

Adecuación de un Sistema de Quimisorción Chemisorb 2720 Utilizado en la Estimación de la Dispersión y el Tamaño de Partículas Metálicas Dispersas en Catalizadores Sólidos Soportados

Mario Andrey Rojas Tarazona y Ramiro Jose Montoya Tasco

Trabajo de Grado para optar por el título de Ingeniero Químico

Modalidad de Trabajo de Investigación

Directora

Luz Marina Ballesteros Rueda

Ingeniera Química, Ph.D.

Codirectora

Julieth Tatiana García Sánchez

Ingeniera Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

2025

Dedicatoria

A mi madre, Doralba Tasco Moya, Gracias, mamá, porque frente a cualquier obstáculo nunca dudaste en estar a mi lado, brindándome tu fuerza y motivándome a seguir adelante. Sin tu paciencia, sacrificio y amor infinito, este sueño no sería una realidad. Esta tesis es una prueba de que todo lo que has hecho por mí ha valido la pena, y es tanto tu logro como el mío.

A mi hermana, Karolayn Montoya Tasco, un ejemplo de determinación y fortaleza. A lo largo de mi vida, me has inspirado con tu dedicación y esfuerzo, demostrándome que los sueños se alcanzan con disciplina y pasión. Gracias por ser un modelo a seguir y por enseñarme que cada reto es una oportunidad para crecer.

A mi hermana, Linda Stefany Ayala Tasco, quien con su actitud ante la vida me enseñó que, sin importar las circunstancias, siempre hay motivos para sonreír. Me has demostrado que la felicidad no depende de lo que enfrentamos, sino de cómo decidimos afrontarlo. Gracias por recordarme que todo es pasajero, que la vida es un constante aprendizaje.

A Hazlith Natalia Becerra Madrid, mi compañera de vida, por ser luz, ternura y amor en su forma más pura. Gracias por tu comprensión profunda, por tu apoyo incondicional en cada etapa de este proceso, por tu forma de abrazar mis logros como si fueran tuyos, y por acompañarme incluso en los días más inciertos.

A ustedes, mi madre, mis hermanas y mi pareja, les dedico con amor y gratitud este trabajo. Sin su apoyo, su ejemplo, su ternura y sus enseñanzas, este logro no habría sido posible.

Ramiro Jose Montoya Tasco

Agradecimientos

En primer lugar, agradecemos a Dios, quien nos ha dado la vida, la fortaleza y la sabiduría para recorrer este camino. Sin su guía y su luz, no habríamos tenido la paciencia y la perseverancia necesarias para superar cada desafío en este proceso académico.

A nuestras familias, por ser nuestro mayor apoyo, fuente de motivación y ejemplo de esfuerzo y dedicación. Su confianza inquebrantable y sus enseñanzas nos han impulsado a seguir adelante, recordándonos siempre que con trabajo y perseverancia los sueños se cumplen.

A nuestra codirectora, Julieth Tatiana García Sánchez, y a nuestra directora, Luz Marina Ballesteros Rueda, por su invaluable orientación y acompañamiento en el desarrollo de esta tesis. Su paciencia, conocimiento y guía fueron fundamentales para la culminación de este trabajo.

Al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT), por brindarnos el espacio y los recursos necesarios para llevar a cabo nuestra investigación. Su compromiso con la ciencia y la innovación ha sido clave en nuestro proceso de formación.

A nuestros compañeros del Parque Tecnológico Guatiguará, por su amabilidad, colaboración y por ser un verdadero ejemplo de que la investigación es amor al conocimiento. Su dedicación y pasión nos han inspirado a seguir adelante con nuestro trabajo.

A todas las personas que, de una u otra manera, hicieron parte de este camino, nuestro más sincero agradecimiento. Cada palabra de aliento, cada enseñanza y cada gesto de apoyo han sido fundamentales para alcanzar esta meta.

Tabla de contenido

Resumen.....	9
Summary	10
Introducción	11
1. Objetivos.....	14
1.1 Objetivo general	14
1.2 Objetivos específicos.....	14
2. Estado del arte y marco teórico	15
3. Metodología.....	19
3.1 Diseño del sistema integrado de pulsos controlados.....	20
3.2 Instalación de sistema de pulsos controlados y mantenimiento	23
3.3 Desarrollo y estandarización del protocolo operacional	25
4. Resultados.....	29
5. Conclusiones.....	38
Apéndice	44

Lista de tablas

Tabla 1. Pruebas realizadas de quimisorción en el Chemisorb 2720.....	28
Tabla 2. Pruebas realizadas de quimisorción en el 3FLEX	28
Tabla 3. Contenido metálico y eficiencia de impregnación.....	29
Tabla 4. Resultados de análisis para la reproducibilidad de quimisorción en 3FLEX	34

Lista de figuras

Figura 1. Vista frontal del equipo Chemisorb 2720.....	13
Figura 2. Diagrama de flujo metodología.....	19
Figura 3. Circuito interno Chemisorb 2720.....	20
Figura 4. Diagrama pfd del circuito interno Chemisorb 2720.....	21
Figura 5. Diagrama pfd general del diseño integrado de pulsos controlados	22
Figura 6. Apertura de carga e inyección antigua	23
Figura 7. Componentes externos del equipo Chemisorb 2720 adaptado con el sistema de inyección de pulsos controlados.	24
Figura 8. Sistema de pulsos	24
Figura 9. Pulsos en el Chemisorb 2720 para el Ni(13,9)/Al ₂ O ₃ con una masa de 0,5029g	30
Figura 10. % Dispersión en Chemisorb 2720 del catalizador Ni(13,9)/Al ₂ O ₃ 0,5g para las diferentes replicas	31
Figura 11. Estimación de tamaño medio de partícula de ni para los resultados arrojados en el Chemisorb 2720 garantizando la repetibilidad	31
Figura 12. Quimisorción en el 3FLEX para el Ni(13,9)/Al ₂ O ₃ con una masa 0,5032g	33
Figura 13. Reproducibilidad positiva del Chemisorb 2720 para la dispersión.....	34
Figura 14. Reproducibilidad positiva del Chemisorb 2720 para la estimacion del tamaño medio de partícula.....	35
Figura 15. Sensibilidad positiva del Chemisorb 2720 para la estimación de la dispersión	36

Figura 16. Sensibilidad positiva del Chemisorb 2720 para la estimación del tamaño medio de partícula..... 37

Lista de apéndices

Anexo a. Mantenimiento Chemisorfb 2720.....	44
Anexo b. Protocolo estandarizado con sistema de pulsos controlados Chemisorfb 2720	52
Anexo c. Condiciones de operación.....	94
Anexo d. Estimación de dispersión y de diámetro de partícula.....	96
Anexo e. Estimación para la síntesis de catalizadores	98
Anexo f. Quimisorcion 3FLEX.....	100
Anexo g. Ensayo 1 Chemisorb 2720.....	101
Anexo h. Determinación de la desviación estándar	103

Resumen

Título: Adecuación de un Sistema de Quimisorción Chemisorb 2720 Utilizando en la Estimación de la Dispersión y el Tamaño de Partículas Metálicas Dispersas en Catalizadores Sólidos Soportados*

Autores: Mario Andrey Rojas Tarazona** y Ramiro José Montoya Tasco**

Palabras Clave: Catalizador, ChemiSorb 2720, Dispersión de partícula, Gas adsorbido, Quimisorción, Pulsos, Tamaño de partícula.

Descripción:

La caracterización de catalizadores heterogéneos mediante quimisorción de gases permite estimar parámetros clave como la dispersión metálica y el tamaño de partícula. Sin embargo, equipos como el Chemisorb 2720 presentan limitaciones operativas debido a su sistema manual de inyección a través de jeringa, lo que puede comprometer la reproducibilidad y precisión de los resultados. Este estudio tuvo como objetivo adecuar el sistema de inyección del Chemisorb 2720 mediante la incorporación de una válvula de seis vías con *loop* calibrado, permitiendo la generación de pulsos constantes y controlados de gas. La metodología del proyecto incluyó el rediseño del sistema de entrada de gases, la creación de un protocolo de operación estandarizado, y la validación de la modificación a través de estudios comparativos con un equipo de referencia comercial (3FLEX), que opera por quimisorción volumétrica estática. Se utilizaron catalizadores de níquel y cobre soportados en alúmina, preparados por impregnación húmeda incipiente. Se evaluaron distintas masas de muestra y contenidos metálicos para analizar la confiabilidad del sistema modificado. Los resultados mostraron que el Chemisorb 2720 modificado brinda datos consistentes y comparables con el equipo de referencia cuando se trabaja bajo ciertas condiciones, los valores de dispersión y tamaño de partícula presentaron buena correlación entre ambos sistemas.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora Luz Marina Ballesteros Rueda. Codirectora Julieth Tatiana García Sánchez.

Summary

Title: Adaptation of a Chemisorption System Chemisorb 2720 for Estimating the Dispersion and Size of Metal Particles Dispersed in Supported Solid Catalysts*

Authors: Mario Andrey Rojas Tarazona** and Ramiro José Montoya Tasco**

Keywords: Catalyst, Chemisorb 2720, Dispersion, Adsorbed gas, Chemisorption, Pulses, Particle size.

Description:

Characterization of heterogeneous catalysts through gas chemisorption allows estimation of key parameters such as metal dispersion and particle size. However, equipment like the Chemisorb 2720 has operational limitations due to its manual injection system via syringe, which can compromise the reproducibility and accuracy of the results. This study aimed to adapt the injection system of the Chemisorb 2720 through the incorporation of a six-way valve with constant and controlled gas pulse generation. The project's methodology included the redesign of the gas inlet system, the creation of a standardized operation protocol, and the validation of the modification through comparative studies with a commercial reference equipment (3FLEX), which operates by static volumetric chemisorption. Nickel and copper catalysts supported on alumina were used, prepared byincipient wet impregnation. Different sample masses and metal contents were evaluated to analyze the reliability of the modified system. The results showed that the modified Chemisorb 2720 provides consistent and comparable data with the reference equipment when operating under certain conditions; the dispersion values and particle size showed good correlation between both systems.

*Degree work

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora Luz Marina Ballesteros Rueda. Codirectora Julieth Tatiana García Sánchez.

Introducción

En la actualidad, los catalizadores desempeñan un papel crucial en aproximadamente el 90 % de los procesos industriales, impulsando la eficiencia y sostenibilidad de la producción química (Millholland, 2021). Su capacidad para aumentar la selectividad y conversión de las reacciones no solo optimiza el uso de materias primas y recursos energéticos, sino que también minimiza la generación de residuos, un aspecto clave en la industria moderna comprometida con la reducción del impacto ambiental (Millholland, 2021).

Entre los diferentes tipos de catalizadores, los catalizadores sólidos (comúnmente denominados heterogéneos) han emergido como los más utilizados en aplicaciones industriales, debido a su facilidad de separación de los reactivos y productos (Chicaiza Ortiz et al., 2021); así como a la simplicidad en su preparación, en comparación con los catalizadores homogéneos (Kikhtyanin et al., 2025). Dentro de los catalizadores sólidos, destacan especialmente los catalizadores soportados. Estos consisten en una pequeña cantidad de material catalíticamente activo, generalmente metales nobles o de transición como Pd, Pt, Cu, Ni entre otros (Huidobro-Pahissa-Ana, 2024); depositado sobre un material sólido inerte y poroso que actúa como soporte, generalmente un óxido metálico (Huidobro-Pahissa-Ana, 2024.).

Uno de los factores más estudiados en los catalizadores sólidos soportados es el tamaño de las partículas metálicas dispersas, debido a que este tamaño influencia las propiedades geométricas y electrónicas de las partículas, afectando directamente en el comportamiento catalítico en las denominadas reacciones sensibles a la estructura (Li & Wang, 2020). Estudios recientes han demostrado que, por ejemplo, partículas más pequeñas favorecen la adsorción de reactivos en sitios de baja coordinación metálica como esquinas o bordes, lo cual puede disminuir la energía de

activación de la reacción, llevando a una mayor reactividad (Le Valant et al., 2021; Wang & Lu, 2020; Shu et al. 2024).

Para la caracterización precisa del tamaño de partícula metálica, se emplean diversas técnicas analíticas, entre las que destacan la microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la quimisorción de moléculas sonda (Fulton & Crosser, 1965). Entre estas, la quimisorción sobresale por su capacidad para proporcionar mediciones confiables mediante un equipamiento relativamente sencillo y accesible. Esta técnica puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos experimentales como gravimetría, técnicas volumétricas o con el uso de sistemas de flujo en modo continuo o por pulsos (Friedland et al., 2020), lo que la convierte en una herramienta clave en la investigación y desarrollo de catalizadores industriales (Friedland et al., 2020). La quimisorción se basa en el uso de gases que se adsorben selectiva y químicamente sobre el área expuesta de la partícula metálica. Esto permite aproximar el número de átomos metálicos en la superficie del catalizador (Bermejo Herrera, 2017; Webb, 2003.). En el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) se cuenta con un equipo ChemiSorb 2720 de la empresa Micromeritics para estudios de quimisorción, ver figura 1. El ChemiSorb 2720 es un equipo de inyección manual que cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD) para analizar moléculas sonda como H_2 , CO , O_2 y N_2O (Micromeritics, 2024.). Sin embargo, en la configuración original del sistema el flujo de la molécula sonda se inyecta a través de una jeringa de gases, lo que representa un inconveniente debido a que el volumen de gas inyectado puede cambiar por factores como el aumento de la temperatura de la jeringa debido al contacto con el calor corporal del operador, generando errores en las mediciones de tamaño de partícula. Otra limitación es la precisión del volumen inyectado y el ritmo con el que se inyectan las moléculas puesto que, dependiendo de la habilidad del operador, el volumen inyectado puede

variar. Adicionalmente, la jeringa es de cristal, lo que aumenta el riesgo de que se fracture o se rompa.

Figura 1.

Vista frontal del equipo Chemisorfb 2720



Teniendo en cuenta lo anterior, en este proyecto se planteó la adecuación del equipo de quimisorción ChemiSorb 2720 mediante la modificación del sistema de inyección manual a un sistema de pulsos controlados, que permita un mayor control del volumen de inyección de la molécula sonda y, con ello, la determinación más precisa del tamaño de partícula metálica de diversos catalizadores sólidos.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Realizar la adecuación de un sistema de quimisorción ChemiSorb 2720 utilizado en la estimación de la dispersión y el tamaño de partículas metálicas dispersas en catalizadores sólidos soportados.

1.2 Objetivos específicos

- Diseñar e instalar un sistema de inyección de pulsos controlados para el equipo ChemiSorb 2720.
- Desarrollar un protocolo para la estimación de tamaño de partícula y dispersión de partículas metálicas con el sistema modificado.
- Establecer la confiabilidad en la estimación de tamaño de partícula y dispersión de partículas metálicas en diferentes catalizadores sólidos soportados.

2. Estado del arte y marco teórico

Los catalizadores son una parte indispensable de la industria química moderna, debido a que se requieren para la síntesis de productos químicos en general (Millholland, 2021). Estos reducen los requerimientos energéticos y la formación de subproductos en las reacciones químicas (AIMPLAS, 2024.). Los catalizadores pueden clasificarse según distintos criterios, como son estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación (Huidobro-Pahissa, 2024.). La clasificación más habitual se basa en la fase en la que se encuentra el catalizador con respecto al medio de reacción (Sosa, 2019.), distinguiéndose dos grandes grupos: los catalizadores homogéneos y los catalizadores heterogéneos. Estos últimos por lo general son sólidos que interactúan con reactivos en estado líquido o gaseoso (AIMPLAS, 2024.), lo que les permite ser separados en la corriente de productos por métodos físicos simples para ser reutilizados (Ulukardesler, 2023). Esta facilidad de separación ha permitido su uso en procesos industriales como la oxidación de amoníaco a óxido nítrico, donde se usan catalizadores de Pt/Rh (Huidobro-Pahissa, 2024.), el craqueo de fracciones de petróleo con catalizadores de níquel sobre aluminosilicatos, la deshidrogenación de n-butano para la producción de butadieno usando óxido de cromo soportado en alúmina ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) y la conversión de etileno y buteno en propileno usando óxido de tungsteno soportado en sílice (WO_3/SiO_2) (Lefèvre & Delevoye, 2023; Coq et al., 2010; Huidobro-Pahissa, 2024.; Sad & Castro, 2015).

Los catalizadores heterogéneos pueden clasificarse en dos tipos: másicos y soportados (Ramírez Sanabria & Miranda Muñoz, 2022). En los catalizadores másicos la fase activa compone todo el volumen del material y están formados por sustancias puras, ya sean elementos o compuestos como óxidos mixtos de metales (Penner, 2021). Por otro lado, los catalizadores soportados consisten en una o varias especies catalíticamente activas dispersas sobre un soporte que les da una mayor área

superficial que su contraparte másica (Coria Aguilar, 2013; Mabate, 2021; Ramírez Sanabria & Miranda Muñoz, 2022). En el caso de los catalizadores metálicos soportados, la fase activa metálica suele estar compuesta por metales nobles o de transición y su elección depende del proceso catalítico específico. Por ejemplo, el Ni, Rh, Ir y Ru presentan alta actividad en reacciones de hidrogenólisis, mientras que el Co y el Os muestran una actividad intermedia. En contraste, el Pt y el Pd resultan poco activos en este tipo de reacciones (Ballarini, 2009). Sin embargo, el Pt se utiliza ampliamente en procesos como la oxidación de amoníaco, la hidrogenación y la deshidrociclización de nafta virgen. Por otra parte, los metales Cr, Fe y K se emplean en la deshidrogenación de etilbenceno y en reacciones para la producción de amoníaco (Sad & Castro, 2015).

Debido a que los procesos catalíticos en los catalizadores sólidos ocurren en la superficie del material (Tuñón, 2020; Ramírez Sanabria & Miranda Muñoz, 2022), el comportamiento de la reacción depende de la estructura superficial del catalizador; es decir, de la disposición específica de los átomos en la superficie (Wu et al., 2024). Asimismo, análisis sobre catálisis en nanopartículas metálicas indican que el tamaño de partículas influye tanto en la estructura geométrica como electrónica, alterando la eficiencia catalítica en reacciones como la oxidación del CO y la hidrogenólisis del ciclohexano (Wang & Lu, 2020). Un ejemplo de esto lo encontramos en la deshidrogenación del propanol, donde la efectividad catalítica de los sistemas Pt/Al₂O₃ guarda una relación directamente proporcional al número de átomos de Pt situados en los vértices y bordes, siendo estos sitios de baja coordinación los más activos (Le Valant et al., 2021).

Dependiendo del tipo de unión que forme el catalizador con una molécula que se adsorbe, se puede distinguir entre dos tipos principales de adsorción: la física y la química. La adsorción física (o fisisorción) se caracteriza por la interacción débil y reversible entre el adsorbente y las especies

del adsorbato (Králík, 2014). En contraste, la adsorción química (o quimisorción) implica un tipo de unión más fuerte, debido a la formación de enlaces químicos (Zhou & Hu, 2021). Este tipo de adsorción genera calores de adsorción considerablemente elevados, que pueden alcanzar hasta los 800 kJ/mol (Webb, 2003). A diferencia de la adsorción física, la quimisorción es altamente selectiva y ocurre únicamente en los sitios metálicos del catalizador (Králík, 2014), lo que la hace útil en procesos de caracterización de la fase metálica.

