



DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA

M.G. GRANADOS-FITCH / M. AVALOS-BORJA*

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica

División de Materiales Avanzados. Camino a la Presa San José, Col. Lomas, sección 4, C. P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P, México

J. M. QUINTANA-MELGOZA

Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Campus Tijuana Tijuana, Baja California. México

E.A. JUAREZ-ARELLANO

Universidad del Papaloapan, Instituto de Química Aplicada

Circuito central núm. 200, Col. Parque Industrial, C. P. 68301, Tuxtepec, Oaxaca, México

Resumen

La obtención de hidrógeno (H_2) a partir de fuentes renovables es hoy en día un desafío para la comunidad científica internacional. En este artículo de divulgación nosotros introducimos al lector al mundo de la producción catalítica de H_2 . Comenzamos con un pequeño resumen de la síntesis de carburos, boruros y sulfuros de renio. Continuamos con la mecano-síntesis, una nueva metodología para la preparación de catalizadores, y cómo hacemos uso de ella para preparar nuestros propios catalizadores. También hablamos un poco del panorama mundial de la producción de H_2 y su utilidad tanto en el campo de la ciencia como en la vida cotidiana. Finalmente, terminamos este artículo compartiéndoles algunos de nuestros más importantes resultados obtenidos por nuestro grupo de trabajo en el campo de la producción catalítica de H_2 a partir de biomasa.

Palabras clave: renio, carburo, boruro, sulfuro, mecano-síntesis hidrógeno, biomasa, catálisis.

Abstract

H_2 production from renewable sources is nowadays a challenge to international scientific community. In this divulgation article, we initiate the reader to the word of catalytic H_2 production. We start with a small overview about rhenium carbides, borides and sulfides synthesis. We continue with the mechanosynthesis, a new methodology for the preparation of catalysts. In addition, we discuss a little about H_2 production and its utility both in science and everyday life. Finally, we finish this article sharing some of the most important results obtained by our group in the field of catalytic H_2 production from biomass.

Keywords: rhenium, carbide, boride, sulfide, mechanosynthesis, hydrogen, biomass, catalysis.

* Autor para correspondencia.



Generación de residuos sólidos y su legislación

El crecimiento de las ciudades, la industrialización y el cambio en el patrón de consumo del ser humano han propiciado el incremento en la producción de residuos sólidos (RS) en el planeta (Rojas, 2006). En México, los RS pueden ser orgánicos (biodegradables) e inorgánicos (degradación muy lenta) y se clasifican en residuos sólidos municipales (RSM), industriales y agropecuarios con una producción anual de 32.17 millones de toneladas (t). En 1987 un mexicano generaba 0.718 kg por día de RS, que para 2018 era de 1.2 kg por día, valor muy lejano en comparación con los 3.68, 3.58, 2.8, 2.61 y 2.51 kg por día, por persona, que producen Nueva Zelanda, Irlanda, Noruega, Suiza y Estados Unidos, respectivamente. Lamentablemente, en México los RS son dispuestos en rellenos sanitarios y tiraderos a cielo abierto lo que provoca la proliferación de enfermedades, contaminación del agua, tierra y aire, y suciedad en áreas urbanas y rurales (Reporte CE-SOP, 2012). Una parte muy importante de los RS en México son los residuos generados por los sectores agropecuario e industrial, cuya producción diaria asciende a 465 500 t. Los residuos sólidos agropecuarios (café, maíz, bagazo de caña, coco, entre otros) son generados por los sistemas de producción vegetal y son 100% materia orgánica (biomasa) que puede ser utilizada para la generación de productos químicos, energía y combustibles (Zúñiga, 2008; Zakzeski *et al.*, 2010). Los métodos bioquímicos (licuefacción y gasificación microbiana) y termoquímicos (pirólisis, licuefacción y gasificación) son los más utilizados para obtener energía a partir de la biomasa (Huber *et al.*, 2006), mientras que se puede obtener hidrógeno, etanol, metano, combustible de avión, gasolina y diésel a partir de la biomasa.

