción con hidrógeno y a la oxidación con vapor de agua en el sistema de reacción para alcanzar la fase activa Fe_3O_4 .

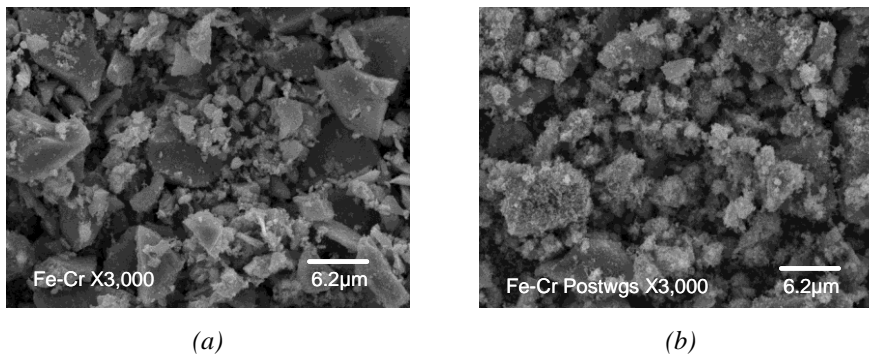
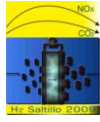


Figura 7. Micrografías del catalizador Fe-Cr. (a) antes de reacción WGS, (b) después de la reacción WGS

4.2.- Evaluación de la mezcla catalizador/absorbente para la producción de H_2 a través del AEWGS:

Las mezclas de cat/abs que se utilizaron para evaluar la producción de hidrógeno fueron con relación 1/1, 1/2 y 2/1 en peso para determinar el efecto en la pureza del H_2 . El catalizador utilizado fue el Fe-Cr debido a la alta conversión de CO bajo las condiciones de reacción. Todos los resultados en esta sección presentan la composición del gas producida en el reactor en función del tiempo en base seca libre de He y N_2 .



4.2.1 Mezcla Fe-Cr/CaO*MgO

Los resultados de la mezcla $cat/abs = 1/1$ se presentan en la Figura 10 (a). En donde se puede apreciar que durante 270 minutos de reacción la dolomita trabaja adecuadamente hasta obtener el valor máximo de 89% de H_2 y concentración mínima de 11% de CO_2 . Después de 270 minutos de reacción la dolomita se carbonata en su mayoría y la concentración de CO_2 e H_2 únicamente alcanza los valores de equilibrio de la reacción WGS, el cual esta representado por un segmento en color negro. En tanto que la concentración de CO se mantiene en cero, indicando que el catalizador sigue activo aun después de la carbonatación. En la Figura 10 (a) y (b), la concentración de H_2 experimental puede ser comparada con la concentración de hidrógeno en el equilibrio del sistema AEWGS con dolomita calcinada, la cual esta representada por una línea punteada en color negro obtenida mediante el análisis termodinámico a una temperatura de $600^\circ C$ y 1 atmósfera de presión.

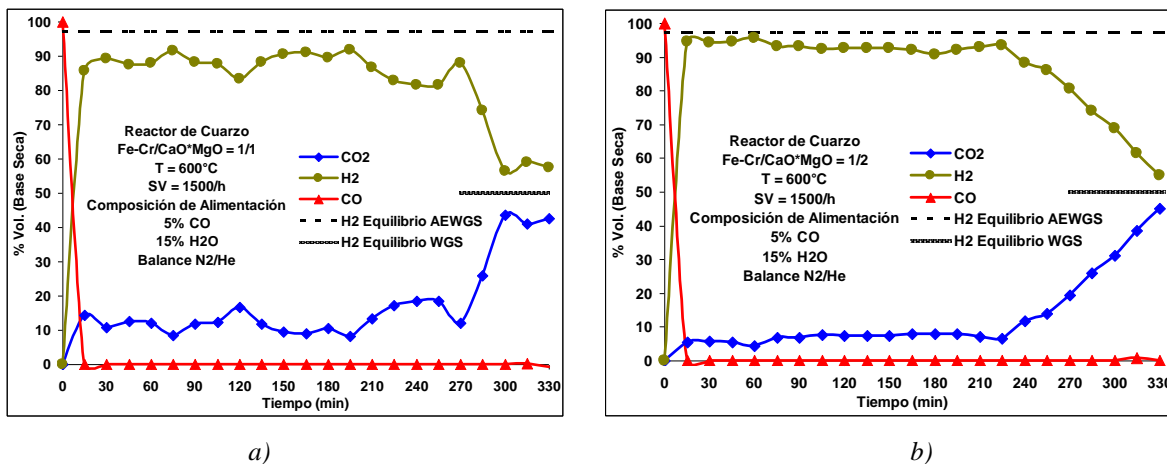
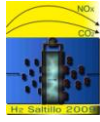