Para el estudio de tamaños de partícula por quimisorción, existen dos técnicas principales que pueden emplearse: la quimisorción volumétrica estática y la quimisorción dinámica (Friedland et al., 2020). La quimisorción volumétrica estática es especialmente conveniente cuando se requiere una isoterma de alta resolución, ya que permite realizar mediciones a presiones muy bajas, aumentando la exactitud a la hora de caracterizar la superficie metálica (Micromeritics Instrument Corporation, 2022.). No obstante, esta técnica presenta ciertas limitaciones, puesto que implica realizar múltiples dosificaciones para alcanzar el equilibrio, lo que la convierte en un método relativamente lento y propenso a errores (Webb, 2003). En cuanto a la quimisorción dinámica, consiste en suministrar una cierta cantidad conocida de gas adsorbente de forma sucesiva hasta formar una monocapa del adsorbente sobre la superficie metálica (Barbelli, 2016). A pesar de su simpleza, la quimisorción dinámica ofrece información valiosa para la caracterización de metales tales como la dispersión y la cantidad de átomos que posee una muestra sin tener que llegar al equilibrio, generando un ahorro de tiempo y costos (Barbelli, 2016). Existen dos formas de realizar quimisorción dinámica: la quimisorción de flujo continuo y la quimisorción por pulsos (Friedland et al., 2020). Este estudio se enfoca en este último, el cual consiste en suministrar pulsos de la molécula sonda. Estos pulsos pueden realizarse con una jeringa, un sistema manual de válvulas o un mecanismo automatizado. En este proceso, se emplea un detector de conductividad térmica

(TCD) calibrado para medir la cantidad de gas no adsorbido en cada pulso. La diferencia entre la cantidad de gas inyectado y la cantidad no adsorbida permite determinar la cantidad de gas efectivamente adsorbida (Webb, 2003).

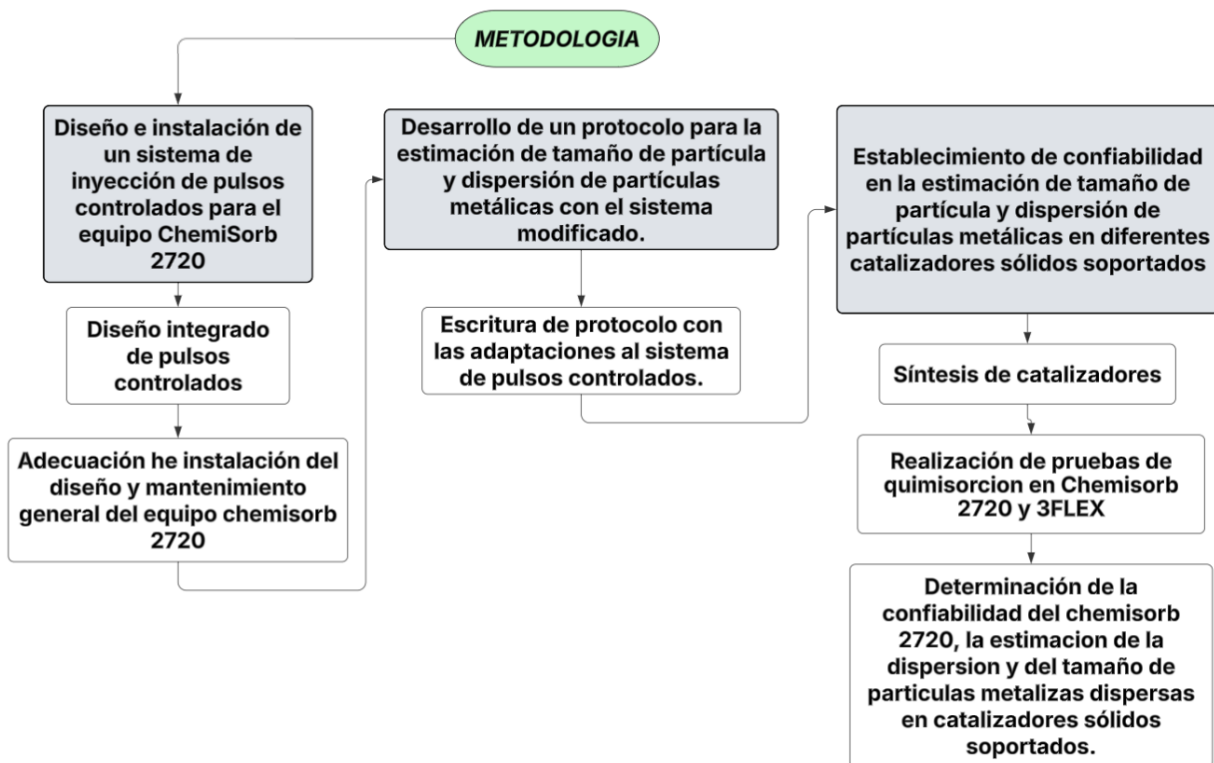
Bajo este contexto, diversos equipos de quimisorción por pulsos comerciales como el Quantachrome Autosorb-iQ, el BELSORP-max, el PCTPro-2000, el Hiden Isochema IGA-003, el Chemisorb 2750 (Borodin et al., 2020; Haley et al., 2019; Knudsen et al., 2021; Salazar & Szidat, 2019; Streeck et al., 2022) o el Chemisorb 2720 de la marca Micromeritics, ubicado en el parque tecnológico Guatiguará, pueden ser empleados para estudios de quimisorción de distintas moléculas sondas como H₂, CO, O₂ o N₂O y monóxido de carbono. Este tipo de análisis requieren un control sobre la molécula sonda que se envía a través de pulsos, debido a que cualquier variación en las condiciones puede afectar a la estimación de cantidad adsorbida (Wachs & Bañares, 2023; Barbelli, 2016). Ante esta problemática, Friedland et al. (2020) propuso una alternativa denominada “quimisorción por pulsos casi continua” por medio de una modificación a un sistema de pulsos, el cual inyecta pulsos pequeños y regulares de forma automatizada en vez de inyecciones separadas de gas. Esta modificación permite un mayor control en la dosificación de la molécula sonda y evita que la corriente gaseosa de la molécula sonda sufra expansión volumétrica por cambios de temperatura durante la inyección, reduciendo así el error asociado al manejo manual. El estudio demostró que ajustes al sistema de pulsos pueden tener un impacto en la exactitud y reproducibilidad de los datos de adsorción. Inspirados en dicha aproximación, el presente trabajo propone una modificación del sistema de inyección del equipo Chemisorb 2720, reemplazando la jeringa por un sistema de pulsos utilizando una válvula de 6 vías con un *loop* calibrado, que permita pulsos constantes y precisos. Esta modificación busca una mejora en la calidad experimental brindando una solución práctica y reproducible.

3. Metodología

La metodología empleada para la realización del proyecto se encuentra descrita en el diagrama de la figura 2. En este se describen las etapas que se implementaron desde el diseño, mantenimiento, estandarización del protocolo operacional y establecimiento de confiabilidad de los resultados. Dichas etapas se describen en las siguientes secciones.

Figura 2.

Diagrama de flujo metodología



3.1 Diseño del sistema integrado de pulsos controlados

Inicialmente, se realizó una inspección detallada del equipo de quimisorción ChemiSorb 2720, ubicado en el laboratorio 105 del Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG-UIS) (ver figura 1 y 3), con el fin de evaluar su estado y comprender su diseño de operación interno. A partir de este análisis, se elaboró un diagrama de flujo de proceso (PFD), figura 3, el cual permitió identificar las rutas de flujo del gas dentro del equipo.

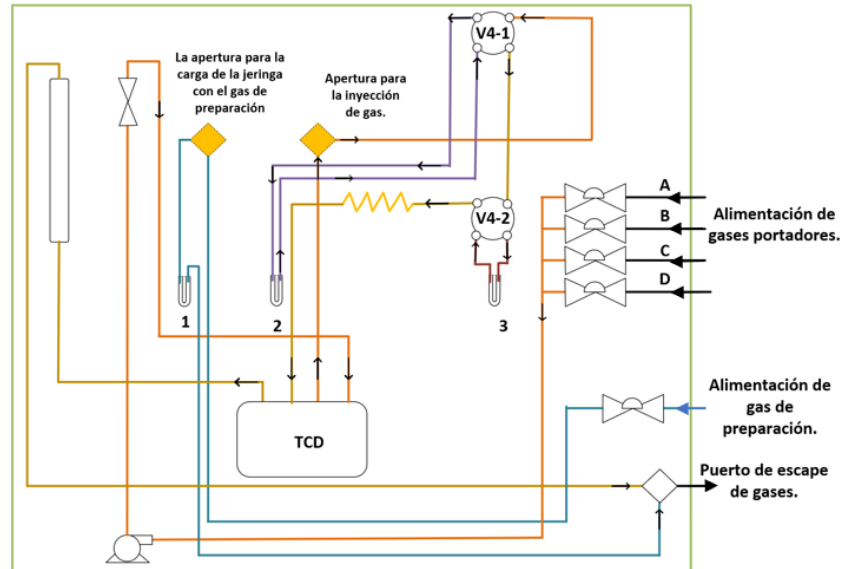
Figura 3.

Circuito interno Chemisorb 2720



Figura 4.

Diagrama PFD del circuito interno del Chemisorb 2720



Se reconocieron dos corrientes principales: la alimentación de gases portadores y la alimentación de gas de preparación (ver figura 4). El gas de arrastre ingresa al equipo a través de las aperturas A, B, C y D, denominadas “alimentación de gases portadores”, mientras que el gas de análisis, con una ruta de flujo específica dentro del sistema se introdujo a través del puerto de “alimentación de gas de preparación”, ver figura 4. Además, se identificaron tres reactores dispuestos en forma de “U”, los cuales fueron denotados en el diagrama PFD como "1", "2" y "3". Estos tres reactores de cuarzo cuentan con una función específica. El primer reactor canaliza el flujo del gas de análisis, asegurando su distribución uniforme dentro del sistema. En el segundo reactor ocurre la interacción entre el gas de análisis que es arrastrado por el gas de arrastre y el catalizador, permitiendo el proceso de adsorción sobre la superficie del material activo. Finalmente, el tercer reactor actúa como una trampa fría, evitando la condensación de agua durante

el análisis y protegiendo el detector de conductividad térmica (TCD) de posibles interferencias que pudieran afectar la precisión de las mediciones.

Las corrientes de gas portador y de preparación interactúan en las aperturas de carga e inyección, como se observa en el diagrama PFD interno del equipo (figura 4). Sin embargo, en el sistema original, la inyección del gas se realizaba manualmente con una jeringa a través de las aperturas denotadas en color mostaza (figura 4), lo que generaba imprecisiones en el volumen suministrado y afectaba la reproducibilidad de los experimentos. Estas aperturas se muestran en la figura 5. Para modificar este aspecto, se implementó un diseño de pulsos controlados, incorporando una válvula de seis vías (figura 6) con posiciones específicas que optimizaron el proceso de carga e inyección del equipo. Esta modificación permitió establecer un diseño operacional integrado, con el cual se ajustaron los flujos de gas de manera más precisa y se estandarizó el procedimiento de inyección (ver protocolo en Anexo B).

Figura 5.

Diagrama PFD general diseño integrado de pulsos controlados

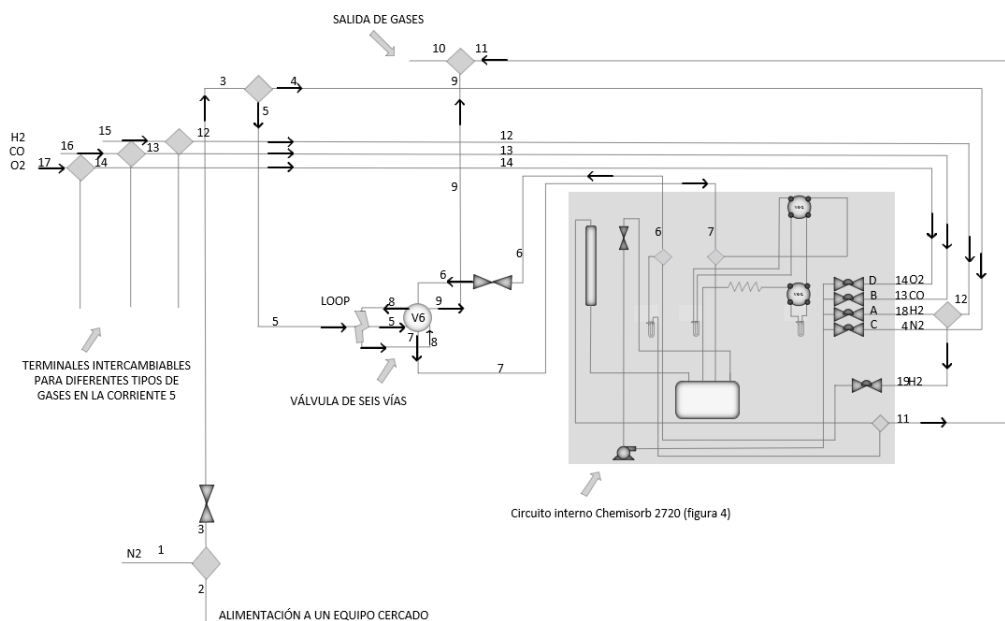


Figura 6.

Apertura de carga e inyección antigua.



3.2 Instalación de sistema de pulsos controlados y mantenimiento

En el mantenimiento general del equipo se intervinieron y calibraron diversos componentes esenciales para el funcionamiento del equipo, los cuales se encontraban en deterioro por su largo tiempo sin uso. Entre estos componentes estuvieron el rotámetro, la chaqueta de calentamiento, la termocupla y los filtros internos (Anexo A). En la figura 7 se aprecian las partes externas del equipo. Posterior a esto, se implementó el diseño integrado de pulsos controlados establecido en el diagrama PFD (figura 5) mediante la instalación de tramos de tuberías y accesorios que permitieron conectar el equipo con las balas de gases necesarias para su operación, además de la instalación de la válvula de seis vías para la regulación automatizada de los pulsos de gas, ver figura 8. El sistema adaptado se presenta en la figura 7. Con estas mejoras, el diseño integrado de pulsos controlados se implementó completamente, dejando el equipo en óptimas condiciones de operación.

Figura 7.

Componentes externos del equipo Chemisorb 2720 adaptado con el sistema de inyección de pulsos controlados

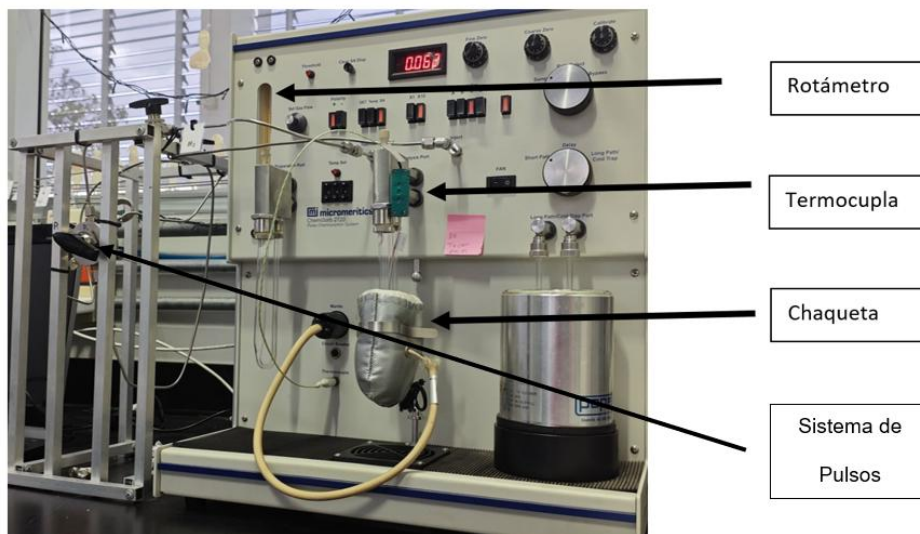
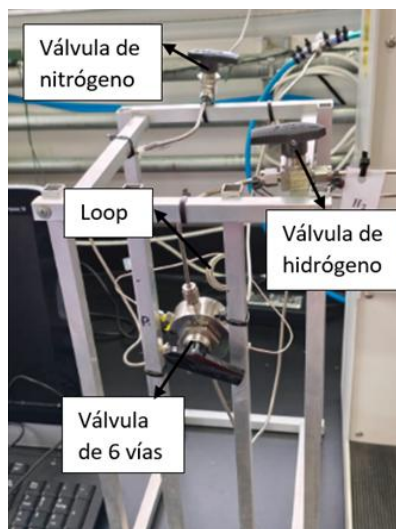


Figura 8.

Sistema de Pulsos



3.3 Desarrollo y estandarización del protocolo operacional

Con el equipo en funcionamiento y el apoyo del manual entregado por parte de la empresa Micromeritics se procedió a redactar el protocolo detallado para la estimación del tamaño de partícula y la dispersión de partículas metálicas en el sistema modificado. El protocolo se ajustó con base en el procedimiento estandarizado para la jeringa, presente en el manual original del equipo. Sin embargo, este presentaba múltiples inconsistencias en la presentación de las líneas internas descritas en la sección 3.1. El protocolo modificado se presenta en el Anexo B.

3.4 Síntesis de los catalizadores

Para evaluar el funcionamiento del equipo se sintetizaron 4 catalizadores soportados en alúmina, tres catalizadores de Ni (Ni/Al_2O_3) con contenido de 2, 7 y 15 %p/p de Ni, y un catalizador de cobre (Cu/Al_2O_3) al 5% p/p de Cu. Todos los catalizadores se sintetizaron mediante impregnación húmeda incipiente. Como precursores se usaron nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Merck-99%), nitrato de cobre (II) trihidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ Merck-99%) y alúmina (Al_2O_3 Sasol- 99%). Para la síntesis, inicialmente se redujo el tamaño de partícula de alúmina en un rango de 75 a 180 μm , seguida de un secado a 120 °C durante 30 min. La cantidad de alúmina y precursores se determinó mediante cálculos estequiométricos (ver Anexo E). Posteriormente, se prepararon las soluciones de los precursores de tal forma que se cumpliera un volumen de líquido igual a 1.1 veces el volumen de poro de la alúmina (ver Anexo E). La solución fue agitada a 200 rpm durante 5 min y una vez completado el secado de la alúmina, se mezcló cuidadosamente con la solución para lograr una buena impregnación. Una vez las mezclas homogéneas se procedió a calcinar siguiendo un proceso de manera escalonada. Se incrementó la temperatura a una razón de 5 °C/min hasta alcanzar los 120 °C,

manteniéndose estable durante 4 h para completar el proceso de secado. Posteriormente, se aumentó a 350 °C a una tasa de 3 °C/min, sosteniéndose durante 3 h. Finalmente, la temperatura se elevó nuevamente a 550 °C con la misma tasa de incremento, manteniéndose por 5 h. Al finalizar los ciclos de calentamiento, se permitió que la temperatura descendiera de manera gradual hasta alcanzar las condiciones ambientales. Finalizada la calcinación, los catalizadores se sometieron nuevamente a un tamizado para ajustar su tamaño de partícula entre 75 y 180 µm. Posteriormente, fueron almacenados en recipientes estériles y resguardados en un desecador para prevenir la contaminación.