La reforma energética publicada por el gobierno mexicano en 2013 tiene por objetivos que la

nación mexicana “cuenta con un mayor abasto de energéticos a mejores precios” y “que se garantice la seguridad, sustentabilidad, compromiso con el ambiente y el uso de tecnologías y combustibles limpios” (Reforma Energética, 2013). También, el gobierno mexicano a través del Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional (PRODESEN) 2019-2033 establece principios y acciones prioritarias con un horizonte de 15 años sobre la soberanía, seguridad energética nacional, sostenibilidad, además de garantizar el suministro de energía eléctrica conforme al crecimiento económico del país en condiciones de calidad, cantidad y mejor precio al consumidor (PRODESEN, 2019). La Tabla I muestra la generación de energía eléctrica en 2018 a partir de fuentes renovables (Boletín Energías Limpias, 2018). También, dentro del PRODESEN el gobierno mexicano ha establecido ciertas metas para la participación de las energías renovables en la generación de energía eléctrica en el periodo 2019-2033, ver Tabla II. Finalmente, la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (última reforma publicada en el Diario Oficial de la Federación el 19 de enero de 2018) establece “aplicar los principios de valorización y manejo integral de los residuos bajo criterios de eficiencia ambiental, tecnológica, económica y social”, además “fortalecer la investigación, desarrollo científico y la innovación tecnológica para reducir la generación de residuos y diseñar procesos productivos más limpios”. Además, el Artículo 19 indica que los residuos generados por las actividades agrícolas, silvícolas y forestales son llamados residuos de manejo especial, que son aquellos generados en los procesos productivos y que no tienen las características para ser considerados residuos peligrosos o residuos sólidos urbanos.



Tabla I. Generación de energía eléctrica usando fuentes renovables en México 2018, (GWh)

Fuente	Hidroeléctrica	Eólica	Geotérmica	Bagazo	Fotovoltaica	Biogás
GWh	17307	6093	2676	1365	1204	378

Tabla II. Expectativa de la participación de energías renovables en el sistema eléctrico nacional

Año	2019	2022	2026	2030	2033
%	26.6	32.7	35.9	38.2	39.9

Carburos, boruros y sulfuros de renio

Los carburos, sulfuros y boruros de metales transición tienen propiedades como resistencia al desgaste, alto punto de fusión, resistencia a la oxidación, alta dureza, bajo coeficiente de fricción, resistencia al ataque químico y catalíticas que se aplican principalmente en componentes de máquinas de calor, componentes de desgaste, quemadores de alta temperatura, crisoles resistentes a la corrosión, procesamiento de semiconductores, conversión de energía, entre otras (Weimer, 2012).

Carburos de renio

Sobre el sistema Re-C han sido reportadas de dos fases cristalinas de carburo de renio: Re_2C hexagonal y ReC cúbica. La síntesis de Re_2C fue reportada por primera vez en 1971 por Popova y Boiko a través de métodos de alta temperatura alta presión (Popova *et al.*, 1971). A partir de ese año, varias metodologías han sido reportadas para síntesis de Re_2C (Juarez-Arellano *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2010; Dyachkova *et al.*, 2014; Yasui *et al.*, 2015). También, varios trabajos sobre la síntesis de Re_2C en condiciones de baja temperatura y presión ambiental utilizando la versátil técnica de la mecano-síntesis han sido reportados (Granados-Fitch *et al.*, 2016). Con respecto a la síntesis de la fase ReC cúbica, esta se reportó una sola vez en 1972 a través del uso de alta temperatura y alta presión, aunque desde entonces no se ha reportado alguna metodología

que valide la existencia de esta fase cristalina de carburo de renio (Popova, 1972); aunque hay trabajos en los que se buscó la fase cúbica sin éxito (Juarez-Arellano *et al.*, 2008; 2009).