Figura 10. Resultado del reactor a $600^\circ C$ con la mezcla Fe-Cr/CaO*MgO para la producción de hidrógeno
a) $cat/abs = 1/1$, b) $cat/abs = 1/2$

Los resultados de producción de hidrógeno con la relación cat/abs igual a $1/2$ se presentan en la Figura 10 (b). Donde se puede observar que la concentración de H_2 máxima es de 95% y solo un 5% de CO_2 durante 210 minutos de reacción, estos datos experimentales pueden ser comparados con la concentración de H_2 en el equilibrio del sistema AEWGS los cuales se encuentran muy cercanos. La concentración de CO es cero durante todo el seguimiento de reacción confirmando que el catalizador Fe-Cr es activo tras 330 minutos de reacción en la mezcla cat/abs .



Al transcurrir 210 minutos la concentración de CO_2 e H_2 pasan a valores próximos al equilibrio de la reacción WGS, como resultado de la completa carbonatación de la dolomita. Resultados similares se obtuvieron con la mezcla cat/abs = 2/1, Figura 11. Sin embargo, el tiempo de saturación de CO_2 fue menor comparado con la mezcla cat/abs 1/1 y 1/2 debido a la cantidad menor de $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$.

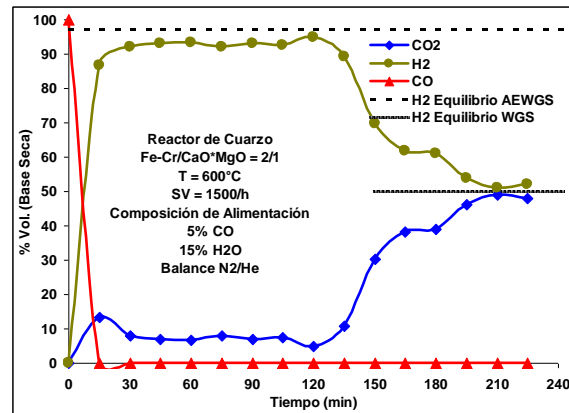


Figura 11. Resultado del reactor a 600°C con la mezcla $\text{Fe-Cr}/\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ para la producción de hidrógeno $\text{cat}/\text{abs} = 2/1$

4.2.2 Mezcla $\text{Fe-Cr}/\text{Na}_2\text{ZrO}_3$

Al utilizar la mezcla $\text{cat}/\text{abs} = 1/1$ Figura 11 (a), la concentración máxima de hidrógeno experimental es tan solo de 71% con respecto a la del equilibrio AEWGS durante 160 minutos de reacción, 29% de CO_2 y alrededor de 1% de CO sin reaccionar.

Los resultados en la concentración de H_2 generados en el reactor posiblemente se deban a la baja presión parcial de CO_2 limitando la cinética de reacción hacia este gas, lo que impide al material removerlo adecuadamente para alcanzar concentraciones de hidrógeno más altas. A pesar de la baja presión parcial de CO_2 el Na_2ZrO_3 logra carbonatarse ya que al comparar la concentración de H_2 experimental con la del equilibrio de la reacción de WGS esta es mayor. Al utilizar la relación en peso $\text{cat}/\text{abs} = 1/2$ se presenta una concentración de H_2 , CO_2 y CO sin reaccionar similar a la obtenida con la relación $\text{cat}/\text{abs} = 1/1$, los resultados se pueden ver en la Figura 11 (b). Lo cual sugiere que para este material la presión parcial de CO_2 que se genera bajo estas condiciones es el efecto más importante ya que no permite cinéticas rápidas de carbonatación que concedan una pureza tan alta comparada con la que se logra con la dolomita calcinada.