3.5 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores de Ni y Cu para identificar su concentración de metal soportados en alúmina se determinó por medio de espectroscopía de absorción atómica con un equipo Agilent SPECTRA 240 S operado en modo llama (aire-acetileno-óxido nítrico). Antes de los análisis se realizó una digestión a las muestras. Para ellos, se digirieron ~ 0.1000 g de cada catalizador en 5 mL de agua tipo I con agitación manual hasta que la solución estuviera homogénea y se mantuvieron en una plancha de calentamiento a 60 °C por 30 min. Pasado el tiempo, se agregaron 5 mL de ácido nítrico (Merck 65%), se agitó la mezcla por 3 min y se dejó calentar a 65 °C por 1 h. Luego, se agregaron 2 mL de una solución de ácido fluorhídrico (HF, Merck, 40%), se agitó por 3 min y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Al obtener una solución translúcida se aforó cada muestra con agua tipo I en un balón de 25 mL. El porcentaje de eficiencia en la impregnación se determinó usando la ecuación 1.

$$\% \text{ Eficiencia de impregnación} = \frac{\text{contenido experimental } \left(\frac{\%P}{p}\right)}{\text{contenido teórico } \left(\frac{\%P}{p}\right)} * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

3.6 Evaluación del funcionamiento del equipo

Las pruebas de quimisorción en el ChemiSorb 2720 se llevaron a cabo siguiendo el protocolo establecido (Anexo B). Los resultados obtenidos en cada prueba corresponden al área bajo la curva de cada pulso de la molécula sonda. Con este valor se determinó el volumen adsorbido mediante la ecuación 2 (Micromeritics, 2024).

$$V_{ads} = \sum_{i_0}^{i_f} \left(V_{iny} - SA_i * \frac{V_{iny}}{SA_f} \right) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde, V_{ads} es el volumen total adsorbido, V_{iny} es el volumen inyectado por pulso, SA_i es el área de pico marcada por pulso, SA_f es el área de pico marcada por el promedio de los últimos cuatro pulsos. Con el volumen total adsorbido se determina el porcentaje de dispersión usando la ecuación 3 (Micromeritics, 2024).

$$\%D = \frac{S_f}{m_{cat}} * \frac{V_{ads\ STP}}{V_g} * \frac{P_m}{\%M} * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde, %D es el porcentaje de dispersión, S_f es el factor estequiométrico, m_{cat} es la masa del catalizador, $V_{ads\ STP}$ es el volumen total adsorbido en condiciones estándar, P_m es el peso molecular del metal soportado, %M es la composición del metal presente en el catalizador y V_g es la constante del volumen molar del gas en STP.

Por último, con el porcentaje de dispersión se obtiene el diámetro medio de partícula mediante la ecuación 4.

$$dp = \left(\frac{F_g}{\rho * \left(\frac{\%D}{100} \right)} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

En donde, d_p es el diámetro de partículas, “Fg” es el factor de geometría del cristalito con forma hemiesférica, “ ρ ” es la densidad molar del metal activo y “%D” es la dispersión.

Estas pruebas se validaron en un equipo 3FLEX (Micromeritics), que realiza quimisorción estática de moléculas sonda (Anexo F). Este equipo se seleccionó para realizar la validación debido a que se encuentra en condiciones operacionales adecuadas y sus resultados han sido previamente verificados con un patrón de Pt/Al₂O₃. Para garantizar la comparabilidad y determinar la reproducibilidad de los resultados, el análisis en el 3FLEX se realizó bajo las mismas condiciones que en el Chemisorb 2720 (ver anexo B y F). Las pruebas realizadas en cada equipo se observan en la tabla 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1.

Pruebas realizadas de quimisorción en el Chemisorb 2720

Número de pruebas	Metal soportado	Contenido teórico (%p/p)
7	Ni	15,0
2	Ni	7,0
2	Ni	2,0
1	Cu	5,0

Tabla 2.

Pruebas realizadas de quimisorción en el 3FLEX

Número de pruebas	Metal soportado	Contenido teórico (%p/p)
4	Ni	15,0
1	Ni	7,0
1	Ni	2,0
1	Cu	5,0

4. Resultados

Los resultados de este trabajo de grado se presentan en dos secciones: la primera aborda la composición de los catalizadores, mostrando el contenido metálico logrado en los materiales sintetizados; y la segunda se centra en la estimación de la dispersión y el tamaño de partícula metálica, donde se exponen los resultados de las pruebas realizadas y su comparación, con el fin de evaluar la confiabilidad del equipo Chemisorb 2720.

4.1 Composición de los catalizadores

En la tabla 3 se presenta el contenido metálico total de los catalizadores sintetizados. En todos los casos se obtuvo una eficiencia mayor al 79%, lo cual evidencia la impregnación exitosa de los metales sobre la alúmina.

Tabla 3.

Contenido metálico y eficiencia de impregnación.

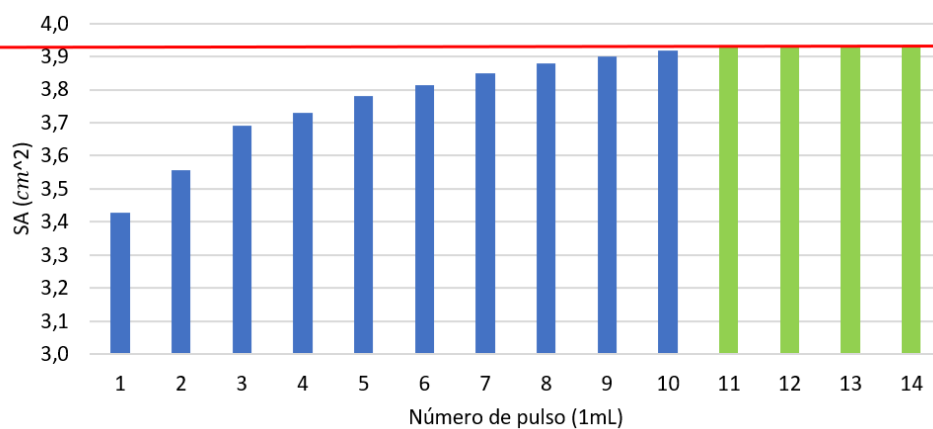
Catalizador	Contenido teórico (%p/p)	Contenido experimental (%p/p)	% Eficiencia de impregnación
<i>Ni(13,9)/Al₂O₃</i>	15,0	13,9	92,7
<i>Ni(6,6)/Al₂O₃</i>	7,0	6,6	94,5
<i>Ni(1,6)/Al₂O₃</i>	2,0	1,6	79,4
<i>Cu(4,3)/Al₂O₃</i>	5,0	4,3	85,5

4.2 Estimación de la dispersión y el tamaño de partículas metálicas

La figura 9 presenta la gráfica de pulsos obtenida con el equipo Chemisorb 2720 para la quimisorción de H_2 en el catalizador $Ni(13,9)/Al_2O_3$. La intensidad de cada barra corresponde al área “SA- área del pulso inyectado” reportada por el equipo para cada pulso realizado, la cual es proporcional a la cantidad de H_2 que no es adsorbido. La intensidad de los pulsos va aumentando a medida que se inyectan más pulsos. Esto ocurre porque la superficie del catalizador comienza a saturarse con H_2 causando que se adsorba cada vez menos. En los últimos cuatro pulsos el catalizador alcanza un estado de saturación evidenciado por la conservación del área. Esto indica que el volumen inyectado es igual al detectado a la salida del equipo. Es decir, se alcanzó la saturación, en donde la línea roja indica el corte del área de pulso inyectado, denotando la igualdad del valor detectado por el equipo en los últimos 4 pulsos (ver la figura 9), Los valores de área de cada pulso se detallan en la tabla G.1

Figura 9

Pulsos de H_2 en el Chemisorb 2720 para en el $Ni(13,9)/Al_2O_3$ con una masa de 0,5029 g.



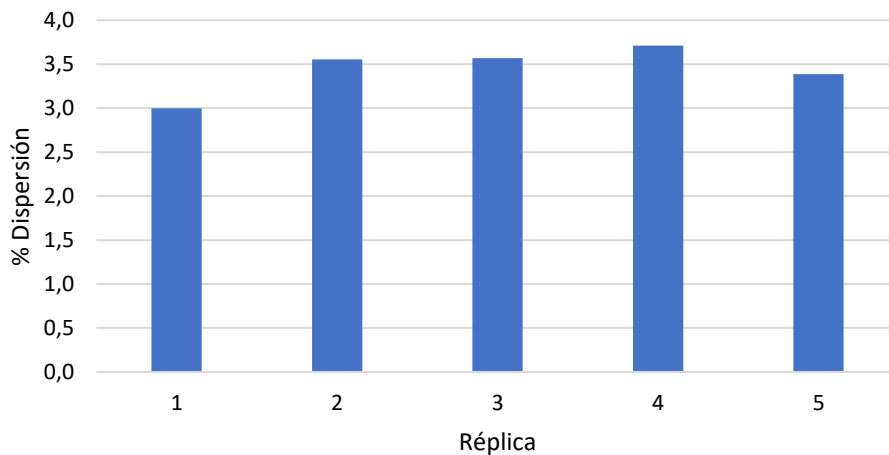
Nota: SA es el área del pico representado por el pulso en cada volumen inyectado.

Con el promedio del área de los últimos 4 picos, donde ya el catalizador ha alcanzado la saturación, se determinó el porcentaje de dispersión y el tamaño medio de partícula de Ni, usando las ecuaciones 2, 3 y 4. Para este catalizador se obtuvo una dispersión de 2,9% y un tamaño medio de partícula de 22,5 nm.

Para garantizar la repetibilidad en el equipo se realizaron 5 réplicas del catalizador Ni(13,9)/Al₂O₃ (ver figuras 10 y 11). Los resultados de dispersión y tamaño medio de partícula de las réplicas se presentan en las figuras 10 y 11, respectivamente. Los resultados mostraron que el ensayo tenía un error estándar de 0,1 % para la dispersión y de 0,7% para el tamaño medio de partícula. El error estándar se calculó como se muestra en el anexo H.

Figura 10

Porcentaje de dispersión obtenido con el Chemisorb 2720 del catalizador Ni(13,9)/Al₂O₃ usando 0,5 g para las diferentes réplicas.

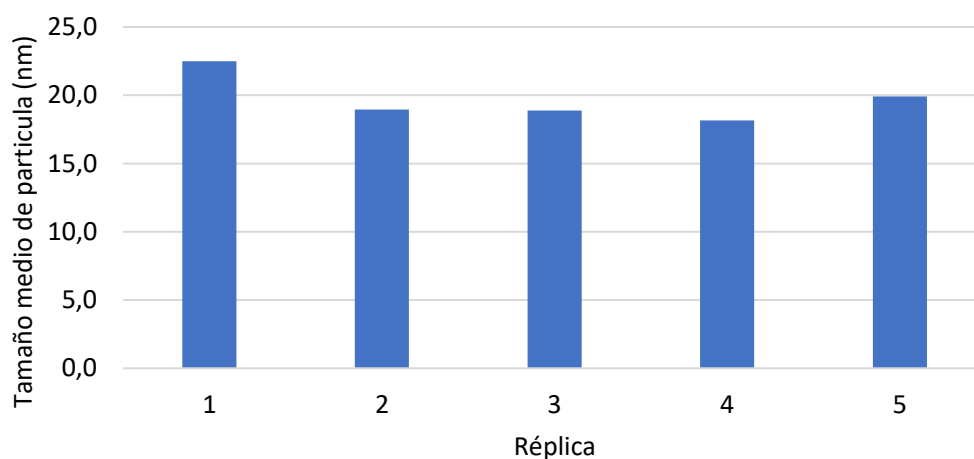


Estos resultados evidencian la repetibilidad de las mediciones realizadas con el equipo modificado, en concordancia con los lineamientos del manual técnico del equipo sin modificar

provisto por Micromeritics. Dicho manual establece que, para análisis de quimisorción en catalizadores heterogéneos soportados, una desviación estándar inferior al 1,8 % se considera aceptable.

Figura 11

Estimación de tamaño medio de partícula de Ni/Al₂O₃ para los resultados obtenidos con el Chemisorb 2720 garantizando la repetibilidad.



Para corroborar que los resultados obtenidos por el Chemisorb 2720 sean confiables, se contrastaron con los datos de dispersión y tamaño medio de partícula obtenidos en el equipo 3FLEX (micromeritics), el cual realiza quimisorción estática y se encuentra calibrado con un patrón de 0,5%Pt/Al₂O₃ suministrado por la empresa Micromeritics. En la figura 12 se observa un análisis realizado para el catalizador Ni(13,9)/Al₂O₃, bajo las mismas condiciones de la muestra analizada en el Chemisorb 2720, ver anexo F. El equipo del 3FLEX proporciona tres datos clave: la cantidad total de molécula sonda adsorbida (línea azul en la figura 12), la cantidad de molécula sonda fisisorbida (línea naranja en la figura 12), y la diferencia entre ambas (línea gris en la figura

12), que representa la cantidad de gas adsorbido por quimisorción en el catalizador. Adicionalmente, en la tabla 4 se representa los datos de dispersión y tamaño de partícula para dos réplicas del catalizador Ni(13,9)/Al₂O₃ realizadas en el 3FLEX en donde el valor del error estándar fue de 0,3% y 2,1% para dispersión y tamaño de partícula, respectivamente. Las figuras 13 y 14 presentan la comparación entre los datos obtenidos de dispersión y tamaño medio de partícula en ambos equipos, respectivamente. Los valores promedios de las pruebas fueron para el Chemisorb 2720 3,4% y 19,7 nm y para el 3FLEX 3,3% y 20,8 nm para dispersión y tamaño medio de partícula respectivamente. Los resultados fueron representativos para el contraste que se realizó entre los equipos en donde la estimación de dispersión y tamaño medio de partícula arrojaron resultados con reproducibilidad positiva denotando un error estándar de 0,1 % para la dispersión y 0,6 % para el tamaño medio de partícula.

Figura 12

Efecto de Quimisorción en el equipo del 3FLEX para en el Ni(13,9)/Al₂O₃ con una masa de 0,5032 g.

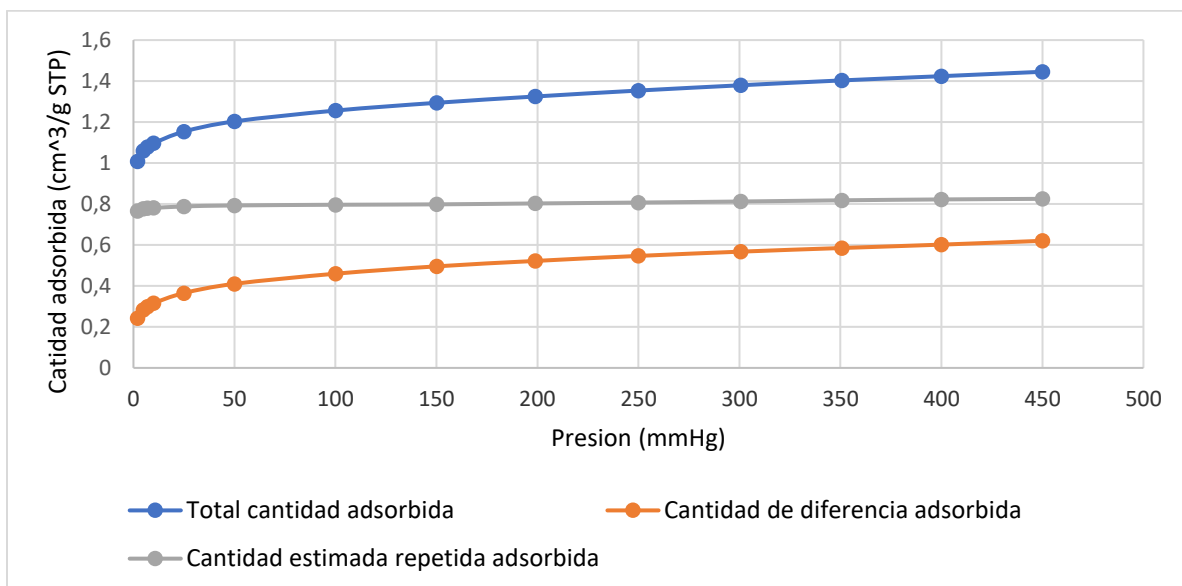


Tabla 4

Resultados de análisis para la reproducibilidad de quimisorción en 3FLEX

Réplica	Catalizador	Masa (g)	% Dispersión	Tamaño medio de los cristales (nm)
1	$Ni(13,9)/Al_2O_3$	0,5030	2,9	22,9
2	$Ni(13,9)/Al_2O_3$	0,5010	3,6	18,8

Con las pruebas realizadas en el 3FLEX (tabla 4) se logra contrastar la reproducibilidad del Chemisorb 2720 con las pruebas realizadas (figura 10), el porcentaje de error del 3FLEX es mayor debido a la cantidad de pruebas que se realizaron, dejando un rango de error mas alto, mientras que para el Chemisorb 2720 se realizó la repetibilidad con 5 pruebas, de igual forma en la figura 13 y 14 se observa una cercanía de los resultados denotando que la reproducibilidad fue positiva.

Figura 13

Comparación de los resultados de dispersión obtenida con el Chemisorb 2720 para la dispersión contrastado con el 3FLEX usando el catalizador $Ni(13,9)/Al_2O_3$ analizando 0,5g.

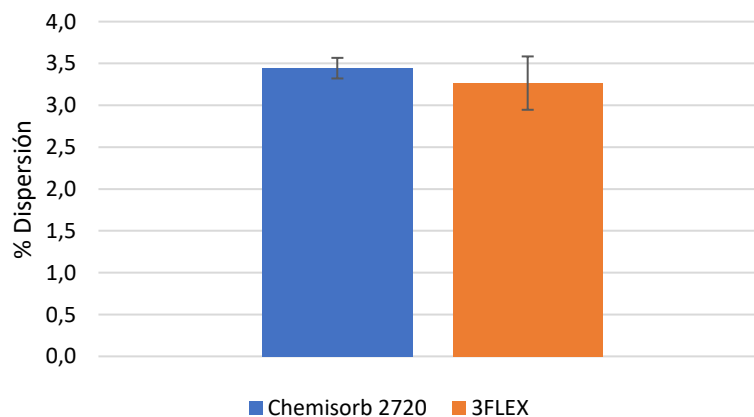
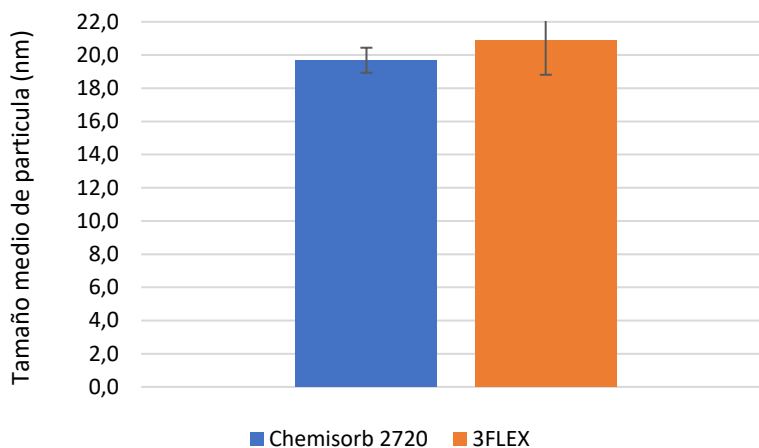


Figura 14

Comparación de los resultados de tamaño medio de partícula obtenida con el Chemisorb 2720 para la dispersión contrastado con el 3FLEX usando el catalizador Ni(13,9)/Al₂O₃ analizando 0,5g.

**4.3 Sensibilidad Chemisorb 2720**

Se evaluó la sensibilidad del equipo ChemiSorb 2720 mediante la variación de la carga metálica y la masa del catalizador utilizada en los análisis. Las Figuras 15 y 16 presentan los resultados de dispersión y tamaño medio de partícula, respectivamente, incluyendo las barras de error que representan el error estándar de cada réplica. Las condiciones operativas se mantuvieron constantes en todos los ensayos (ver Anexo B). Cada prueba se realizó con réplicas (ver Tabla 1) con el fin de evaluar la variabilidad experimental del equipo. En cuanto a la dispersión, los errores estándar obtenidos fueron: 0,1 % para Ni(13,9)/Al₂O₃ con 0,5 g, 1,9 % para Ni(13,9)/Al₂O₃ con 0,2 g, 1,1 % para Ni(6,6)/Al₂O₃ con 0,5 g, y 1,5 % para Ni(1,6)/Al₂O₃ con 0,5 g. Para el tamaño medio de partícula, los errores estándar fueron: 0,8 % para Ni(13,9)/Al₂O₃ con 0,5 g, 2,6 % para

Ni(13,9)/Al₂O₃ con 0,2 g, 0,3 % para Ni(6,6)/Al₂O₃ con 0,5 g y 0,2 % para Ni(1,6)/Al₂O₃ con 0,5 g. Los resultados de sensibilidad presentados en las Figuras 15 y 16 fueron satisfactorios para todas las pruebas realizadas con una masa igual o superior a 0,5 g, ya que en estos casos el error estándar se mantuvo por debajo del 1,8 %, valor que según el manual del equipo Chemisorb 2720 se considera aceptable para validar la prueba. En contraste, cuando se utilizó una masa menor a 0,5 g, se observó un incremento en el error estándar, lo que indica que dichas pruebas no fueron representativas ni confiables bajo los criterios establecidos. Estos resultados evidencian que el desempeño del equipo en términos de repetibilidad, reproducibilidad y sensibilidad se ve comprometido cuando se utilizan masas de muestra no representativas, menores a 0.2 g en el caso de los catalizadores con menor carga metálica. Por tanto, se recomienda emplear al menos 0,5 g de catalizador para asegurar mediciones más confiables y consistentes

Figura 15

Sensibilidad positiva del Chemisorb 2720 para la estimación de la dispersión.