Boruros de renio

En el sistema Re-B se conocen tres boruros de renio: triboruro de heptarenio (Re_7B_3), monoboruro de trirenio (Re_3B) y diboruro de renio (ReB_2) (Portnoi *et al.*, 1972). La fase Re_7B_3 se reportó por primera vez en 1960 utilizando métodos de alta temperatura (Aronsson *et al.*, 1960). A partir de ahí varios autores han reportado la síntesis de Re_7B_3 en condiciones de alta temperatura (Lue *et al.*, 2008; Juarez-Arellano *et al.*, 2013). También, la síntesis de Re_7B_3 por mecano-síntesis ha sido reportada (Guo, 2014). Por otro lado, la fase Re_3B se sintetizó por primera vez en 1960 utilizándose métodos de alta temperatura (Aronsson *et al.*, 1960). Además, varias metodologías de alta temperatura alta presión para la síntesis de Re_3B han sido reportadas (Lue *et al.*, 2008; Tyutyunnik *et al.*, 2014). Finalmente, la síntesis de ReB_2 se reportó por primera vez en 1962 vía métodos de alta temperatura alta presión (La Placa *et al.*, 1962). A partir de esta última metodología, diversas métodos de síntesis han sido utilizados para preparar ReB_2 : reacción de propagación de alta temperatura (Otani *et al.*, 1997), sinterizado por descarga de plasma (Locci *et al.*, 2009), calentamiento directo de los elementos Re y B (Porres *et al.*, 2010), alta temperatura y alta



presión (Qin *et al.*, 2008), deposición química a partir de un precursor orgánico (Ivanov *et al.*, 2009), síntesis de haz de electrones (Latini *et al.*, 2008), reducción metalotérmica de precursores (Nishiyama *et al.*, 2009) y mecano-síntesis (Granados-Fitch *et al.*, 2018).

Sulfuros de renio

El sistema Re-S consiste en dos sulfuros de renio reportados: disulfuro de renio (ReS_2) y heptasulfuro de direnio (Re_2S_7). El ReS_2 es un semiconductor que ha sido sintetizado por diversas metodologías, tales como transporte químico de vapor (Leicht *et al.*, 1987), sulfuración de renio (Jacobsen *et al.*, 1999), deposición química de vapor (Yella *et al.*, 2008) y descomposición térmica de complejos moleculares (Chiang *et al.*, 1988). Por otro lado, el Re_2S_7 ha sido preparado por sulfuración de renio (Briscoe *et al.*, 1931) y la reacción química de sus precursores (Seisenbaeva *et al.*, 2003). Con base en lo reportado en la literatura especializada, la mecano-síntesis tanto de ReS_2 como de Re_2S_7 no ha sido reportada todavía.

Carburos, boruros y sulfuros de renio vía mecano-síntesis

Mecano-síntesis

La mecano-síntesis o mecano-química es la rama de la química que estudia los cambios químicos y fisicoquímicos de sustancias en todos los estados de agregación por efecto de la energía mecánica (Heinicke, 1984). La mecano-síntesis fue desarrollada en 1966 por John Benjamin y sus colegas en el laboratorio de investigación Paul D. Merica de la compañía internacional Nickel (INCO, por sus siglas en inglés), quienes buscaban producir superaleaciones a base de níquel para aplicaciones en turbinas de gas. Otros importantes acontecimientos en el desarrollo de la mecano-síntesis se mencionan en la Tabla III.

Tabla III. Importantes hitos en el desarrollo de la mecano-síntesis

Año	Acontecimiento
1966	Desarrollo de aleaciones fortalecidas de óxidos a base de níquel
1981	Amorización de compuestos intermetálicos
1983	Desordenamiento de compuestos cristalinos
1983	Amorización de mezclas de polvos elementales
1987/88	Síntesis de fases nanocristalinas
1989	Aparición de reacciones de desplazamiento

La mecano-síntesis es un proceso complejo que implica la optimización de muchas variables para obtener el producto deseado como lo son: tipo de molino, material del tazón de molienda, velocidad de molienda, tiempo de molienda, tipo y tamaño del medio de molienda, relación masa del medio de molienda masa de las materias primas, volumen de las materias primas y el medio de molienda en el tazón, atmósfera de molienda, agentes de control de proceso y la temperatura de molienda. Las aplicaciones más destacadas de la mecano-síntesis es la preparación de materiales avanzados (materiales magnéticos, superconductores, cerámicas funcionales), intermetálicos, nanocompósitos, materiales para almacenamiento de hidrógeno y catalizadores (Suryanarayana, 2001). Con respecto a la mecano-síntesis de carburos, sulfuros y boruros de renio, la Tabla IV muestra una perspectiva histórica, además, esta tabla nos indica los materiales sobre los que se centraran nues-



tras siguientes investigaciones en la síntesis de materiales.