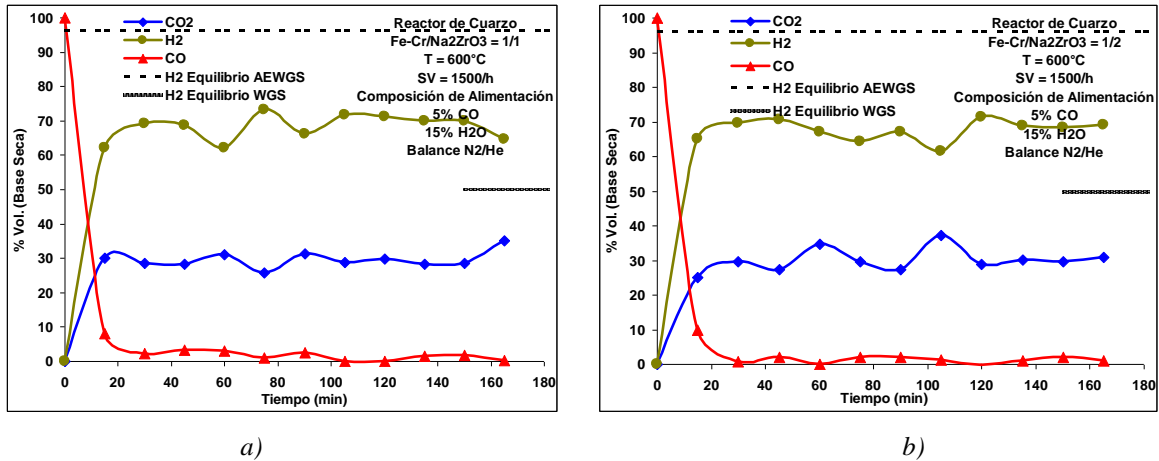
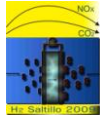


Figura 11. Resultado del reactor a 600°C con la mezcla Fe-Cr/Na₂ZrO₃ para la producción de hidrógeno
a) cat/abs = 1/1, b) cat/abs = 1/2

De igual forma los resultados con la mezcla cat/abs = 2/1, Figura 12. Sin embargo, indican concentraciones de CO₂, H₂ y CO muy parecidas comparadas con la mezcla cat/abs 1/1 y 1/2. Así como también un tiempo de saturación del Na₂ZrO₃ menor comparado con las mezclas anteriormente mencionadas.

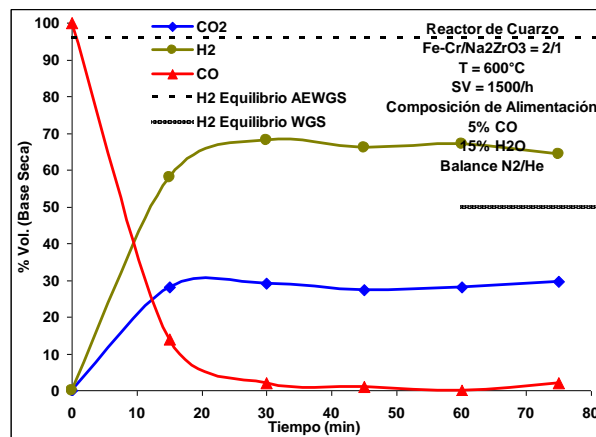
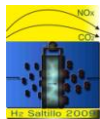


Figura 12. Resultado del reactor a 600°C con la mezcla Fe-Cr/Na₂ZrO₃ para la producción de hidrógeno
cat/abs = 2/1



5.- Conclusiones

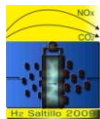
El catalizador sintetizado Fe-Cr generó conversiones de CO a CO₂ al 100%. Además mantuvo su área superficial después de ser expuestos a las condiciones de reacción WGS (12 m²/g). Las condiciones de operación del sistema AEWGS revelaron que la velocidad espacial SV = 1500h⁻¹, relación CO/H₂O = 1/3, una temperatura de 600°C y un flujo de alimentación al 5% de CO y presión atmosférica producen la concentración de H₂ máxima con 96% y una mínima de 4% CO₂ al utilizar CaO*MgO. Mientras que con Na₂ZrO₃ se obtiene una máxima de H₂ de 63%, una concentración de CO₂ mínima del 30% así como un 7% de CO sin reaccionar principalmente debido a efectos cinéticos. A las condiciones de reacción las mezclas Fe-Cr/CaO*MgO con relaciones 1/2 y 2/1 en peso, generaron durante 220 minutos un 95% de H₂ acompañado de un 5% de CO₂ libre de CO. Logrando mantener la conversión del CO y la remoción de CO₂ de equilibrio produciendo hidrógeno con una pureza superior al 95%.