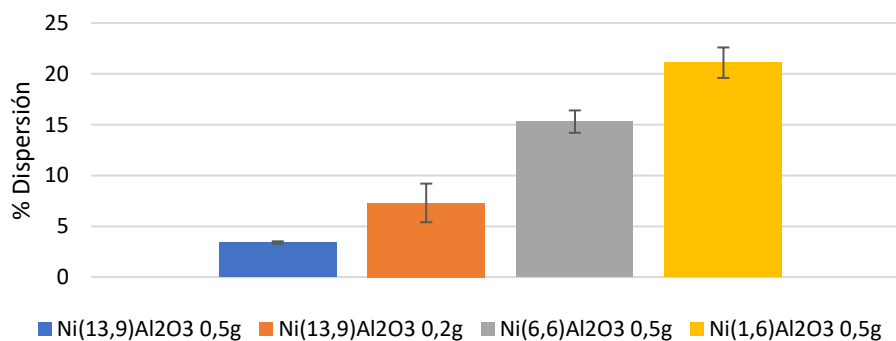
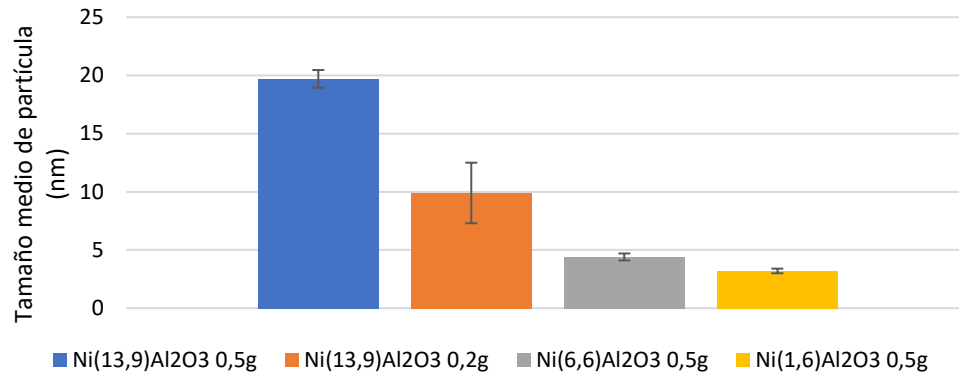


Figura 16

Sensibilidad positiva del Chemisorb 2720 para la estimación del tamaño medio de partícula.



5. Conclusiones

El presente estudio permitió evaluar la adecuación del sistema Chemisorb 2720 para la estimación de la dispersión metálica y el tamaño medio de partícula en catalizadores sólidos soportados, con el fin de determinar su confiabilidad frente a un equipo de referencia como el 3FLEX. En primer lugar, se logró diseñar, adaptar e implementar exitosamente el sistema de inyección por pulsos en el Chemisorb 2720, lo que facilitó el desarrollo de los análisis de quimisorción con una respuesta operativa controlada, repetible y reproducible. Este montaje fue clave para estandarizar un protocolo de operación el cual facilitó el paso a paso para asegurar condiciones experimentales estables y pruebas de quimisorción positivas para la determinación de la estimación del tamaño medio de partícula y la dispersión de partículas metálicas.

La confiabilidad del equipo Chemisorb 2720 se validó realizando pruebas que garantizaron la repetibilidad, reproducibilidad y sensibilidad y con el equipo 3FLEX se garantizó la confiabilidad de los resultados obtenidos contrastándolos. Este paso fue esencial para interpretar correctamente los datos de dispersión y tamaño de partícula demostrando la confiabilidad de los resultados arrojados por el Chemisorb 2720.

Finalmente, del análisis de resultados se permite concluir que el Chemisorb 2720 puede ser utilizado como una alternativa válida para la estimación de la dispersión y el tamaño medio de partículas metálicas dispersas en catalizadores sólidos soportados, relevantes en catálisis heterogénea, siempre que se respeten las condiciones experimentales identificadas como óptimas en este estudio.

Bibliografía

- [1]. AIMPLAS. (s.f.). Catálisis. AIMPLAS. Recuperado el 7 de noviembre de 2024, de <https://www.aimplas.es/tecnologias/catalisis/>
- [2]. Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- [3]. Ballarini, A. D. (2009). *Catalizadores metálicos soportados para la deshidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas* [Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral]. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/xmlui/handle/11185/134>
- [4]. Barbelli, M. L. (2016). *Reacciones en fase líquida para la obtención de hidrógeno y biopropilenglicol a partir de glicerol* [Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata]. Semantic Scholar. <https://pdfs.semanticscholar.org/a92f/883b6e5ec0aa947a982d8788ca96f846b463.pdf>
- [5]. Coq, B., Basset, J.-M., Caullet, P., de Bellefon, C., Daturi, M., Denicourt-Nowicki, A., Galarneau, A., Gérardin, C., Granger, P., Khodakov, A. Y., Lefebvre, F., Paillaud, J.-L., Payen, E., Pham Huu, C., Roger, A.-C., Roucoux, A., Savinova, E., Serp, P., & Thibault-Starzyk, F. (2010). Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène. *L'Actualité Chimique*, (338-339), 64-73. <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/338-339-fev-mars-p.64-Coq.pdf>

- [6]. Coria Aguilar, M. G. (2013). *Preparación de catalizadores de potasio por el método de deposición-precipitación con urea soportados en zeolita faujasita* [Tesina de ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México]. Repositorio de la Universidad Autónoma del Estado de México. <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/1187/4de5.VKcap4.pdf?sequence=5>
- [7]. Chicaiza Ortiz, C. D., Salazar García, K. V., Diéguez Santana, K., Chicaiza Ortiz, Á. F., Navarrete Villa, V. P., & Zhang, J. (2021). Aplicaciones de los catalizadores y su evaluación a través de análisis de ciclo de vida. *Revista Ciencia UNEMI*, 14(37), 60–72. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/8377281.pdf>
- [8]. Donohue, M. D., & Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76–77, 137-152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X)
- [9]. Fulton, J. W., & Crosser, O. K. (1965). Influence of catalyst particle size on reaction kinetics: Hydrogenation of ethylene on nickel. *AIChE Journal*, 11(3), 513–520. <https://doi.org/10.1002/aic.690110328>
- [10]. Friedland, J., Kreitz, B., Grimm, H., Turek, T., & Güttel, R. (2020). Measuring adsorption capacity of supported catalysts with a novel quasi-continuous pulse chemisorption method. *ChemCatChem*, 12(17), 4365–4372. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cctc.202000278>

- [11]. González Mota, M. (2018). *Efecto de aluminio en catalizadores de NiMo soportados en Al-MCM-41 para la hidrosulfuración* [Tesis de ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México]. UNAM - Dirección General de Bibliotecas: Tesis Digitales. <http://132.248.9.195/ptd2018/septiembre/0780279/0780279.pdf>
- [12]. Huidobro-Pahissa-Ana_2.pdf. (s. f.). Recuperado 17 de octubre de 2024, de https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/9907/6/Huidobro-Pahissa-Ana_2.pdf
- [13]. Huidobro-Pahissa, A. (2024). *Introducción al estudio de catalizadores soportados* [Tesis de licenciatura, Universidad de Alicante]. Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/9907/6/Huidobro-Pahissa-Ana_2.pdf
- [14]. Wachs, I. E., & Bañares, M. A. (Eds.). (2023). *Springer handbook of advanced catalyst characterization*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-97855-1>
- [15]. Micromeritics. (s.f.). *Quimisorción*. Recuperado el 11 de febrero de 2022, de <https://micromeritics.com/es/chemisorption/>
- [16]. Micromeritics. (s.f.). *Chemisorb 2720/2750 - Soporte*. Micromeritics. Recuperado el 11/12/24, de <https://micromeritics.com/es/support/chemisorb-2720-2750/>
- [17]. Millholland, C. D. (2021, 29 de junio). *Uso industrial de catalizadores*. Thermo Fisher Scientific. <https://www.thermofisher.com/blog/cienciaacelerada/materiales/uso-industrial-de-catalizadores/>
- [18]. Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12), 1625-1638. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>

- [19]. Ramírez Sanabria, A. E., & Miranda Muñoz, C. D. (2022). *Catálisis Heterogénea*. Editorial Universidad del Cauca.
- [20]. Sad, M. & Castro, M. (2015). *Fundamentos de catálisis heterogénea*. Ediciones UNL.
<https://elibro-net.bibliotecavirtual.uis.edu.co/es/lc/uis/titulos/78498>
- [21]. Tuñón, I. (2020). *Catálisis heterogénea y cinética electroquímica (Tema 5, Química Física III)*. Universidad de Valencia. Recuperado el 8 de marzo de 2025, de https://www.uv.es/tunon/QFIII/Nuevo_Tema_5.pdf
- [22]. Jones, R. D. (1983). Improved flow technique for measurement of hydrogen chemisorption on metal catalysts. *Applied Catalysis*, 6(4), 345–354. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80940-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80940-9)
- [23]. Védrine, J. C. (2017). Heterogeneous catalysis on metal oxides. *Catalysts*, 7(11), 341. <https://doi.org/10.3390/catal7110341>
- [24]. Webb, P. A. (2003). *Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis*. MIC Technical Publications.
<https://micromeritics.com/es/resources/introduction-to-chemical-adsorption-analytical-techniques-and-their-applications-to-catalysis/>
- [25]. Webb, P. A. (s.f.). *An Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and Methods*. Micromeritics Instrument Corp.
https://www.micromeritics.com/Repository/Files/intro_to_chemical_adsorption.pdf

- [26]. Bartholomew, C. H. (2001). *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Wiley-Interscience.
- [27]. Wolfram, T. & Schmidt, L. D. (1977). Metal dispersion and particle size in supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 50(3), 517-529.

Apéndice

Anexo A. *Mantenimiento chemisorfb 2720*

El equipo se revisó y se adecuó para su respectiva operación con el uso del sistema integrado de pulsos, uno de los elementos revisados fue el rotámetro, en el cual se identificó una desviación entre el flujo de gas marcado y el flujo real de salida del equipo. Para corregir esta discrepancia, se realizó una calibración y se generó una curva de ajuste. Los datos obtenidos se registraron en la Tabla A.1, correspondiente a la calibración del rotámetro para nitrógeno, y en la Figura A.1, que muestra la desviación del rotámetro en función de la posición de las válvulas de cuatro vías para nitrógeno. De manera similar, se realizó la calibración del rotámetro para hidrógeno, cuyos resultados se presentan en la Tabla A.2 y la Figura A.2, donde se detallan las variaciones del flujo de hidrógeno según la posición de las válvulas de cuatro vías.

Tabla A.1.

Calibración de rotámetro para nitrógeno

Out Chemisorb 2720 (N2) rotámetro caudal (cm^3/min)

Q (cm^3/min)	SAMPLE		BYPASS	
	SHORT PATH	LONG PATH	SHORT PATH	LONG PATH
10	10,86	10,45	10,16	10,38
20	25,29	26,36	25,69	24,85
30	38,12	37,90	37,77	37,52
40	47,75	48,02	47,10	46,85
50	58,21	57,24	57,57	56,86

Figura A.1.

Desviación de rotámetro de cada posición de válvulas de 4 vías para nitrógeno

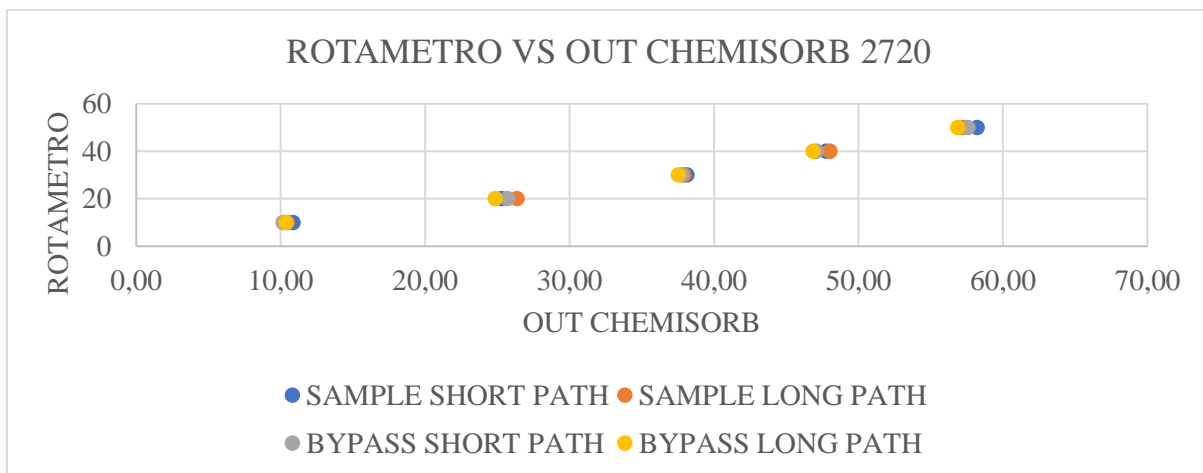


Tabla A.2.

Calibración de rotámetro para hidrógeno

Out Chemisorb 2720 (H2) rotámetro caudal (cm^3/min)				
Q (cm^3/min)	SAMPLE		BYPASS	
	SHORT PATH	LONG PATH	SHORT PATH	LONG PATH
10	21,02	20,76	21,52	21,58
20	50,44	50,03	50,47	50,20
30	73,37	73,36	74,20	72,68
40	94,74	92,55	91,35	92,72
50	112,92	111,94	113,60	109,46

Figura A.2.

Desviación de rotámetro de cada posición de válvulas de 4 vías para hidrogeno

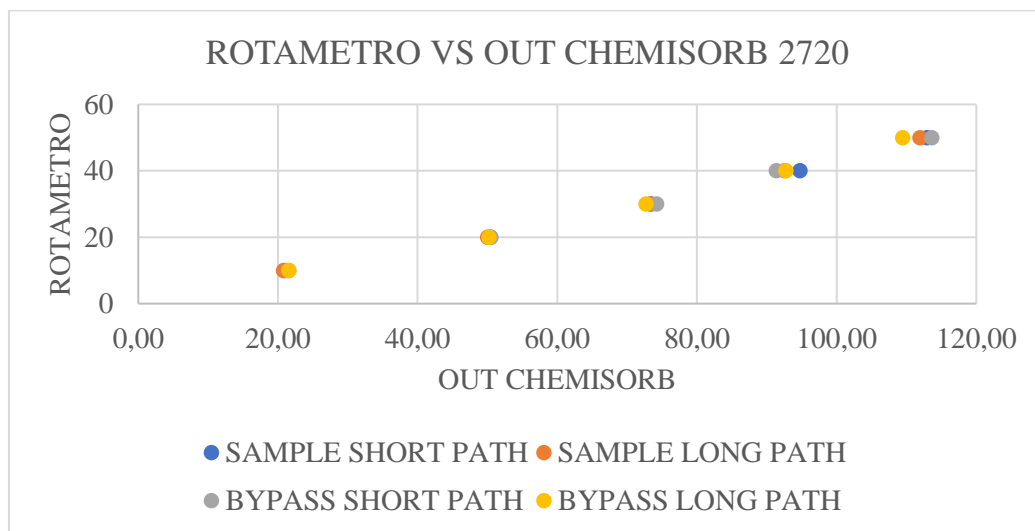
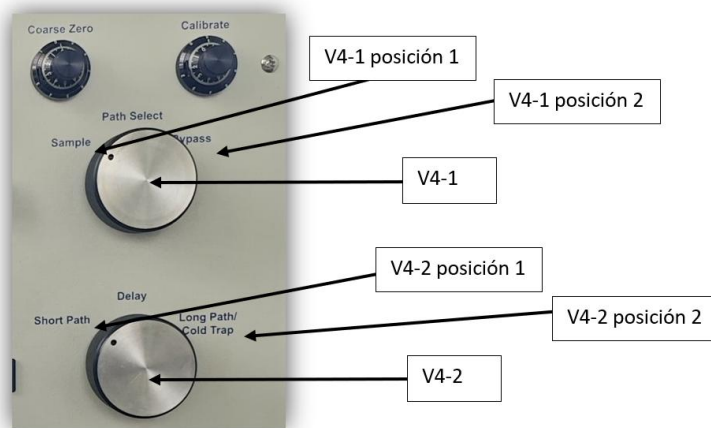


Figura A.3.

Posicionamiento externo válvulas de 4 vías 1 y 2.



Nota. Con la ayuda de las figuras 6,7 y figura A.3 se puede comprender las rutas por donde circulan los gases.

También durante el mantenimiento del equipo, se identificó que la resistencia de la chaqueta térmica había sufrido un cortocircuito, lo que afectó el funcionamiento de la termocupla. Para solucionar este problema, se reemplazó la termocupla por una nueva, la cual fue instalada de manera externa a la chaqueta, permitiendo un posicionamiento más preciso y cercano a la altura de las muestras en el reactor 2 (segundo reactor de cuarzo, ver figura 5,6 y 8).

Para garantizar la precisión de las mediciones de temperatura, se realizó una curva de calibración, en la que se comparó la temperatura configurada en el equipo con la temperatura mostrada en la pantalla y los valores obtenidos mediante una termocupla externa calibrada. Esta comparación permitió identificar y corregir cualquier desviación, facilitando una operación más confiable del equipo. Los resultados de la calibración se presentan en la Tabla 3, y la desviación observada antes y después del ajuste se ilustra en la Figura A.4.

Adicionalmente, se llevó a cabo el reajuste de las aperturas de carga e inyección con el objetivo de mejorar la eficiencia del sistema. Esta modificación permitió establecer una ruta directa entre el gas de análisis y el gas de arrastre, optimizando el control de los pulsos y simplificando la operación del equipo. En la Figura A.5, se muestra el sistema de inyección anterior, mientras que en la Figura A.6 se observa el diseño actualizado con pulsos controlados.

Otro aspecto clave del mantenimiento fue la limpieza de los filtros internos. Estos filtros, ubicados en las conexiones de los reactores, tienden a saturarse con el uso, lo que puede generar restricciones en el flujo de gas y afectar la precisión de los análisis. Para garantizar un funcionamiento óptimo del equipo, se realizó una limpieza profunda de los filtros, asegurando un flujo continuo y sin obstrucciones. La Figura A.7 muestra el estado de los filtros antes del mantenimiento.

Tabla A.3.*Calibración de termocupla.*

Termocupla Chemisorb 2720			Termocupla externa
Tiempo (min)	Temp °C digitada	Temp °C pantalla Chemisorb	Temp °C
10	30	37,00	32
10	40	45,10	40
10	50	58,01	52
10	60	65,02	60
10	70	71,80	68
10	80	87,40	83
10	90	90,50	88
10	100	100,01	97
30	150	151,70	208
20	200	201,30	282
20	250	252,20	355
40	300	300,10	423

Figura A.4.