Tabla IV. Perspectiva de la mecano-síntesis de carburos, sulfuros y boruros de renio

Carburos	Sulfuros	Boruros
Re_2C	ReS_2	ReB_2
ReC	Re_2S_7	Re_3B
-	-	Re_7B_3

En fondo verde los materiales que ya han sido sintetizados.

Metodología para la síntesis de carburos, sulfuros y boruros de renio

La síntesis de los catalizadores a base de renio, se realizó utilizando una metodología previamente reportada (Granados-Fitch *et al.*, 2016). Las estequiometrías nominales utilizadas en la síntesis de los catalizadores es la siguiente: carburos de renio (Re:C 2:1), boruros de renio (Re:B 3:1 y 1:2) y sulfuros de renio (Re:S 1:2). Cada una de las mezclas estequiométricas fueron transferidas a un vial de carburo de tungsteno (WC) con una relación de masa de material de molienda (WC) masa de reactivos de 20:1. La mecano-síntesis se llevó a cabo en un molino de bolas 8000 M mixer/mill, SPEX SamplePrep. Las reacciones fueron monitoreadas por difracción de rayos X usando un difractómetro Rigaku Smartlab cada 100 min de tiempo de molienda.

La Figura 1 muestra la caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los catalizadores sintetizados por mecano-síntesis. La Figura 1(a) muestra nanopartículas poliédricas de Re_2C , este tipo de crecimiento es típico de este material como lo hemos documentado en una publicación anterior (Granados-Fitch *et al.* 2016). Las Figuras 1(b) y 1(c) también muestran crecimiento del tipo poliedral para los catalizadores Re_3B

y ReB_2 , respectivamente. De la misma manera que con el material Re_2C , estos catalizadores también muestran un crecimiento tipo poliedral pero con partículas de tamaño micrométrico (Granados-Fitch *et al.*, 2018). Finalmente, en el catalizador ReS_2 se observan (Figura 1d) los cúmulos de nanopartículas y la morfología superficial de este catalizador.

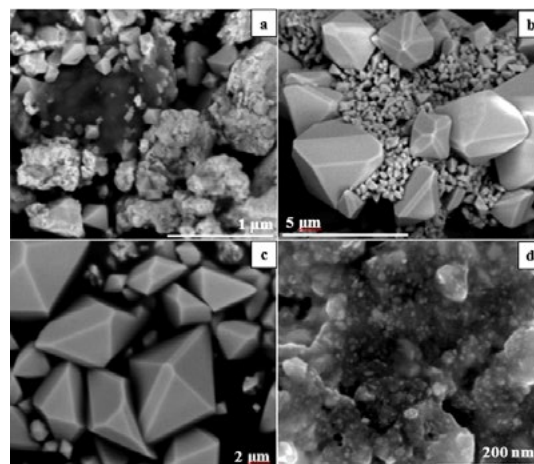


Figura 1. Imagen por SEM de electrones retrodispersados de nanopartículas poliédricas del catalizador Re_2C (a). Imágenes SEM de electrones secundarios de los catalizadores: partículas poliédricas Re_3B (b) y ReB_2 (c), y cúmulos de nanopartículas de ReS_2 (d).