6.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto SEP-CONACY No. 40356. También los autores agradecen al M.en C. Enrique Torres y a la Ing. Karla Campos por su apoyo en la caracterización por DRX y MEB respectivamente.

7.- Referencias

- ¹ Katia Gallucci, Stefano Stendardo, Pier Ugo Foscolo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, (2008), 3049 – 3055.
- ² D.P. Harrison, *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies* Vancouver, Canada (2004), 1101 – 1106.
- ³ Simms N.J., Oakey J.E., *Materials Issues for Coal-Fired Combined Cycle Power Plants*, British Coal Corporation, Coal Research Establishment, Stoke Orchard, Cheltenham, Glos, GL524RZ, U.K. (1991).
- ⁴ S. C. Reyes, J. H. Sinfelt, J. S. Feeley, *Ind. Eng. Chem.* 42, (2003), 1588 – 97.
- ⁵ Jand N, Brandani V, Foscolo PU, *Ind. Eng. Chem. Res* 45, (2006), 834 – 43.
- ⁶ Granite EJ, O'Brien T. *Fuel Process Technol*, 86, (2005), 1423 – 34.
- ⁷ Rostrup-Nielsen, J. R., *Catalytic Steam Reforming*. In: *Catalysis: Science and Technology*, J.R. Anderson and M. Boudart. New York: Springer Verlag, 5, (1984), 1-117.
- ⁸ Harrison, C. Han, G. Lee, *A Calcium Oxide Sorbent Process For Bulk Separation Of Carbon Dioxide*, Advanced Coal-Fired Power System 95 Review Meeting, Morgantown, Wes Virginia. (1995).
- ⁹ A. Lopez and D. Harrison, *Ind. Eng. Chem.* 40, (2001), 5102 – 5109.
- ¹⁰ Forsberg, *Chem. Eng. Prog.* 101, (2005) 20.
- ¹¹ Peter Heidebrecht, Christoph Hertel, and Kai Sundmacher, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 6 (2008), A19.
- ¹² V. Dupont, A.B. Ross, I. Hanley, M.V. Twigg, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, (2007), 67 – 79.
- ¹³ Alejandro Lopez Ortiz and Douglas P. Harrison, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, (2001), 5102 – 5109.
- ¹⁴ W. J. Comas; M. Laborde; N. Amadeo. *J. Power Sources*. 138, (2004), 61 – 67.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ¹⁵ Liang-Shih Fan, Himanshu Gupta, Mahesh V. Iyer, Barteve Sakadjian., Semi Annual Technical Progress Report, Department Of Chemical Engineering, Ohio State University, (2005).
- ¹⁶ Stevens 50 kW Absorption Enhanced Natural Gas Reformer, Chevron Texaco Tech. Ventures, (2005).
- ¹⁷ Z. Wang; J. Zhou; Q. Wang; J. Fan; K. Cen. *Int. J. Hydrogen Energy*, (2005).
- ¹⁸ M. Kato; S. Yoshikawa; K. Nakawaga *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002), 485 – 87.
- ¹⁹ D. Lardizábal, V. Collins, A. López, NL/a/2006/000017, Aplicación de Patente Mexicana (2006).
- ²⁰ Miguel A. Escobedo Bretado, Manuel D. Delgado Vigil, Jesús Salinas Gutiérrez, Alejandro López Ortiz, Virginia Collins-Martínez, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2009), doi:10.1016/j.ijhydene.2009.07.025.
- ²¹ Miguel A. Escobedo Bretado, Manuel D. Delgado Vigil, Jesús Salinas Gutiérrez, Alejandro López Ortiz, Virginia Collins-Martínez, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, (2009) en impresión.
- ²² A. Roine, Outokumpu *HSC Chemistry, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*, (2002), Version 5.1.
- ²³ Mahesh V. Iyer, Himanshu Gupta, Barteve B. Sakadjian, and Liang-Shih Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, (2004), 3939 – 3947.
- ²⁴ A. López; N. Pérez; A. Reyes; D. Lardizábal; *Sep. Sci. Technol.* 39 (15) (2004), 35 – 63.
- ²⁵ Yun Lei, Noel W. Cant, David L. Trimm, *J. Catal.*, 239, (2006) 227 – 236.