Desviación de termocupla

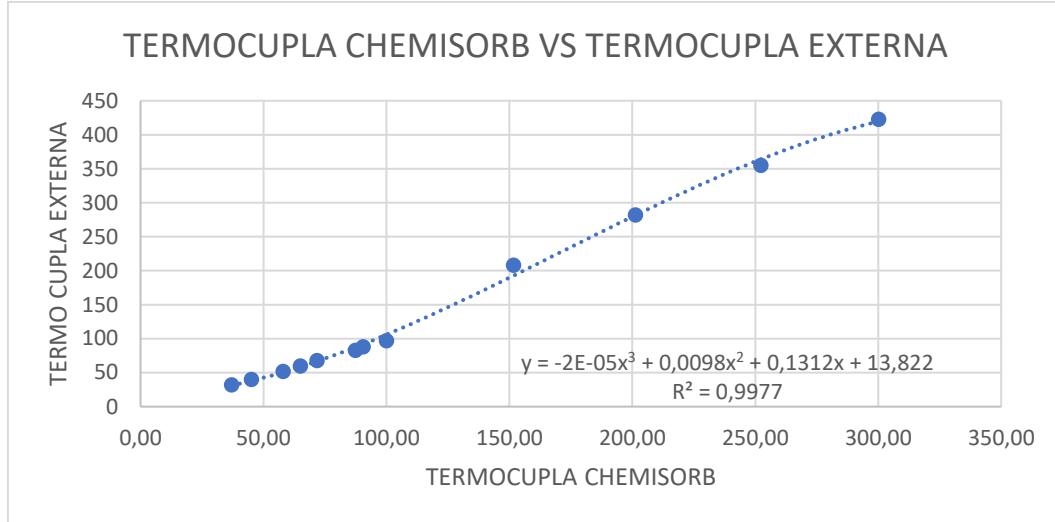


Figura A.5.

Apertura de carga e inyección antigua.



Figura A.6.

Sistema con diseño integrado de pulsos controlados.



Figura A.7.

Filtro Chemisorb 2720



Con estas mejoras, el diseño integrado de pulsos controlados ha sido completamente implementado, dejando el equipo en óptimas condiciones de operación. Con el sistema instalado y en funcionamiento, se procederío a realizar pruebas experimentales para evaluar su confiabilidad y reproducibilidad en la caracterización de catalizadores.

Anexo B. *Protocolo estandarizado con sistema de pulsos controlados Chemisorfb 2720*

PROTOCOLO PARA QUIMISORCIÓN DE UN CATALIZADOR SOPORTADO EN EL EQUIPO CHEMISORB 2720

Elaborado por:

-Mario Andrey Rojas Tarazona

-Ramiro Jose Montoya Tasco

Revisado por:

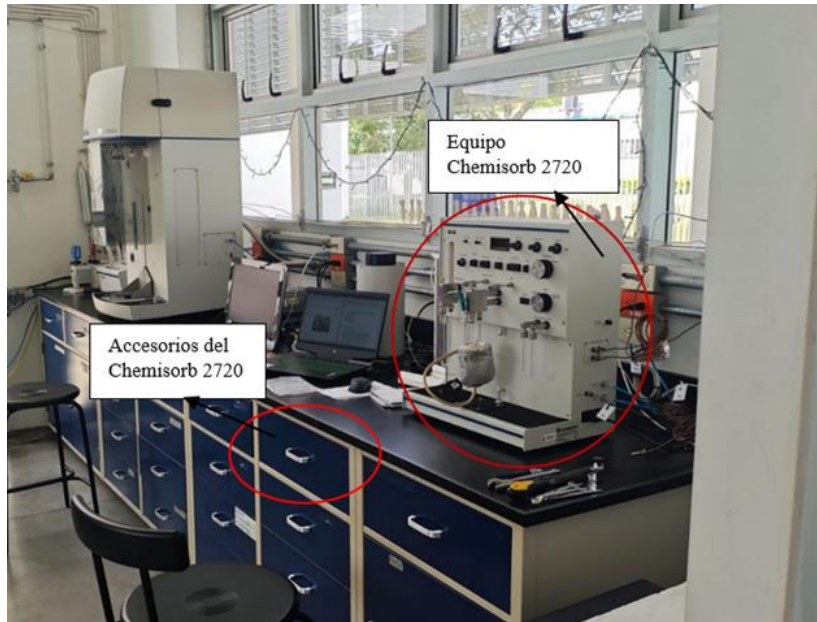
-Julieth García Sánchez

RECONOCIMIENTO DEL EQUIPO

El equipo de quimisorción Chemisorb 2720 se encuentra ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará, en el laboratorio 105 del edificio de investigaciones, cerca de la puerta a mano derecha.

Figura B.1.

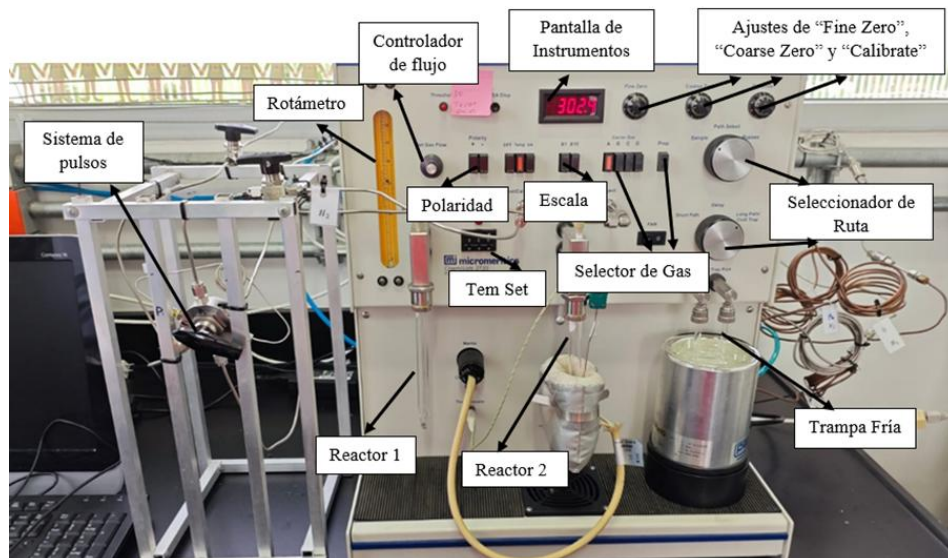
Ubicación del equipo Chemisorb 2720 y de sus accesorios.



PARTES DEL EQUIPO

Figura B.2.

Chemisorb 2720

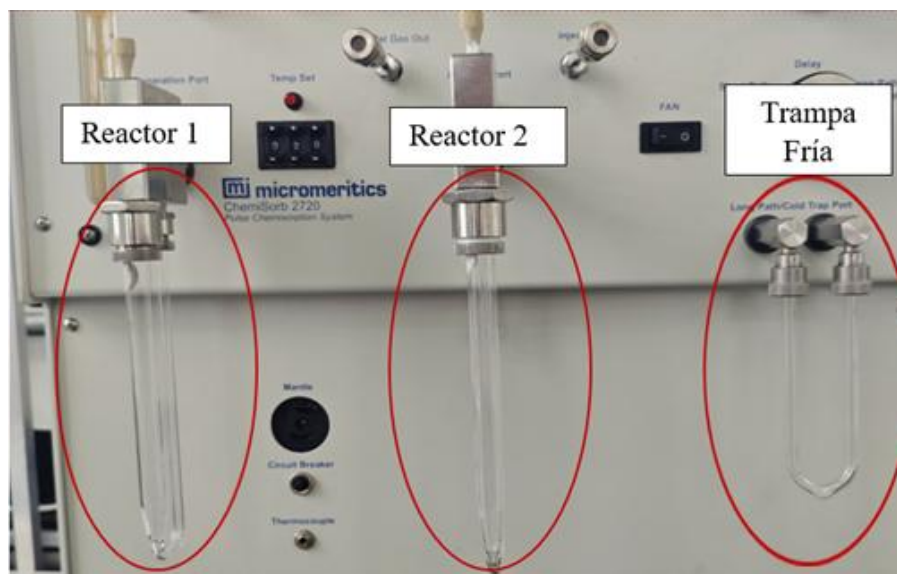


Reactores o tubos de muestra

Son tubos en U hechos de cuarzo utilizados para diferentes funciones el reactor 1 se utiliza para llevar el gas de preparación al equipo, el reactor 2 es donde ocurre la quimisorción y su análisis y la trampa fría se utiliza para la eliminación de humedad o cuando se realizan análisis a altas temperaturas.

Figura B.3.

Tubos de muestra



Pantalla de Instrumentos

Ubicado en la parte superior central del panel frontal del equipo. Consiste en una pantalla multifunción que nos permite observar lo siguiente:

- Señal del detector (botón "DET")

- Temperatura de análisis (botón "Temp")
- Área de superficie o volumen de gas adsorbido (botón "SA")

Se puede alternar entre estas señales y en cualquier orden sin ningún problema. Para borrar los datos en pantalla se usa el botón "Clear SA Disp".

Adicionalmente, se cuentan con los botones de escala y polaridad que nos permite ajustar la sensibilidad del sensor y la polaridad con la que el equipo detecta la señal. Por otro lado, el indicador "Threshold" es una luz intermitente que se activa cuando la señal del detector supera el nivel de umbral establecido por el operador. Su encendido indica que el equipo está detectando una señal. Además, cuanto más rápido parpadea la luz, mayor es la intensidad o longitud de la señal registrada.

Figura B.4.

Pantalla de Instrumentos

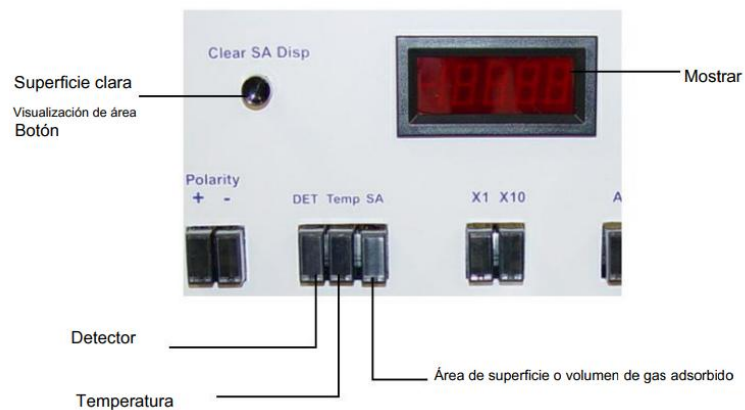


Figura B.5.

Botones de escala y polaridad

**Figura B.6.**

Threshold



Seleccionador de ruta

Son 2 perillas las cuales determinan la dirección del gas a utilizar, ver Figura 8. Al poner la perilla superior en "Sample" (líneas azules) el gas pasará por todo el equipo y si se pone en "Bypass" (líneas rojas) el gas no pasará por el tubo de muestra, ver el esquema de la Figura 7. La perilla inferior es para el uso de la trampa fría. Por un lado, si se selecciona "Short path" (líneas azules) el gas no pasará por el tubo de la trampa fría, el cual se encuentra en el parte extremo

derecho del equipo. Ahora, si se selecciona "Long path" o "Cold Trap" (líneas amarillas) el gas pasará por el tubo de la trampa fría, para realizar análisis se usa el módulo "Sample".

Figura B.7.

Diagrama esquemático de ChemiSorb 2720

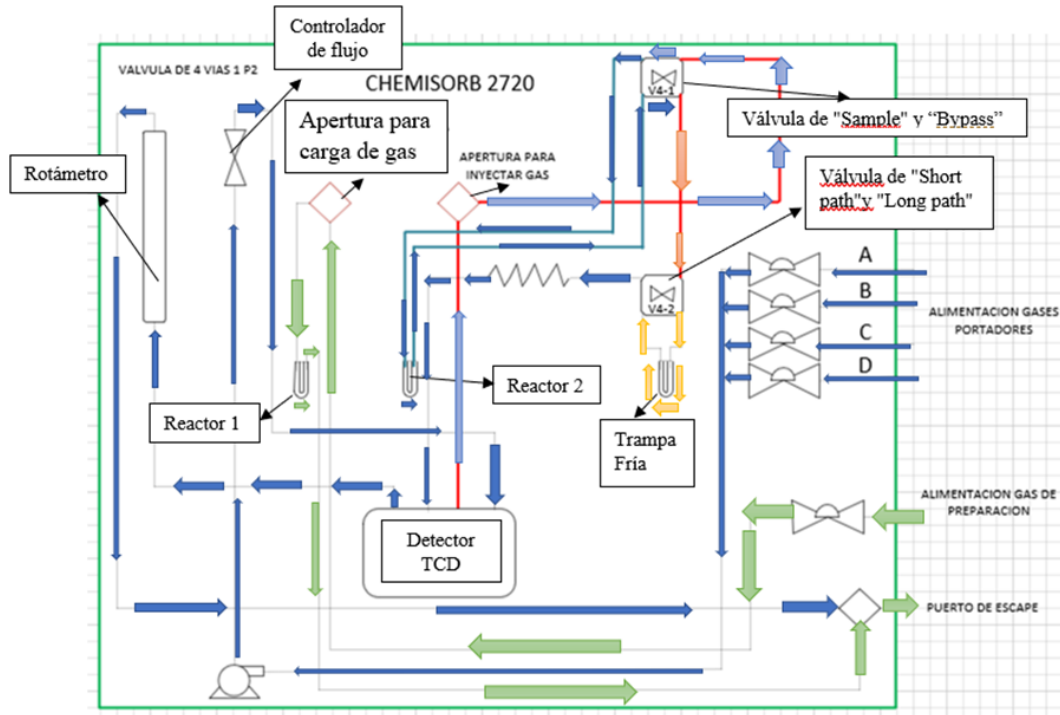


Figura B.8*Seleccionador de Rutas***Ajustes de “Fine Zero”, “Coarse Zero” y “Calibrate”**

Estas perillas permiten configurar el detector de la muestra, ver figura 9. La perilla “Calibrate” permite calibrar el área de la superficie o el volumen de gas a condiciones estándar, mientras que las perillas “Coarse Zero” y “Fine Zero” ambas se usan viendo la señal de detector “DET”, el fin de estas perillas es ajustar el umbral con el que se va a trabajar, esto se logra al hacer que en la pantalla muestre un valor cercano a 0 cuando estemos viendo el “DET”, este valor no debe variar de 0.001 sino el equipo dará señales falsas. El “Coarse Zero” se usa para valores vistos en el “DET” mayores a 10 y el “Fine Zero” para valores vistos en el “DET” menores a 10. Estas perillas cuentan con una palanca a su costado izquierdo las cuales se deben bajar antes de mover las perillas y una vez que se tengan el ajuste deseado se deben volver a subir, ver Figura 10.

Figura B.9.

Ajustes de “Fine Zero”, “Coarse Zero” y “Calibrate”

**Figura B.10.**

Palanca de seguridad de los ajustes de “Fine Zero”, “Coarse Zero” y “Calibrate”



Sistema de pulsos

El sistema consta de tres válvulas: dos válvulas de bola, utilizadas para suministrar gas al sistema, y una válvula de seis vías, que cuenta con un loop para la carga y descarga de gas, ver figura 11. Su función principal es generar pulsos de gas para llevar a cabo el análisis de quimisorción. En la posición de carga “P1”, ver figura 12, el gas de análisis fluye hacia el loop

para llenarlo. Luego, al cambiar a la posición de pulso “P2”, ver figura 13, un gas inerte se encarga de arrastrar el gas contenido en el loop y llevarlo al equipo para su análisis.

Figura B.11.

Sistema de Pulsos

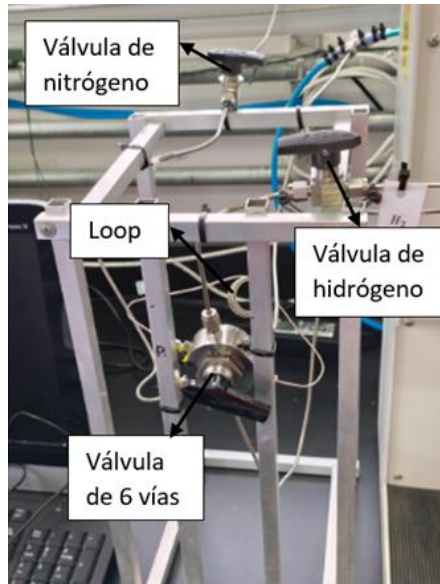


Figura B.12.

Esquema del sistema de pulsos en la posición de carga “P1”

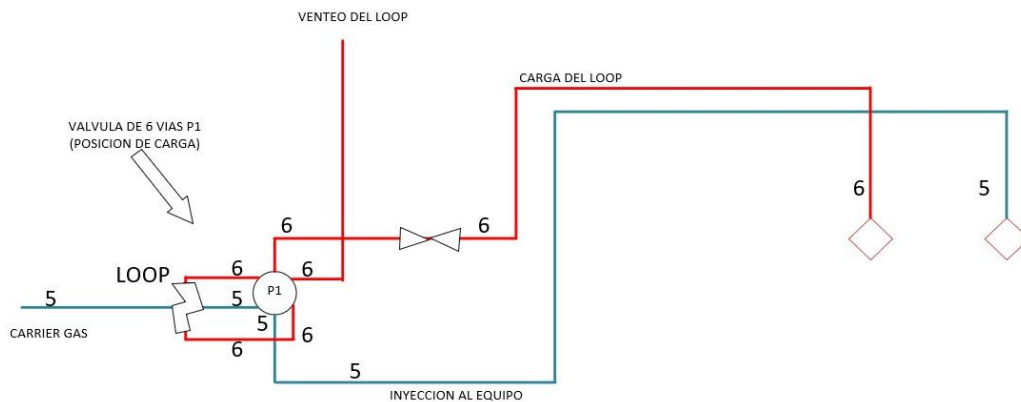
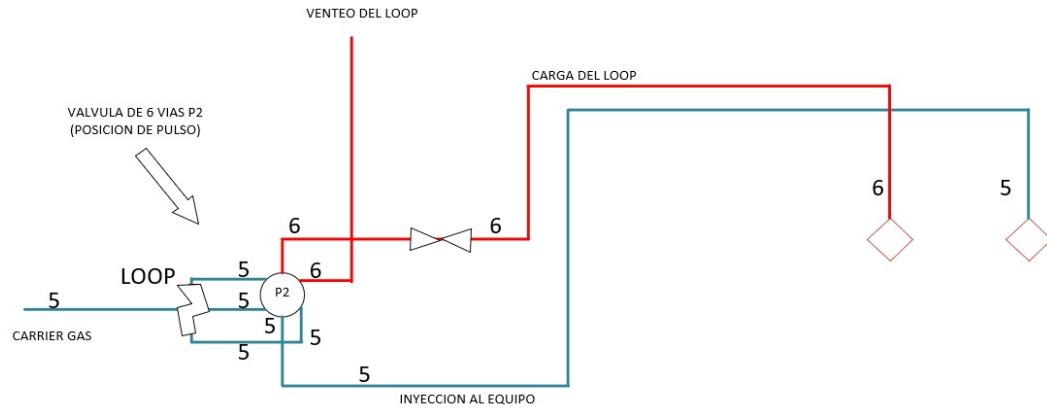


Figura B.13.

Esquema del sistema de pulsos en la posición de pulso "P2"



Temp Set

Son una serie de botones que permiten aumentar o disminuir la temperatura de la manta calentadora, ver Figura 14. Para poder hacer esto se necesita que la manta calefactora y la termocupla estén conectados al equipo, ver Figuras 15 y 17.

Figura B.14.

Tem Set



Manta calefactora

Dicha manta tiene la función de calentar la muestra, esta va conectada al equipo a través de la entrada “Mante”, ver figura 16 y está sujeta al reactor con la muestra con la ayuda de una pinza, ver figura 17.