Producción de H_2 usando carburos, boruros y sulfuros de renio

Hidrógeno como una fuente de energía

El hidrógeno molecular (H_2) es una materia prima muy importante para las industrias química, petrolera, farmacéutica y alimentaria. La síntesis de amoníaco con 51%, refinado de petróleo con 31% y la producción de metanol con 10% son los más grandes consumidores de H_2 en el mundo (Arregi *et al.*, 2018). El H_2 es un transportador de energía que es utilizado en transportación, producción de calor y puede reemplazar a los combustibles fósiles (Gupta, 2009). El H_2 tiene un calor de combustión más grande que cualquier combustible fósil, como podemos apreciar en la Tabla V (Saratele *et al.*, 2008). Actualmente, se producen unas 5×10^7 t de H_2 con cerca de 10% de incremento cada



año y se espera que en 2025 contribuya con el 8 a 10% del mercado mundial de energía (Armor, 1999).

Tabla V. Calor de combustión de H₂ y los combustibles fósiles

Combustible	Calor de combustión (MJkg-1)
Hidrógeno	120
Gas natural	35-50
Gasolina	42-45
Diésel	42.8
Biodiésel	37
Etanol	21
Antracita	15-19

Existen procesos como el reformado de metano por vapor, craqueo de petróleo y la gasificación de carbón que representan el 96% de la producción mundial de H₂. También existe la producción de H₂ a partir de gasificación y la pirólisis de biomasa como una nueva ruta para mitigar los efectos del calentamiento global que produce el uso indiscriminado de fuentes fósiles. El H₂ tiene diversas aplicaciones en la generación de energía en turbinas y celdas de combustible, generación de calor, en cocina y aire acondicionado, máquinas de combustión interna, en la industria de la defensa donde se usan máquinas a propulsión, cohetes y antimisiles, en máquinas de barcos para almacenamiento de energía y control de la contaminación, y aplicaciones industriales como síntesis de amoníaco, producción de

fertilizantes, refinación de petróleo, metalurgia, soldadura, producción de semiconductores, producción de vidrio y fibra y en reactores nucleares (Midilli *et al.* 2005).

Producción catalítica de H₂ a partir de endocarpo de coco

Como se mencionó anteriormente, la biomasa es una fuente renovable para la producción de H₂, con una producción anual de 2.2x10¹⁴ t equivalente a 4.5x10²¹ J (9.5x10¹¹ t de gasolina), es una gran fuente de energía (Torres *et al.*, 2007). El endocarpo de coco (EC) es un desperdicio generado por la industria de la palmera *Cocos nucifera L* (ver Figura 2). De acuerdo con estadísticas de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), en 2017, a nivel mundial se produjeron 54 732 250 t de fruto (10 primeros productores), de las cuales México (el octavo productor a nivel mundial de coco) produjo 2 855 595 t, que representan unas 60 468.4 t de EC disponibles (FAOSTAT, 2017).



Figura 2. Vista externa del endocarpo de coco de la palmera *Cocos nucifera L*.

Para llevar a cabo la producción de H₂ a partir de la pirólisis de EC, el EC se obtuvo del fruto de la palma *Cocos Nucifera L*, fue limpiado, secado y pulverizado con una lima metálica



plana. Para evaluar la producción de H_2 , el EC junto con los catalizadores (Re_2C , Re_3B , ReB_2 y ReS_2) se colocan en una canoa de porcelana en un horno eléctrico. El H_2 producido es colectado en una bolsa para gases. Una pequeña muestra es obtenida con una jeringa de la bolsa y es inyectada en un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica para monitorear la producción de H_2 evaluando la temperatura de pirólisis y el porcentaje en peso de los catalizadores. Para la cuantificación de H_2 utilizamos el método de estándar externo con una mezcla estándar de gases.

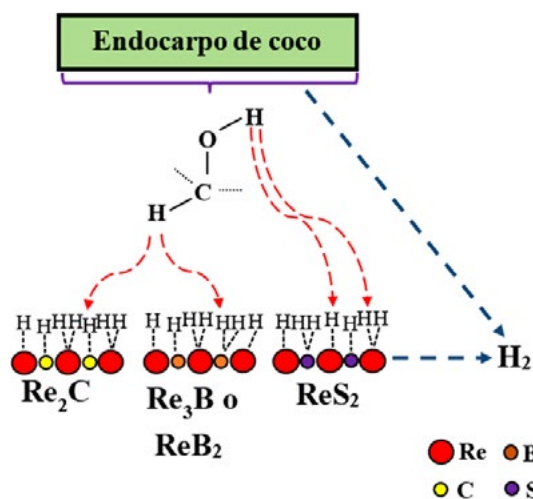


Figura 3. Diagrama esquemático de la producción de H_2 usando carburos, boruros y sulfuros de renio.