Figura B.15.

Manta calefactora y entrada “Mante”



Figura B.16.

Conexión de la Manta al equipo



Figura B.17.

Pinza

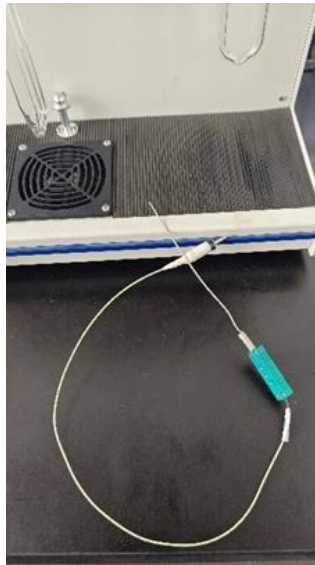


Termocupla

Se usa para censar la señal de temperatura de la muestra, ver figura 18. Es una termocupla de tipo K. La parte larga y metálica va dentro de la manta calefactora, mientras que el otro extremo va en la ranura que dice “Thermocouple”.

Figura B.18.

Termocupla



Rotámetro y Controlador de flujo de gas

El rotámetro es un instrumento con el cual se puede medir el flujo de gas que pasa por el equipo, Ver Figura 19. Consiste en una pequeña esfera que se eleva dependiendo del flujo de gas que haya en el equipo. El rotámetro mide el flujo de gas en SCCM, Standard Cubic Centimeters per Minute o Centímetros Cúbicos Estándar por Minuto (cm^3/min).

Para controlar el flujo del equipo se utiliza la perilla que se encuentra al lado del rotámetro, llamada “Set Gas Flow”, ver Figura 19. Gírela en sentido antihorario para aumentar el flujo de gas en el sistema y en sentido horario para cerrar el flujo de gas.

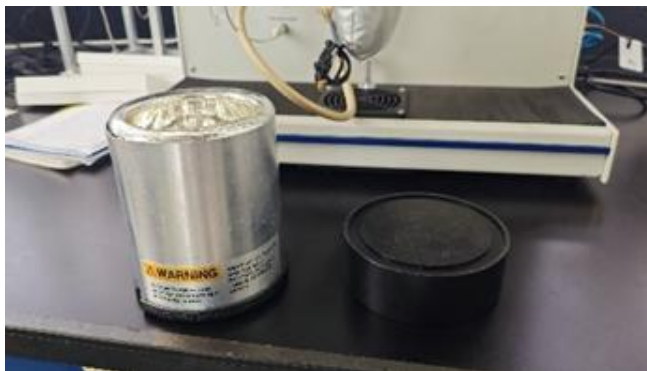
Figura B.19.

Rotámetro y Controlador de flujo de gas



Deward

Es un contenedor de acero inoxidable, ver figura 20. Usado para la trampa fría, este se llena ya sea con nitrógeno líquido o alguna aguanieve.

Figura B.20.*Dewar***PROCEDIMIENTO DE LA PRUEBA****Antes del encendido**

Antes de iniciar la prueba, es fundamental verificar que las balas de nitrógeno e hidrógeno estén abiertas y registrar en las bitácoras correspondientes los volúmenes de gas disponibles antes y después del procedimiento. Para ello, se debe habilitar el flujo de gas de ambas balas. La bala de nitrógeno está ubicada en el laboratorio 105, mientras que la de hidrógeno se encuentra en la sección de gases de la parte de afuera del mismo laboratorio (es la misma bala que alimenta al 3flex), ver Figuras 21 y 22.

Figura B.21.

Bala de nitrógeno

**Figura B.22a y 22b.**

Bala de hidrógeno y regulador de la bala de hidrógeno

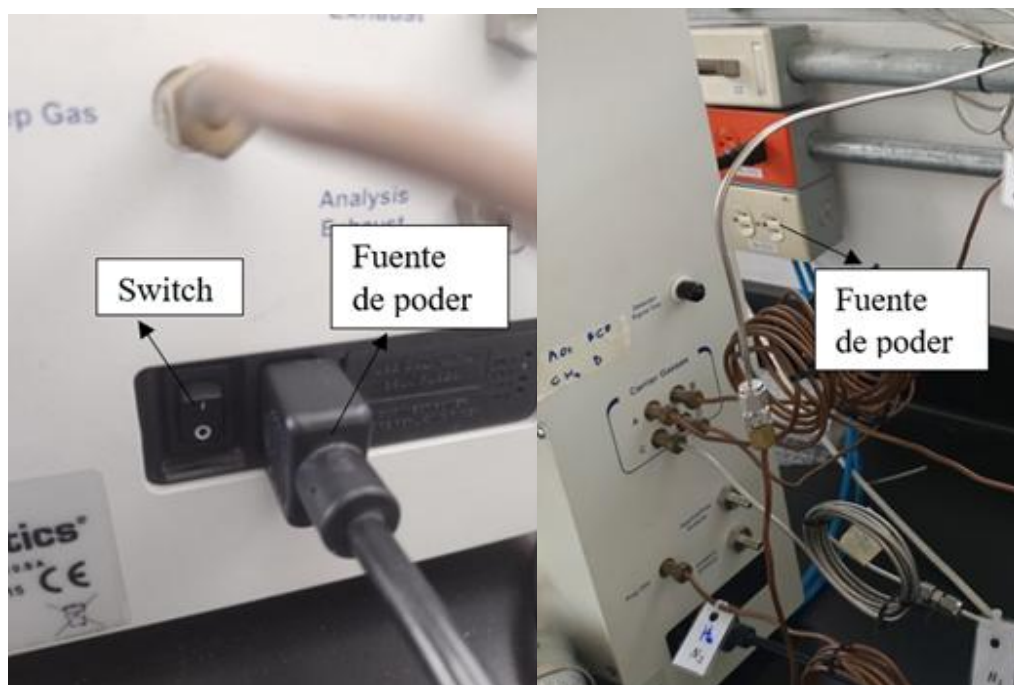


Nota: *Se debe ejercer especial precaución al manipular la bala de nitrógeno, ya que esta es compartida con el cromatógrafo de gases. Por lo tanto, antes de su uso, es imprescindible asegurarse de que su apertura no interfiera con el trabajo de otros investigadores.*

Justo antes de encender el equipo se requiere que esté conectado a la fuente de poder y se encienda el switch para poner a andar el equipo como se muestran en las figuras 23 a y 23 b.

Figura B.23a y 23b.

Switch de encendido



Encendido del equipo

Una vez encendido, automáticamente en el panel de control del equipo aparecerán unos números, ver Figura 24. Si estos números van incrementando su valor, indica que los sensores del equipo están funcionando correctamente.

Figura B.24.

Panel de control recién encendido



CALIBRACION Y MONTAJE

Carga del reactor

Primero, se toma un reactor limpio este debe ir en la parte central del equipo. El reactor se debe cargar en el CICAT antiguo, donde se guardan las muestras de catalizador y se encuentran los instrumentos para cargar el reactor.

Figura B.25.

Carga del reactor



Depositar lana de cuarzo

Con la ayuda de un pistón, ver figura 25, empujaremos suavemente la lana de cuarzo en el fondo del tubo de muestra. Dicha base de lana de cuarzo no debe superar los 1.5 cm de altura.

Pesar el catalizador

Usando la balanza del laboratorio y un vidrio de reloj, se pesará la cantidad de catalizador requerida para la prueba. Dependiendo de la cantidad de metal se debe aumentar la cantidad de catalizador y llevar un registro del peso, ver figura 26. Se recomienda usar una masa de al menos 0.3 g para catalizadores con contenidos metálicos mayores a 10% p/p. Si el contenido metálico incrementa, se debe aumentar la cantidad de masa.

Figura B.26.

Peso de muestra de catalizador

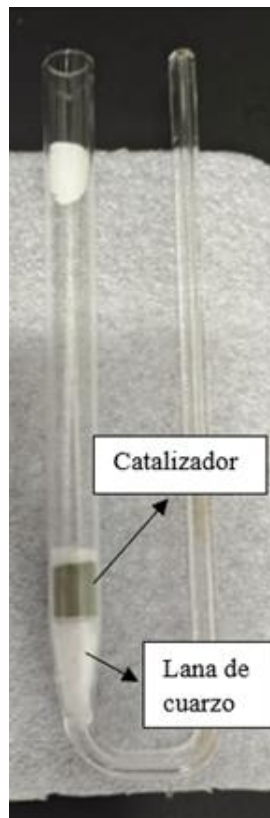


Depositar el catalizador

Usando el embudo y asegurándonos de que no haya pérdida de masa, pondremos el catalizador sobre la base de lana de cuarzo y una vez distribuida se colocará una segunda capa de lana de cuarzo utilizando el pistón, ver las figuras 25 y 27.

Figura B.27

Reactor cargado con catalizador y lana de cuarzo

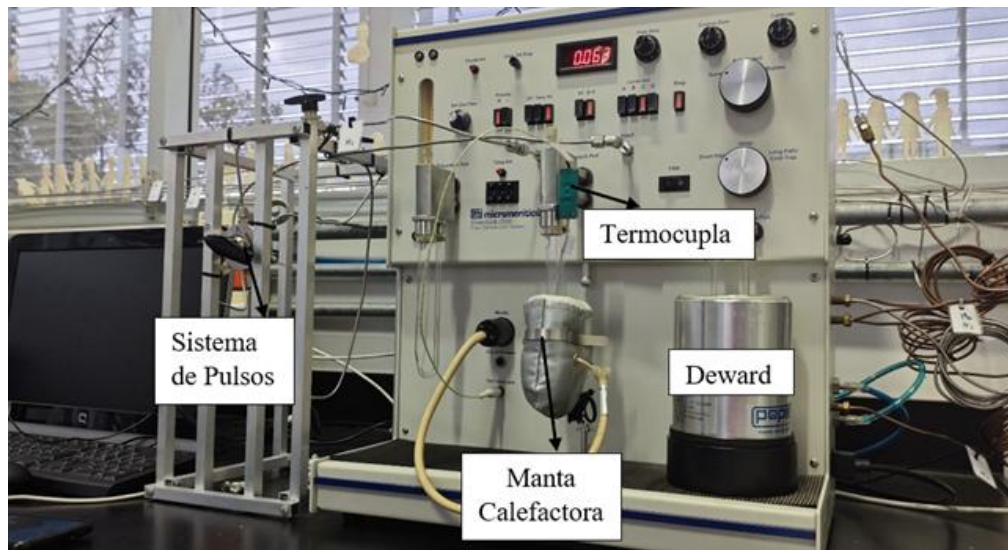


Conexión de Accesorios

Se recomienda que antes de poner el tubo de muestra central, se debe de colocar el tubo de muestra dentro de la manta calefactora. La termocupla se debe poner lo más cercano al tubo de muestra (y a la muestra) dentro de la manta calefactora para asegurarnos de estar midiendo la temperatura de la muestra. La manta debe recubrir la parte inferior del tubo de muestras y luego con la ayuda de la pinza fijar el tubo de muestra central a la manta térmica. En caso de usar el “long path”, ver figura 32, coloque un líquido frío (puede ser agua helada con sal) dentro del Deward, ver figura 28. Ubique el deward debajo del tubo de muestra del extremo derecho del equipo antes de conectar dicho tubo al equipo. Una vez puestos los accesorios se pueden conectar los tubos al equipo y luego los accesorios, ver figura 28.

Figura B.28.

Equipo Chemisorb 2720 con accesorios



Conexión del tubo de muestra

Para ubicar el tubo de muestra se deben poner en cada extremo del tubo de muestra: la tuerca de conexión, después la contera con el lado estrecho mirando hacia abajo y por último el o-ring o junta tórica de tamaños respectivos, ver figura 29. Posteriormente, introducir con cuidado el tubo a los puestos de ajuste y enroscar las tuercas de conexión con la mano, para desacoplar como se ve en la figura 31.

Al acoplar los tubos de muestra se debe de poner un dedo entre los extremos para si evitar una caída de las tuercas de conexión y que rompan el tubo como se ve en la figura 29.

Figura B.29.

Manipulación de los tubos de muestra



Figura B.30.

Conexión de los componentes del tubo de muestra

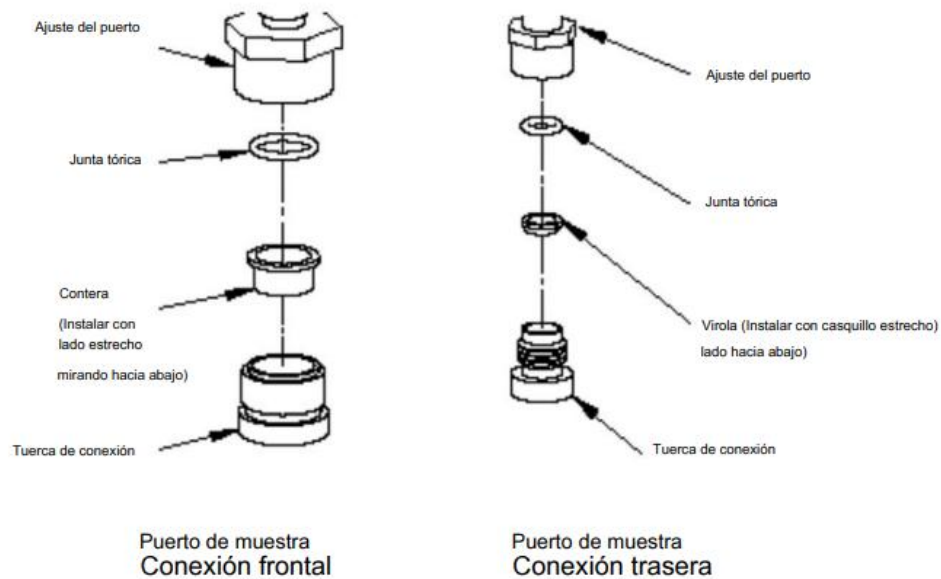


Figura B.31.

Conexión del tubo de muestra al equipo



Regulación de flujo

Gire la perilla de flujo a la posición "Sample" y "Long Path" para activar el baño frío y eliminar la humedad del sistema, ver figura 32. Luego, seleccione el flujo de gas inerte (en este caso, nitrógeno) presionando el botón "Carrier Gas" (que en este equipo corresponde al botón "C"), ver figura 33. Finalmente, ajuste el flujo de gas utilizando la perilla "Set Gas Flow", ver figura 34, controlándolo hasta alcanzar la altura deseada en el rotámetro. Tenga en cuenta las curvas de calibración del flujo presentadas abajo.

Nota: En caso de que el equipo no haya sido utilizado en un periodo de tiempo superior a 1 semana, se recomienda hacer una purga para sacar gases que pueden estar atrapados antes de empezar a usar el equipo. Use un gas inerte y hágalo fluir a 20 SCCM (“Standard Cubic Centimeters per Minute” o “Centímetros Cúbicos Estándar por Minuto”) dentro del equipo por el “Short Path” ruta corta por 15 minutos y luego por el “Long Path” por 20 minutos.

Figura B.32.

Modo “Sample” y “Long Path”



Curvas de calibración para el flujo

El nitrógeno en todas las posiciones posibles de ruta. Utilícelas ya que el flujo dentro del equipo puede desviarse ligeramente. Estas curvas le permitirán ajustar el flujo de gas a un valor más preciso y representativo. Consulte las figuras 35, 36, 37, 38 para referencia.

Figura B.33.

Seleccionador de Carrier Gas y Prep Gas

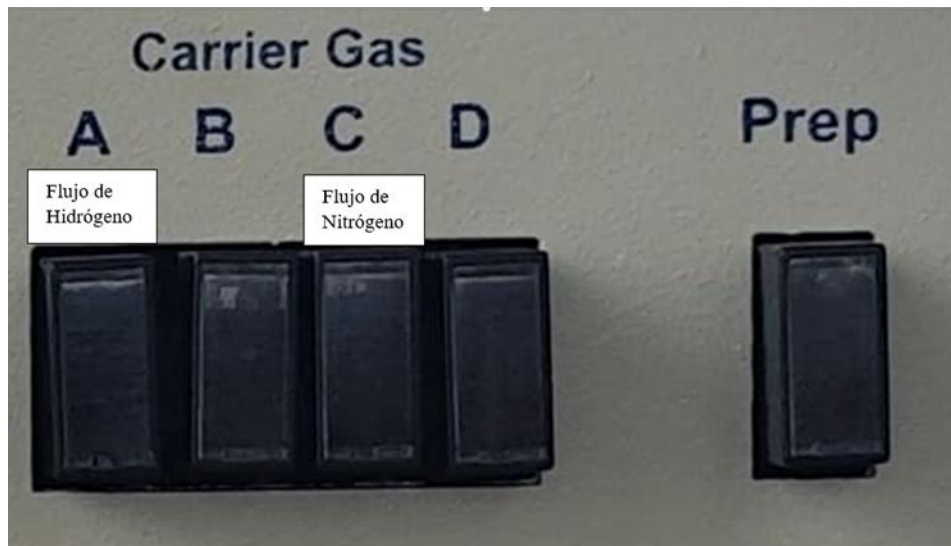


Figura B.34.

Rotámetro y Controlador de flujo de gas

**Figura B.35**

Curva de calibración de nitrógeno en posición "Sample" y "Short part"

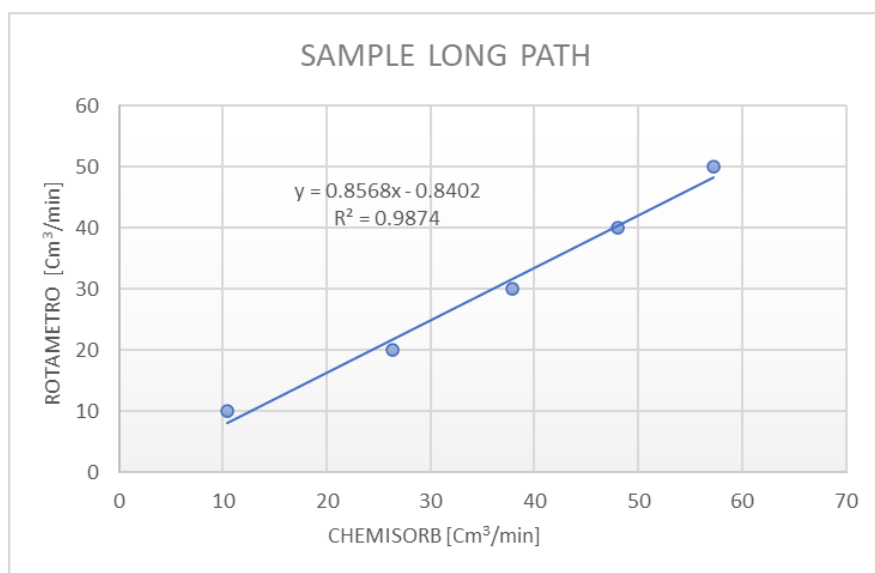


Figura B.36.

Curva de calibración de nitrógeno en posición "Sample" y "Long part"

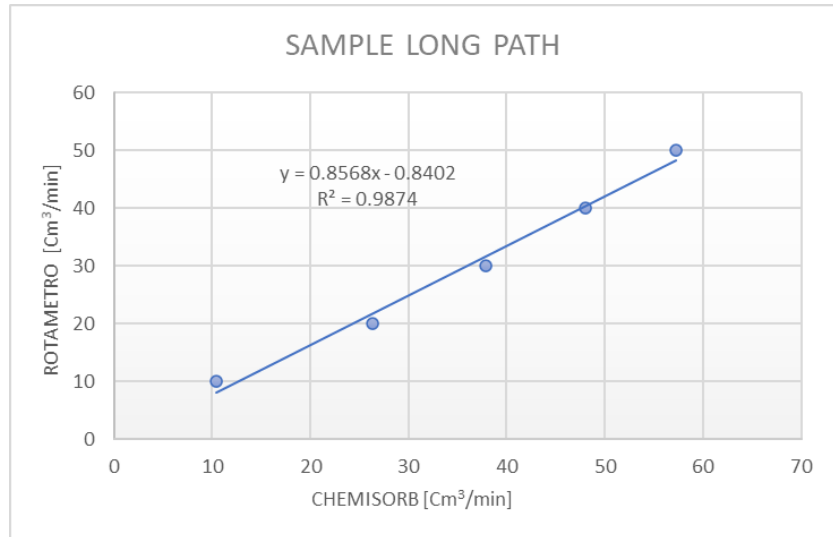


Figura B.37.

Curva de calibración de nitrógeno en posición "Bypass" y "Short path"

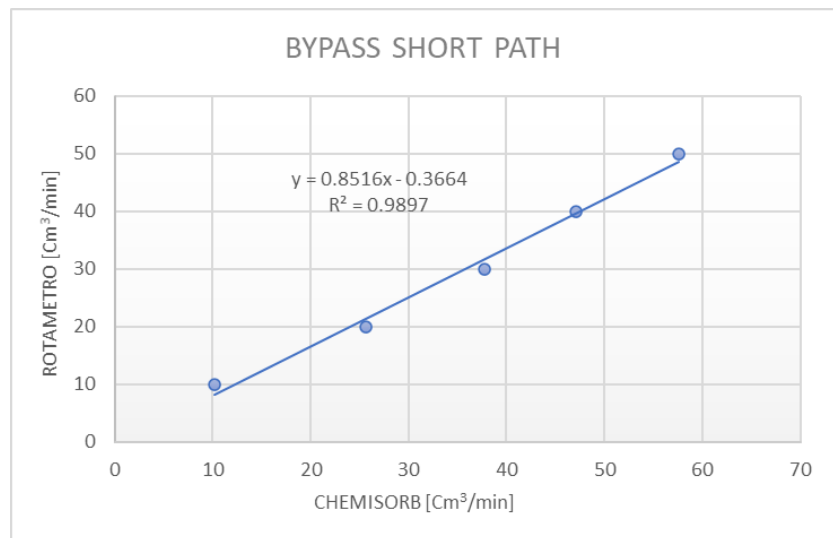
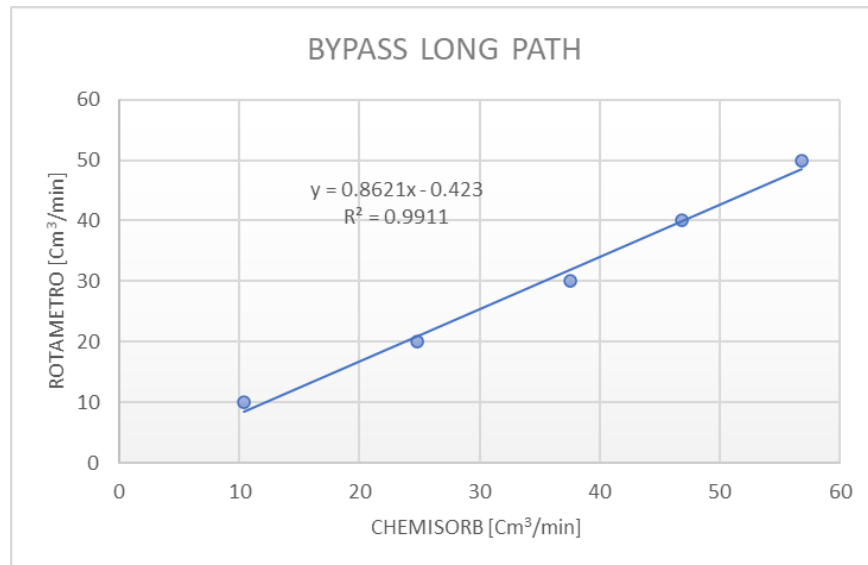


Figura B.38.

Curva de calibración de nitrógeno en posición “Bypass” y “Long part”



Se recomienda que cada 7 semanas se realicen nuevas curvas de calibración para el flujo de gases.

PREPARACION DE LA MUESTRA

Pretratamiento de la muestra

Primero, se debe eliminar la humedad en la muestra. Para ello, se hace incidir un flujo de gas inerte durante unos 30 min a una temperatura de 110 °C aumentando la temperatura 10 °C/min. Utilice el botón “Temp Set” (ver figura 39) para ir variando la temperatura hasta los 110 °C y use el botón “Temp” para saber la temperatura del equipo.

Curvas de calibración de la termocupla

Utilice las para corregir la desviación entre la temperatura indicada por el equipo y la temperatura real de la manta calefactora. Consulte la figura 40 para referencia.

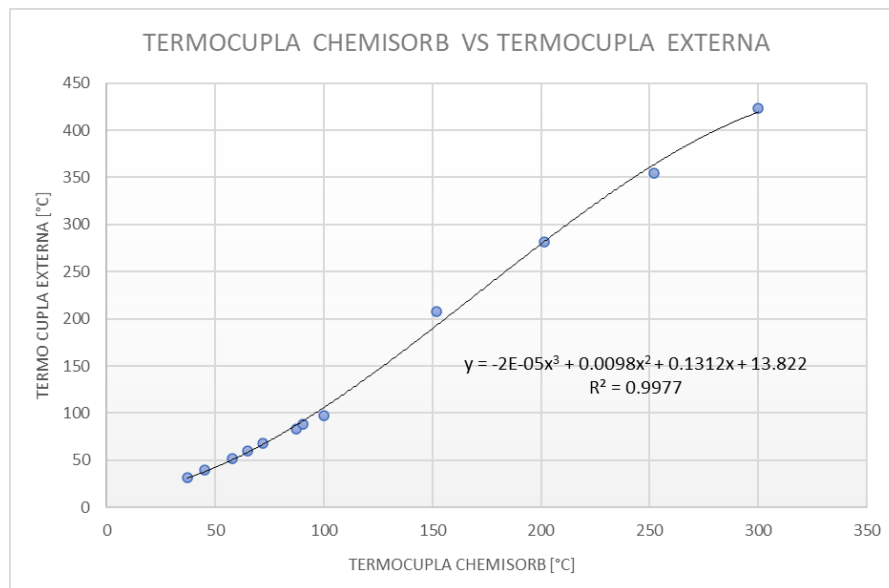
Figura B.39.

Tem Set



Figura B.40.

Curva de calibración de la termocupla



Activación del catalizador

Para el caso de un catalizador de Ni/Al₂O₃, reemplace el flujo de gas inerte por una corriente de hidrógeno utilizando el botón “Carrier Gas”, específicamente el botón “A” (ver figura 33). Mantenga el flujo de hidrógeno durante 10 minutos a una temperatura de 110 °C. Pasado este tiempo, aumente la temperatura manualmente utilizando el control "Tem Set"(ver figura 39), incrementándola a una tasa de 10 °C/min hasta alcanzar 400 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, mantenga el flujo de hidrógeno durante 4 h.

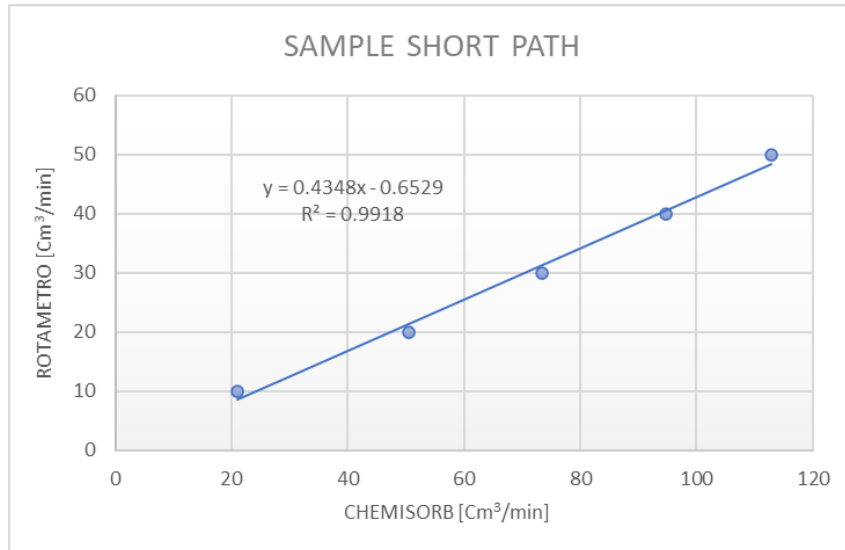
Nota: Este protocolo dependerá del catalizador a trabajar. Se recomienda basarse en el perfil de reducción (TPR) del material.

Curvas de calibración para el flujo de hidrógeno en todas las posiciones de ruta

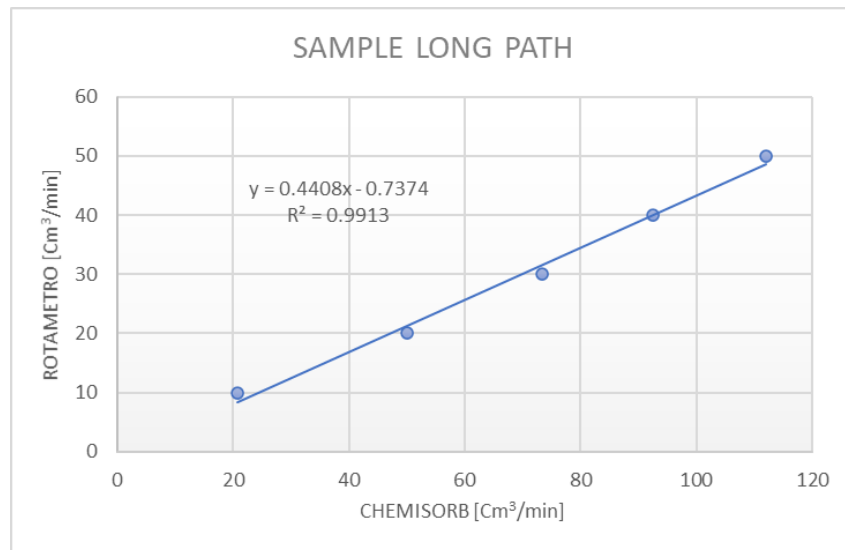
Al igual que con el nitrógeno, el flujo dentro del equipo puede desviarse ligeramente. Estas curvas le permitirán ajustar el flujo de gas a un valor más preciso y representativo. Consulte las figuras 41 y 42 para referencia.

Figura B.41.

Curva de calibración de hidrógeno en posición "Sample" y "Short part"

**Figura B.42.**

Curva de calibración de hidrógeno en posición "Sample" y "Long part"



Purga del catalizador

Luego de que las 4 h con el hidrógeno a 400 °C hayan transcurrido, cambie la corriente de gas al gas inerte que en este caso es el nitrógeno, ver Figura 33. Deje fluir el nitrógeno a esas condiciones por 30 min. Una vez pasado el tiempo, baje la temperatura del equipo a 35 °C bajando de a 100°C/min y déjelo fluir por 10 min.

Configuración de Flujos de Pulso y Carrier

Una vez terminado los 10 min, cierre por completo el flujo de gas carrier y ponga las corrientes la posición de análisis, ubicando la perilla de “pathe select” en “Sample” y en “Short path”, ver figura 43.

Figura B.43.

Posición de rutas de gas para análisis.



En el sistema de pulsos que está al lado del equipo, mueva la válvula trasera que controla el flujo de nitrógeno, ver figura 44, hasta obtener un flujo máximo de 10 SCCM en el rotámetro. Tenga mucho cuidado con la válvula de nitrógeno debido a que es una válvula muy sensible y con mucha facilidad puede dar flujos mayores a 50 SCCM en el rotámetro. Una vez alcanzado el flujo de pulso de nitrógeno fijado, abra de nuevo la válvula de gas carrier y aumente hasta llegar a un flujo total de alrededor de 25 SCCM.

Figura B.44.

Válvula de nitrógeno del sistema de pulsos abierta



Calibración

Una vez el flujo de gas de pulsos y el de gas carrier estén definidos presione el botón “DET” para ver la señal de flujo del equipo, espere unos 15 min máximo para que la señal deje de variar. Una vez estén listos, se deben ajustar los sensores. Para ello, utilice primero la perilla de “Coarse Zero” para llevar las señales mayores a 10 hasta una señal de 10 o inferior y luego la perilla de “Fine Zero” para llevar señales inferiores a 10 hasta el cero. Se considerará que el equipo está en su 0 cuando el cambio no sea mayor a 0.01.

REALIZACIÓN DE LA PRUEBA

Cargar el loop con el gas de muestra

Manteniendo el “Carrier Gas” haga incidir el gas de preparación oprimiendo el botón de “Prep” que está al lado de la sección de los “Carrier Gas”, el cual pasará por “Test/Cal Gas Out”. Abra la válvula que conecta el flujo del “Test/Cal Gas Out” con el sistema de pulsos como se ven en la figura 45. Manteniendo el loop en posición de carga “P1”, ver las figuras 46 y 47, espere a que el loop se llene con 1 mL de gas de muestra. El tiempo estimado para esta tarea es de 2 min.

Figura B.45.

Válvula de hidrógeno del sistema de pulsos abierta

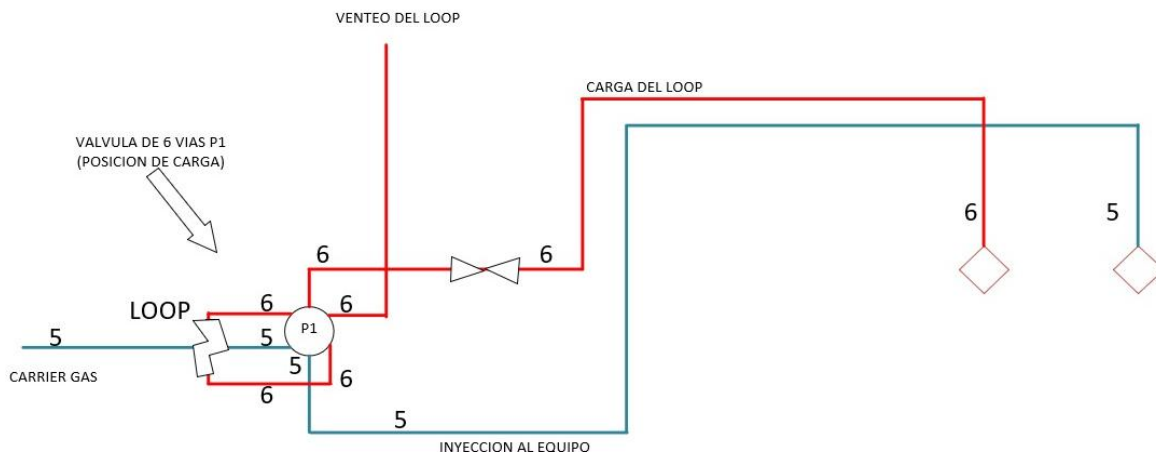
**Figura B.46.**

Sistema de pulsos en la posición de carga "P1"



Figura B.47.

Esquema del sistema de pulsos en la posición de carga "P1"



Ajuste de escala y polaridad

El umbral de medición se selecciona con los botones "X1" y "X10", dependiendo de la cantidad de gas de análisis suministrada por pulso y la composición del gas de análisis. "X1" es la escala estándar para mediciones y "X10" la escala más sensible para pulsos pequeños o catalizadores de adsorben poco gas sonda. En cuanto a la polaridad, esta dependerá si el gas de análisis tiene una mayor o menor conductividad térmica que el gas conductor, ver la tabla 1. En el caso que el gas de análisis tenga mayor conductividad térmica que el gas conductor, se debe usar la polaridad positiva. En caso de que sea menor usar una polaridad negativa, para mantener datos positivos. (Para el caso hidrógeno – nitrógeno se usa una polaridad positiva).

Mientras el loop se carga, ajuste la escala con la escala y polaridad con la que va a trabajar. Luego, presione los botones "SA" y "Clear SA Disp".

Tabla B.1.

Tabla de conductividad térmica de los gases, tomada del Manual de operación Chemisorb 2720

Conductividad térmica relativa de los gases		
Nombre	Formula Química	Conductividad (Relativo al aire)
Aire		1
Argón	Ar	0.68
Dióxido de carbono	CO ₂	0.62
Helio	He	5.84
Hidrógeno	H ₂	7.07
Monóxido de carbono	CO	0.97
Nitrógeno	N ₂	1.00
Oxígeno	O ₂	1.02

Inyectar el gas de muestra

Una vez preparado el loop, cambie el sistema de pulsos de “P1” a “P2”, lo que permitirá que una mezcla de hidrógeno y nitrógeno ingrese al septo “Inject” como se ven en las figuras 48 y 49. Espere aproximadamente 7 a 9 min para asegurarse de que el pulso haya ingresado completamente al equipo. Durante este tiempo, el equipo indicará que está captando la señal correctamente mediante el encendido de la luz del Threshold que se encuentra a la izquierda de la pantalla. Al utilizar el botón “DET”, el valor numérico aumentará hasta alcanzar un máximo (dependiendo de la cantidad de gas pulsado) y luego disminuirá gradualmente hasta cero o un valor cercano a cero. Se recomienda utilizar este método ya que así cuando la señal del “DET” se estabilice el pulso habrá terminado. Además, en la pantalla se observará un incremento numérico progresivo que se detendrá por completo si se utiliza el botón “SA”.

Una vez transcurrido el tiempo de espera, regrese el sistema a la posición de carga “P1” como se ve en la figura 46.

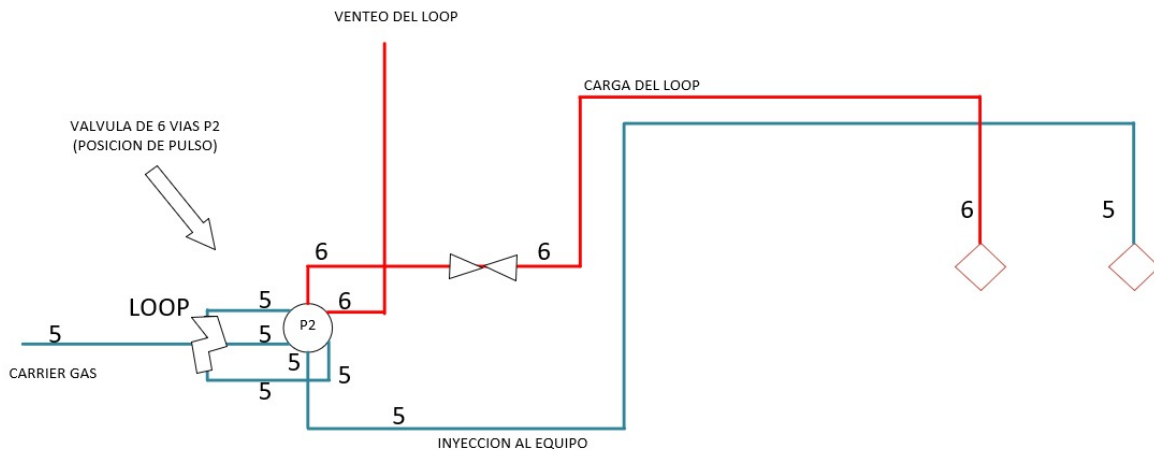
Figura B.48.

Sistema de pulsos en la posición de pulso “P2”



Figura B.49.

Esquema del sistema de pulsos en la posición de pulso “P2”



Observar la pantalla

Si el catalizador adsorbe completamente el gas inyectado, el detector no registrará ningún cambio en la pantalla, ya que no habrá gas remanente que alcance el sensor. En cambio, si solo una parte del gas es adsorbida y el resto atraviesa la muestra sin reaccionar, el detector mostrará un pico en la señal. Si la muestra no adsorbe nada del gas inyectado, la pantalla indicará el volumen total de la inyección, reflejando que todo el gas ha pasado sin interacción con el catalizador.

En la primera inyección, lo esperado es que el catalizador quimisorba todo el gas inyectado, ya que la superficie del material aún está completamente disponible para la adsorción. Como resultado, el detector no mostrará ninguna señal, confirmando que no hay gas residual en el sistema.

Espere al menos 5 min antes de concluir que no ha habido adsorción del gas inyectado. En este punto, registre que se ha realizado una inyección y tome nota del volumen de gas adsorbido, que idealmente debería coincidir con el volumen de la inyección.

Registrar resultados y repetir

Luego de esa primera anotación, borre la pantalla con el botón “Clear SA Disp” y vuelva a realizar un pulso del gas de muestra, ver paso 6.3, Cada vez que se realice un pulso se debe registrar en la plantilla de Excel adjunta, ver figura 50. Ahí podrá encontrar lo necesario para registrar los valores y hacer los cálculos para estimar la dispersión del metal, el diámetro de partícula y obtener la gráfica de los picos de adsorción.

Figura B.50.*Plantilla de resultados de prueba de catalizador*

FECHA						
CONDICIONES DE PRUEBA	# PULSO (1ml)	DET (ESTABLE)	SA (MAX ALCANZADO)	TIEMPO DE ESPERA (min)	TIEMPO DE CARGA LOOP (min)	delta
	0					-
	1					0.0000
	2					0.0000
	3					0.0000
	4					0.0000
	5					0.0000
	6					0.0000
	7					0.0000
	8					0.0000
	9					0.0000
	10					0.0000
	11					0.0000
	12					0.0000
	13					0.0000
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-

Al abrir el archivo de Excel, lo primero que se encontrará es una plantilla con la nomenclatura correspondiente. Utilice los espacios de color verde para ingresar los datos requeridos. En la figura 50 se observa que la plantilla está diseñada para incluir los valores de las señales “DET” y “SA” obtenidos al finalizar cada pulso.

En la parte superior del formato debe registrarse la fecha de la prueba. En la parte izquierda, se deben anotar las condiciones experimentales, como la temperatura, presión, polaridad y la escala que esté usando el equipo. Por su parte, en la parte derecha, se debe incluir el tiempo transcurrido desde que se realizó el pulso hasta que la señal del detector finaliza el registro de este.

Durante la ejecución de la prueba, observe la pantalla del equipo. Cuando la señal “DET” (la cual se visualiza pulsando el botón con ese mismo nombre) se estabilice en un valor fijo, ese será el dato que deberá ingresar en la tabla. Una vez confirmada la estabilidad de la señal “DET” y tras haber registrado el resultado, presione el botón “Clear SA Disp” para borrar la lectura.

Inmediatamente después, realice un nuevo pulso del gas de muestra. Repita el procedimiento: observe la pantalla, anote el resultado, borre, y repita el proceso. Se recomienda realizar al menos 20 pulsos. La prueba puede darse por finalizada cuando el resultado se repita cinco veces consecutivas con una diferencia entre 0.0007 y 0.0001.

Drive en donde se pueda escanear este protocolo y las curvas de calibración. Además, se anexa un registro de pruebas, con una tabla de Excel para anotar los resultados de las pruebas en el equipo.

https://drive.google.com/drive/folders/1_NgpfeDrkCGdRDMBLL5wF61vwKnOdtBP?usp=sharing

PURGA DESPUÉS DE LA PRUEBA

Una vez que finalice la prueba, cambie manualmente la temperatura de la manta calefactora usando el “Tem Set”. Varie la temperatura a un ritmo de 10 °C/min hasta llegar a 0. Luego, deje correr solo el gas inerte a 20 SCCM por al menos 10 min en el equipo, mientras poco a poco el equipo se va enfriando.

APAGADO DEL EQUIPO

Salida de gases

Una vez purgado el equipo, cierre todos los flujos de gas y asegúrese que el rotámetro este en 0 SCCM. Luego, oprima levemente otro “Gas Carrier” (que no sea el A o C) para cortar el flujo de gas, pero sin seleccionar otro (no debe quedar ningún gas seleccionado). Cierre las balas de gas, seleccione el gas carrier de nitrógeno y deje que el gas que aún hay en el equipo salga hasta que el

rotámetro no indique que hay flujo en el equipo.

Desconexión

Ya con el gas fuera del equipo y enfriado, retire los tubos de muestra, guarde los reactores en sus respectivas cajas, menos el reactor de tubo en donde está la muestra, ver figura 51. Dicho reactor se debe llevar a lavar.

Figura B.51.

Reactor con catalizador después de una prueba



Apagado y lavado

Apague el equipo moviendo el switch y desconéctelo. Luego, con mucho cuidado retire el tubo de muestra central y usando un soporte de esponja enróllelo en la lana de cuarzo y retírela del tubo. Posteriormente, ponga el catalizador usado en un recipiente y de nuevo saque la lana de cuarzo que se encuentra en la base guarde el residuo del catalizador y deseche la lana de cuarzo.

Anexo C. Condiciones de operación

Una vez realizado el montaje en el Chemisorb 2720 y el debido pretratamiento de la muestra como indica el protocolo (Anexo B) se procedió efectuar la prueba, esta prueba cuenta con un accesorio llamado LOOP el cual cuenta con un volumen específico de 1 ml, este volumen se carga de gas a analizar en donde al cambiar la posición de la válvula de 6 vías seguidamente es arrastrado por un gas inerte hacia el equipo en donde ocurre el análisis, este análisis debe llevarse a cabo bajo condiciones de temperatura de 35°C, presión de 1 atmósfera, un caudal de 25 SCCM, una escala de X10 para aumentar la sensibilidad del equipo y que detecte mejor el gas de análisis y una polaridad positiva, esta polaridad está definida por la diferencia de conductividad térmica relativa de los gases, en nuestros ensayos la prueba que se llevó a cabo fue el análisis de quimisorción de hidrógeno en catalizadores sólidos de níquel y cobre soportados en alúmina con la ayuda de nitrógeno como gas de arrastre, siendo la conductividad térmica relativa de hidrógeno y nitrógeno 7 y 1 respectivamente, la diferencia de estas dos conductividades tomando el gas de análisis como primer valor ($7-1=6$) nos deja un valor positivo (figura C.1), esto nos define la polaridad para la

operación y que su detección sea más adecuada para el detector de conductividad térmica del equipo.

Figura C.1.

Conductividad térmica relativa de los gases

Name	Chemical Formula	Conductivity (Relative to Air)
Air		1.0
Ammonia	NH ₃	0.92
Argon	Ar	0.68
Butane	C ₄ H ₁₀	0.60
Carbon Dioxide	CO ₂	0.62
Carbon Monoxide	CO	0.97
Ethane	C ₂ H ₆	0.79
Helium	He	5.84
Hydrogen	H ₂	7.07
Krypton	Kr	0.37
Methane	CH ₄	1.29
Neon	Ne	1.87
Nitric Oxide	NO	0.99
Nitrogen	N ₂	1.00
Nitrogen Dioxide	NO ₂ or N ₂ O ₄	1.51
Nitrous Oxide	N ₂ O	0.65
Oxygen	O ₂	1.02
Sulfur Dioxide	SO ₂	0.38
Water Vapor	H ₂ O	0.67

Anexo D. Estimación de dispersión y de diámetro de partícula

Con las pruebas realizadas en la tabla 1 se buscó identificar la repetitividad y la reproducibilidad con las pruebas de la tabla 2, se identificó los límites y se generó confiabilidad de los resultados del Chemisorb 2720, siendo el equipo 3FLEX nuestro equipo de referencia el cual se encuentra en condiciones adecuadas y confiables en sus resultados.

Obtenidos los resultados de las pruebas, se definió la confiabilidad y se procede a estimar la dispersión y del tamaño de partículas metálicas en catalizadores solidos soportados, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\%D = \frac{S_f}{m_{cat}} * \frac{V_{ads\ STP}}{V_g} * \frac{Pm}{\%M} * 100$$

$$V_{ads\ STP} = \left(\frac{273}{296}\right) \left(\frac{740}{760}\right) * \sum_{n=total\ pulsos}^i \left(V_{iny} - SA_i * \frac{V_{iny}}{SA_f}\right)$$

$$d = \left(\frac{F_g}{\rho * MSA_m}\right) * \left(\frac{m^3}{10^6\ cm^3} * \frac{10^9\ nm}{m}\right)$$

$$MSA_m = S_f * \frac{V_{ads}}{V_g} * \frac{100\%}{\%M} * N_A * \sigma_m * \frac{m^2}{10^{18}\ nm^2}$$

$$V_{ads/mcat} = \frac{1}{m_{cat}} * \sum_{n=total\ pulsos}^i \left(V_{iny} - SA_i * \frac{V_{iny}}{SA_f}\right)$$

Donde:

- %D es el porcentaje de dispersión
- Sf es el factor estequiométrico Para H₂ en níquel es 2 y para H₂ en cobre es 1
- Vads STP es el volumen total adsorbido en STP (cm³)
- Viny es el volumen inyectado (para nuestro análisis será 1ml volumen del LOOP)
- SA es el área de pico detectada por el TCD del Chemisorb 2720 (cm²)
- Vg constante de volumen molar del gas en STP (22414 cm³/mol)
- Pm peso molecular del metal (g/mol)
- %M porcentaje masa de metal
- mcat masa del catalizador presente en la quimisorcion (g)
- d es el tamaño medio de los cristales (nm)
- Fg es factor de geometría del cristalito (hemisferio = 6, cubo = 5)
- ρ gravedad específica del metal activo (g/cm³)
- $\frac{\text{m}^3}{10^6 \text{cm}^3} * \frac{10^9 \text{nm}}{\text{m}}$ factores de conversión para llevar unidades a nm
- MSA_m Área superficial del metal activo por gramo de metal (m²/g de metal)
- Vads/mcat volumen total adsorbido dividido por la masa del catalizador presente en la quimisorcion (cm³/g)
 - N_A Número de Avogadro 6.023 x 10²³ moléculas/mol
 - σ_m área de la sección transversal del átomo del metal activo

También se puede determinar el diámetro de partícula usando la dispersión de manera más sencilla y estimar su valor usando la siguiente ecuación:

$$d = \left(\frac{F_g}{\rho * \left(\frac{\%D}{100} \right)} \right)$$

Con estos cálculos y siguiendo el protocolo estandarizado (Anexo B) se puede determinar la confiabilidad del chemisorb 2720 y la estimación de la dispersión y del tamaño de partículas metálicas dispersas en catalizadores sólidos soportados.

Anexo E. Estimación para la síntesis de catalizadores

La síntesis de los tres catalizadores de níquel (Ni/Al_2O_3 al 15,7 y 2% p/p de Ni) y el catalizador de cobre (Cu/Al_2O_3 al 5% p/p de Cu) soportados en alúmina se llevó a cabo mediante impregnación húmeda incipiente. Se realizó a partir de nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$ Merck-99%), nitrato de cobre (II) trihidratado ($Cu(NO_3)_2 * 3H_2O$ Merck-99%) y alúmina (Al_2O_3 Sasol- 99%).

Conociendo el volumen de poro promedio de la alúmina, se definieron las materias primas: alúmina, nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de cobre (II) trihidratado. La síntesis de los catalizadores se realizó mediante los siguientes cálculos estequiométricos:

$$Ni(NO_3)_2 * 6H_2O (g) = \frac{(PM \text{ nitrato de niquel hexahidratado}) * (w \text{ niquel requerido})}{(PM \text{ niquel})}$$

$$\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O (g)} = \frac{(\text{PM nitrato de cobre (II) trihidratado}) \cdot (\text{w cobre requerido})}{(\text{PM cobre})}$$

Aplicando estas ecuaciones, se determinaron las siguientes cantidades de precursor necesarias para la síntesis:

- 8.74 g de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 15% de Ni en 10 g de alúmina
- 1.86 g de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 7% de Ni en 5 g de alúmina
- 0.5056 g de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 2% de Ni en 5 g de alúmina
- 1.005 g de $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para 5% de Cu en 5 g de alúmina

Posteriormente, la alúmina se sometió a una reducción de tamaño de partícula en un rango de 180 a 75 μm , seguida de un secado a 120 °C durante 30 minutos. Se preparó una solución de nitratos con un 10% de exceso de agua para garantizar una correcta impregnación en la alúmina, calculando el volumen de la solución con la ecuación:

$$\text{Vsln} + 10\% \text{ exceso} = (\text{Volumen de poro alúmina} * \text{masa alúmina}) * 1.1$$

De esta manera, se determinó un volumen de 9.0134 cm^3 de agua para 10 g de alúmina y 4.5065 cm^3 para 5 g de alúmina. La solución fue agitada a 200 rpm durante 5 minutos y, una vez completado el secado de la alúmina, se mezcló cuidadosamente con la solución para lograr una impregnación homogénea.

Para la calcinación se llevó un proceso de manera escalonada de temperatura, se incrementó a una razón de 5 °C/min hasta alcanzar los 120 °C, manteniéndose estable durante 4 horas para completar el proceso de secado. Posteriormente, se aumentó a 350 °C a una tasa de 3 °C/min,

sosteniéndose durante 3 horas. Finalmente, la temperatura se elevó nuevamente a 550 °C con la misma tasa de incremento, manteniéndose por 5 horas. Al finalizar los ciclos de calentamiento, se permitió que la temperatura descendiera de manera gradual hasta alcanzar las condiciones ambientales.

Finalizada la calcinación, los catalizadores se sometieron nuevamente a un tamizado para ajustar su tamaño de partícula entre 180 y 75 μm . posteriormente fueron almacenados en recipientes estériles y resguardados en un desecador para prevenir la contaminación.

Una vez listos los catalizadores se procedió a la estandarización del protocolo, se implementaron modificaciones en el protocolo para integrar el sistema de pulsos controlados, eliminando la inyección manual con jeringa. Finalmente, se presentó un protocolo estandarizado donde se especifica paso a paso la realización de una prueba exitosa utilizando el sistema de pulsos controlados mediante una válvula de seis vías (Anexo B).

Los catalizadores sintetizados se analizaron mediante absorción atómica para determinar el porcentaje real de metal impregnado.

Anexo F. *Quimisorcion 3FLEX*

El equipo 3FLEX usa la quimisorción estática, es una técnica de análisis que permite distinguir entre sitios activos fuertes y débiles en una superficie. Se utiliza para estudiar la dispersión de metales en catalizadores y para determinar la cantidad de sitios de quimisorción de un material.

Para el 3FLEX equipo que usa la quimisorcion estática se evaluó las pruebas presentes en la tabla 1 y 2 bajo condiciones semejantes a las de la operación presentes en el Anexo B y C las cuales fueron:

Un secado a 110 °C por 30 minutos usando una rampa de temperatura de 10° por min, seguido a esto se hizo pasar H2 hasta llegar a 400°C dejando reducir en catalizador por 4 horas a una rampa de 10° por minuto para alcanzar los 400°C, posterior a esto se dejó pasar N2 a esta temperatura por 30 min y se procedió a bajarla a 35°C a razón de 100°C por minuto, alcanzada la temperatura de 35°C se realizó la prueba de quimisorción estática en el 3FLEX.

Anexo G. Ensayo 1 Chemisorb 2720

En el siguiente anexo se evidencia la práctica y la tabla de resultados del ensayo 1

Tabla G.1

Resultados de SA en ensayo 1

FECHA	14/01/2025					
CONDICIONES DE PRUEBA	# PULSO (1ml)	DET (ESTABLE)	SA (MAX ALCANZADO)	TIEMPO DE ESPERA (min)	TIEMPO DE CARGA LOOP (min)	delta
T 35°C, P 1 ATM, Q 25 SCCM, ESCALA X10, POLARIDAD +	0	-0,002	0,000	0	0	-
	1	-0,018	3,429	9	2	3,4290
	2	-0,026	3,555	9	2	0,1260
	3	-0,004	3,691	9	2	0,1360
	4	-0,006	3,729	9	2	0,0380
	5	-0,007	3,782	9	2	0,0530
	6	-0,009	3,814	9	2	0,0320
	7	-0,009	3,849	9	2	0,0350
	8	-0,009	3,878	9	2	0,0290
	9	-0,007	3,901	9	2	0,0230
	10	-0,007	3,919	9	2	0,0180
	11	-0,005	3,929	9	2	0,0100
	12	-0,005	3,930	9	2	0,0010
	13	-0,005	3,931	9	2	0,0010
14	-0,004	3,929	9	2	-	0,0020

Tabla G.2*Condiciones de prueba para el ensayo 1*

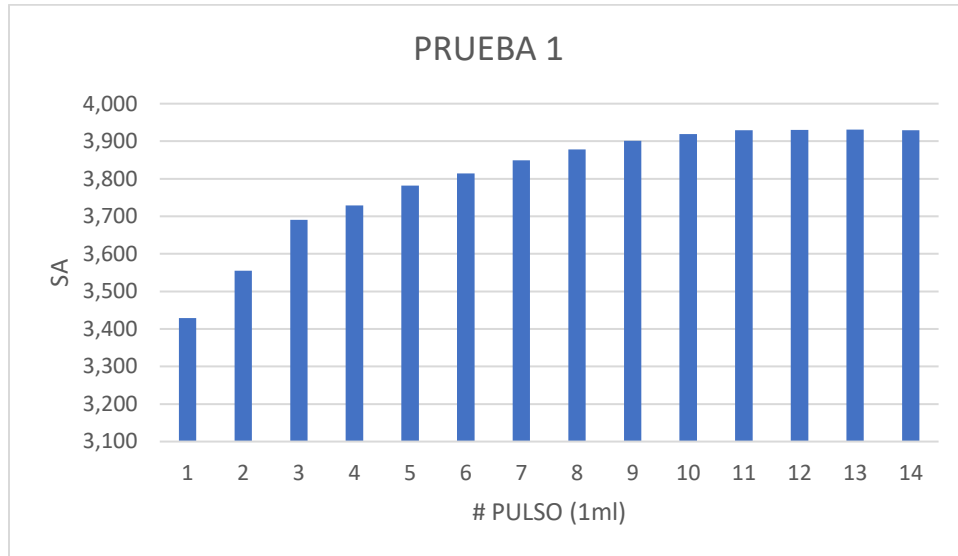
CONDICIONES DE PRUEBA	14/01/2025
MASA	0,5029
% DE NIQUEL	13,90%
V PULSO (ml)	1
T °C	35
P (atm)	1
Q (SCCM)	25
ESCALA	X10
POLARIDAD	+
PROM ULTIMOS 4 PULSOS	3,9298
PM NIQUEL (g/mol)	58,69
Un (1g/mol) de un STP ocupa (cm ³ /g-mol)	22414
Factor estequiométrico	2
V STP (cm ³)	0,400024191
% DE DISPERSION	2,997104

Tabla G.3*Determinación de volumen total absorbido en el ensayo 1*

# DE PULSO	V NO ADS (ml)	V ADS (ml)
0	0,0000	1,0000
1	0,8726	0,1274
2	0,9046	0,0954
3	0,9392	0,0608
4	0,9489	0,0511
5	0,9624	0,0376
6	0,9705	0,0295
7	0,9795	0,0205
8	0,9868	0,0132
9	0,9927	0,0073
10	0,9973	0,0027
11	0,9998	0,0002
12	1,0001	-0,0001
13	1,0003	-0,0003
14	0,9998	0,0002
TOTAL	13,5546	0,4454

Figura G.1

Grafica de pulsos Chemisor 2720 para el ensayo 1



Anexo H. Determinación de la desviación estándar

Para la determinación de la desviación estándar se utilizó la función “DESVEST.M” en Excel, y para identificar el error estándar se tomó en cuenta el número de ensayos y se siguió la siguiente ecuación

$$\text{error estándar} = \frac{(\text{desviación estándar})}{\sqrt{\text{número de réplicas}}}$$