Los resultados de producción de H_2 a partir de la pirólisis de EC fueron de 57% usando el catalizador Re_2C , lo que demuestra que la producción de H_2 incrementa con el uso de catalizadores de renio. A partir de los resultados de producción de H_2 , nosotros propusimos un esquema de reacción para explicar la formación de H_2 en la superficie de carburo, boruros y sulfuros de renio, el mecanismo se muestra en la Figura 3. De manera general podemos establecer que la pirólisis de EC en condiciones de alta temperatura incrementa la producción de H_2 , aunque una fracción de la máxima producción de H_2 es de hecho por un proceso puramente térmico, por lo que puede-

mos concluir que la producción de H_2 a partir de la pirólisis de EC es un proceso termocatalítico. Ahora vamos a denotar la contribución de carbono, boro y azufre en el proceso catalítico para la producción de H_2 ; podemos establecer que la presencia de carbono y boro junto con renio en los catalizadores Re_2C , Re_3B , ReB_2 incrementa dramáticamente la producción de H_2 . Finalmente, podemos establecer varias conclusiones generales acerca de la producción de H_2 a partir de la biomasa: (1) el uso de catalizador tiene un efecto positivo en el incremento de la producción de H_2 ; (2) otros factores importantes en el mecanismo de formación de H_2 son el área superficial de los catalizadores y la temperatura de pirólisis; (3) el contenido de hidrógeno en la biomasa es un factor muy importante para el diseño de los catalizadores (la biomasa tiene un contenido promedio de 6% m/m de hidrógeno) y (4) las fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina en la biomasa afecta la producción de H_2 (Granados-Fitch *et al.*, 2019).

Conclusiones

En este artículo de divulgación se muestra que la producción de H_2 a partir de fuentes renovables es un campo de investigación muy activo hoy en día por la comunidad científica internacional. Aquí presentamos una pequeña introducción al mundo de la producción catalítica de H_2 . Como parte de la investigación se muestra cómo funciona la mecanosíntesis y proponemos una metodología original para la preparación de carburos, boruros y sulfuros de renio para ser usados como catalizadores. Finalmente, se mencionan los resultados más destacados obtenidos por nuestro grupo de investigación en el campo de la producción catalítica de H_2 a partir de biomasa.

Agradecimientos

Los autores agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) el soporte financiero de nuestras investigaciones a través de los proyectos LINAN-0260860,



INFRA-2014-01-224220, LINAN-0271911, FC-2015-2-947 y del convenio I1200/220/2020 MOD.ORD. /33/2020. También, se agradece al CONACYT por la beca de maestría y doctorado para M.G.G.F. Los autores también agradecen a los técnicos de LINAN, la Universidad del Papaloapan campus Tuxtepec y la Universidad Autónoma de Baja California campus Tijuana por todo el apoyo en la síntesis y caracterización de catalizadores y la medición de actividad catalítica.

Referencias

- Armor, J. N. (1999). The multiple roles for catalysis in the production of H_2 . *Applied Catalysis A: General*, 176, 159-176.
- Aronsson, B., Stenberg, E., Aselius, J. (1960). Borides of rhenium and the platinum metals, the crystal structure of Re_7B_3 , ReB_3 , Rh_7B_3 , $RhB_{1,1}$, $IrB_{1,1}$ and PtB . *Acta Chemica Scandinavica*, 14, 733-741.
- Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M. (2018). Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: a review. *Energy Conversion and Management*, 165, 696-719.
- Boletín Energías Limpias, Secretaría de Energía, Subsecretaría de Planeación y Transición Energética, 4(42).
- Briscoe, H.V.A., Robinson, P.L., Stoddart, E.M. (1931). The sulphides and selenides of rhenium. *Journal of the Chemical Society*, 1439-1443.
- Chiang, L.Y., Swirczewski, J.W., Chianelli, R.R., Stiefel, E.I. (1988). Soluble catalyst precursors for dehydrogenative polymerization reaction. *Catalysis Letters*, 1, 177-182.
- Dyachkova, T.V., Tyutyunnik, A.P., Zainulin, Y.G., Gromilov, S.A. (2014). Rhenium carbides prepared by thermobaric treatment of nanosized precursors. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 5, 574-578.
- FAOSTAT, Producción de cocos, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. (2017).
- Granados-Fitch, M.G., Quintana-Melgoza, J.M., Juarez-Arellano, E.A., Avalos-Borja, M. (2019). Mechanism to H_2 production on rhenium carbide from pyrolysis of coconut Shell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 2784-2796.
- Granados-Fitch, M.G., Juarez-Arellano, E.A., Quintana-Melgoza, J.M., Avalos-Borja, M. (2016). Mechanosynthesis of rhenium carbide at ambient pressure and temperature. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 55, 11-15.
- Granados-Fitch, M.G., Quintana-Melgoza, J.M., Juarez-Arellano, E.A., Avalos-Borja, M. (2018). Chemical stability of superhard rhenium diboride at oxygen and moisture ambient environmental conditions prepared by mechanical milling. *Journal of American Ceramic Society*, 101, 3148-3155.
- Guo, S. (2014). Formation of rhenium diboride via mechanochemical-annealing processing of Re and B. *Journal of European Ceramic Society*, 34, 4443-4449.
- Gupta, R. (2009). *Hydrogen Fuel, Production, Transport, and Storage*. CRC Press.
- Heinicke, G. (1984). *Tribochemistry*. Akademie-Verlag.
- Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106, 4044-4098.
- Ivanov, B.L., Wellons, M.S., Lukehart, C.M. (2009). Confined-plume chemical deposition: rapid synthesis of crystalline coatings of known hard or superhard materials on inorganic or organic supports by resonant IR decomposition of molecular precursors. *Journal of American Chemical Society*, 131, 11744-11750.
- Jacobsen, C.J.H., Tornqvist, E., Topsoe, H. (1999). HDS, HDN and HYD activities and temperature-programmed reduction of unsupported transition metal sulfides. *Catalysis Letters*, 63, 179-183.
- Juarez, E.A., Winkler, B., Friedrich, A., Wilson, D., Muller, M., et al. (2008). Reaction of rhenium and carbon at high pressures and temperatures. *Zeitschrift für Kristallographie*, 223, 492-501.
- Juarez-Arellano E.A., Winkler, B., Friedrich, A., Bayarjargal, L., Milman, V., et al. (2009). Stability field of the high-(P,T) Re_2C phase and properties of an analogous osmium carbide phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 248, 577-581.
- Juarez-Arellano E.A., Winkler, B., Friedrich, A., Bayarjargal, L., Morgenroth, W., et al. (2013). In situ study of the formation of rhenium borides from the elements at high-(p, T) conditions: extreme incompressibility of Re_7B_3 and formation of new phases. *Solid State Sciences*, 25, 85-92.
- La Placa, S., Post, B. (1962). The crystal structure of rhenium diboride. *Acta crystallographica*, 15, 97-99.
- Latini, A., Rau, J.V., Ferro, D., Teghil, R., Albertini, V.R. et al. (2008). Superhard rhenium diboride films: preparation and characterization. *Chemistry of Materials*, 20, 4507-4511.
- Leicht, G., Berger, H., Levy, F. (1987). The growth of n- and p-type ReS_2 and $ReSe_2$ single crystals and their electrical properties. *Solid State Communications*, 61, 531-537.



- Locci, A.M., Licheri, R. Orru, R., Cao, G. (2009). Reactive spark plasma sintering of rhenium diboride. *Ceramics International*, 35, 397-400.
- Lue, C.S., Tao, Y.F., Su, T.H. (2008). Comparative NMR investigation of the Re-based borides. *Physical Review B*, 78, 033107.
- Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., Rosen, M.A. (2005). On hydrogen and hydrogen energy strategies I: current status and needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 255-271.
- Nishiyama, K., Nakamura, T., Utsumi, S., Sakai, H., Abe, M. (2009). Preparation of ultrafine boride powders by metallothermic reduction method. *Journal of Physics: Conference Series*, 176, 012043.
- Otani, S., Aizawa, T., Ishizawa, Y. (1997). Preparation of ReB₂ single crystals by the floating zone method. *Journal of Alloys and Compounds*, 252, L19-L21.
- Popova, S.V., Boiko, L.G. (1971). A new rhenium carbide formed by high-pressure treatment. *High Temperatures-High Pressures*, 3, 237-238.
- Popova, S.V., Fomicheva, L.N., Khvostantsev, L.G. (1972). Synthesis and superconducting properties of cubic rhenium monocarbide. *JETP Letters*, 16, 609-610.
- Porres, J.P., Segura, A., Muñoz, A., Polian, A., Congeduti, A., (2010). Bond length compressibility in hard ReB₂ investigated by x-ray absorption under high pressure. *Journal of Physics Condensed Matter*, 22, 045701.
- Portnoi, K.I., Romashov, V.M. (1972). Binary constitution diagrams of systems composed of various elements and boron-a review. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 11, 378-384.
- Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional 2019-2033. (2019).
- Qin, J., He, D., Wang, J., Fang, L., Lei, L., *et al.* (2008). Is rhenium diboride a superhard material? *Advanced Materials*, 20, 4780-4783.
- Reforma Energética. Diario Oficial de la Federación. 20 de diciembre de 2013.
- Reporte CESOP 51, Centro de Estudios Sociales y de Opinión Pública, Cámara de Diputados LXI Legislatura. (2012).
- Rojas, E., Roura, J.R.C., Guell, J.M.F. (2005). *Gobernar las metrópolis*. Banco Interamericano de Desarrollo.
- Saratele, G.D., Chen, S.D., Lo, Y.C., Saratele, R.G., Chang, J.S. (2008). Outlook of biohydrogen production from lignocellulosic feedstock using dark fermentation-a review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 67, 962-979.
- Seisenbaeva, G.A., Gohil, S., Jansson, K., Herbst, K., Brorson, M. *et al.* (2003). Solution interaction of O-donor ligand metal complexes with thiocarbonyl compounds-a new general route to metal sulfide materials. *New Journal of Chemistry*, 27, 1059-1064.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- Torres, W., Pansare, S.S., Goodwin, Jr J.G. (2007). Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas. *Catalysis Reviews*, 49, 407-456.
- Tyutyunnik, A.P., Dyachkova, T.V., Zaynulin, Y.G., Gromilov, S.A. (2014). Structure of the monoclinic modification of Re₃B. *Journal of Structural Chemistry*, 55, 84-88.
- Weimer, A.W. (2012). *Carbide, Nitride and Boride Materials, Synthesis and Processing*. Chapman Hall.
- Yasui, N., Sougawa, M., Hiral, M., Yamamoto, K., Okada, T., *et al.* (2015). High-pressure and high-temperature synthesis of rhenium carbide using rhenium and nanoscale amorphous two-dimensional carbon nitride. *Cogent Physics*, 2, 1076702.
- Yella, A., Therese, H.A., Zink, N., Panthofer, M., Tremel, W. (2008). Large scale MOCVD synthesis of hollow ReS₂ nanoparticles with nested fullerene-like structure. *Chemistry of Materials*, 20, 3587-3593.
- Zakzeski, J., Bruijninx, P.C.A., Jongerius, A.L., Weckhuysen, B.M. (2010). The catalytic valorization of lignin for the production renewable chemicals. *Chemical Reviews*, 110, 3552-3559.
- Zhao, Z., Cui, L., Wang, L.M., Xu, B., Liu, Z., *et al.* (2010). Bulk Re₂C: crystal structure, hardness, and ultra-incompressibility. *Crystal Growth and Design*, 10, 5024-5026.
- Zúñiga, F.B. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán.