

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Efecto de la incorporación de itrio y galio en catalizadores
Ni-Fe soportados en alúmina nanoestructurada y su aplicación
para la hidrogenación de CO₂**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Luis Gerardo Reyes Sánchez

Ensenada, Baja California, México
2022

Tesis defendida por
Luis Gerardo Reyes Sánchez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández
Codirector de tesis

Dr. Joel Antúnez García
Codirector de tesis

Dr. Sergio Fuentes Moyado

Dr. Santiago Camacho López



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Luis Gerardo Reyes Sánchez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias

Efecto de la incorporación de itrio y galio en catalizadores Ni-Fe soportados en alúmina nanoestructurada y su aplicación para la hidrogenación de CO₂

Resumen aprobado por:

Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández
Codirector de tesis

Dr. Joel Antúnez García
Codirector de tesis

El cambio climático y la demanda energética global son los retos más grandes de la humanidad en el siglo XXI. Con este panorama, la captura y utilización de carbono (CUC) surge como una de las áreas clave para alcanzar los objetivos de emisión de CO₂, así como contribuir a satisfacer la creciente demanda de energía, combustibles y productos químicos. Uno de los principales desafíos para la CUC es la disponibilidad de catalizadores altamente activos y baratos. En este sentido se ha investigado el desarrollo de nuevos catalizadores basados en metales de transición debido a su bajo costo; no obstante, dichos catalizadores suelen presentar una actividad y estabilidad deficiente. De ahí que en este trabajo se investigue la incorporación de especies de galio o itrio en catalizadores Ni-Fe soportados en alúmina nanoestructurada como una forma de modular el desempeño de los materiales en la hidrogenación de CO₂. Para ello se sintetizó alúmina mediante un método hidrotermal y se impregnó con 5% y 10% en peso de óxido de itrio o galio. Sobre estos materiales se prepararon catalizadores Ni-Fe con una relación Ni/Fe=9 (10% en peso) mediante impregnación húmeda sucesiva. Los soportes se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N₂, SEM, reacción modelo de descomposición de 2-propanol, adsorción de piridina, medición de potencial Z y dinámica molecular. Asimismo, los catalizadores se estudiaron mediante DRX, fisisorción de N₂, TEM, FTIR en condiciones de reacción y se probaron en la reacción de hidrogenación de CO₂. Se observó una modificación de la estructura cristalina, propiedades texturales y acidez superficial de la alúmina al impregnarla con galio o itrio en dependencia de la naturaleza del óxido y del porcentaje de impregnación. Asimismo, los catalizadores exhibieron una excelente dispersión de la fase activa e incorporación de los óxidos impregnados; además de presentar una estructura cristalina y especies intermediarias de reacción diferenciadas de acuerdo con el óxido impregnado. La evaluación catalítica reveló un aumento en la conversión y selectividad hacia metano de los catalizadores impregnados con itrio, mientras que los catalizadores impregnados con galio presentaron una disminución en conversión y selectividad.

Palabras clave: metanación, CO₂, Níquel, Hierro, alúmina.

Abstract of the thesis presented by **Luis Gerardo Reyes Sánchez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience

Yttrium and Gallium incorporation effect over Ni-Fe catalysts supported on nanostructured alumina and its application for CO₂ hydrogenation

Abstract approved by:

Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández
Codirector de tesis

Dr. Joel Antúnez García
Codirector de tesis

Climate change and global energy demand are humanity's greatest challenges in the 21st century. Under this panorama, the capture and use of carbon (CUC) emerge as one of the critical areas to achieve the CO₂ emission objectives, as well as to satisfy the growing demand for energy, fuels, and chemical products. One of the main challenges for CUC is the availability of cheap and highly active catalysts; Therefore, the development of new catalysts based on transition metals has been investigated. However, transition metal catalysts often exhibit poor activity and stability. Hence, this work explores the incorporation of gallium or yttrium species in Ni-Fe catalysts supported on nanostructured alumina to modulate materials' performance in CO₂ hydrogenation. Alumina was synthesized by a hydrothermal method and impregnated with 5 and 10 wt.% of yttrium or gallium oxide. Similarly, Ni-Fe catalysts (Ni/Fe=9; 10% wt.) were prepared by successive wet impregnation employing the impregnated alumina materials as supports. The supports were analyzed by XRD, N₂ physisorption, SEM, 2-propanol decomposition model reaction, pyridine adsorption, Z-potential measurement, and molecular dynamics. Likewise, the catalysts were analyzed by XRD, N₂ physisorption, TEM, and FTIR under reaction conditions. Also, catalysts were tested in the CO₂ hydrogenation reaction. The alumina's crystalline structure, textural properties, and surface acidity were adjusted with impregnation, varying with gallium or yttrium oxide percentage. Moreover, the catalysts exhibited excellent active phase dispersion and good incorporation of the impregnated oxides, presenting a differentiated crystalline structure and reaction intermediates according to the impregnated oxide. Furthermore, the catalytic evaluation revealed increased conversion and selectivity towards methane on yttrium-impregnated materials. In contrast, the conversion and selectivity of gallium-impregnated catalysts decreased.

Keywords: methanation, CO₂, Nickel, Iron, alumina.

Dedicatoria

A ti, que me evocas con una sonrisa.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) por brindarme sus instalaciones y recursos para poder llevar a cabo esta investigación. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindarme una beca de posgrado (CVU. 1068647) que me permitió dedicarme de tiempo completo a la maestría. Al Proyecto **PAPIIT IA100322** por otorgarme una beca para la culminación de mi tesis de maestría. Al departamento de Nanocatálisis del CNyN-UNAM por el financiamiento e infraestructura para poder llevar a cabo este trabajo de investigación.

Mi más sincero agradecimiento a todas las personas que permitieron la realización de este trabajo. Especialmente a mi director de tesis el Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández, por sus incontables aportaciones para mi desarrollo personal y profesional. Gracias por ser un ejemplo de calidad moral y profesional. A mi codirector de tesis el Dr. Joel Antúnez García por su apoyo y asesoría para desarrollar este proyecto. A los miembros de mi comité de tesis, el Dr. Sergio Fuentes Moyado y el Dr. Santiago Camacho López por sus valiosos comentarios que enriquecieron este trabajo.

Al Dr. Alfredo Solís García quien me brindó su ayuda y conocimiento para realizar las caracterizaciones mediante FTIR. Al M.C. Carlos Eduardo Soto por ayudarme en la evaluación de descomposición de 2-POH, así como por enseñarme lo necesario para realizar los análisis de potencial Z. Al Dr. Luis Pérez Cabrera quien me apoyó con diversas dificultades técnicas en el laboratorio. Al Dr. Rosario Isidro Yocupicio quien me aportó los conocimientos necesarios para llevar a cabo los análisis de fisisorción de nitrógeno. Al Ing. Israel Gradilla quien realizó las mediciones mediante SEM. Al Dr. Miguel Avalos Borja del IPICYT quien realizó los análisis mediante TEM. A mis compañeros de laboratorio quienes siempre me otorgaron su apoyo cuando lo solicité.

Agradezco profundamente a mi familia, por su amor y su apoyo para alcanzar mis metas. A mis amigos, viejos y nuevos, todos ustedes forman parte de lo que soy y los llevo en el corazón. Especialmente a Marina, Lalo, Luly, Carlos, Javier y Salma, gracias por compartir las alegrías y pesares de este último año de maestría.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas	xii
 Capítulo 1. Introducción	 1
1.1 Demanda energética y combustibles fósiles.....	1
1.2 Efecto invernadero y cambio climático.....	2
1.2.1 Riesgos asociados al cambio climático.....	4
1.2.2 Iniciativas medioambientales para combatir el cambio climático.....	5
1.3 Nuevas tendencias globales	6
1.4 Captura y utilización de carbono.....	8
1.5 Antecedentes	9
1.5.1 Valorización de CO ₂	9
1.5.2 Catalizadores para la hidrogenación de CO ₂	11
1.5.2.1 Catalizadores Ni-Fe.....	12
1.5.2.2 Aditivos.....	13
1.6 Hipótesis.....	15
1.7 Objetivos	15
1.7.1 Objetivo general.....	15
1.7.2 Objetivos específicos.....	15

Capítulo 2. Metodología.....	17
2.1 Síntesis.....	17
2.1.1 Síntesis de la alúmina	17
2.1.2 Incorporación de los aditivos	18
2.1.3 Síntesis de los catalizadores	18
2.2 Caracterización.....	19
2.2.1 Caracterización de la alúmina	19
2.2.2 Caracterización de los soportes	20
2.2.3 Caracterización de los catalizadores	22
2.3 Evaluación catalítica.....	23
2.4 Simulación por dinámica molecular.....	25
 Capítulo 3. Resultados	 26
3.1 Caracterización de la alúmina	26
3.1.1 DRX de Al-HT	26
3.1.2 SEM de Al-HT.....	27
3.1.3 Fisisorción de N ₂ de Al-HT.....	28
3.2 Caracterización de los soportes	29
3.2.1 DRX de AlGa-x y AlY-x.....	29
3.2.2 Fisisorción de N ₂ de AlGa-x y AlY-x	30
3.2.3 Reacción de descomposición de 2-POH de AlGa-x y AlY-x.....	32
3.2.4 Adsorción de piridina de AlGa-x y AlY-x	34
3.2.5 Potencial Z de AlGa-x y AlY-x.....	36
3.3 Caracterización de los catalizadores	36
3.3.1 DRX de NiFe/AlGa-x y NiFe/AlY-x	36
3.3.2 Fisisorción de N ₂ de NiFe/AlGa-x y NiFe/AlY-x	38
3.3.3 FTIR en condiciones de reacción de NiFe/Al-HT y NiFe/AlY-5.....	39

3.3.4	TEM de NiFe/Al-H y NiFe/AlY-5	42
3.4	Evaluación catalítica	43
3.5	Simulación por dinámica molecular	45
Capítulo 4.	Discusión.....	49
4.1	Síntesis y caracterización de la alúmina.....	49
4.2	Síntesis y caracterización de los soportes	50
4.3	Síntesis y caracterización de los catalizadores	54
4.4	Evaluación catalítica	57
4.5	Simulación por dinámica molecular	59
4.6	Relación de la actividad catalítica con la estructura de los catalizadores	60
Capítulo 5.	Conclusiones	63
	Literatura citada	65
	Anexos	71

Lista de figuras

Figura	Página
1. Proporción de energía renovable en la demanda energética global. Adaptado de (Bush, 2020).	1
2. Gigatoneladas de CO ₂ emitidas mundialmente por año. Adaptado de (IEA, 2019).	2
3. Equilibrio térmico de la Tierra. Adaptado de (Mathez & Smerdon, 2018).	3
4. Emisiones mundiales de gases de efecto invernadero según diversos escenarios y disparidad en las emisiones en 2030 (ONU Medio Ambiente, 2020).	6
5. Fluctuaciones del PIB, demanda energética y emisiones de CO ₂ globales para los años 2020 y 2021 respecto al año 2019. Los datos fueron obtenidos de: (IEA, 2021).	7
6. Rutas termo catalíticas para la conversión de agua, CO ₂ y energías renovables en productos químicos. Adaptado de (Simakov, 2017).	9
7. Representación esquemática de la RS. Recuperado de: (Tavorm, 2018).	10
8. Esquema de un catalizador metálico soportado en un óxido mixto de aluminio y galio. Adaptado de: (Díaz de León et al., 2020).	13
9. Diagrama de la síntesis de óxido de aluminio por el método hidrotermal.	17
10. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Al-HT (arriba) y patrón de difracción simulado de la γ -Al ₂ O ₃ (abajo).	26
11. Micrografías de SEM de la muestra Al-HT a) 1000 y b) 10,000 magnificaciones.	27
12. (a) Isotherma de adsorción-desorción y (b) distribución de tamaño de poro del material Al-HT.	28
13. Patrones de difracción de rayos X de los soportes AlY-x y AlGa-x.	29
14. a) Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ de los soportes y b) distribuciones de tamaño de poro.	31
15. Velocidad de reacción al estado estacionario para la serie de soportes.	32
16. Selectividad como función de la temperatura para la serie de soportes.	34
17. Espectros FTIR de adsorción de piridina a 200 °C para los soportes.	35
18. Potencial Z en función del pH para la serie de soportes.	36
19. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para la serie de catalizadores.	37

20. a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores y b) distribuciones de tamaño de poro.....	39
21. Espectros FTIR en condiciones de reacción para NiFe/Al-HT.....	40
22. Espectros FTIR en condiciones de reacción para NiFe/AlGa-5.....	41
23. Espectros FTIR en condiciones de reacción para NiFe/AlY-5.	42
24. Micrografías TEM-HAADF para los catalizadores a) NiFe/Al-HT y b) NiFe/AlY-5.	43
25. Conversión al estado estacionario como función de la temperatura de reacción para ambas series de catalizadores.	44
26. Relación CH ₄ /CO en la corriente de salida como función de la temperatura de reacción para la serie de catalizadores.....	45
27. Primera simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO ₂ e hidrógeno en itria a 600 K.	46
28. Segunda simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO ₂ e hidrógeno en itria a 600 K.....	47
29. Tercera simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO ₂ e hidrógeno en itria a 600 K.	47
30. Cuarta simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO ₂ e hidrógeno en itria a 600 K.	48
31. Quinta simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO ₂ e hidrógeno en itria a 600 K.	48
32. Sexta simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO ₂ e hidrógeno en itria a 600 K.	48
33. Distribuciones de tamaño de poros para los materiales impregnados (línea continua) y la alúmina (línea discontinua).....	51
34. Descomposición de 2-propanol sobre sitios ácidos/básicos. Adaptado de: (Díaz de Leon et al., 2020)	52
35. Porcentaje de rendimiento de los soportes en régimen diferencial.	53
36. Distribuciones de tamaño de poros para los catalizadores (línea continua) y sus respectivos soportes (línea discontinua).....	55
37. Modelo de la incorporación de los aditivos y la fase activa en la estructura y superficie de la alúmina.....	56
38. Velocidad de reacción al estado estacionario para la serie de catalizadores.....	58

39. $\ln(-r_A)$ contra $(1/T)$ para el cálculo de energía de activación de los catalizadores.	59
40. Factores que afectan la actividad catalítica. Nota: los átomos no están en las escalas adecuadas.	61
41. Difracción de rayos X por un cristal. Adaptado de: (Cullity & Stock, 2014)	72
42. Tipos de a) isothermas de adsorción y b) curvas de histéresis. Adaptado de: (Thommes et al., 2015)	73
43. Esquema de la Instrumentación en un SEM. Adaptado de: (Gleichmann, 2020).....	75
44. Esquema de la instrumentación en un TEM. Adaptado de: (Gleichmann, 2020).....	76
45. Representación esquemática de la concentración iónica y la diferencia de potencial en función de la distancia a la superficie cargada de una partícula suspendida en un medio de dispersión. Adaptado de: (Raja & Barron, 2022)	77
46. Esquema de la instrumentación en un cromatógrafo de gases (Torres, 2016).	81
47. Gráficas de $\ln(-r_A)$ contra $(1/T)$ para la serie de soportes.	82
48. Curva de calibración de a) CO_2 , b) CO , c) H_2 y d) N_2	84
49. Curvas de calibración de CH_4 a) ajuste lineal (bajas concentración) y b) ajuste cuadrático....	84
50. Gráficas de $\ln(-r_A)$ contra $(1/T)$ para la serie de catalizadores.	88
51. Póster presentado en el simposio de nanociencias y nanomateriales 2022.	89

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Datos cristalográficos de los soportes.	30
2. Propiedades texturales de los soportes.	31
3. Energía de activación aparente y factor de desactivación para los soportes.	33
4. Concentración de sitios ácidos de Lewis a 200 °C para la serie de soportes.....	35
5. Datos cristalográficos de los catalizadores.....	38
6. Propiedades texturales de los catalizadores.	38
7. Dependencia de los modos vibracionales ν_{8a} y ν_{19b} con la unión superficial.....	79
8. Datos cromatográficos.....	85
9. Balance de masas en función de la conversión.	87

Capítulo 1. Introducción

1.1 Demanda energética y combustibles fósiles

Desde el 2011 la demanda energética global ha crecido a una tasa anual del 1.8%, aunque en los últimos años este incremento se ha desacelerado. El crecimiento ha sido más grande en países en vías de desarrollo y en economías emergentes, mientras que en muchos de los países desarrollados la demanda no se incrementó o incluso se vio reducida (Bush, 2020).

En la actualidad los combustibles fósiles representan el principal fuente de energía. De hecho, en 2016 cerca del 80% de la energía global se generó a partir de la quema de combustibles (véase figura 1); mientras que las energías renovables aportaron solo el 18% de la energía. Sin embargo, si solo se consideran las fuentes renovables modernas; las energías renovables aportaron poco más del 10% de la demanda energética global (Bush, 2020).

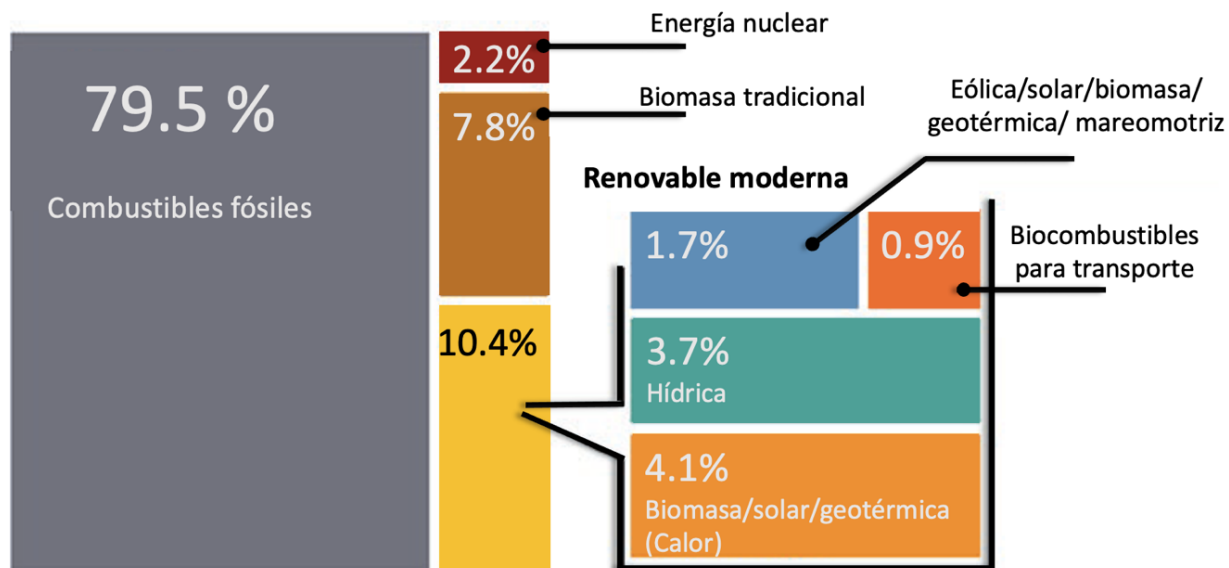


Figura 1. Proporción de energía renovable en la demanda energética global. Adaptado de (Bush, 2020).

Impulsadas por una mayor demanda de energía, en 2018 las emisiones globales de dióxido de carbono (CO₂) aumentaron 1.7% llegando a un máximo histórico de 33.1 gigatoneladas de CO₂. Dicho crecimiento se vio potenciado por un alto consumo de energía, así como por condiciones climáticas en algunas partes

del mundo que llevaron a una mayor demanda de energía para el calentamiento y enfriamiento doméstico (IEA, 2019).

Si bien las emisiones de todos los combustibles fósiles aumentaron, el sector eléctrico representó casi dos tercios del crecimiento de las emisiones. En este sentido, la quema de carbón para producir energía superó las 10 gigatoneladas de CO₂ (véase figura 2). China, India y Estados Unidos representaron el 85% del aumento neto de las emisiones, mientras que las emisiones disminuyeron para Alemania, Japón, México, Francia y el Reino Unido (IEA, 2019).

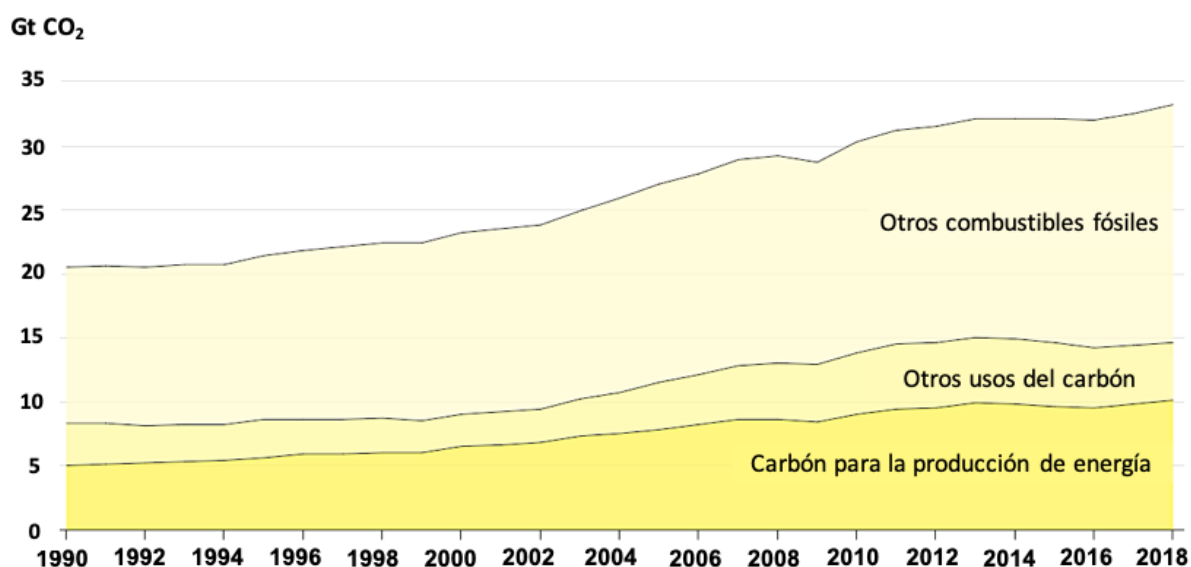


Figura 2. Gigatoneladas de CO₂ emitidas mundialmente por año. Adaptado de (IEA, 2019).

El continuo crecimiento de las emisiones mundiales de CO₂ encarna una alarmante problemática ambiental; principalmente porque una alta concentración atmosférica de CO₂ promueve el aumento de la temperatura global promedio mediante un mecanismo conocido como efecto invernadero.

1.2 Efecto invernadero y cambio climático

En la Tierra, como para cualquier otro sistema termodinámico, es necesario mantener un balance de la energía entrante y saliente. El balance de energía permite mantener el equilibrio térmico y por ende una temperatura global aproximadamente constante. Como se observa en la figura 3, la principal fuente de

energía entrante corresponde al flujo de energía solar en la atmósfera. El 49% de esta energía es absorbida por la superficie de la Tierra, mientras que la atmósfera absorbe o refleja el resto de ella. A su vez, la Tierra emite radiación infrarroja (IR) hacia el espacio. Sin embargo, parte de esta radiación IR es absorbida por algunos gases presentes en la atmósfera y como consecuencia es reemitida hacia la superficie. Adicionalmente, la superficie de la Tierra también intercambia calor sensible y calor latente con la atmósfera.



Figura 3. Equilibrio térmico de la Tierra. Adaptado de (Mathez & Smerdon, 2018).

Se han presentado resultados en la literatura mostrando que si se resta el total de energía saliente menos el total de la energía entrante queda un remanente de energía cercano a $0.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ (Mathez & Smerdon, 2018). Este resultado indica que la Tierra está almacenando energía, lo cual se ve reflejado en el aumento de su temperatura promedio.

El fenómeno mediante el cual ciertos gases son capaces de capturar parte de la radiación IR emitida por la Tierra y reemitirla hacia la superficie recibe el nombre de efecto invernadero. Asimismo, los gases que participan en este fenómeno se denominan gases de efecto invernadero (GEI). Los GEI como el vapor de

agua, el CO₂, el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O) representan menos del 1% del volumen seco de la atmósfera; no obstante, éstos cumplen un papel muy importante en el balance energético de la Tierra (Ussiri & Lal, 2017).

El efecto invernadero se encarga de mantener la temperatura de la Tierra estable, lo cual permite el desarrollo de la vida en ella. Sin embargo, la emisión de CO₂ debido a actividades antropogénicas, ha generado un desbalance en el equilibrio térmico de la Tierra a tal grado de impulsar un cambio climático global. Aunque se conoce con certeza la causa del cambio climático, las consecuencias de éste son inciertas (Mathez & Smerdon, 2018). En el siguiente capítulo se abarcarán algunos de los riesgos asociados al cambio climático.

1.2.1 Riesgos asociados al cambio climático

La Organización de las Naciones Unidas (ONU) ha señalado que el cambio climático pondrá en riesgo la disponibilidad de agua y alimento en el planeta. Además, indicó que de no tomarse acción para detener la degradación de la tierra y mantener el calentamiento global por debajo de los 2°C con respecto a los niveles preindustriales, los alimentos se volverán más caros, menos nutritivos y habrá disrupciones en la cadena de distribución que afectarán considerablemente a países de primer mundo y dramáticamente a los países más pobres (ONU, 2019).

De acuerdo con el grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC), se espera que la magnitud de los efectos del cambio climático varíe con la región, el tiempo y con la habilidad para adaptarse de los diferentes ecosistemas sociales y ambientales. A pesar de ello, una evaluación global señala que es probable que los costos generados por el cambio climático sean significativos y que aumenten con el tiempo (WWF, 2018). Asimismo, la IPCC, en su cuarto informe sobre el cambio climático, reporta que es muy probable que las olas de calor ocurran con mayor frecuencia, que duren más, y que los episodios de precipitación extrema sean más intensos y frecuentes en muchas regiones. Adicionalmente, señaló que el océano se seguirá calentando y acidificando, y el nivel medio global del mar continuará elevándose (IPCC, 2014).

La conclusión del quinto informe de evaluación del IPCC es categórica, el cambio climático es real y las actividades humanas son sus principales causantes (ONU, s.f.). Es por ello urgente tomar medidas para

reducir los efectos adversos del cambio climático. En la siguiente sección se abordarán las iniciativas más importantes que se han puesto en marcha, así como acciones necesarias para mitigar el cambio climático.

1.2.2 Iniciativas medioambientales para combatir el cambio climático

Al mencionar las iniciativas medioambientales para frenar el cambio climático, resulta fundamental considerar al IPCC. Las evaluaciones del IPCC proporcionan una base científica para que los gobiernos de todos los niveles desarrollen políticas relacionadas con el clima. Asimismo, son la base de las negociaciones en la conferencia climática de las naciones unidas: la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático (CMNUCC) (IPCC, 2013).

La CMNUCC entró en vigor en 1994 y representó el primer paso para afrontar el cambio climático. El objetivo final de la convención es prevenir una interferencia humana peligrosa con el sistema climático. Actualmente, la CMNUCC cuenta con una composición casi universal; un total de 197 países han ratificado la convención y se han convertido en partes de ésta (ONU, s.f.). No obstante, fue hasta el 2005, con la entrada en vigor del protocolo de Kioto, que se puso en funcionamiento la CMNUCC ya que con él, se comprometió a los países industrializados a limitar y reducir las emisiones de GEI de conformidad con las metas individuales acordadas (ONU, 2020a).

En 2016 las partes del CMNUCC alcanzaron un acuerdo histórico para combatir el cambio climático, el cual recibió el nombre del acuerdo de París (ONU, s.f.). Dicho acuerdo tiene como objetivo central evitar un calentamiento global de 2°C con respecto a los niveles preindustriales, además de procurar que el calentamiento no exceda los 1.5°C en este siglo (ONU, 2020b). A pesar de los acuerdos internacionales logrados y las políticas medioambientales establecidas a la fecha, aún existe una discrepancia importante entre la reducción en emisiones de CO₂ pronosticada con las políticas vigentes y la necesaria para evitar un calentamiento de 2°C. Dicha discrepancia, ilustrada en la figura 4, es también conocida como “disparidad en las emisiones” y establece la diferencia entre “donde es probable que nos encontremos” y “a donde necesitamos llegar” (ONU Medio Ambiente, 2020).

Como se observa en la figura 4, es necesario que en 2030 las emisiones anuales sean 15 gigatoneladas de CO₂ menos de lo que implican las contribuciones determinadas a nivel nacional (CDN) incondicionales actuales si queremos limitar el calentamiento del planeta a 2°C, y 32 gigatoneladas de CO₂ menos para limitar el calentamiento a 1.5°C. Dadas las circunstancias, es imprescindible que se refuercen

drásticamente las CDN de los países miembros de la CMNUCC; específicamente, los países han de triplicar sus CDN para mantenerse por debajo de los 2°C y establecer contribuciones cinco veces más ambiciosas para alcanzar el objetivo de 1.5 °C (ONU Medio Ambiente, 2020).

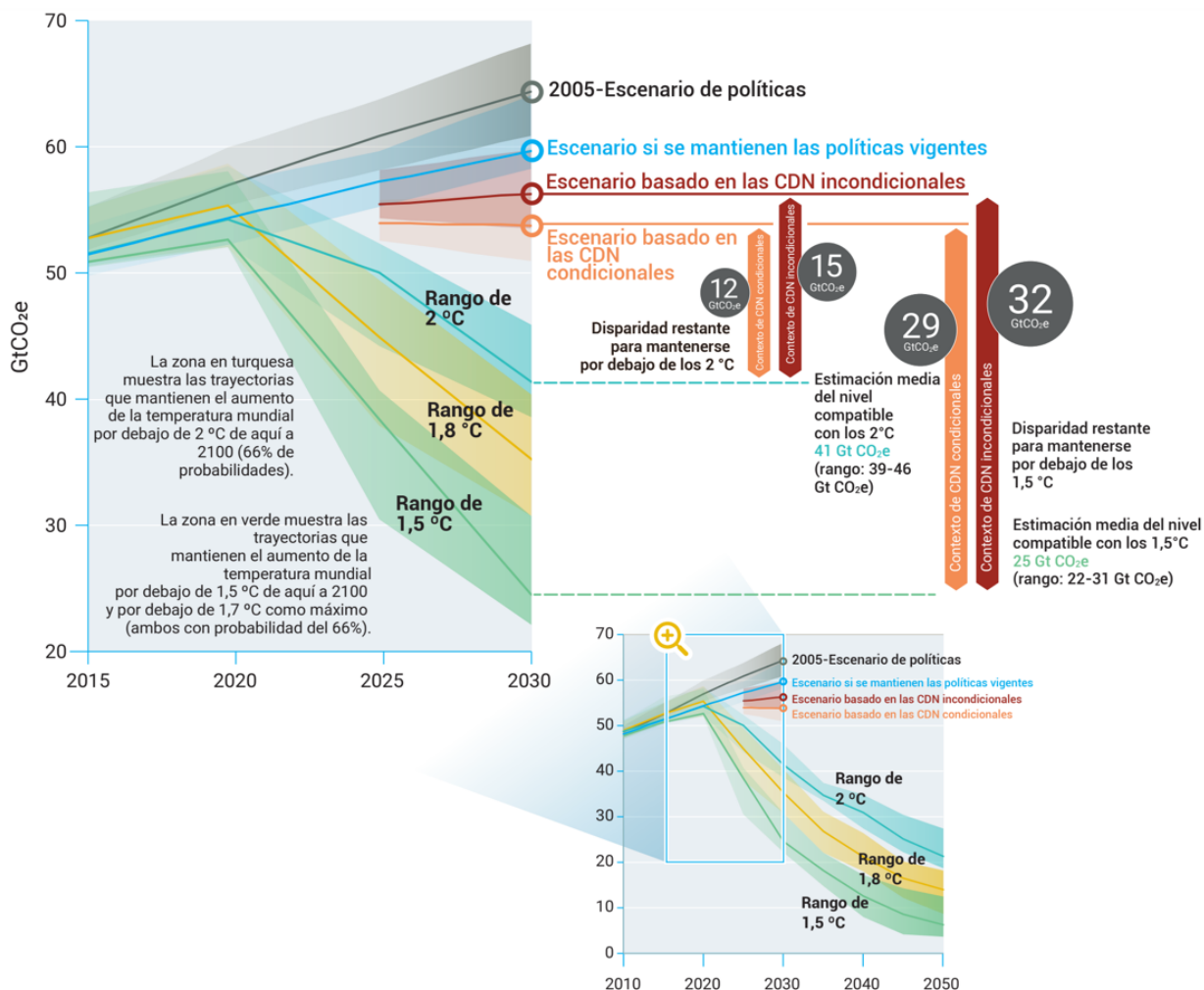


Figura 4. Emisiones mundiales de gases de efecto invernadero según diversos escenarios y disparidad en las emisiones en 2030 (ONU Medio Ambiente, 2020).

1.3 Nuevas tendencias globales

La pandemia por COVID-19 y la guerra de Rusia contra Ucrania son dos eventos que han impactado considerablemente la economía global y al sector energético. La pandemia provocó fluctuaciones drásticas en la demanda de energía y en los precios del petróleo, interrumpió cadenas de suministro de energía y obstaculizó las inversiones en energía. Por otro lado, la guerra dejó al mundo con aumentos en los precios de la energía y desafíos de seguridad energética (Zakeri et al., 2022). En la figura 5 se muestra

la evolución del producto interno bruto (PIB), la demanda energética y las emisiones de CO₂ globales para los años 2020 y 2021 respecto al año 2019.

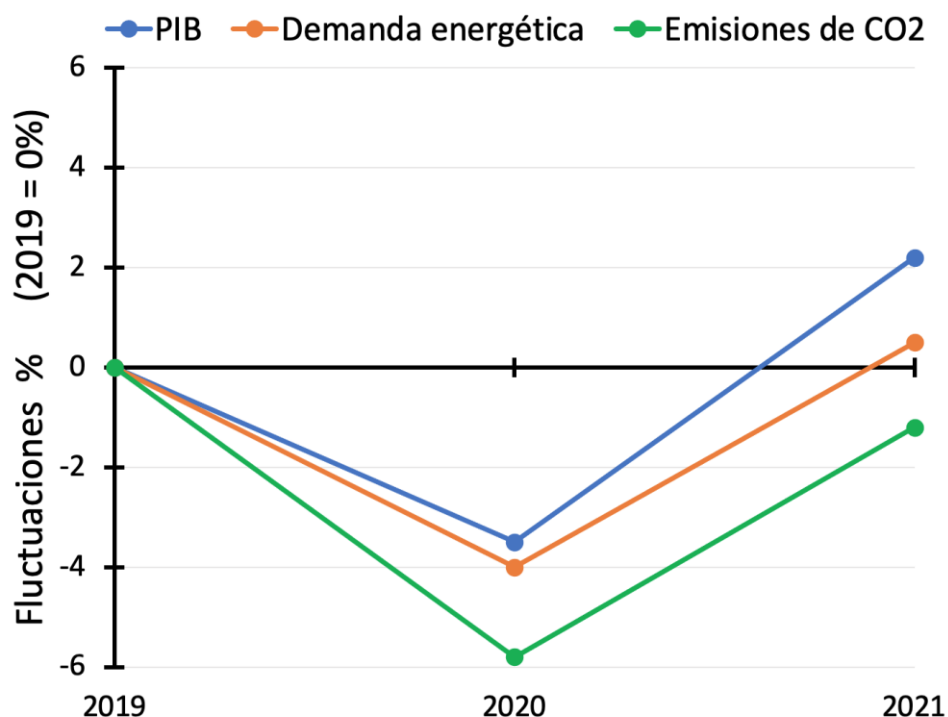


Figura 5. Fluctuaciones del PIB, demanda energética y emisiones de CO₂ globales para los años 2020 y 2021 respecto al año 2019. Los datos fueron obtenidos de: (IEA, 2021).

Se prevé que la demanda mundial de energía aumente un 4.6% en 2021, compensando la contracción del 4% en 2020 y aumentando la demanda un 0.5% por encima de los niveles de 2019. Casi el 70% del aumento proyectado en la demanda mundial de energía se encuentra en las economías en desarrollo, donde se espera que la demanda aumente un 3.4% por encima de los niveles de 2019. Por otro lado, se pronostica que la demanda de combustibles fósiles crezca significativamente en 2021. Asimismo, se espera que la demanda de carbón por sí sola aumente un 60% más que todas las energías renovables combinadas, lo que sustenta un aumento de las emisiones de casi el 5%. Este aumento previsto revertiría 80 % de la caída en 2020 (IEA, 2019).

Por otro lado, la crisis energética mundial provocada por la invasión rusa de Ucrania está provocando cambios profundos y duraderos que tienen el potencial de acelerar la transición hacia un sistema energético más sostenible y seguro (IEA, 2022). La proporción de combustibles fósiles en la combinación energética global, en el escenario de políticas declaradas, cae de alrededor del 80% a poco más del 60%

para el 2050. Las emisiones globales de CO₂ retroceden lentamente desde un punto alto de 37 gigatoneladas por año a 32 gigatoneladas para 2050. Esto estaría asociado con un aumento de alrededor de 2.5°C en las temperaturas medias globales para 2100, lo cual está lejos de ser suficiente para evitar impactos severos del cambio climático (IEA, 2022).

Con este panorama, la captura y utilización de carbono surge como una de las áreas clave que nos puede ayudar a alcanzar los objetivos de emisión de CO₂, así como contribuir a satisfacer la creciente demanda de energía, combustibles y productos químicos.

1.4 Captura y utilización de carbono

Existen tres enfoques principales para reducir la concentración de CO₂ en la atmósfera: reducción directa de las emisiones de CO₂, captura y almacenamiento de CO₂, y la utilización de CO₂ mediante su conversión a productos químicos y combustibles. Reducir la emisión de CO₂ mediante el primer enfoque resulta difícil, debido al rápido aumento de la población y al aumento en la demanda de una mejor calidad de vida. Asimismo, la capacidad de reducción de emisiones a través de la captura y almacenamiento de CO₂, se ve limitada por los altos costos operativos y de capital, lo cual hace que su comercialización sea bastante desafiante (Aresta et al., 2019) .

La alternativa es la conversión sostenible de CO₂ en productos químicos y combustibles sintéticos. En este sentido, utilizar el CO₂ representa un enfoque atractivo, ya que permitiría reducir las emisiones de GEI y el consumo de combustibles fósiles al proporcionar una fuente alternativa y renovable de combustibles y productos químicos a base de carbono. No obstante, el CO₂ es una molécula altamente estable cuya conversión requiere una inversión sustancial de energía, lo cual podría traducirse en una cadena de proceso insostenible. Además, es fundamental utilizar fuentes de energía renovables para la conversión de CO₂. Es por ello necesario identificar rutas verdaderamente sostenibles para la conversión de CO₂ en combustibles y productos químicos (Simakov, 2017).

Por consiguiente, en este trabajo se investiga la incorporación de itrio y galio en catalizadores de Ni-Fe soportados en alúmina nanoestructurada. Lo anterior con el objetivo de obtener información relevante para el diseño de catalizadores altamente activos y baratos que faciliten la conversión sostenible de CO₂ a productos de alto valor agregado.

1.5 Antecedentes

1.5.1 Valorización de CO₂

Existen principalmente cuatro mecanismos para transformar el CO₂ en materia prima para la industria química; la ruta electroquímica, la ruta fotocatalítica, la ruta biológica y la ruta termocatalítica. Dentro de éstas, la ruta termocatalítica, la cual se caracteriza por el uso de altas temperaturas y el empleo de catalizadores heterogéneos, destaca por sus elevadas velocidades de reacción, lo que a su vez facilita la obtención de grandes cantidades de productos (Simakov, 2017). El CO₂ puede ser transformado en una gran variedad de productos químicos mediante distintas rutas termocatalíticas. En la figura 6 se muestran las de mayor relevancia; las rutas endotérmicas se muestran en azul y las exotérmicas en rojo.

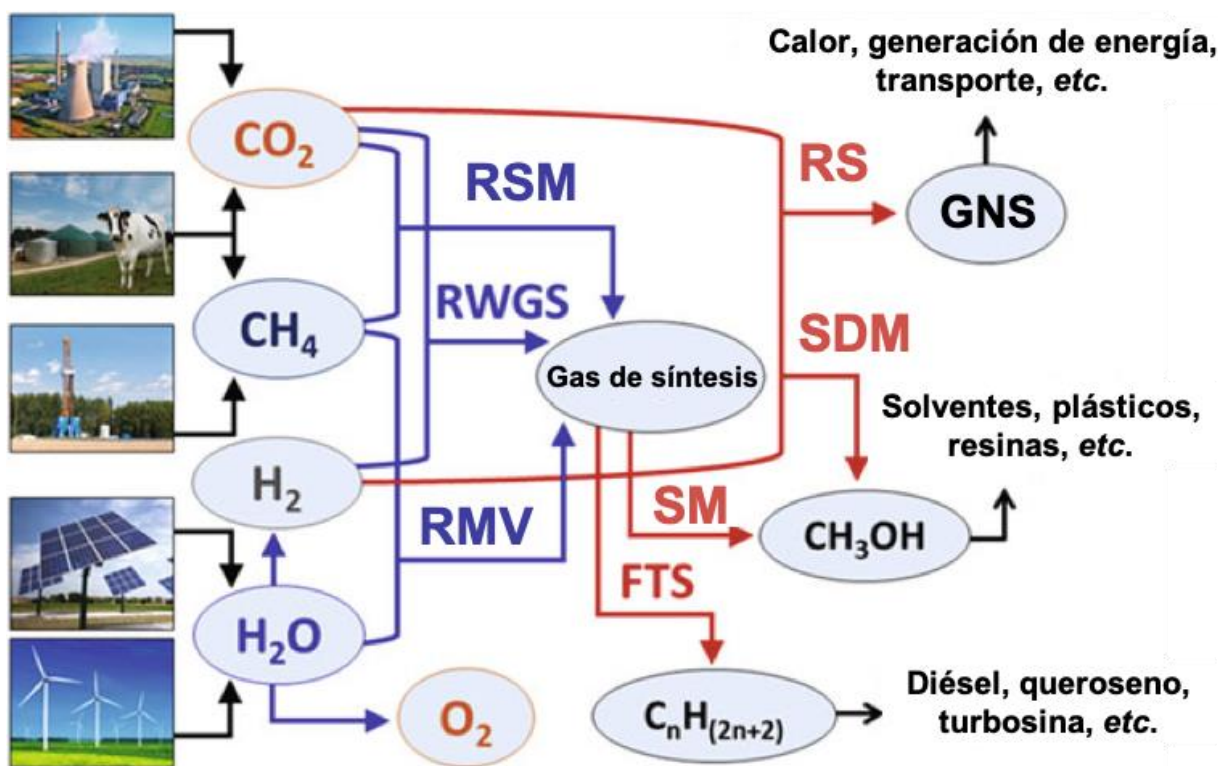
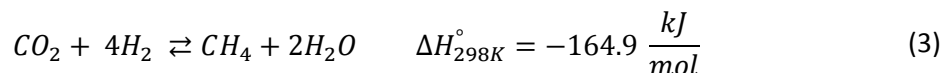
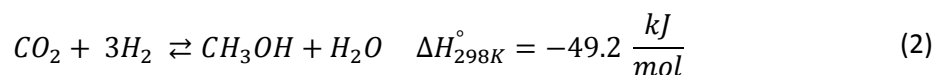
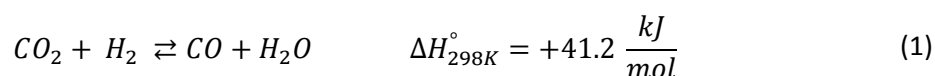


Figura 6. Rutas termo catalíticas para la conversión de agua, CO₂ y energías renovables en productos químicos. Adaptado de (Simakov, 2017).

Dentro de las posibles rutas de valorización de CO₂, la hidrogenación directa presenta un gran potencial para la conversión de CO₂ a escala industrial. Dichas rutas son la reacción inversa de desplazamiento de

vapor de agua (RWGS, por sus siglas en inglés), la síntesis directa de metanol (SDM) y la reacción de Sabatier (RS); descritas por las ecuaciones 1, 2 y 3 respectivamente.



Considerando que se tiene una fuente renovable y barata de H_2 , la hidrogenación directa de CO_2 es una propuesta atractiva para el reciclaje de carbono atmosférico. No obstante, es necesario superar varios retos tecnológicos para lograr una comercialización efectiva de dicho proceso. Uno de estos retos es el diseño de nuevos catalizadores que sean altamente estables, activos y baratos (Aresta et al., 2019).

Es importante aclarar que las ecuaciones 1, 2 y 3 sólo reflejan reacciones globales; en realidad, las reacciones a nivel industrial consisten en una serie de pasos que ocurren en la interfase entre un gas y la superficie sólida de un catalizador. Para que se lleve a cabo la reacción, los reactivos primero deben de adsorberse y disociarse en la superficie del catalizador, para después transformarse a productos y desorberse (Rothenberg, 2017). Dichos pasos de reacción se ilustran esquemáticamente en la figura 7 para la RS.

Reacción de Sabatier

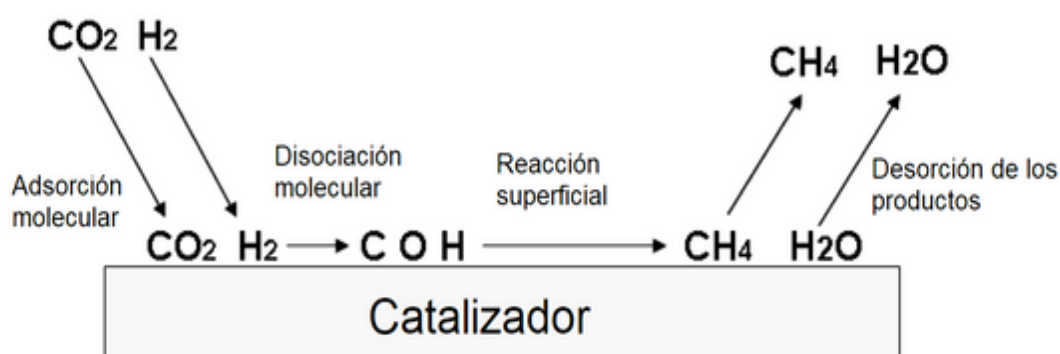
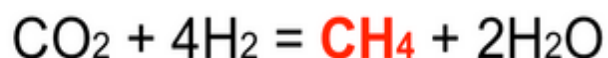


Figura 7. Representación esquemática de la RS. Recuperado de: (Tavorm, 2018).

1.5.2 Catalizadores para la hidrogenación de CO₂

A diferencia del agua, la cual puede disociarse incluso en óxidos metálicos (OM), el CO₂ necesita de superficies metálicas u otras superficies con alta actividad catalítica para poder disociarse. Es por ello, que los catalizadores tradicionalmente empleados para la hidrogenación de CO₂ consisten en nanopartículas metálicas, usualmente metales de transición, dispersadas en un OM. De esta forma, las nanopartículas metálicas representan la fase activa del catalizador mientras que el OM sirve como soporte y brinda estabilidad a la fase activa (Simakov, 2017).

Por lo que se refiere a los soportes catalíticos, el óxido de aluminio (Al₂O₃), también conocido como alúmina, es un soporte ampliamente utilizado tanto en la investigación como en la industria. Entre las diferentes fases de la alúmina, la gamma es posiblemente la más importante debido a su aplicación directa como catalizador y soporte en la industria automovilística y de procesamiento del petróleo (Bara et al., 2015; Trueba & Trasatti, 2005)

La gran utilidad de la alúmina puede ser atribuida a una combinación favorable de sus propiedades texturales, como lo son, el área específica, la distribución de tamaño de poro y el volumen y diámetro de poro promedio. También son importantes sus características ácido-base, las cuales están directamente relacionadas con los sitios ácidos de Brønsted y de Lewis de la superficie, la composición química superficial, la microestructura local y la estructura cristalina. Asimismo, la alúmina se beneficia de una excelente estabilidad térmica, inocuidad y bajo precio. De ahí que la alúmina sea un material atractivo como soporte de catalizadores (Trueba & Trasatti, 2005). Adicionalmente, se ha reportado la síntesis de diversas alúminas con nanoestructura (Huang et al., 2015; Jbara et al., 2017; Lee et al., 2005); con lo cual es posible conferirle mejores propiedades texturales y modular la interacción alúmina-fase activa. Por todo lo anterior, la alúmina resulta un soporte atractivo en el diseño de nuevos y mejores catalizadores.

Por lo que se refiere a las fases activas, se han investigado principalmente dos grupos de metales; los metales de transición (Fe, Co, Ni, Cu, etc.) y los metales del grupo del platino (Pt, Pd, Rh, Ru, Os e Ir). En comparación a los metales de transición, los metales del grupo del platino presentan actividades catalíticas superiores y excelentes resistencias a la desactivación por coque. Sin embargo, el costo asociado a este tipo de catalizadores es excesivamente alto, debido principalmente a que son metales poco abundantes y de alta demanda. En este sentido, un enfoque prometedor para mejorar la actividad y viabilidad de los catalizadores es el desarrollo de catalizadores basados en metales de transición que cuenten con una buena actividad catalítica, estabilidad y bajo costo. (Simakov, 2017).

Una forma de mejorar la actividad y estabilidad de los catalizadores es el empleo de aditivos en el soporte, que permitan modular las propiedades fisicoquímicas de la superficie del catalizador. En este sentido, modular la interacción metal-soporte resulta crucial, ya que esto permite alterar las estructuras electrónicas o generar efectos sinérgicos. Lo anterior se puede traducir en actividades catalíticas significativamente mayores y en mejores selectividades (Cheng et al., 2019).

El soporte también puede afectar la actividad catalítica al generar zonas en el perímetro de las partículas metálicas, donde las propiedades electrónicas de los átomos metálicos y las del soporte influyen en las especies adsorbidas. Asimismo, las partículas metálicas pueden adaptar ligeramente su estructura cristalina para que ésta coincida mejor con la del soporte, lo cual genera una tensión en la estructura cristalográfica que afecta directamente la energía de enlace metal-adsorbato. Aún más, el enlace químico y la transferencia de carga asociada en la interfaz entre la partícula metálica y su soporte podrían usarse para ajustar las propiedades electrónicas y químicas de los sitios en la superficie de la partícula metálica para lograr mejores efectos catalíticos (Campbell, 2012).

Catalizadores Ni-Fe

Entre los metales de transición, el níquel ha sido ampliamente investigado como catalizador para la metanación de CO_2 debido a su bajo costo y excelente desempeño catalítico. Sin embargo, los catalizadores basados en níquel suelen presentar una actividad y estabilidad deficiente a bajas temperaturas. Entre los enfoques más utilizados para mejorar la actividad de dichos catalizadores se encuentra el empleo de diversos soportes, aditivos y métodos de síntesis (Lv et al., 2020).

Una opción popular para contrarrestar las propiedades deficientes del Ni es el empleo de un segundo metal (Fe, Co o Ru, por ejemplo). Entre todos los metales, el hierro ha sido el elemento más estudiado en catalizadores bimetalicos de Ni debido a que es un material barato y exhibe una alta solubilidad en la red del Ni, favoreciendo la formación de aleaciones Ni-Fe. En general, se ha observado que el hierro, en bajas proporciones ($\text{Fe/Ni} = 0.1: 0.25$), promueve considerablemente la metanación de CO_2 . Asimismo, se ha observado que la promoción del hierro es dependiente del soporte catalítico, siendo efectivo para Ni soportado en alúmina, pero no para Ni soportado en ceria (Tsiotsias et al., 2020). De ahí que resulte interesante evaluar el efecto de la modificación del soporte catalítico en la actividad de catalizadores Ni-Fe para la hidrogenación de CO_2 .

Aditivos

El galio resulta un elemento atractivo como aditivo en sistemas catalíticos soportados en alúmina. El galio es un elemento químico con número atómico 31 representado por el símbolo Ga. Se encuentra ubicado en el cuarto periodo y grupo 13 de la tabla periódica. Comparte el mismo grupo con el aluminio, por lo cual, el Ga exhibe propiedades similares. Debido a su similitud en configuración electrónica ambos metales exhiben un estado de oxidación preferencial de +3. Asimismo, ambos metales cuentan con radio atómico similar.

En particular, Díaz de León reportó el empleo de galio como aditivo en catalizadores de $WS_2/\gamma-Al_2O_3$; y obtuvo mejores actividades en la hidrodesulfuración de DBT. En dicho estudio se encontró que la incorporación de galio modificó significativamente la superficie de la alúmina, lo cual permitió una mejor interacción y dispersión de la fase activa. Particularmente, se sugiere la presencia de espinelas superficiales del tipo $GaAl_2O_4$ a bajas concentraciones de Ga y partículas de Ga_2O_3 a mayores concentraciones (Díaz de León et al., 2010). Aún más, se ha encontrado que la incorporación de Ga en la alúmina aumenta significativamente la reducibilidad de la alúmina, provee acidez tipo Lewis y promueve la disociación de moléculas de hidrógeno (Díaz de León et al., 2020; Díaz de León et al., 2012). En la figura 8 se esquematiza la actividad de un catalizador metálico soportado en un óxido mixto de aluminio y galio para la reacción de desplazamiento de vapor de agua.

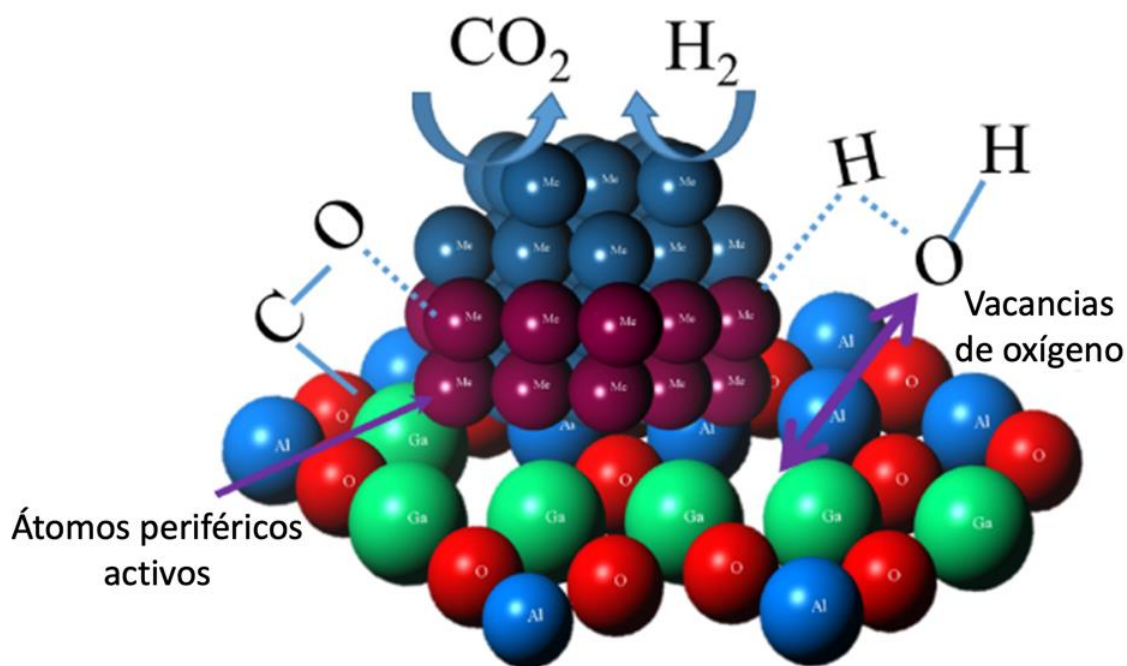


Figura 8. Esquema de un catalizador metálico soportado en un óxido mixto de aluminio y galio. Adaptado de: (Díaz de León et al., 2020).

Por otro lado, el itrio también ha sido estudiado como aditivo para catalizadores soportados en alúmina. El Itrio es un elemento químico con número atómico 39 representado por el símbolo Y. Se encuentra ubicado en el quinto periodo y tercer grupo de la tabla periódica. Debido a su similitud en configuración electrónica, tanto el Y como el Al tienen un estado de oxidación preferencial de +3. No obstante el Y pertenece al bloque d de la tabla periódica mientras que el Al pertenece al bloque p. Además, el Y tiene un radio atómico mayor que el Al.

En un estudio reportaron el empleo de itrio como aditivo en catalizadores de cobalto soportados en alúmina para la reacción de reformado seco de metano. En dicho estudio se mostró que la incorporación de itrio mejoró significativamente la conversión de CO_2 , además de reducir el grado de desactivación del catalizador. El desempeño superior del catalizador se explicó en términos de una mejor dispersión de la fase activa y a una mayor interacción soporte-fase activa. Asimismo, las propiedades alcalinas y la alta capacidad de intercambio de oxígeno atribuidas al Itrio repercutieron en un depósito de coque significativamente menor (Bahari et al., 2020).

En general, se ha reportado una buena compatibilidad para formar óxidos mixtos de alúmina con itria y con galia. Para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ se han reportado tres compuestos intermedios $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 y $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, con estructura cúbica, ortorrómbica/tetragonal y monoclínica, respectivamente; siendo la fase cúbica la más estable y utilizada. Asimismo, se han reportado soluciones sólidas en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (Hess et al., 1994). De forma análoga se ha reportado una fase hexagonal con composición GaAlO_3 , así como la formación de diversas soluciones sólidas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Cook et al., 2020). Además, tanto la galia como la alúmina presentan polimorfos con una estructura tipo espinela, lo cual favorece una solubilidad mutua (Areán et al., 2005).

Por lo que se refiere a la impregnación de la alúmina con precursores de itrio o galio, es de esperarse el anclaje del metal impregnado en la superficie y la posterior formación de partículas de óxido con la calcinación. Asimismo, podría ocurrir una migración parcial del metal hacia los sitios intersticiales de la estructura de la alúmina. La naturaleza de las partículas de óxido, así como la distribución de los metales en la red de la alúmina estará en dependencia de las propiedades de los metales impregnados. El galio en particular tiene un radio iónico y una electronegatividad ligeramente mayor que el aluminio; mientras que el itrio tiene una electronegatividad menor y un radio iónico mayor. De ahí que se espere una incorporación diferenciada de dichos metales en la estructura de la alúmina. Asimismo, la formación de las partículas de óxido estará en dependencia de la relativa estabilidad de los polimorfos de cada óxido.

Por lo anterior, tanto el galio como el itrio presentan propiedades potencialmente benéficas al ser incorporados como aditivos en catalizadores Ni-Fe soportados en alúmina. Aunado a esto, se espera que la incorporación de Ga e Y en la alúmina le confieran propiedades ácidas o básicas respectivamente, por lo cual también resulta interesante evaluar el efecto de la acidez superficial en la actividad de los catalizadores. Asimismo, el empleo de alúmina nanoestructurada como soporte catalítico resulta atractivo ya que permitirá modular la interacción soporte-fase activa. De ahí que en este trabajo se plantee el empleo de galio e itrio como aditivos en materiales Ni-Fe soportados en alúmina nanoestructurada para la hidrogenación de CO_2 .

1.6 Hipótesis

La incorporación de especies de galio o itrio sobre la superficie de la alúmina nanoestructurada permitirá modular el desempeño de catalizadores Ni-Fe usados en la hidrogenación de CO_2 mediante el ajuste de la interacción fase activa-soporte y modificando los sitios de adsorción disponibles.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

Estudiar los efectos de la impregnación de Y o Ga en alúmina nanoestructurada empleada en la preparación de catalizadores de Ni-Fe para hidrogenación de CO_2 .

1.7.2 Objetivos específicos

1. Obtener óxido de aluminio nanoestructurado mediante síntesis hidrotermal.
2. Caracterizar la estructura, morfología y propiedades texturales del óxido de aluminio.
3. Preparar óxido de aluminio con 5% y 10% en peso de óxido de Itrio a través de impregnación húmeda.

4. Preparar óxido de aluminio con 5% y 10% en peso de óxido de galio mediante de impregnación húmeda.
5. Caracterizar la estructura, propiedades texturales y acidez superficial de los materiales de óxido de aluminio impregnados con Y y Ga.
6. Sintetizar catalizadores Ni-Fe por medio de impregnación empleando los materiales de óxido de aluminio impregnados con Y y Ga como soportes.
7. Caracterizar la estructura, propiedades texturales y dispersión de los catalizadores Ni-Fe en forma de óxido soportados en alúmina con Y y Ga.
8. Evaluar la actividad de los catalizadores para la hidrogenación de CO_2 .
9. Analizar los intermediarios de reacción mediante espectroscopía infrarroja.
10. Relacionar la actividad catalítica con la estructura y composición de los catalizadores.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis

2.1.1 Síntesis de la alúmina

El óxido de aluminio se preparó siguiendo un método hidrotermal asistido con Tritón X-100 descrito en (Huang et al., 2015). En una síntesis típica se disolvieron 32 g de Tritón X-100 (Sigma Aldrich, al 100% de pureza) en 470 mL de agua desionizada bajo agitación vigorosa por 1 hora. Después, se añadieron 15 g de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich con una pureza $\geq 97\%$) y se mantuvo la solución en agitación por 30 minutos. Seguido a esto, se agregaron 36 g de Urea (Sigma Aldrich, 99.0 – 100.5%) y se mantuvo la agitación por una hora más. La solución final se dividió en 5 autoclaves revestidas con teflón, cada una con una capacidad máxima de 200 mL. Después se les dio un tratamiento térmico durante 24 horas a 120°C . El precipitado se recuperó y lavó con agua desionizada y etanol anhidro, para después ser secado durante 12 horas a 60°C con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Finalmente, el polvo obtenido se calcinó a 550°C por 6 horas con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La síntesis de la alúmina se esquematiza en la figura 9.

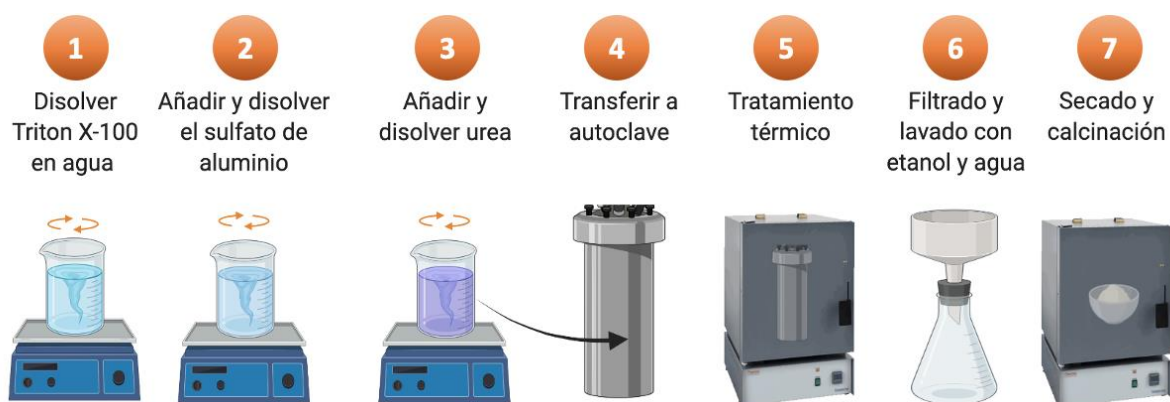


Figura 9. Diagrama de la síntesis de óxido de aluminio por el método hidrotermal.

2.1.2 Incorporación de los aditivos

La alúmina sintetizada se modificó con itrio o galio mediante impregnación húmeda; las impregnaciones se realizaron para obtener materiales con 5% y 10% en peso de óxido de galio o de óxido de itrio en el material final. En una síntesis típica se disolvieron 225.8 mg de nitrato de galio ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich al 99.9% de pureza) en 5 mL de agua desionizada. Posteriormente se vertió la solución gota a gota sobre 1 g de alúmina bajo agitación mecánica. La mezcla se tapó con Parafilm y se mantuvo en agitación constante durante 2 horas; la mezcla se dejó reposar por 10 horas más antes de retirar el Parafilm y permitir su secado a temperatura ambiente durante 12 horas. Finalmente, la muestra se calcinó por 4 horas a 450°C con una rampa de calentamiento de 5°C·min⁻¹.

El resto de las impregnaciones se realizó de manera análoga ajustando en cada caso la cantidad de precursor de itrio o galio para obtener la cantidad final de óxido deseada. Para el caso de la impregnación de itrio se utilizó nitrato de itrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich al 99.9% de pureza) como reactivo. Los materiales obtenidos se etiquetaron como “AlM-x”, donde M representa el óxido impregnando (Y_2O_3 o Ga_2O_3) y x representa el porcentaje en peso del óxido impregnado. A su vez el material de alúmina pura hidrotermal se etiquetó como “Al-HT”.

2.1.3 Síntesis de los catalizadores

Para la preparación de los catalizadores se emplearon los materiales modificados AlM-x y la alúmina pura Al-HT como soportes. La síntesis se realizó en dos pasos; en una primera fase se depositó 1% en peso de hierro metálico mediante impregnación húmeda incipiente para después secar y calcinar los materiales. En una segunda fase, se depositó 9% en peso de níquel metálico mediante impregnación húmeda. Asimismo, se secaron y calcinaron los materiales. Para la impregnación de hierro se preparó una solución madre, para lo cual se disolvieron 1.18 g de nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich al $\geq 98\%$ de pureza) en agua desionizada. Seguido a esto se aforó la solución a un volumen de 5 mL y se midió su pH (pH=1).

De igual forma, se preparó una solución madre de níquel, para lo cual se disolvieron 3.05 g de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich al 100% pureza) y 4.46 g de ácido cítrico monohidratado (Sigma Aldrich al 99%) en agua desionizada; seguido a esto, la solución se aforó a 15 mL y se midió su pH (pH=1).

Cabe señalar que, en el caso de la impregnación de níquel, se empleó ácido cítrico como agente quelante en una proporción 2:1 para favorecer la dispersión del Ni en el soporte.

En una síntesis típica, se impregnó 1 g de soporte gota a gota con 0.31 mL de la solución de hierro, se agitó perfectamente el polvo obtenido, se cubrió con Parafilm y se dejó reposar durante 12 horas. Después se destapó el polvo y se dejó secar a temperatura ambiente por 12 horas. Luego el polvo se secó 12 horas a 120 °C con una rampa de 1°C·min⁻¹ y se calcinó durante 4 horas a 450°C con una rampa de 5°C·min⁻¹. Después, se impregnó 0.95 g del material obtenido con 2.29 mL de la solución de níquel, se agitó perfectamente el material y se cubrió con Parafilm para dejarlo reposar durante 12 horas. Enseguida, se destapó el material y se dejó secar durante 12 horas a temperatura ambiente. Finalmente, el material se secó por 12 horas a 120°C con una rampa de 1°C·min⁻¹ y se calcinó por 4 horas a 450°C con una rampa de 5°C·min⁻¹.

Dado que todos los catalizadores preparados contienen la misma composición de Ni (9%) y Fe (1%) en peso, estos se etiquetaron usando “NiFe” quedando la serie como sigue: NiFe/Al-HT, NiFe/AlY-5, NiFe/AlY-10, NiFe/AlGa-5 y NiFe/AlGa-10.

2.2 Caracterización

En el anexo A se puede encontrar una descripción de los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo de tesis.

2.2.1 Caracterización de la alúmina

La estructura cristalina del material se determinó utilizando un difractómetro de rayos X Aeris Malvern Panalytical equipado con una fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm). La microestructura y morfología del material se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) con un instrumento JEOL JIB-4500. Además, se adquirieron isothermas de fisisorción de nitrógeno de los materiales a 77 K con un instrumento Micromeritics TriStar II. Antes de la medición, las muestras se desgasificaron a 300 °C durante 3 horas.

2.2.2 Caracterización de los soportes

Se determinó la estructura de los materiales AIM-x y Al-HT (soportes) por difracción de rayos X. Asimismo, se calculó el tamaño de cristalito para cada soporte, su parámetro de red y la proporción entre las intensidades máximas correspondientes a los planos (400) y (440) ($\frac{I_{(400)}}{I_{(440)}}$). Para el cálculo del tamaño de cristal se empleó la ecuación de Scherrer (Pope, 1997):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

La cual relaciona el tamaño de cristal D [nm] con el ancho a media altura del pico β [en radianes], la longitud de onda de la fuente de rayos X λ [nm], la posición del pico θ [radianes] y la constante de Scherrer K . Para los cálculos de esta tesis se asignó un valor de 0.9 a la constante de Scherrer. Para cada soporte se calculó individualmente el tamaño de cristalito utilizando los planos (400), y (440) y se promediaron los valores obtenidos.

Análogamente, el parámetro de red se calculó individualmente a partir de los planos (400), y (440) y se reportó el promedio; para ello se aplicó la ley de Bragg a un sistema cristalino cúbico y se utilizó la posición de cada uno de los planos. La ecuación empleada fue la siguiente (DoITPoMS, 2004):

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (5)$$

La ecuación 5 relaciona el parámetro de red a [nm] con la longitud de onda de la fuente de rayos X λ [nm], los índices de Miller del plano correspondiente (hkl) y la posición del pico θ [radianes].

Adicionalmente, se adquirieron isothermas de fisisorción de nitrógeno de los materiales para determinar sus propiedades texturales. Asimismo, los soportes se probaron en la reacción modelo de descomposición de 2-propanol (2-POH) para caracterizar sus propiedades ácido-base (Díaz de Leon et al., 2020; Moreno et al., 2011). La descomposición catalítica 2-POH se estudió en un reactor de flujo continuo con cama empacada a presión atmosférica. El saturador con 2-POH cromatográfico (Aldrich Chemical 99.9%) se mantuvo a una temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, con un flujo de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 . La reacción se estudió en un intervalo de temperaturas de $150\text{-}250^\circ\text{C}$ empleando 20 mg de catalizador tamizado entre 80 y 120 mallas ($177\text{-}125 \mu\text{m}$). Todos los catalizadores fueron pretratados a 400°C por 1 hora con un flujo de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 y estabilizados a 250°C por 2.5 horas en condiciones de reacción. Los productos fueron analizados

por cromatografía de gases mediante un equipo CG Agilent 7890, equipado con una columna Agilent 30 m HP-5. La conversión de 2 propanol (X_{2POH}) fue estimada al alcanzarse estado estacionario de acuerdo con la siguiente ecuación (Díaz de Leon et al., 2020):

$$X_{2POH}(\%) = \frac{\bar{n}_{2POH}^E - \bar{n}_{2POH}^S}{\bar{n}_{2POH}^E} \times 100 \quad (6)$$

Donde $\bar{n}_{2POH}^E$ es el flujo molar promedio de 2-POH en la corriente de alimentación y $\bar{n}_{2POH}^S$ es el flujo molar promedio de 2-POH en la corriente de salida. Por otro lado, el cálculo de la actividad catalítica ($-r_A$) se obtuvo con la siguiente ecuación (Fogler, 2016):

$$-r_A = \frac{F_{2-POH}^0 \cdot X_{2POH}}{m_{cat}} \quad (7)$$

Donde F_{2-POH}^0 es el flujo molar de 2-POH en la corriente de alimentación y m_{cat} es la masa de catalizador empleada. El cálculo del flujo molar de 2-POH en la corriente de alimentación se describe en el anexo B. Adicionalmente se calculó un factor de desactivación (**F.D.**) con la siguiente ecuación (Fogler, 2016):

$$F.D. = \frac{\bar{X}_{250}}{\bar{X}_{250}^{est}} \quad (8)$$

Donde $\bar{X}_{250}$ representa la conversión promedio al estado estacionario a 350 °C y $\bar{X}_{250}^{est}$ representa la conversión promedio al estado estacionario para la etapa de estabilización, la cual también se realizó a 250°C. Asimismo, la selectividad (S_{Pi}) se calculó con la siguiente ecuación (Aziz et al., 2014):

$$S_{Pi}(\%) = \frac{\bar{n}_{Pi}}{\bar{n}_{2POH}^E - \bar{n}_{2POH}^S} \times 100 \quad (9)$$

Donde $\bar{n}_{Pi}$ es el flujo molar promedio del producto Pi en la corriente de salida.

Los soportes también fueron caracterizados mediante adsorción de piridina monitoreada por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Py-FTIR). Para ello, se elaboraron pastillas de 13 mm de diámetro a partir de los polvos haciendo uso de una prensa hidráulica y aplicando una presión de $\approx 7.5 \times 10^3 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 5 minutos a aproximadamente 30 mg del soporte. Una vez obtenidas las pastillas, éstas se montaron en un reactor in-situ infrarrojo ISRI de alta y baja presión equipado con ventanas de

CaF₂, el cual a su vez se acopló a un espectrómetro infrarrojo Agilent 660. Antes de los experimentos, las pastillas se mantuvieron en vacío y a 400 °C por 1 hora para limpiar su superficie. Seguido a esto, la temperatura se disminuyó a 50 °C y se registró el primer espectro el cual se empleó como blanco. Luego se saturó la muestra con piridina y se dejó 30 minutos en vacío antes de tomar el espectro a 50 °C. Asimismo se obtuvieron 3 espectros más a 100°C, 150°C y 200 °C, esperando 30 minutos en cada caso antes de tomar el espectro. La cantidad de sitios ácidos de Lewis se determinó a partir de la siguiente ecuación (Zholobenko et al., 2020):

$$C(L) = \varepsilon(L)^{-1} \times AI(L) \times \frac{A}{W} \quad (10)$$

Donde $C(L)$ es la concentración de sitios ácidos de Lewis [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ catalizador], $\varepsilon(L)$ es el coeficiente integrado de extinción molar para los sitios Lewis [$\text{cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$], $AI(L)$ es la absorbancia integrada [cm^{-1}], A es el área de la pastilla muestra (cm^2) y W es la masa de la pastilla [g]. Para el cálculo de la concentración de sitios ácidos se empleó únicamente la banda situada en 1450 cm^{-1} y se utilizó un valor de $\varepsilon(L) = 1.65\text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ reportado en otro trabajo (Zholobenko et al., 2020).

Adicionalmente se realizaron mediciones de potencial Z de los soportes utilizando un equipo Malvern Zetasiser Nano-Z (ZEN2600) equipado con un titulador multipropósito Malvern MPT-2 (ZEN1001) y una unidad desgasificadora (DEG0003). Previo al análisis se pesaron 25 mg de cada soporte, los cuales se molieron y suspendieron en 25 mL de una solución de NaCl 0.01 M. Dicha suspensión se mantuvo en un baño en ultrasonido durante 20 minutos y se separó en dos volúmenes iguales. La primera suspensión se analizó utilizando HCl como agente titulante y la segunda de ellas se analizó empleando NaOH como agente titulante. Para cada una de las muestras se midió el potencial Z en el intervalo de pH de 6.5 a 10 realizando cada medición con una separación de 0.5 unidades y con una tolerancia de ± 0.1 .

2.2.3 Caracterización de los catalizadores

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X de los catalizadores. De manera análoga a los soportes, se realizó el cálculo de tamaño de cristal, parámetro de red y la proporción entre las intensidades máximas correspondientes a los planos (400) y (440). Adicionalmente, se adquirieron isotermas de fisisorción de nitrógeno de los materiales para determinar sus propiedades texturales. Asimismo, se obtuvieron imágenes de los materiales NiFe/Al-HT y NiFe/AlY-5 en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución HR-TEM FEI Tecnai F30. Además, se calculó la fracción de átomos expuestos en superficie,

también denominada dispersión (D), de la fase activa de acuerdo con la siguiente ecuación (Bergeret & Gallezot, 2008):

$$D = 6 \frac{(v_m/a_m)}{d_{vA}} \quad (11)$$

Donde v_m es el volumen ocupado por un átomo m , a_m es el área ocupada por un átomo m y d_{vA} es el tamaño promedio de partícula. El cálculo de la dispersión se realizó considerando partículas metálicas de Ni, ya que se ha reportado que éstas conservan un tamaño similar después de varios ciclos de oxidación-reducción (LaGrow et al., 2018).

Los catalizadores NiFe/Al-HT, NiFe/AlGa-5 y NiFe/AlY-5 también fueron estudiados en condiciones de reacción mediante FTIR *in situ*. Para ello, se elaboraron pastillas de 13 mm de diámetro a partir de 20-45 mg de catalizador haciendo uso de una prensa hidráulica y aplicando una presión de $\approx 7.5 \times 10^3 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 10 minutos. Una vez obtenidas las pastillas estas se montaron en un reactor in-situ infrarrojo ISRI de alta y baja presión equipado con ventanas de CaF_2 , el cual a su vez se acopló a un espectrómetro infrarrojo Agilent Cary 660. Antes de los experimentos, las pastillas se redujeron *in situ* a 400°C por 2 horas con una rampa de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ con un flujo total de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ compuesto por $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 y $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Seguido a esto, se redujo la temperatura a 300°C y 25 minutos después se tomó un espectro de referencia. Luego se redujo la temperatura a 275°C y se le hizo pasar un flujo de reacción compuesto por $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 , $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 y $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Posteriormente se tomaron espectros en condiciones de reacción a 275, 300, 325 y 350°C, esperando 25 minutos a cada temperatura para lograr una estabilización del sistema.

2.3 Evaluación catalítica

La evaluación de los catalizadores en la reacción de metanación de CO_2 se llevó a cabo en un sistema de reacción Microactivity Effi (PID Eng & Tech) a presión atmosférica utilizando un reactor de cama fija de acero inoxidable con un diámetro interno de 9.1 mm. La muestra del catalizador (120 mg) se diluyó con carburo de silicio granulado en una proporción de 1:20 en peso para evitar gradientes de temperatura debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. Antes de la evaluación, el catalizador fue reducido a 400°C por 2 horas con un flujo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 . Después, se disminuyó la temperatura a 350°C y se reemplazó el flujo de hidrógeno por el flujo de reacción ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) comprendido por un 20 % en vol. de

CO₂ y un 80% en vol. de H₂; el catalizador se estabilizó en estas condiciones de flujo y temperatura durante 3.5 horas. La velocidad espacial referenciada al flujo total dividido por la masa del catalizador resultó de 15,000 mL·h⁻¹·g⁻¹. La actividad de los materiales fue analizada en el intervalo de temperaturas de 275-350°C cada 25°C y los productos fueron analizados en línea por cromatografía de gases mediante un equipo CG Agilent 7890 equipado con una columna HayeSep Q y una columna molsieve 13x. La conversión de CO₂ (X_{CO_2}) fue estimada al alcanzarse estado estacionario después de al menos 9 muestras (≈2.5 h) de la siguiente forma:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{5[CH_4]}{1 + 4[CH_4]} \times 100 \quad (12)$$

Donde $[CH_4]$ es la fracción molar de metano en la corriente de salida. A su vez, $[CH_4]$ fue obtenida a partir de una curva de calibración cromatográfica. En el anexo C se presentan las curvas de calibración cromatográficas para el CO₂, CO, H₂, CH₄, y N₂, así como sus respectivos factores de respuesta. De igual forma, en el anexo D se detalla la obtención de la ecuación 12. Adicionalmente se calculó un factor de desactivación (**F.D.**) de los catalizadores con la siguiente ecuación (Fogler, 2016):

$$F.D. = \frac{\bar{X}_{350}}{\bar{X}_{350}^{est}} \quad (13)$$

Donde $\bar{X}_{350}$ representa la conversión promedio al estado estacionario a 350°C y $\bar{X}_{350}^{est}$ representa la conversión promedio al estado estacionario para la etapa de estabilización, la cual también se realizó a 350°C. Por otro lado, la relación entre CH₄ y CO ($R_{CH_4/CO}$) se calculó de la siguiente forma:

$$R_{CH_4/CO} = \frac{\bar{n}_{CH_4}^S}{\bar{n}_{CO}^S} \quad (14)$$

Donde $\bar{n}_{CH_4}^S$ y $\bar{n}_{CO}^S$ es el flujo molar promedio al estado estacionario de la corriente de salida de CH₄ y CO respectivamente. Por otro lado, el cálculo de la actividad catalítica ($-r_A$) se calculó con la siguiente ecuación (Fogler, 2016):

$$-r_A = \frac{F_{CO_2}^0 \cdot X_{CO_2}}{m_{cat}} \quad (15)$$

Donde $F_{CO_2}^0$ es el flujo molar de CO_2 en la corriente de alimentación y m_{cat} es la masa de catalizador empleada.

2.4 Simulación por dinámica molecular

Las simulaciones de dinámica molecular fueron llevadas a cabo con ayuda de los cálculos realizados por el Dr. Joel Antúnez García, empleando métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). En particular, los cálculos de dinámica molecular se realizaron con las restricciones de un ensamble canónico (NVT), considerando un pseudopotencial PBE para conducir las interacciones entre átomos y un termostato de Nose Hoover para controlar la temperatura del sistema. Adicionalmente, se consideró un paso de integración de 1 fs para asegurar la apropiada integración de las ecuaciones de movimiento. Los cálculos se condujeron mediante el paquete DMOL3 incluido en el software Materials Studio Accelrys versión 5.5 (Accelrys Inc, 2022). Por otro lado, se consideró el clúster Y_2O_3 reportado en un estudio (Rahane et al., 2013). Este clúster se re-optimizó y se calentó desde 300 hasta 600 K para asegurar que por sí solo fuera estable en ese intervalo de temperaturas. Posteriormente, el clúster se hizo interactuar directamente con una molécula de CO_2 a 600 K. Se realizaron un total de 6 simulaciones de dinámica molecular en las cuales se realizó una hidrogenación sucesiva de las especies presentes con la finalidad de emular condiciones de alta presión de hidrógeno y así identificar los intermediarios y productos de reacción en el sistema planteado. En el marco de esta tesis se realizó el análisis e interpretación de los resultados obtenidos.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Caracterización de la alúmina

3.1.1 DRX de Al-HT

En la figura 10 se muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) obtenido para el soporte Al-HT, así como un patrón simulado a partir de la carta cristalográfica de la fase cúbica del óxido de aluminio (JCPDS no.: 10-0425), el cuál ha sido atribuido a la fase metaestable gamma del óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Huang et al., 2015). El patrón simulado de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se normalizó con el máximo de intensidad obtenido para el material Al-HT. Asimismo, se desplazó en el eje y el patrón de difracción de Al-HT para una mejor visualización.

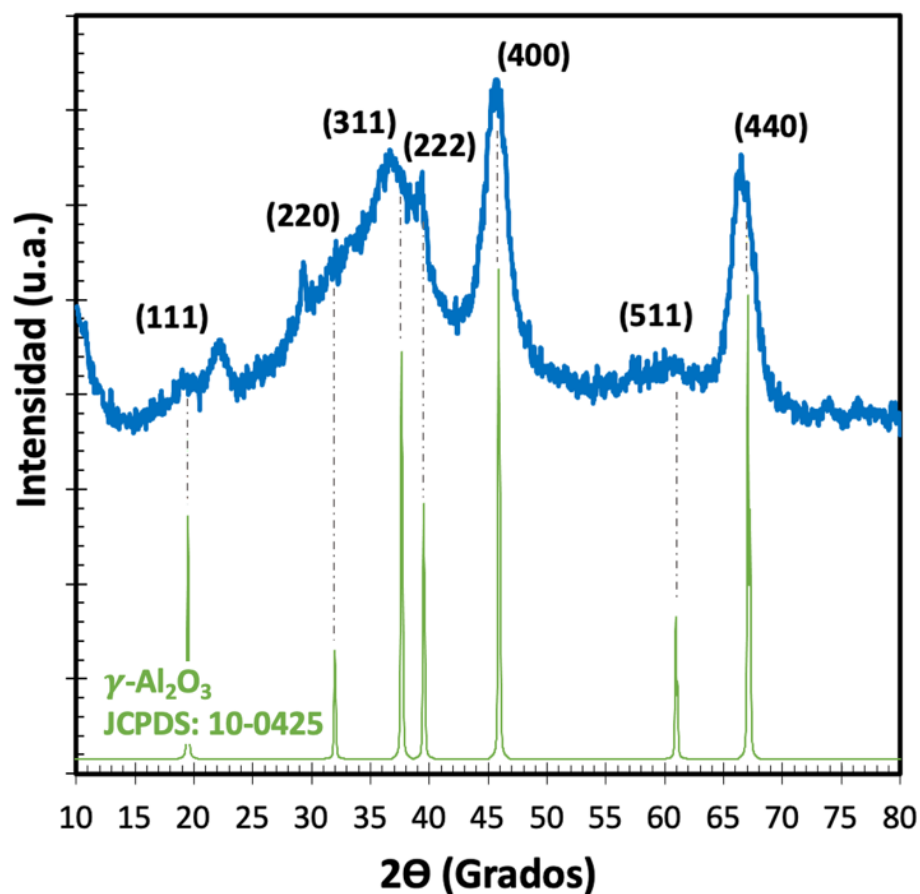


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Al-HT (arriba) y patrón de difracción simulado de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (abajo).

De la figura 10 se observa que la muestra Al-HT presentó las señales correspondientes a la fase cúbica del óxido de aluminio. Específicamente, exhibió señales de difracción anchas y de baja intensidad alrededor de 46° y 67° , las cuales son atribuidas a los planos (400) y (440) de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, la muestra Al-HT exhibió bandas anchas y de baja intensidad cercanas a los planos (111), (220), (311), (222) y (511).

Cabe señalar que la intensidad relativa entre los picos (400) y (440) se encuentra invertida respecto al patrón de DRX normalmente asociado a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Krokidis et al., 2001; Stuart y Sohlberg, 2021). Asimismo, en la figura 10 se observan dos picos no asignados en la carta cristalográfica de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El primero de ellos ubicado en 22° , es atribuido al oxihidróxido de aluminio (JCPDS: 01-072-1268). Mientras que el segundo ubicado en 29° puede ser atribuido a una fase ortorrómbica del óxido de aluminio (JCPDS: 01-088-01-07.)

3.1.2 SEM de Al-HT

En la figura 11 se muestran las micrografías obtenidas mediante SEM del material Al-HT.

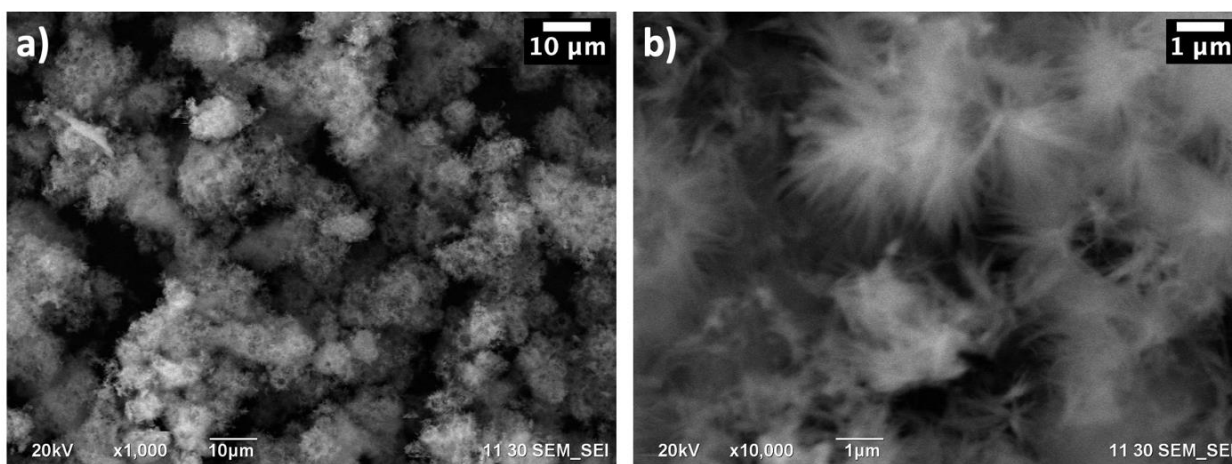


Figura 11. Micrografías de SEM de la muestra Al-HT a) 1000 y b) 10,000 magnificaciones.

En la figura 11a podemos observar que el material exhibió una microestructura tipo erizo, lo cual es congruente con lo reportado por (Huang et al., 2015). Los erizos presentaron diámetros de unos cuantos micrómetros; una estadística de 25 partículas arrojó un valor promedio de $3.6 \pm 1 \mu\text{m}$. Por otro lado, en la figura 11b podemos observar que los micro erizos están conformados por aglomerados de nanovarillas, las cuales tienen diámetros nanométricos ($\approx 100 \text{ nm}$) y longitudes entre 1 y $2 \mu\text{m}$. Cabe señalar que no se

realizó una estadística de las dimensiones de las nanovarillas en la figura 11b debido a la limitada resolución de la micrografía.

3.1.3 Fisisorción de N_2 de Al-HT

En la figura 12 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del material Al-HT, así como la distribución de tamaño de poro obtenida por el método BJH. El material Al-HT presentó una isoterma de adsorción tipo IV de acuerdo con la última clasificación de la IUPAC, así como una combinación de histéresis del tipo H2 y H3 (Thommes et al., 2015). Por otro lado, la distribución de tamaño de poros reveló una distribución unimodal centrada en 4.0 nm, así como la escasa presencia de poros con diámetros desde 1.7 hasta 80 nm. Por lo que se refiere a las propiedades texturales, el material Al-HT exhibió un área específica de $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, un volumen de poro de $0.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y un tamaño de poro promedio de 10.2 nm.

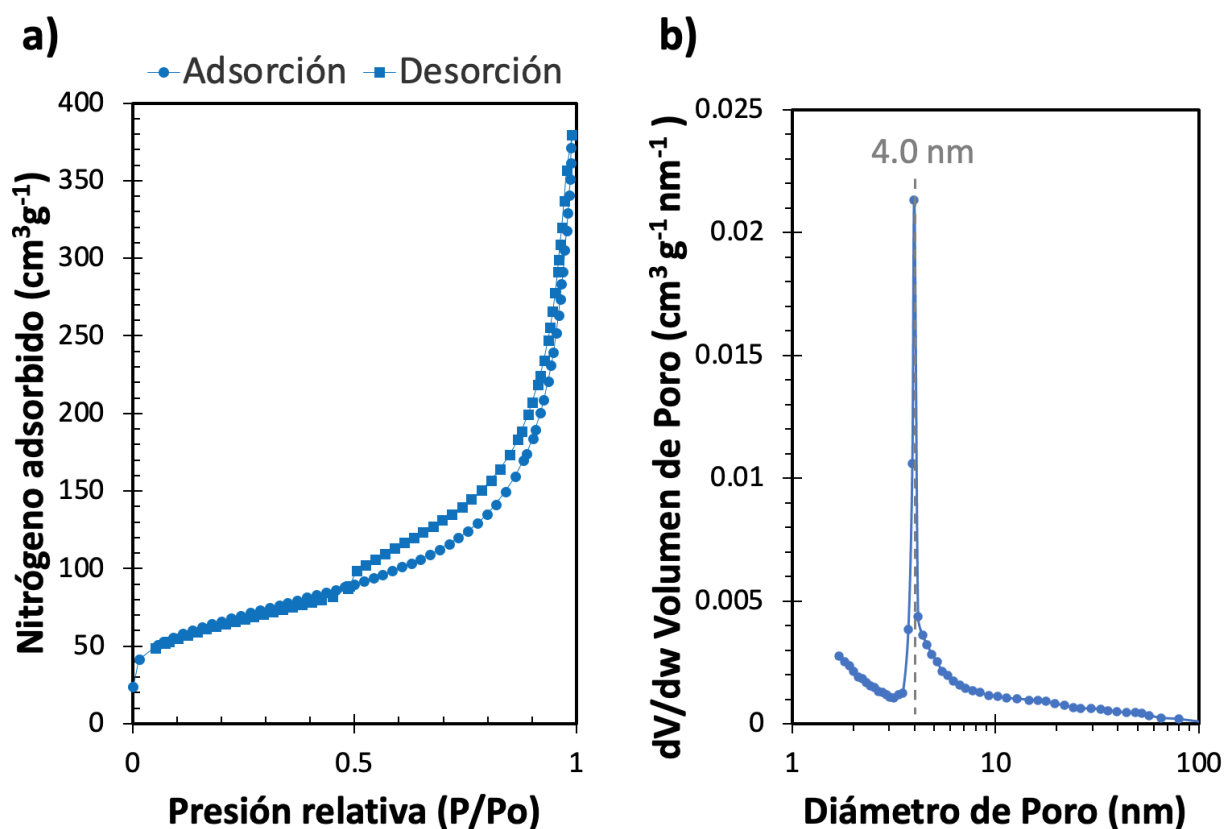


Figura 12. (a) Isotherma de adsorción-desorción y (b) distribución de tamaño de poro del material Al-HT.

3.2 Caracterización de los soportes

Los patrones de DRX, las isothermas de adsorción-desorción, las distribuciones de tamaño de poro y los espectros infrarrojos de los soportes se encuentran desplazados en el eje y para una mejor visualización.

3.2.1 DRX de AlGa-x y AlY-x

En la figura 13 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para la serie de los soportes, así como el patrón simulado de la γ - Al_2O_3 (JCPDS no.: 10-0425). El patrón simulado se normalizó respecto al material Al-HT. De igual forma que para el material Al-HT, el resto de los soportes exhibieron picos de difracción anchos y de baja intensidad alrededor de 46° y 67° , las cuales son atribuidas a los planos (400) y (440) de la γ - Al_2O_3 . Así como la presencia de bandas anchas y de baja intensidad a 19.5° , 31.9° , 37.6° y 60.9° correspondientes a los planos (111), (220), (311), (222) y (511) de la γ - Al_2O_3 . Cabe mencionar que no se detectaron fases cristalinas de óxido de galio ni de óxido de itrio en los soportes.

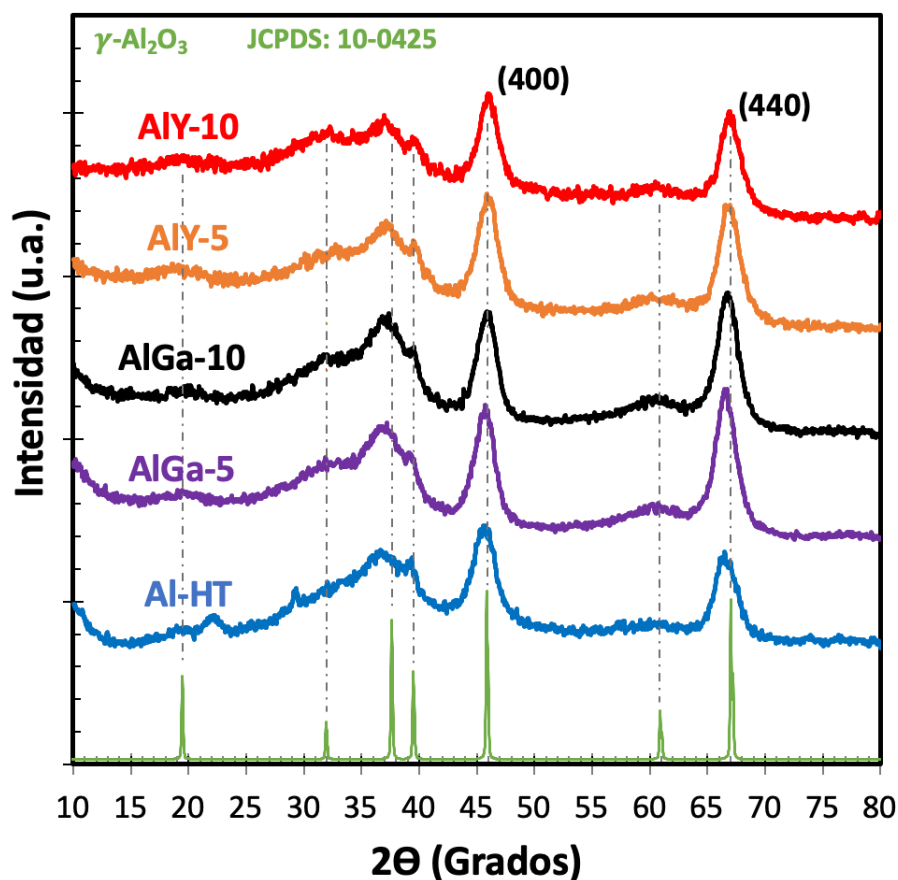


Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de los soportes AlY-x y AlGa-x.

Los resultados del cálculo de parámetro de red, tamaño de cristal y la intensidad relativa de los principales picos de difracción para los soportes se presentan en la tabla 1. En dicha tabla observamos un incremento en el tamaño de cristalito al impregnar la alúmina tanto con galio como con itrio. Para el caso de la impregnación con galio notamos un crecimiento significativo del cristalito cuando se impregna un 5% en peso de Ga_2O_3 ; no obstante, al impregnar un 10% en peso del óxido no se observó una modificación del tamaño de cristalito respecto al material impregnado con un 5% en peso. Por otro lado, para los materiales impregnados con Y_2O_3 se observó que el tamaño de cristalito crece respecto al porcentaje impregnado del óxido.

Tabla 1. Datos cristalográficos de los soportes.

Material	Tamaño de cristalito (nm)	Parámetro de red (Å)	Intensidad relativa (400) / (440)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	N.A.	7.900 ^a	1.00 ^a
Al-HT	3.95 ± 0.07	7.93 ± 0.02	1.03
AlGa-5	4.2 ± 0.3	7.94 ± 0.01	0.89
AlGa-10	4.2 ± 0.2	7.91 ± 0.01	0.86
AlY-5	4.13 ± 0.08	7.903 ± 0.005	0.94
AlY-10	4.3 ± 0.2	7.894 ± 0.008	0.93

a. Valor obtenido de la carta cristalográfica de JCPDS no.: 10-0425

El parámetro de red calculado para el material Al-HT resultó ligeramente mayor al reportado para la estructura teórica de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS no.: 10-0425). Asimismo, se observó un ligero aumento para AlGa-5 y una disminución para AlGa-10 comparado con el valor obtenido para Al-HT; mientras que el parámetro de red disminuyó con el porcentaje de impregnación en los materiales impregnados con itrio (AlY-5 y AlY-10). Por lo que se refiere a intensidad relativa entre las señales de los planos (400) y (440), se encontró que ésta es ligeramente mayor que la teórica para Al-HT y considerablemente menor en los materiales impregnados; asimismo, se observó una disminución conforme aumenta el porcentaje de óxido impregnado, siendo mayor el efecto en los materiales impregnados con galio.

3.2.2 Fisisorción de N_2 de AlGa-x y AlY-x

En la figura 14 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes, así como las distribuciones de tamaño de poro. Los materiales impregnados no presentaron un cambio significativo

respecto al tipo de isoterma e histéresis; al igual que para Al-HT, las isotermas de los soportes resultaron ser de tipo IV con una combinación de histéresis de tipo H2 y H3. Asimismo, los materiales impregnados mostraron una distribución unimodal centrada en 4.0 nm, así como la escasa presencia de poros con diámetros desde 1.7 hasta 80 nm.

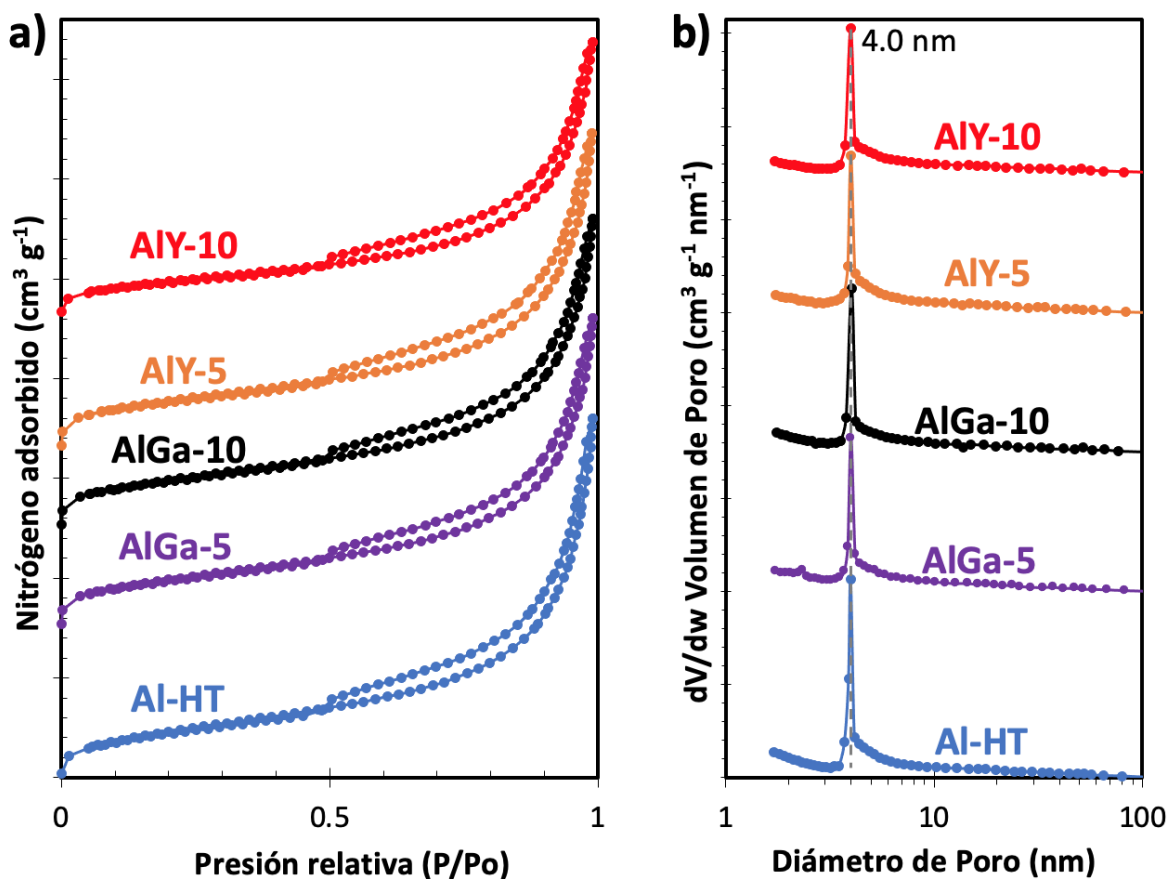


Figura 14. a) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes y b) distribuciones de tamaño de poro.

En la tabla 2 se resumen las propiedades texturales de los soportes.

Tabla 2. Propiedades texturales de los soportes.

Material	Área específica (m ² ·g ⁻¹)	Disminución de área (%) ^a	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Disminución de volumen de poro (%) ^a	Diámetro de poro promedio (nm)
Al-HT	230	-	0.59	-	10.2
AlGa-5	203	12	0.50	15	9.7
AlGa-10	190	17	0.48	19	10.2
AlY-5	200	13	0.51	14	10.1
AlY-10	163	30	0.45	24	10.8

a. Valor calculado respecto al material Al-HT.

En general se observó una reducción tanto del área específica como del volumen de poro en los materiales en dependencia de la cantidad de óxido impregnado; no obstante, la reducción fue más acentuada para el soporte AlY-10. Específicamente, los catalizadores siguieron la siguiente tendencia en cuanto a área específica: Al-HT > AlGa-5 > AlY-5 > AlGa-10 > AlY-10; y la siguiente tendencia respecto al volumen de poro: Al-HT > AlY-5 > AlGa-5 > AlGa-10 > AlY-10. En cuanto al diámetro de poro promedio, éste se mantuvo en el intervalo de 9.7-10.8 nm obedeciendo la siguiente tendencia AlY-10 > AlGa-10 = Al-HT > AlY-5 > AlGa-5.

3.2.3 Reacción de descomposición de 2-POH de AlGa-x y AlY-x

En la figura 15 se muestran las velocidades de reacción al estado estacionario para la serie de soportes evaluados en la descomposición de 2-POH.

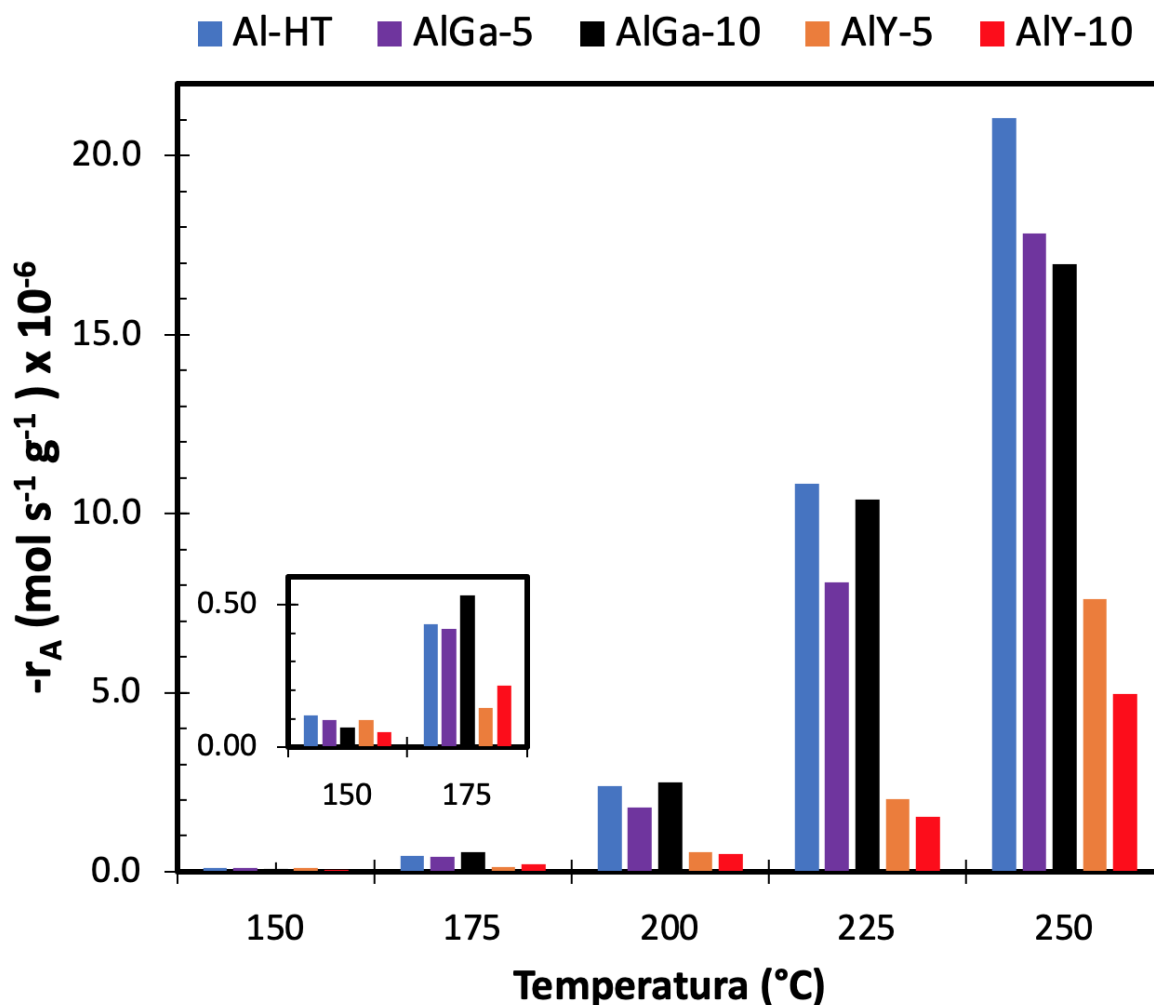


Figura 15. Velocidad de reacción al estado estacionario para la serie de soportes.

La velocidad de reacción aumentó para todos los materiales en el intervalo de temperatura estudiado. A 250°C el soporte Al-HT exhibió la mayor actividad; a esta temperatura los soportes exhibieron la siguiente tendencia en actividad $\text{Al-HT} > \text{AlGa-5} > \text{AlGa-10} > \text{AlY5} > \text{AlY-10}$. A temperaturas intermedias (175-225°C) la tendencia cambia ligeramente, el soporte AlGa-10 mostró una mayor actividad que AlGa-5 e incluso que Al-HT (a 175 y 200°C). Cabe señalar también que a 175°C el material AlY-10 exhibió una mayor actividad que AlY-5. Por otro lado, a baja temperatura (150°C) los soportes mostraron la siguiente tendencia en actividad $\text{Al-HT} > \text{AlGa-5} > \text{AlY-5} > \text{AlGa-10} > \text{AlY-10}$.

Las gráficas de $\ln(-r_A)$ contra el inverso de la temperatura, a partir de las cuales se calculó la energía aparente de activación de los soportes se presentan en el anexo B. Las energías de activación aparente, así como los factores de desactivación se presentan en la tabla 3. En dicha tabla se observa una disminución de la energía de activación aparente para los soportes impregnados en función de la cantidad impregnada. Cabe señalar que dicha disminución fue mayor para los soportes impregnados con Ga. Por otro lado, el factor de desactivación resultó igual o mayor a la unidad para todos los soportes, lo cual indica una nula desactivación para Al-HT e incluso una aparente activación para los soportes impregnados.

Tabla 3. Energía de activación aparente y factor de desactivación para los soportes.

Material	Energía de activación aparente (KJ mol⁻¹)	Factor de desactivación
Al-HT	120	1.00
AlGa-5	100	1.02
AlGa-10	72	1.02
AlY-5	110	1.18
AlY-10	100	1.23

En la figura 16 se presenta la selectividad en función de la temperatura para la serie de soportes. La selectividad, de acuerdo con las condiciones del estudio, es referido a tres posibles productos: propileno, acetona y éter di isopropílico (DIPE) (Díaz de Leon et al., 2020). El material Al-HT presentó la mayor selectividad hacia propileno en el intervalo de temperatura estudiado; siendo la única excepción el soporte AlY-5 a 175 °C (véase fig. 16a). Asimismo, los materiales impregnados con galio exhibieron, en general, una mayor selectividad hacia propileno que los materiales impregnados con itrio.

Por otro lado, en la figura 16b observamos un incremento considerable en la selectividad hacia acetona de los materiales impregnados respecto al material Al-HT. Asimismo, es posible notar que la selectividad

hacia acetona es mayor para los soportes impregnados con itrio. No obstante, la selectividad hacia acetona disminuyó al incrementar la temperatura para todos los soportes. Finalmente, en la figura 16c se observa que la selectividad hacia DIPE es considerablemente menor para los materiales impregnados con itrio; sin embargo, son los únicos materiales que presentaron selectividad hacia DIPE a 250°C. En cuanto a los materiales impregnados con galio, se encontró que estos tienen una selectividad hacia DIPE similar al del óxido de aluminio puro.

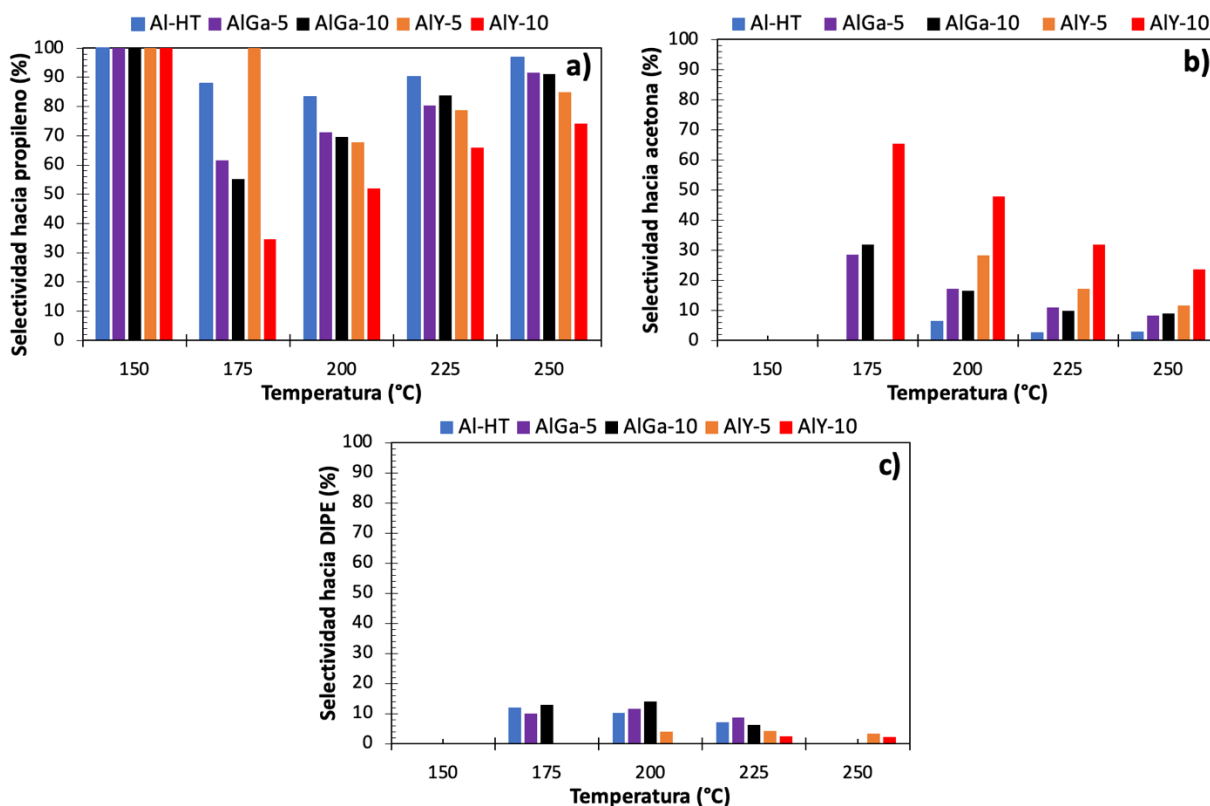


Figura 16. Selectividad como función de la temperatura para la serie de soportes.

3.2.4 Adsorción de piridina de AlGa-x y AlY-x

En la figura 17 se muestran los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) obtenidos para la serie de soportes a 200°C después de llevar a cabo la adsorción de piridina. Todos los soportes presentaron una banda de absorción alrededor de 1450 cm^{-1} y otra alrededor de 1615 cm^{-1} ; dichas señales son consecuencia de la adsorción de piridina en sitios ácidos de tipo Lewis. Asimismo, en algunos materiales también se puede distinguir bandas alrededor de 1490 y 1577 cm^{-1} , las cuales también son atribuidas a la adsorción de piridina en sitios ácidos de tipo Lewis (Zaki et al., 2001). Por otro lado, en las muestras AlGa-5, AlY-5 y AlY-10 se observó una banda ancha alrededor de 1535 cm^{-1} ; la cual se puede

atribuir a la adsorción de piridina en sitios ácidos de tipo Brønsted (Zaki et al., 2001); no obstante la identificación de dichas bandas no es clara. Asimismo, en estos materiales se observó un valle alrededor de 1562 cm^{-1} para AIY-5 y AIY-10, mientras que para AlGa-5 se sitúa en 1556 cm^{-1} .

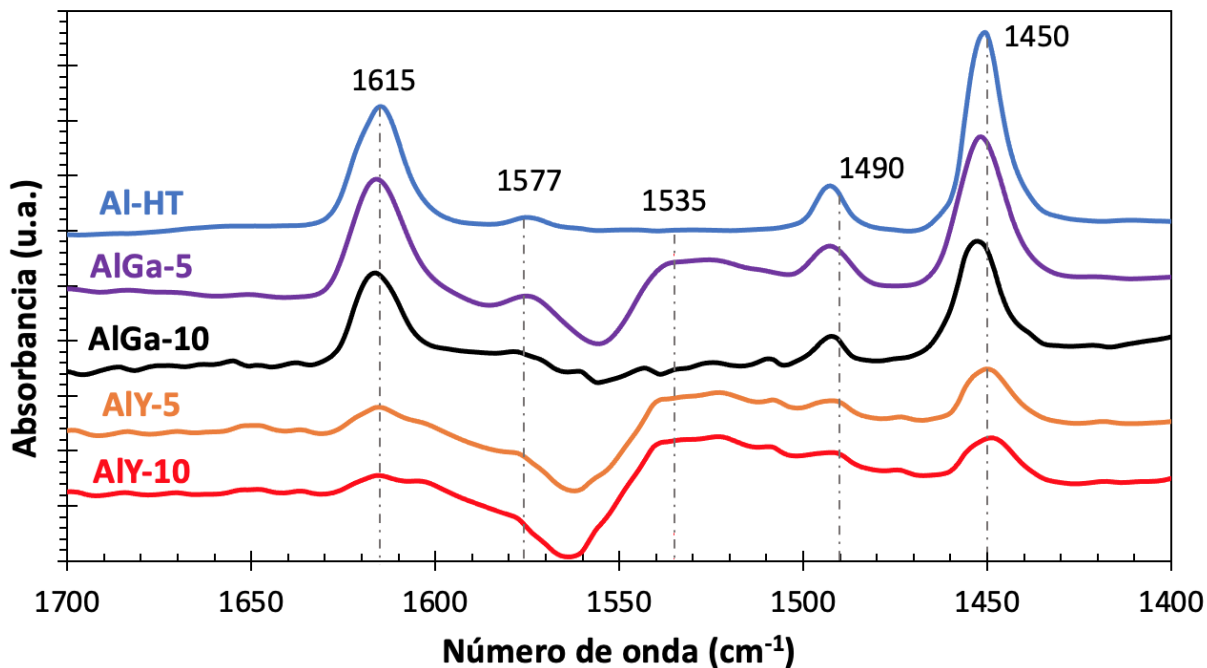


Figura 17. Espectros FTIR de adsorción de piridina a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los soportes.

En la tabla 4 se presenta la concentración de sitios ácidos de Lewis calculada a partir de la banda de absorción centrada en 1450 cm^{-1} . En la tabla se observa una disminución de los sitios ácidos de Lewis a 200°C cuando se impregna la alúmina con itrio y galio; la tendencia observada en cuanto a concentración de sitio ácidos de Lewis fue la siguiente $\text{Al-HT} > \text{AlGa-5} > \text{AlGa-10} > \text{AIY-5} > \text{AIY-10}$.

Tabla 4. Concentración de sitios ácidos de Lewis a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la serie de soportes.

Material	Concentración ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
Al-HT	99
AlGa-5	81
AlGa-10	80
AIY-5	50
AIY-10	48

3.2.5 Potencial Z de AlGa-x y AlY-x

En la figura 18 se presentan los resultados de potencial Z como función del pH para la serie de soportes. En dicha figura observamos que el punto isoeléctrico de los soportes impregnados con galio (AlGa-5 y AlGa-10) se recorre a menores pH respecto a la alúmina pura (Al-HT). Por otro lado, observamos que al impregnar itrio (AlY-5 y AlY-10) el punto isoeléctrico se recorre a valores mayores de pH.

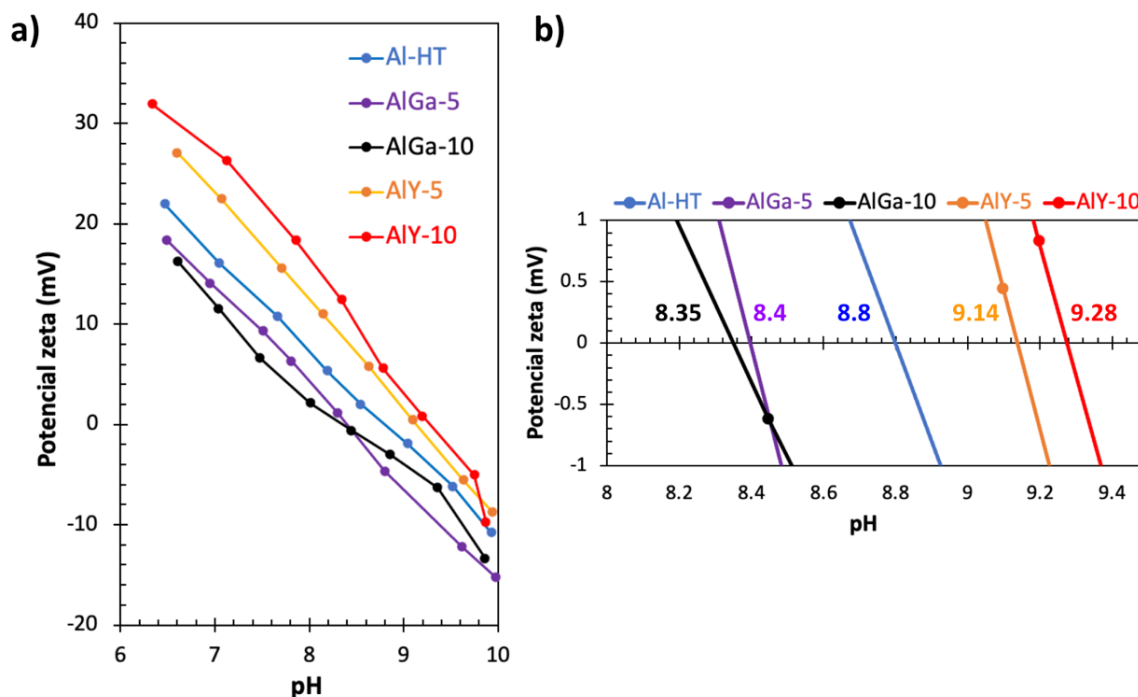


Figura 18. Potencial Z en función del pH para la serie de soportes.

3.3 Caracterización de los catalizadores

Los patrones de DRX, las isothermas de adsorción-desorción y las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores se encuentran desplazados en el eje y para una mejor visualización.

3.3.1 DRX de NiFe/AlGa-x y NiFe/AlY-x

En la figura 19 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para la serie de catalizadores, así como el patrón simulado de la γ - Al_2O_3 (JCPDS no.: 10-0425). El patrón simulado se normalizó respecto al material NiFe/Al-HT

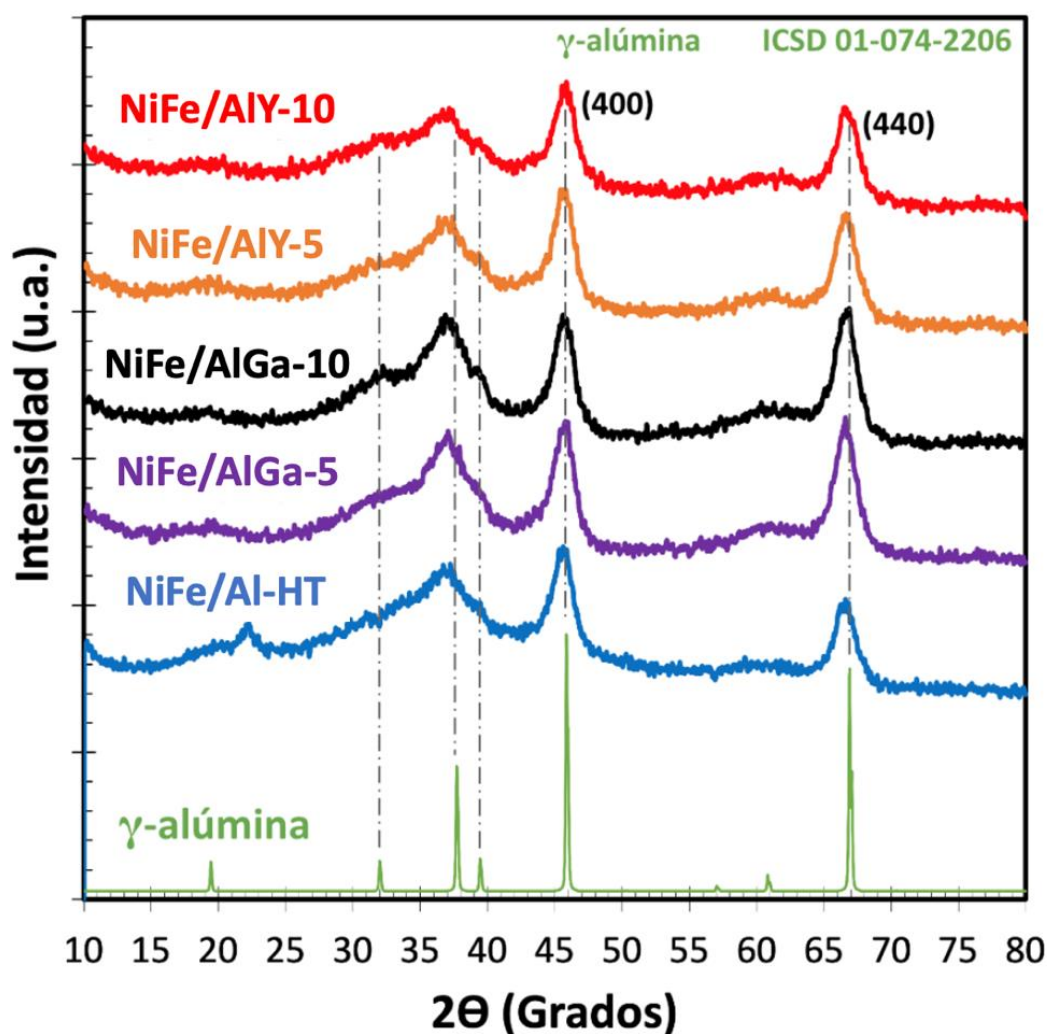


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para la serie de catalizadores.

De igual forma que para los soportes, los catalizadores exhibieron picos de difracción alrededor de 46° y 67°, las cuales son atribuidas a los planos (400) y (440) de la γ - Al_2O_3 . Asimismo, todos los catalizadores presentaron bandas anchas y de baja intensidad a 19.5°, 31.9°, 37.6° y 60.9° correspondientes a los planos (111), (220), (311), (222) y (511) de la γ - Al_2O_3 . Cabe mencionar que no se detectaron picos de difracción correspondientes a fases cristalinas del óxido de níquel o de hierro en ninguno de los catalizadores. De igual forma que para los soportes, se calculó el tamaño de cristal, el parámetro de red y la intensidad relativa de los planos (400) y (440) de la γ - Al_2O_3 ; los resultados se presentan en la tabla 5.

En la tabla 5 observamos que el tamaño de cristalito aumenta en los catalizadores impregnados con itrio y galio; siendo ligeramente mayor el aumento en los materiales con galio. Asimismo, se observó una disminución del parámetro de red en los soportes impregnados con itrio y galio; reducción que es

ligeramente mayor para los materiales NiFe/AlY-5 y NiFe/AlY-10. Por otro lado, la intensidad relativa (400)/(440) también disminuyó en los catalizadores impregnados con itrio y galio, siendo mayor la reducción en los materiales NiFe/AlGa-5 y NiFe/AlGa-10.

Tabla 5. Datos cristalográficos de los catalizadores.

Material	Tamaño de cristalito (nm)	Parámetro de red (Å)	Intensidad relativa (400)/(440)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	N.A.	7.90 ^a	1.00 ^a
NiFe/Al-HT	4.23 ± 0.07	7.941 ± 0.007	1.09
NiFe/AlGa-5	4.534 ± 0.001	7.93 ± 0.01	0.86
NiFe/AlGa-10	4.60 ± 0.08	7.93 ± 0.03	0.86
NiFe/AlY-5	4.3 ± 0.2	7.92 ± 0.01	0.95
NiFe/AlY-10	4.4 ± 0.5	7.92 ± 0.02	0.96

a. Valor obtenido de la carta cristalográfica de JCPDS no.: 10-0425

3.3.2 Fisisorción de N₂ de NiFe/AlGa-x y NiFe/AlY-x

En la figura 20 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores, así como las distribuciones de tamaño de poro. Todos los catalizadores exhibieron una isoterma de tipo IV con una combinación de histéresis de tipo H2 y H3. Por lo que se refiere a la distribución de tamaño de poros, se observó que los catalizadores presentaron poros en un intervalo amplio de diámetros. Como se puede apreciar en la figura 20b la frecuencia mayor se centró alrededor de los 4.0 nm con otras dos contribuciones significativas centradas en 2.0 y 4.8 nm. Cabe señalar que el catalizador NiFe/AlY-5 no presentó la contribución de poros centrada en 2.0 nm.

En la tabla 6 se resumen las propiedades texturales de los catalizadores.

Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores.

Material	Área específica (m ² ·g ⁻¹)	Disminución de área (%) ^a	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Disminución de volumen de poro (%) ^a	Diámetro de poro promedio (nm)
NiFe/Al-HT	190	17	0.45	24	9.2
NiFe/AlGa-5	178	23	0.41	31	9.0
NiFe/AlGa-10	166	28	0.39	34	9.3
NiFe/AlY-5	181	21	0.43	27	9.1
NiFe/AlY-10	169	27	0.39	34	9.4

a. Valor calculado respecto al material Al-HT.

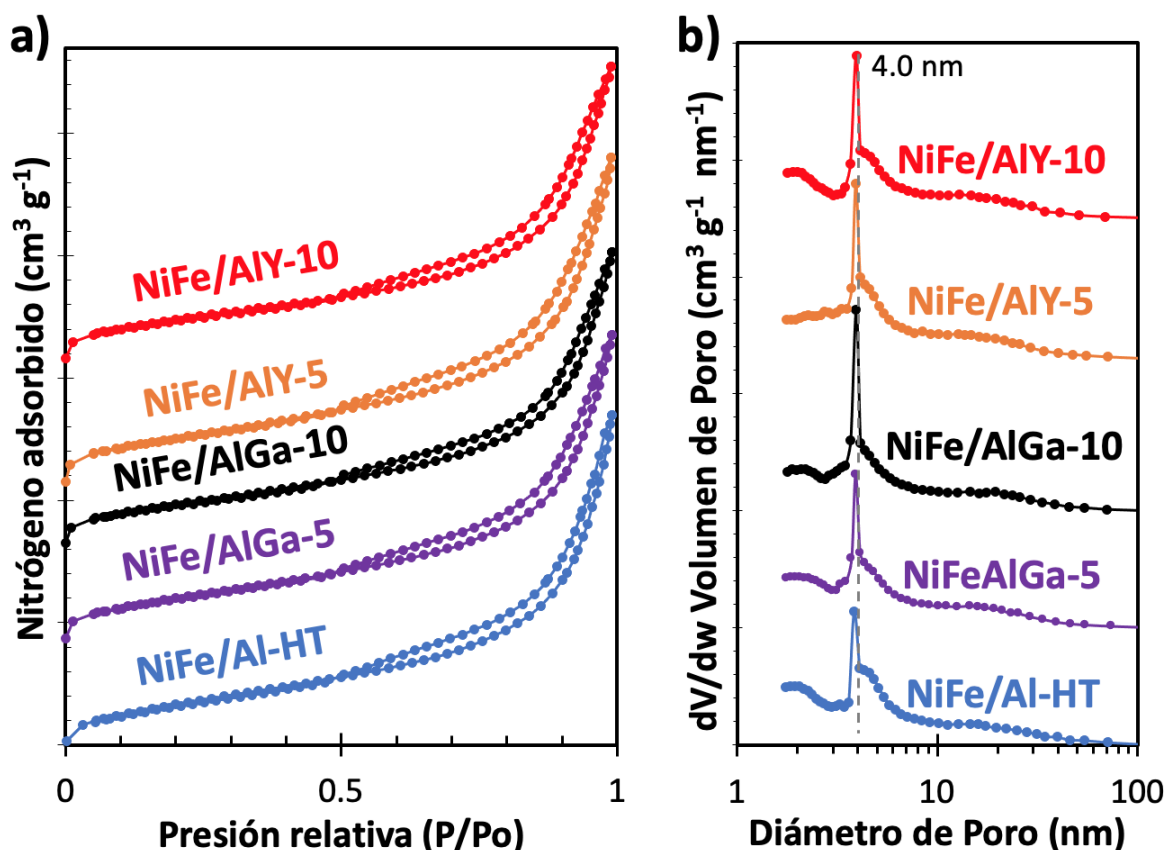


Figura 20. a) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores y b) distribuciones de tamaño de poro.

En general se observó una reducción tanto del área específica como del volumen de poro en dependencia de la cantidad de óxido impregnado. Específicamente, los catalizadores siguieron la siguiente tendencia tanto para área específica como para el volumen de poro: NiFe/Al-HT > NiFe/AlY-5 > NiFe/AlGa-5 > NiFe/AlY-10 > NiFe/AlGa-10. En cuanto al diámetro de poro promedio, éste se mantuvo en el intervalo de 9.0-9.5 nm de acuerdo con la siguiente tendencia NiFe/AlY-10 > NiFe/AlGa-10 > NiFe/Al-HT > NiFe/AlY-5 > NiFe/AlGa-5.

3.3.3 FTIR en condiciones de reacción de NiFe/Al-HT y NiFe/AlY-5

En la figura 21 se presentan los espectros FTIR obtenidos en condiciones de reacción para el material NiFe/Al-HT en el intervalo de temperatura de 275 a 350 °C. En dicha figura podemos observar la presencia de dos bandas principales centradas en 1590 cm⁻¹ y 1380 cm⁻¹; las cuales han sido atribuidas a la adsorción del ion formiato en la superficie de la alúmina (Amenomiya, 1979; Olympiou et al., 2007). Asimismo, se observó que la intensidad de ambas bandas disminuye conforme aumenta la temperatura. También se

detectó una pequeña banda centrada en 1288 cm^{-1} , la cual aumenta su intensidad a mayor temperatura; dicha banda está asociada a la presencia de metano en fase gaseosa $\text{CH}_4(\text{g})$ (Linstrom & Mallard, 2022). Adicionalmente, se observaron dos bandas entre 2100 cm^{-1} y 2200 cm^{-1} , relacionadas con la presencia de CO gaseoso $\text{CO}(\text{g})$ (Linstrom & Mallard, 2022), que aumentan su intensidad a mayor temperatura. Aún más, se detectó en la región entre 1400 y 1550 cm^{-1} una banda de absorción ancha que aumenta su intensidad con la temperatura de reacción; dicha banda de absorción fue atribuida a CO_2 quimisorbido (Amenomiya, 1979; Olympiou et al., 2007).

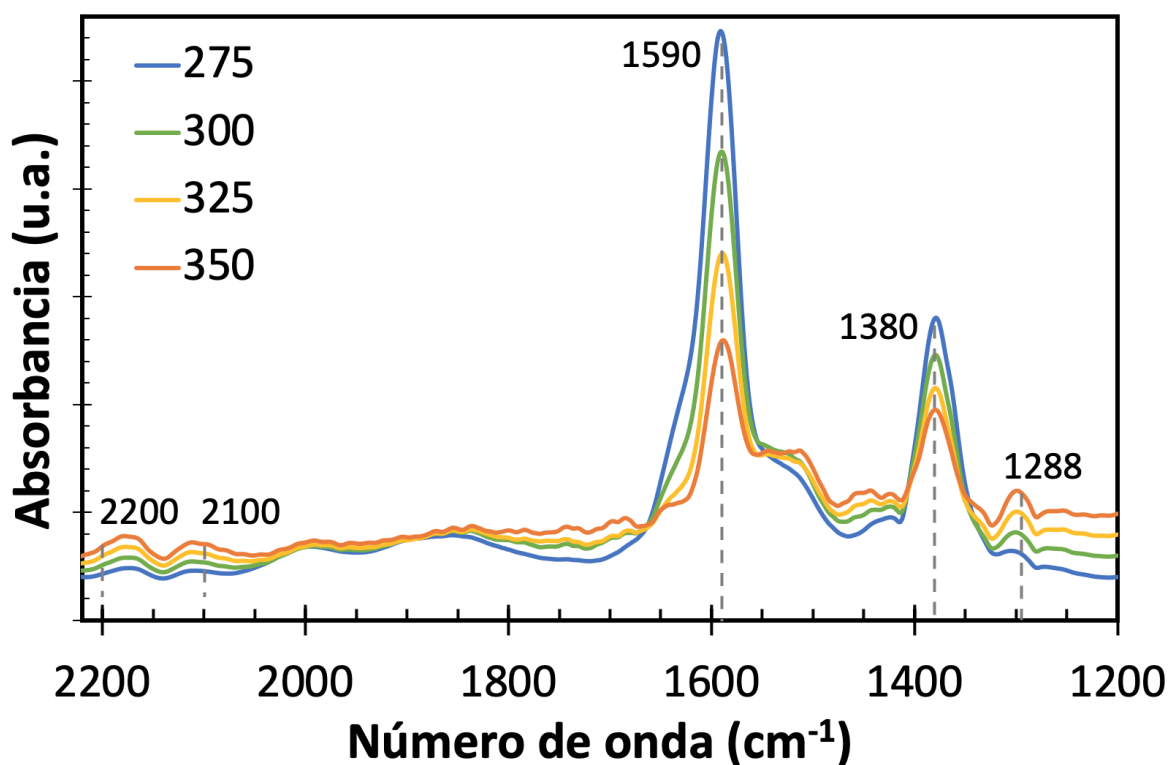


Figura 21. Espectros FTIR en condiciones de reacción para NiFe/Al-HT.

En la figura 22 se muestran los espectros FTIR obtenidos en condiciones de reacción para el catalizador NiFe/AlGa-5 en el intervalo de temperatura de 275 a 350 °C. En dicha figura observamos las bandas centradas en 1590 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} atribuidas a la adsorción del ion formiato en la alúmina. Asimismo, observamos las bandas de $\text{CO}(\text{g})$ ($2100\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$), $\text{CH}_4(\text{g})$ (1288 cm^{-1}) y CO_2 quimisorbido ($1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$). Es importante mencionar que todas las bandas mencionadas anteriormente crecen en intensidad respecto al aumento de la temperatura de reacción, con excepción de las bandas asociadas al ion formiato, las cuales disminuyen en intensidad a mayores temperaturas. Adicionalmente, NiFe/AlGa-5 exhibió una serie de bandas en la región de $1800\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$; las cuales muestran una ligera disminución de su

intensidad respecto al aumento de temperatura de reacción. Específicamente se observó una banda en 2010 cm^{-1} , otra en 1905 cm^{-1} y una última en 1850 cm^{-1} . La banda de absorción en 2010 cm^{-1} está asociada a CO adsorbido en Ni de forma mono-dentada, mientras que las bandas en 1905 y 1850 cm^{-1} se asocian a CO adsorbido en Ni de forma bidentada (Fujita et al., 1993).

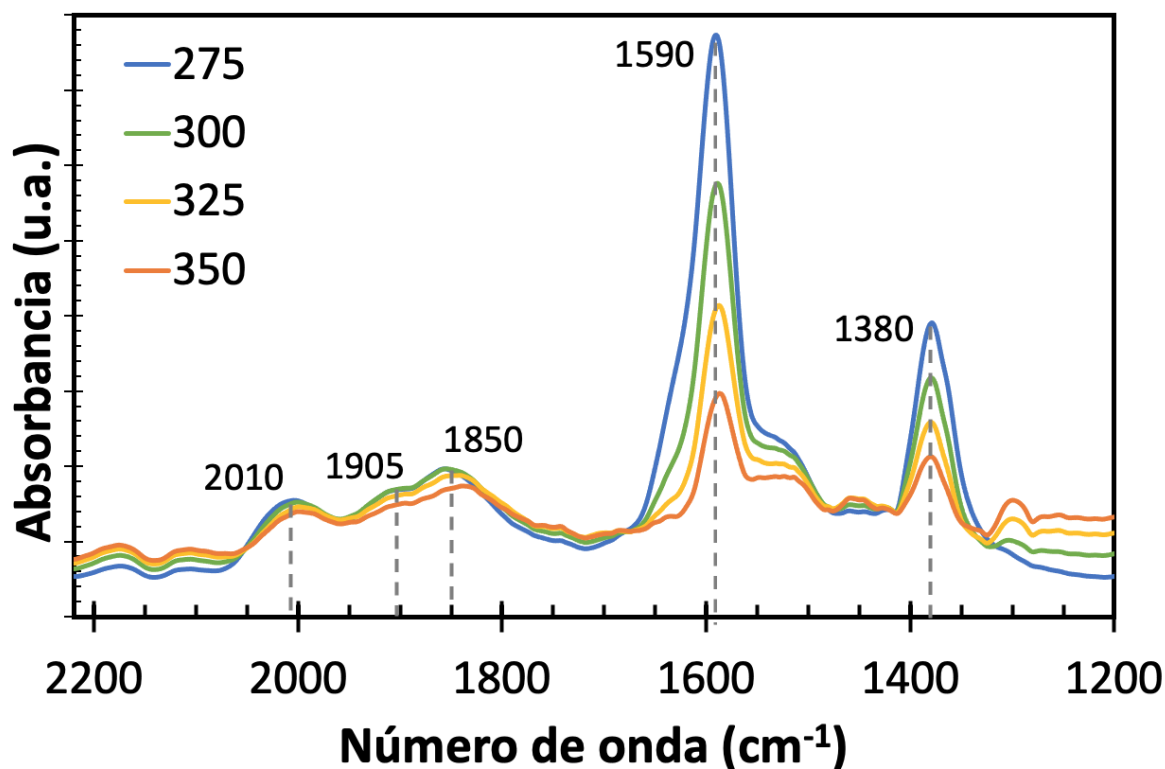


Figura 22. Espectros FTIR en condiciones de reacción para NiFe/AlGa-5.

Por otro lado, en la figura 23 correspondiente al catalizador NiFe/AlY-5, observamos tanto las bandas asociadas al ion formiato como las bandas asociadas al CO adsorbido en Ni. Cabe mencionar que todas estas bandas muestran una disminución en su intensidad al aumentar la temperatura. Adicionalmente, podemos observar la banda correspondiente al $\text{CH}_4(\text{g})$, la cual aumenta de intensidad con la temperatura. Aún más, notamos la aparición de una banda más centrada en 1530 cm^{-1} , la cual disminuye su intensidad con el aumento en temperatura. La banda en 1530 cm^{-1} así como otra banda en 1380 cm^{-1} fueron asignadas a carboxilatos adsorbidos en alúmina (Bando et al., 1997). Cabe señalar que la banda en 1380 cm^{-1} tiene una doble contribución debido a las especies formiato y carboxilato adsorbidas. Dicha contribución doble es revelada por un hombro a la izquierda de la banda en 1380 cm^{-1} , así como por una modificación de la intensidad relativa de las bandas situadas en 1590 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} .

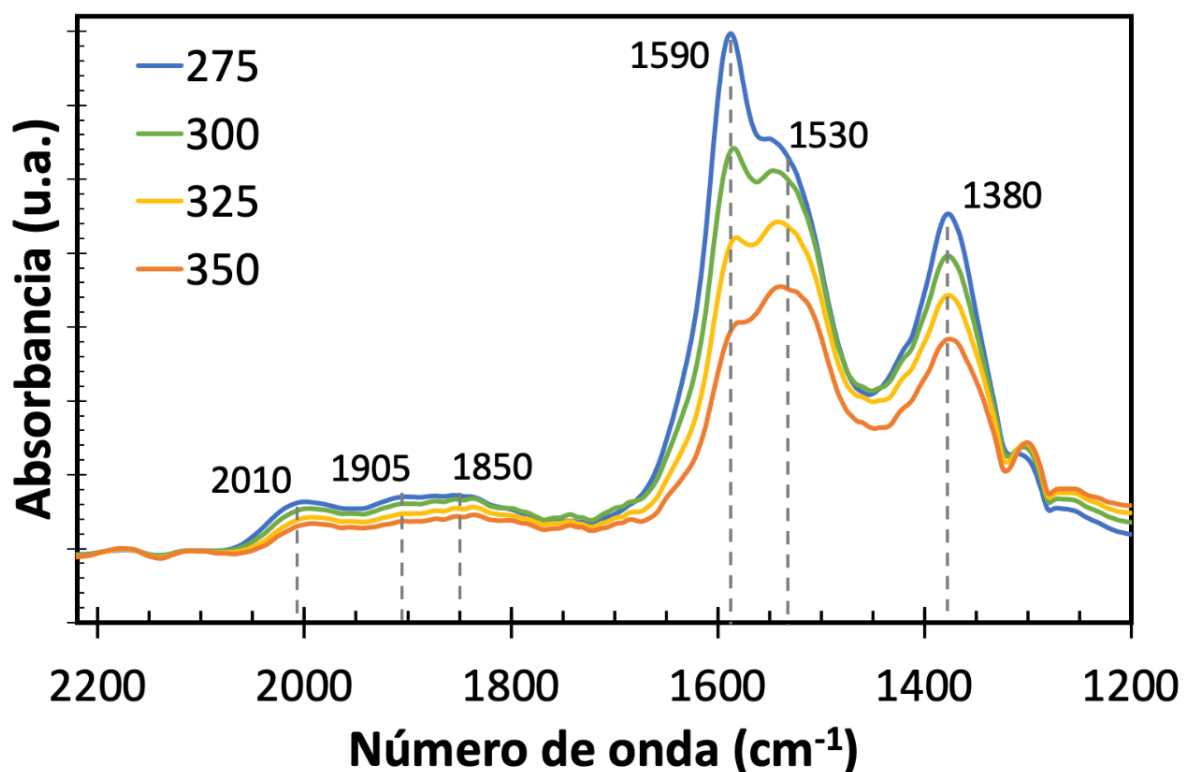


Figura 23. Espectros FTIR en condiciones de reacción para NiFe/AlY-5.

3.3.4 TEM de NiFe/Al-H y NiFe/AlY-5

En la figura 24 se muestran las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión con detector de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF, por sus siglas en inglés) para los materiales NiFe/Al-HT y NiFe/AlY-5. En ambos materiales se aprecian partículas de aproximadamente 5 nm o incluso menores. Asimismo, se observan zonas brillantes de mayor tamaño; no obstante, la resolución de las micrografías no permite distinguir si son aglomerados de partículas pequeñas (< 5 nm) o partículas metálicas de mayor tamaño. Una estadística de 60 partículas de la figura 24a arrojó un valor de diámetro promedio de 4.2 ± 0.8 nm para la muestra NiFe/Al-HT. Por otro lado, una estadística de 50 partículas de la figura 24b arrojó un valor de diámetro promedio de 6 ± 1 nm para la muestra NiFe/AlY-5. La dispersión calculada con dichos valores promedio resultó ser de 0.24 y 0.17 para NiFe/Al-HT y NiFe/AlY-5 respectivamente. Lo cual corresponde a un 24% y 17% de átomos de Ni expuestos en superficie.

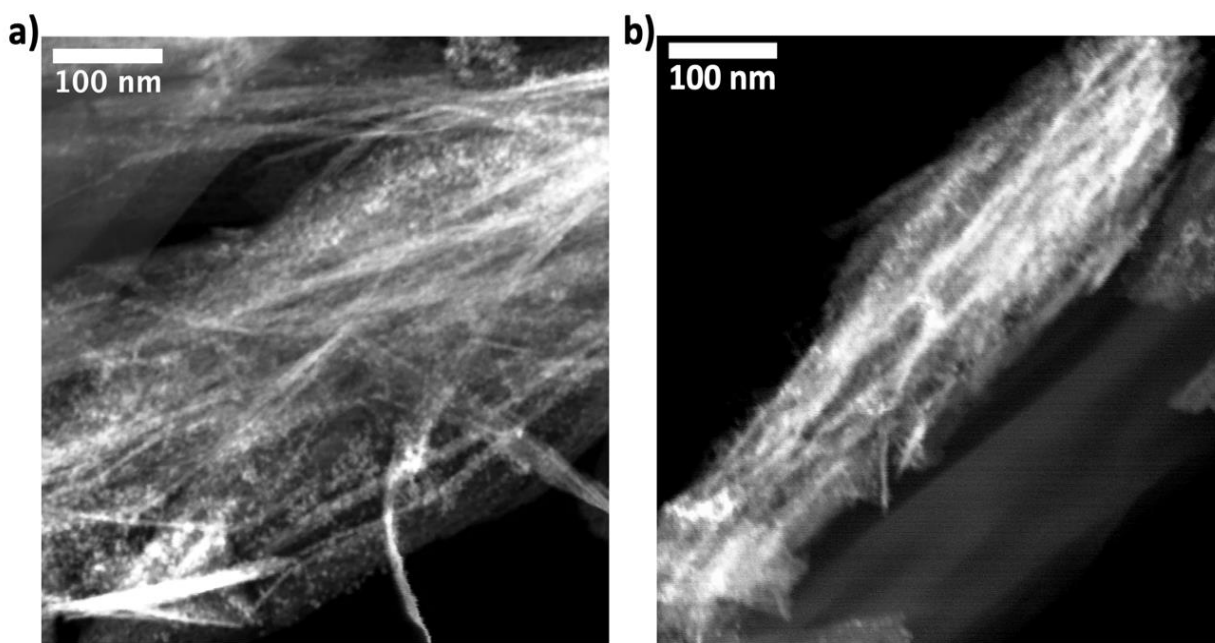


Figura 24. Micrografías TEM-HAADF para los catalizadores a) NiFe/Al-HT y b) NiFe/AlY-5.

3.4 Evaluación catalítica

En la figura 25 se presentan las conversiones de CO_2 en función del tiempo de reacción para la serie de catalizadores. En la gráfica se observa que efectivamente todos los catalizadores alcanzaron el estado estacionario en cada temperatura de reacción. Asimismo, la conversión aumentó para todos los materiales en el intervalo de temperatura estudiado. Los catalizadores NiFe/AlY-x exhibieron la conversión más alta, mientras que el material NiFe/AlGa-10 presentó la conversión más baja. Dentro del intervalo de temperatura estudiado, los catalizadores exhibieron la siguiente tendencia en conversión: NiFe/AlY-5 $\approx$ NiFe/AlY-10 > NiFe/Al-HT > NiFe/AlGa-5 > AlGa-10. Es de notar que los catalizadores NiFe/Al-5 y NiFe/Al-10 resultaron con la misma actividad catalítica e incluso en la figura 25 se puede ver que sus valores se traslapan.

Los catalizadores impregnados con itrio (NiFe/AlY-5 y NiFe/AlY-10) presentaron una mejoría considerable en conversión respecto al material NiFe/Al-HT; sin embargo, el material con mayor porcentaje de óxido de itrio impregnado no exhibió la mayor conversión de la serie. En contraste, los materiales impregnados con galio (NiFe/AlGa-5 y NiFe/AlGa-10), exhibieron una conversión inferior al catalizador soportado en alúmina pura (NiFe/Al-HT). Además, se observó que la disminución en conversión en estos materiales es mayor conforme aumenta el porcentaje de óxido de galio. Por lo que se refiere al factor de desactivación, resultó de 0.98 para NiFe/Al-HT, 1.00 para NiFe/AlY-5, 1.00 para NiFe/AlGa-5, 1.00 para NiFe/AlY-10 y 0.99 para

NiFe/AlGa-10. Indicando que no hay una desactivación considerable de los materiales para el tiempo de reacción evaluado.

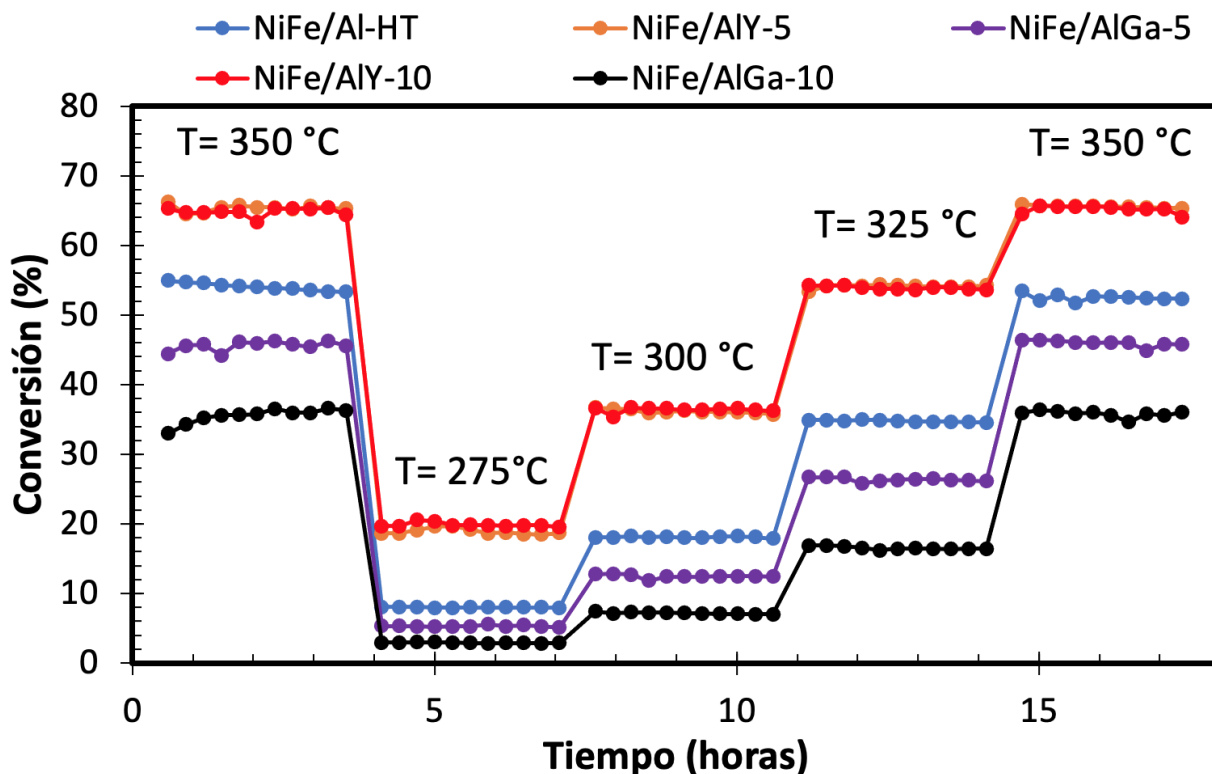


Figura 25. Conversión al estado estacionario como función de la temperatura de reacción para ambas series de catalizadores.

Por otro lado, en la figura 26 se muestra la relación entre metano y CO detectada en la corriente de salida para cada uno de los catalizadores. Se observó un aumento general de la relación CH_4/CO con el incremento de la temperatura; no obstante, existe una clara diferencia entre los catalizadores a una misma temperatura. Los catalizadores impregnados con itrio mostraron una mayor relación CH_4/CO en el intervalo de temperatura estudiado. En contraste, los catalizadores impregnados con galio exhibieron una menor relación CH_4/CO . A diferencia de los materiales impregnados con itrio, los catalizadores impregnados con galio mostraron una clara modificación de la relación CH_4/CO de acuerdo con el porcentaje de óxido impregnado.

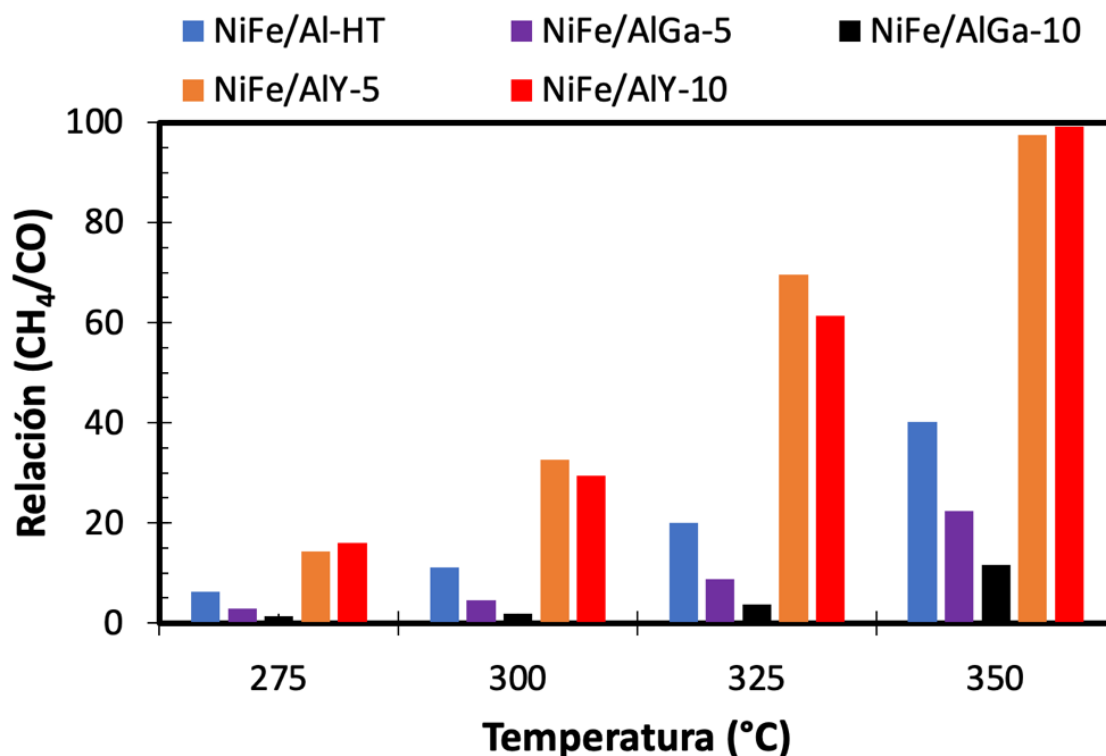


Figura 26. Relación CH_4/CO en la corriente de salida como función de la temperatura de reacción para la serie de catalizadores.

3.5 Simulación por dinámica molecular

En esta sección se esquematizan seis simulaciones de dinámica molecular por medio de diferentes figuras. En cada figura se muestra la configuración inicial de la simulación, así como algunos sucesos importantes observados durante el transcurso de la adsorción de CO_2 e hidrógeno y las interacciones de estas moléculas en superficie. En la configuración inicial de las simulaciones se señalan con puntos morados los átomos de hidrógeno adicionados respecto a la simulación previa. Cabe mencionar que las simulaciones se presentan en el orden de la adición de las moléculas de hidrógeno, es decir cada simulación está en secuencia de las etapas de hidrogenación.

Para la primera simulación se consideró un clúster compuesto por dos átomos de Y (esferas azules), tres átomos de O (esferas rojas) y dos átomos de hidrógeno adsorbidos (esferas blancas), sobre el cual se hizo quimisorber una molécula de CO_2 . Cabe señalar que el átomo de C se representa con una esfera gris. En las siguientes figuras, las flechas amarillas denotan enlaces inestables; las líneas verdes punteadas señalan la creación de enlaces y las líneas rojas punteadas indican la ruptura de un enlace.

En la figura 27a se muestra la configuración inicial de la primera simulación, en la cual observamos que el CO_2 se enlaza con un átomo de itrio por medio del carbono y de un oxígeno, mientras que los dos hidrógenos quedan separados. Después en las figuras 27b y 27c observamos la inestabilidad de dos enlaces (denotados por flechas amarillas), el primero es un enlace Y-O y el segundo es el enlace Y-C.

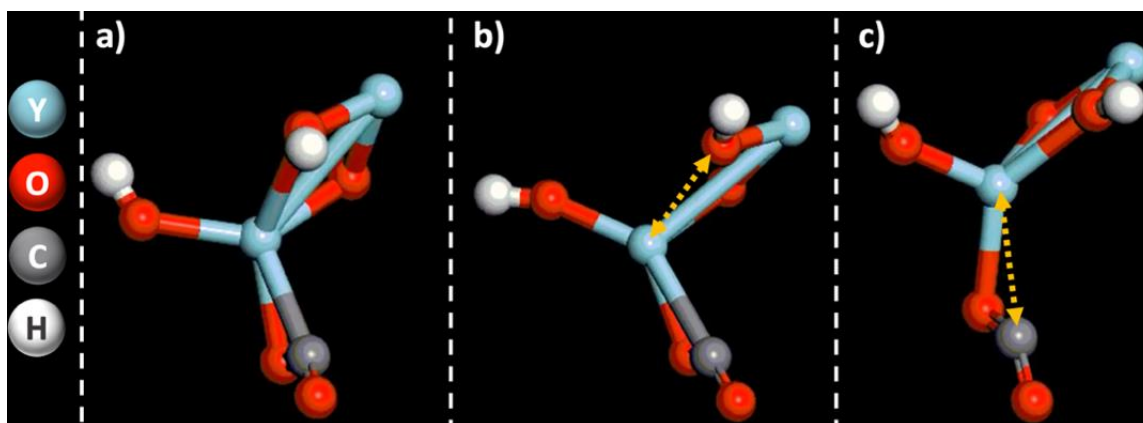


Figura 27. Primera simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO_2 e hidrógeno en itria a 600 K.

En la Figura 28a se exhibe la segunda simulación en la cual se adicionaron dos átomos más de hidrógeno, uno en cada átomo de oxígeno ligado al átomo de C. En la figura 28b observamos el rompimiento del enlace Y-O como consecuencia de la interacción del hidrógeno con la molécula de CO_2 . Después en la figura 28c se observa la inestabilidad del enlace Y-C, así como de un enlace Y-O (fig. 28d). Luego en la figura 28e se observa la transferencia de un átomo de hidrógeno desde un átomo de oxígeno hacia un átomo de itrio, así como la formación de un nuevo enlace Y-O con la molécula de CO_2 (fig. 28f).

En la figura 29a se muestra la tercera simulación, a la cual se adicionaron dos átomos más de hidrógeno. En este caso destacan dos aspectos: 1) la formación de un enlace inestable Y-H (fig. 29b) y 2) el debilitamiento del enlace C-O (fig. 29c).

En la figura 30a se muestra la cuarta simulación, la cual comprende 7 átomos de hidrógeno. En la figura 30b observamos que, como consecuencia de añadir un hidrógeno más al carbono, ya no existe una interacción del carbono con el átomo de oxígeno que originalmente formaba la molécula de CO_2 ; no obstante, aún se mantiene un enlace inestable Y-H. Adicionalmente, observamos que se debilita el enlace Y-C dando origen a un enlace inestable (fig. 30c).

En la figura 31a se muestra la quinta etapa, en la cual se a la cual se añade un hidrógeno más al oxígeno enlazado con el carbono. En el transcurso de la reacción se observa una transferencia del hidrógeno adicionado hacia un átomo de oxígeno adyacente (fig. 31b). Asimismo, se aprecia que dicha transferencia genera una inestabilidad en el enlace Y-O más cercano (fig. 31c).

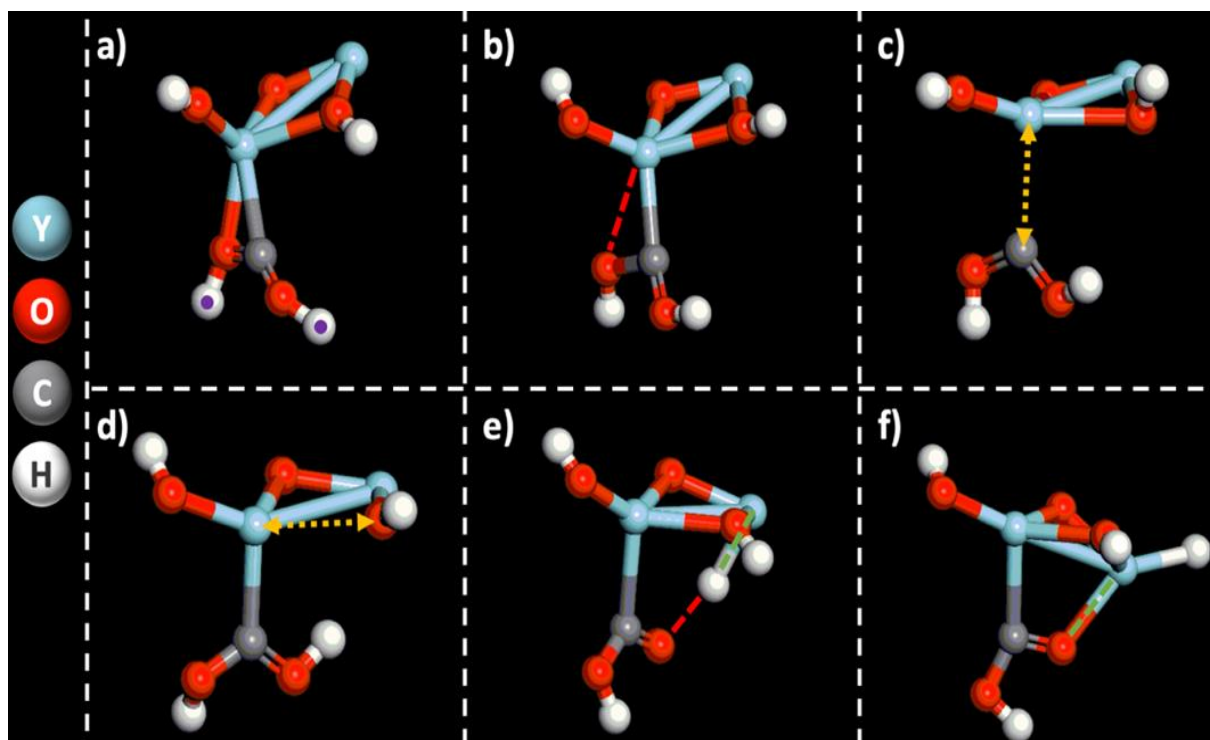


Figura 28. Segunda simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO₂ e hidrógeno en itria a 600 K.

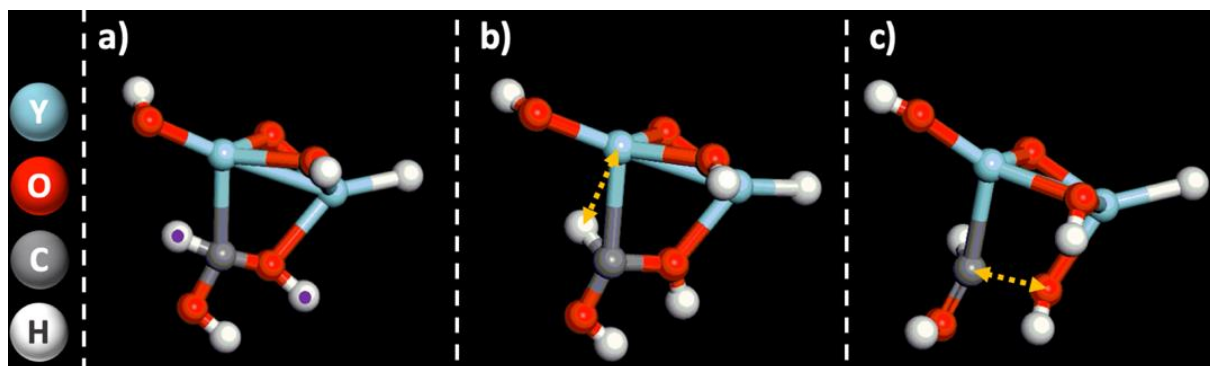


Figura 29. Tercera simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO₂ e hidrógeno en itria a 600 K.

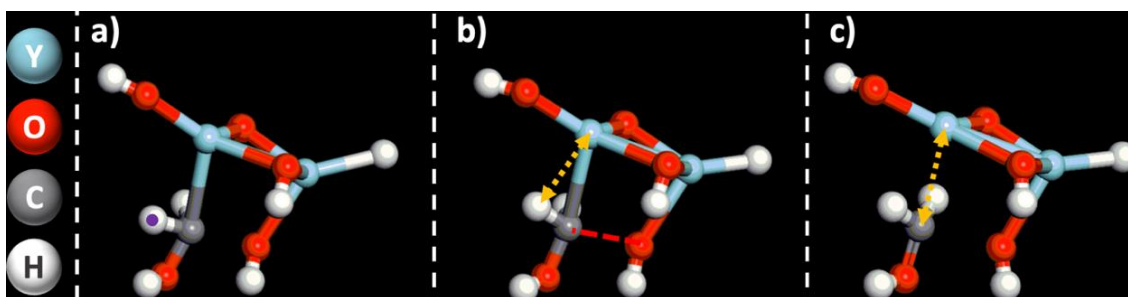


Figura 30. Cuarta simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO_2 e hidrógeno en itria a 600 K.

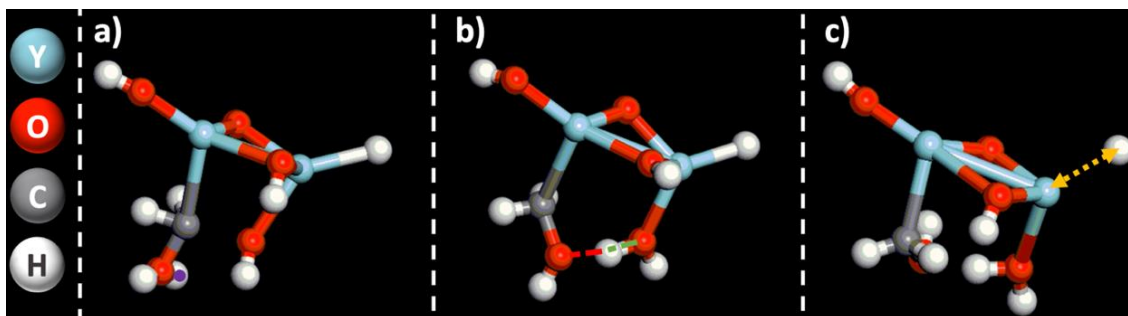


Figura 31. Quinta simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO_2 e hidrógeno en itria a 600 K.

Por último, en la figura 32a se muestra la sexta etapa, en la cual se añadió un átomo de hidrógeno más al átomo de carbono. Como resultado de dicha adición observamos un rompimiento del enlace Y-C y la consecuente liberación de metanol (fig. 32b). Asimismo se aprecia un debilitamiento de un enlace Y-O dando origen a la adsorción-desorción de una molécula de agua (fig. 32c).

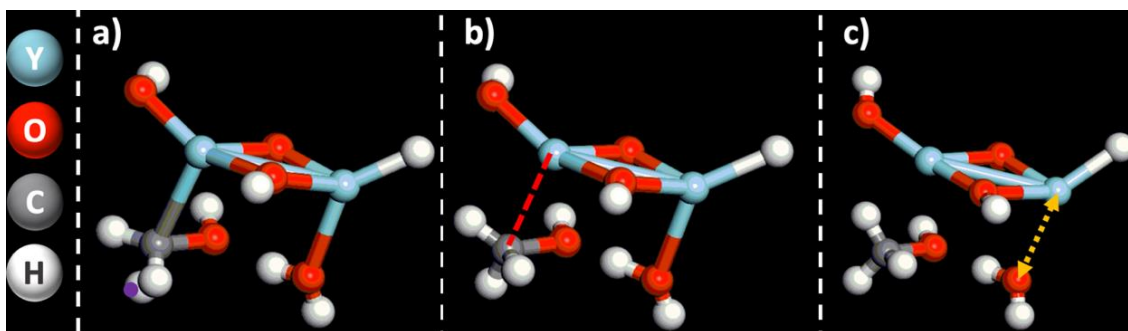


Figura 32. Sexta simulación por dinámica molecular de la adsorción de CO_2 e hidrógeno en itria a 600 K.

Capítulo 4. Discusión

4.1 Síntesis y caracterización de la alúmina

La morfología observada para el material Al-HT está en consonancia con lo reportado en (Huang et al., 2015). Los picos amplios y de baja intensidad observados en la figura 10 denotan que la alúmina sintetizada tiene una baja cristalinidad. Lo anterior está de acuerdo con su alta porosidad ($0.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), la cual impide un ordenamiento cristalino de largo alcance. Asimismo, el tipo de histéresis (H2 y H3) corresponde con la morfología tipo erizo observada mediante MEB. En su reporte técnico del 2015, la IUPAC reporta que la histéresis de tipo H2 tiene lugar debido a estructuras porosas complejas en las cuales los efectos de red o interconexión son importantes. Asimismo, reporta que la histéresis tipo H3 suele presentarse en materiales compuestos por agregados no rígidos de partículas. De ahí que la histéresis en la alúmina puede ser explicada tanto por una porosidad intrínseca de las nanovarillas que la conforman, como por los aglomerados de nanovarillas que forman la estructura tipo erizo. De igual forma, la forma de la distribución de poros puede explicarse por la porosidad intrínseca de las nanovarillas (poros de $\approx 4 \text{ nm}$), así como por los intersticios formados entre nanovarillas y erizos.

Por otro lado, el patrón de la fase cúbica del óxido de aluminio (JCPDS: 10-0425), coincide en buena medida con el experimental. Dicho patrón fue atribuido a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Huang et al., 2015), no obstante difiere en la intensidad relativa de los picos (400) y (440) respecto al patrón normalmente asociado a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Krokidis et al., 2001; Stuart y Sohlberg, 2021). Dicha discrepancia puede ser explicada en términos de la distribuciones de los cationes Al en la subred cúbica centrada en las caras (FCC) de los aniones oxígeno. Se ha reportado que el pico (440) es resultado de la dispersión originada por los iones oxígeno y todos los posibles iones Al (octaédricos y tetraédricos). Mientras que el pico (400) es menos intenso y es resultado de la dispersión causada por los iones oxígeno y los iones Al octaédricos (Zhou y Snyder, 1991). De ahí que, las intensidades relativas observadas sugieran un mayor número de iones Al en sitios octaédricos en Al-HT que en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tradicional. Adicionalmente, el cambio en las intensidades relativas también podría ser explicado por una distorsión tetragonal de la celda unitaria. Sin embargo, la baja intensidad y el ensanchamiento del pico (400) no permite la identificación certera de un segundo pico alrededor de 46° atribuido a dicha distorsión (Pakharukova et al., 2021).

En la figura 10 también se observan dos picos no asignados en la carta cristalográfica de la γ - Al_2O_3 . El primero de ellos, ubicado en 22° , es atribuido al oxihidróxido de aluminio (JCPDS: 01-072-1268) y sugiere una deshidratación incompleta en el proceso de transformación de bohemita a γ - Al_2O_3 . Por otro lado, el segundo pico, ubicado en 29° , puede ser atribuido a una fase ortorrómbica del óxido de aluminio (JCPDS: 01-088-01-07) y sugiere la presencia de diferentes fases cristalinas de óxido de aluminio.

4.2 Síntesis y caracterización de los soportes

El estudio de difracción de rayos X (véase figura 13), demostró que los soportes conservan la estructura cúbica del óxido de aluminio y que al igual que para el óxido de aluminio puro (Al-HT), exhiben una baja cristalinidad. Asimismo, la ausencia de fases cristalina atribuibles a los óxidos impregnados (Y_2O_3 y Ga_2O_3), sugiere una buena dispersión de éstos en el soporte. Cabe señalar que en los soportes impregnados no se observó los picos ubicados en 22° y 29° atribuidos al oxihidróxido de aluminio y a la fase ortorrómbica del óxido de aluminio. Lo cual evidencia un efecto de los aditivos sobre la estructura cristalina del óxido de aluminio.

Por otro lado, los cálculos de parámetro de red e intensidad relativa sugieren que los metales impregnados están modificando la estructura cristalina del óxido de aluminio. Lo anterior debido a que, para ambos metales, se observa una modificación del parámetro de red en función del porcentaje de óxido impregnado. De igual forma, la intensidad relativa entre los picos (400) y (440) disminuye con respecto al porcentaje de óxido impregnado. De hecho, para los soportes impregnados el pico (400) tiene una mayor intensidad que el pico (400). Lo cual indica que éstos tienen una distribución de cationes más parecida a la γ - Al_2O_3 tradicional (Krokidis et al., 2001; Stuart y Sohlberg, 2021). Por lo cual podría estar ocurriendo un reordenamiento de la estructura cristalina debido a la incorporación de átomos metálicos de Y o Ga en la red de la alúmina. Parece además haber un efecto positivo de la impregnación sobre el grado de cristalinidad de la γ - Al_2O_3 .

Por lo que se refiere a las propiedades texturales de los soportes, cabe señalar que se conserva la forma de la isoterma y de la distribución de tamaño de poros después de la impregnación; lo cual es altamente deseable ya que se busca mantener las propiedades texturales favorables de la alúmina. No obstante, se observó una pérdida de volumen de poro y área específica en los materiales en función del porcentaje de óxido impregnado. Al comparar la distribución de tamaño de poro del material Al-HT con los materiales impregnados (véase figura 33), se puede apreciar una disminución de poros en el intervalo de 1.7-5.0 nm

y especialmente una disminución de la banda centrada en 4.0 nm. Lo anterior sugiere que las partículas de los óxidos metálicos se alojan en dichas porosidades.

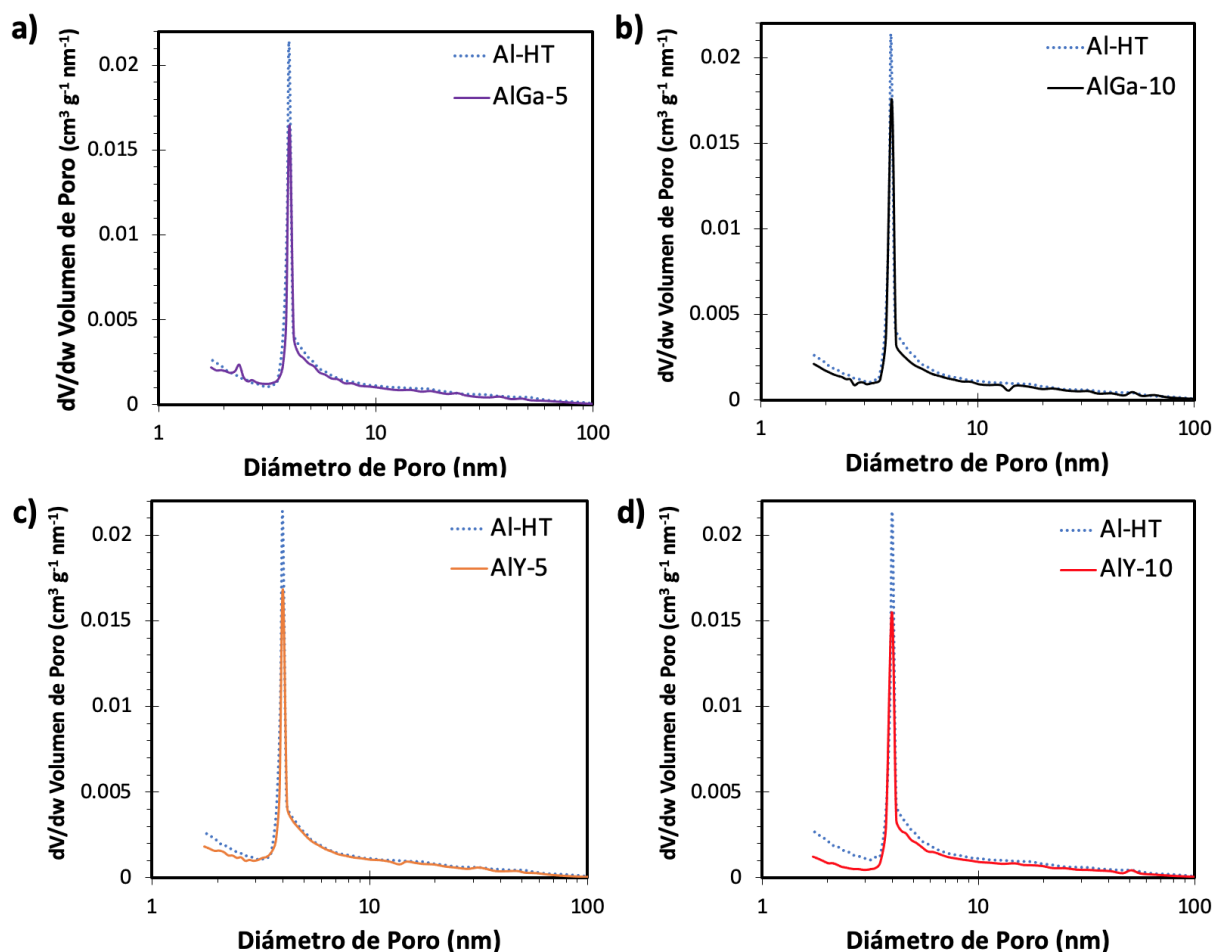


Figura 33. Distribuciones de tamaño de poros para los materiales impregnados (línea continua) y la alúmina (línea discontinua)

El estudio de los materiales en la reacción de descomposición de 2-POH aportó información valiosa respecto a la acidez superficial de los materiales. Lo anterior, debido a que dicha reacción es considerada como una técnica rápida para la determinación de propiedades ácido-base, ya que presenta como máximo tres productos de reacción dependiendo del tipo de catalizador y de los sitios activos presentes en éste (Moreno et al., 2011). La dependencia de los sitios en el catalizador y su selectividad en la reacción de descomposición de 2-POH se esquematiza en la figura 34. De dicha figura podemos deducir que un catalizador con una mayor concentración de sitios ácidos (Brønsted o Lewis) tendrá una mayor selectividad hacia propileno debido a la deshidratación del 2-POH. Mientras que si los sitios básicos predominan el catalizador tendrá una mayor selectividad hacia acetona debido a la deshidrogenación del 2-POH.

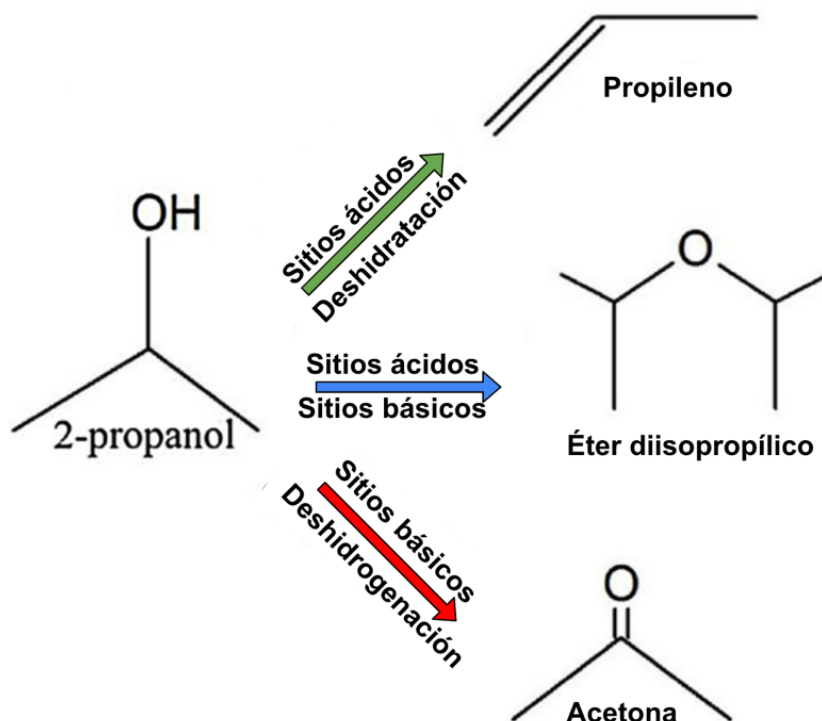


Figura 34. Descomposición de 2-propanol sobre sitios ácidos/básicos. Adaptado de: (Díaz de Leon et al., 2020)

Por lo que se refiere a los soportes estudiados en este trabajo, se observó que el material Al-HT presenta la mayor selectividad hacia propileno a 225°C y 250°C (véase figura 16a); asimismo, en dichas temperaturas Al-HT es el soporte que presentó la mayor actividad. Lo anterior sugiere la presencia de un elevado número y concentración de sitios ácidos en este material. Por otro lado, la baja selectividad hacia acetona de Al-HT reveló una baja concentración de sitios básicos en el material.

Los soportes impregnados con Ga (AlGa-5 y AlGa-10) presentaron una selectividad hacia acetona considerablemente mayor que el material Al-HT (véase figura 16b); lo cual sugiere una mayor concentración de sitios básicos en estos soportes. No obstante, la actividad de los materiales disminuye ligeramente respecto al soporte Al-HT, lo cual se podría explicar debido a un taponamiento parcial de los sitios ácidos de la alúmina con la impregnación de galio. Cabe señalar que no se observó una tendencia clara en actividad y/o selectividad respecto al porcentaje de óxido de galio.

Por otro lado, los soportes AlY-5 y AlY-10 exhibieron una selectividad hacia acetona considerablemente mayor y en dependencia del porcentaje de óxido de itrio impregnado. Lo anterior sugiere que estos materiales presentan una mayor concentración de sitios básicos y que ésta puede ser controlada a partir

del porcentaje de óxido de itrio impregnado. Es importante mencionar que la actividad de estos materiales disminuyó considerablemente respecto al material Al-HT, lo cual sugiere un taponamiento parcial de los sitios ácidos en la alúmina.

Con el objetivo de realizar una comparación justa de los soportes, en la figura 35 se graficó la selectividad de los soportes en condiciones de régimen diferencial.

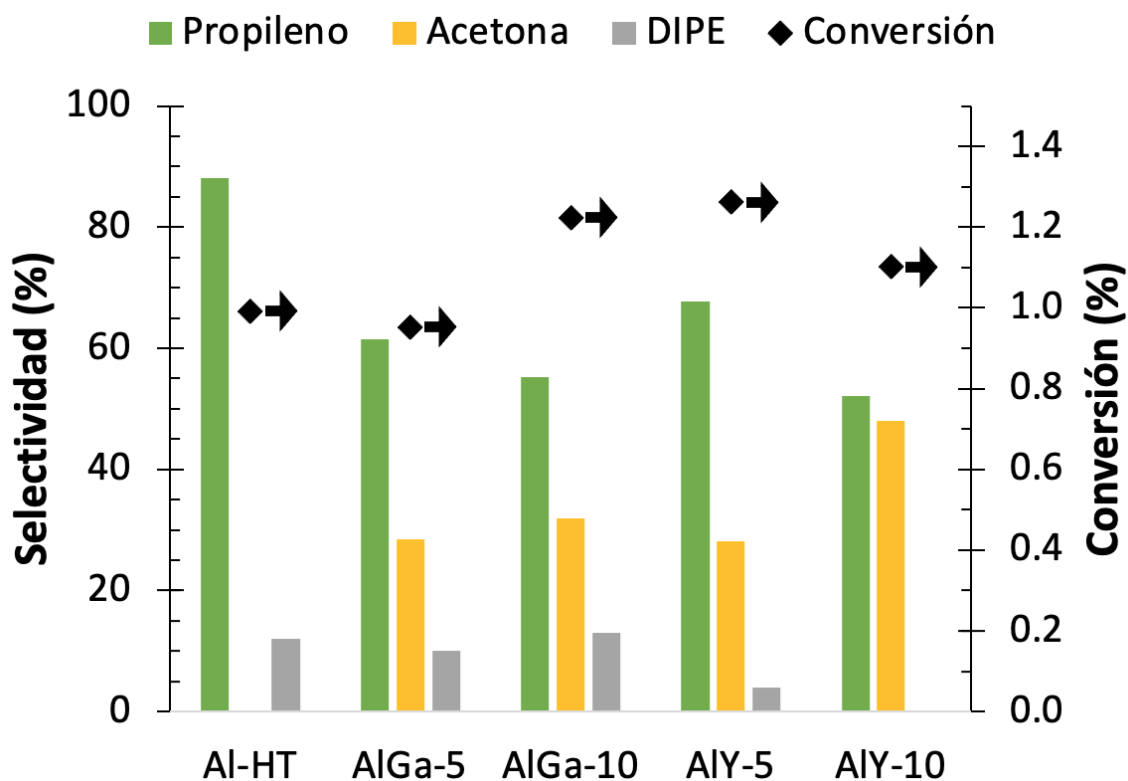


Figura 35. Porcentaje de rendimiento de los soportes en régimen diferencial.

En la figura anterior observamos que tanto la impregnación de galio como de itrio aumenta considerablemente la selectividad hacia acetona de los materiales, lo cual se explica por una mayor concentración de sitios básicos en estos materiales. Asimismo, podemos ver que los materiales impregnados con itrio exhibieron una selectividad hacia acetona fuertemente dependiente del porcentaje de óxido impregnado, mientras que en los materiales impregnados con galio la selectividad hacia acetona tiene una menor dependencia con el porcentaje de óxido impregnado.

Por otro lado, los estudios de adsorción de piridina monitoreada por FTIR revelaron que a 200°C los soportes presentan una acidez de tipo Lewis predominantemente. Cabe señalar que la concentración

calculada de sitios ácidos de Lewis a 200°C sigue la misma tendencia que la selectividad de los soportes hacia propileno a 200°C; ésta es Al-HT > AlGa-5 > AlGa-10 > AlY-5 > AlY-10. Es así que tanto la reacción de 2-POH como el estudio de piridina monitoreada por FTIR revelaron una disminución de la acidez de tipo Lewis de los soportes que sigue la tendencia anteriormente mencionada. Asimismo, el aumento de la selectividad hacia acetona en los soportes de óxidos mixtos podría estar relacionado también con el incremento de la basicidad de tipo Brønsted. Cabe señalar que la modificación de la acidez observada está en consonancia con lo reportado en la literatura (Mendoza-Núñez et al., 2022; Petre et al., 2001).

Las mediciones de potencial Z revelaron una modificación del punto isoeléctrico (PIE) de la alúmina con la incorporación de galio e itrio. La incorporación de galio disminuyó el PIE mientras que éste aumento al incorporar el itrio (véase fig. 18). Dicha alteración del PIE sugiere una modificación de los grupos funcionales superficiales en los diferentes soportes ya que valores altos de PIE se asocian a un carácter básico mientras que valores bajos de PIE se relacionan con un carácter ácido de la superficie (Al-Yassir & Mao, 2007). Asimismo, el punto isoeléctrico de los soportes indica que la interacción del precursor metálico será diferente para cada soporte. No obstante, a pH ácido la superficie de todos los soportes está cargada positivamente; lo cual resultó ser un factor importante para la interacción del complejo de Ni con la superficie de los soportes.

4.3 Síntesis y caracterización de los catalizadores

Como se observó en la figura 19, la presencia de fases cristalinas atribuibles a la impregnación de Ni o Fe en los análisis de DRX no fueron detectables; lo cual sugiere una buena dispersión de la fase activa en los soportes. No obstante, es posible apreciar una modificación sistemática del tamaño de cristalito, parámetro de red e intensidad relativa de los picos. Específicamente, se observó una promoción del grado de cristalinidad de la alúmina en dependencia del óxido y porcentaje impregnado. Asimismo, los cálculos de parámetro de red e intensidad relativa sugieren una modificación diferenciada de la estructura de la γ -Al₂O₃ respecto al óxido impregnado (Ga₂O₃ o Y₂O₃). Lo cual refuerza la hipótesis de una incorporación de átomos metálicos de Y o Ga en la estructura de la alúmina (Cook et al., 2020; Hess et al., 1994),

Por lo que se refiere a las propiedades texturales, es importante mencionar que las isothermas de adsorción conservaron su forma y tipo de histéresis; no obstante, se observaron cambios significativos en las distribuciones de tamaño de poro. En la figura 36 se muestra una comparación entre la distribución de tamaño de poro del catalizador y su respectivo soporte.

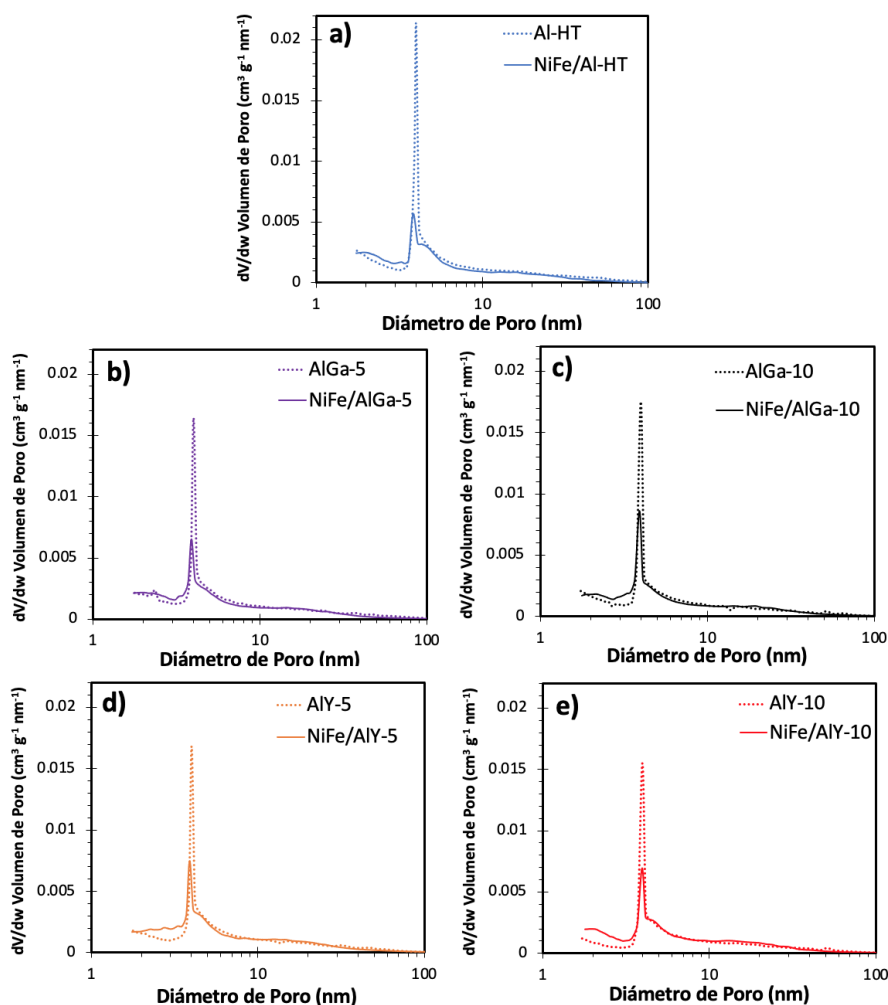


Figura 36. Distribuciones de tamaño de poros para los catalizadores (línea continua) y sus respectivos soportes (línea discontinua).

En la figura 36 observamos modificaciones comunes en la distribución de tamaño de poro de los catalizadores respecto a sus soportes. En general se observó un aumento de poros en la región de 1.7 a 3.5 nm; asimismo se observa una disminución considerable de la intensidad de la banda centrada alrededor de 4.0 nm, así como un ligero corrimiento de ésta hacia diámetros de poro menores. Dichas modificaciones sugieren que la fase activa Ni-Fe se está depositando principalmente en las porosidades de 4.0 nm, lo cual a su vez genera la aparición de poros de menor tamaño. Lo anterior está en consonancia con la reducción de tamaño de poro promedio observada para los catalizadores en relación con sus respectivos soportes (véase tabla 2 y 6).

Las micrografías obtenidas mediante TEM permitieron identificar una muy buena dispersión de la fase activa en los materiales NiFe/Al-HT y NiFe/AlY-5. El valor promedio de las nanopartículas resultó de $4.2 \pm$

0.8 nm para NiFe/Al-HT y de 6 ± 1 nm para NiFe/AlY-5; resultando en una dispersión de 0.24 y 0.17 respectivamente. Lo cual indica que alrededor del 20% de los átomos de Ni están expuestos en superficie. Cabe mencionar que la medición de la dispersión es indirecta ya que las partículas observadas mediante TEM son partículas de óxido de níquel y no de níquel metálico.

En la figura 37 se presenta un modelo de la incorporación del itrio y galio en la alúmina, así como de la formación de nanopartículas de la fase activa Ni-Fe. En dicha figura se propone una modificación superficial y estructural de la alúmina al realizar la impregnación del itrio o galio. Específicamente se propone la formación de nanopartículas de óxido de itrio o de óxido de galio en la superficie. Así como una migración parcial de los átomos metálicos impregnados hacia la red de la alúmina, lo cual conlleva una modificación de la estructura cristalina de la γ - Al_2O_3 .

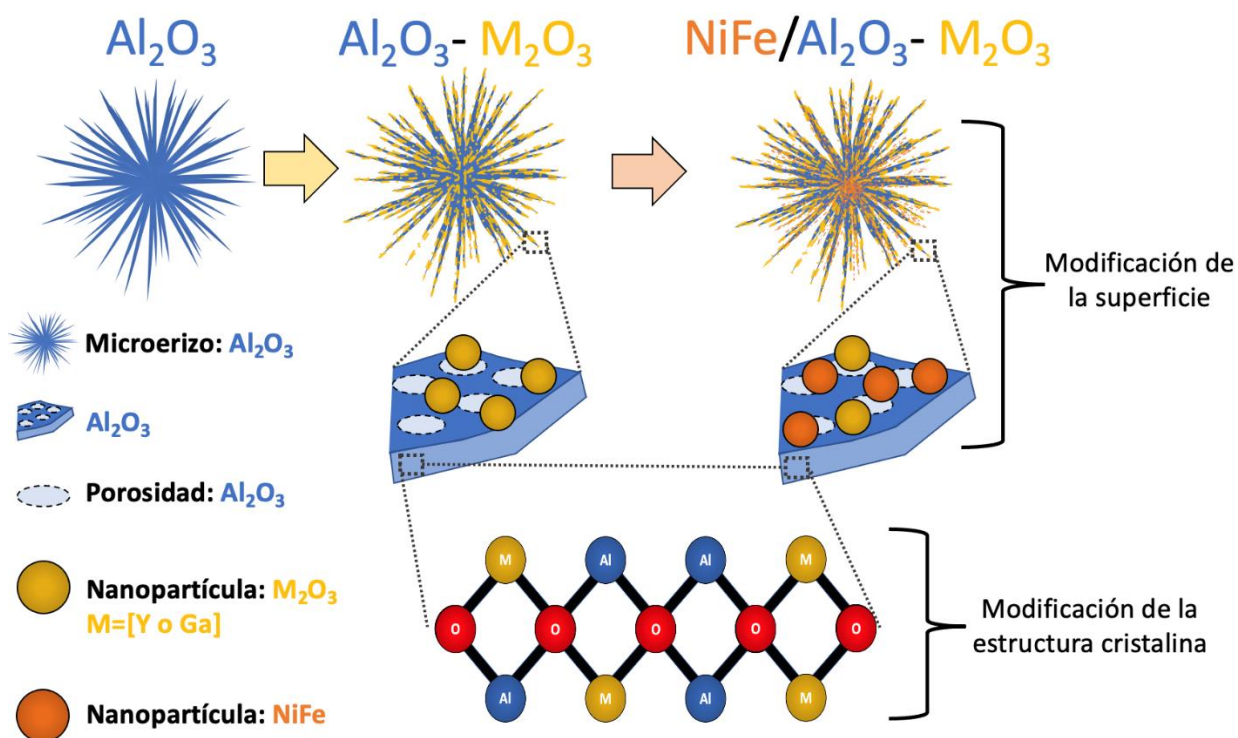


Figura 37. Modelo de la incorporación de los aditivos y la fase activa en la estructura y superficie de la alúmina.

Por otra parte, después de la impregnación de la fase activa se sugiere la formación de nanopartículas de óxido metálico de Ni y Fe, las cuales dan origen a la fase activa NiFe después del tratamiento de activación/reducción. En este caso, los resultados sugieren que la fase activa se encuentra principalmente como nanopartículas en la superficie de la alúmina. No obstante, no se puede descartar una posible migración de átomos de Fe o Ni hacia la red de la alúmina o la formación de espinelas locales de Fe o Ni.

4.4 Evaluación catalítica

Como se observó en la figura 25 la serie de catalizadores resultó activa en la hidrogenación de CO_2 y fue posible apreciar cambios claros en la conversión de los materiales. Respecto al catalizador NiFe/Al-HT, el cual tuvo una conversión de 8.0% a 275°C, los catalizadores NiFe/AlY-5 y NiFe/AlY-10 exhibieron un aumento considerable en conversión (19% y 20% respectivamente). En contraste los materiales NiFe/AlGa-5 y NiFe/AlGa-10 exhibieron conversiones de 5% y 3% respectivamente. Adicionalmente, los factores de desactivación revelaron que la impregnación de galio e itrio mejora la estabilidad de los materiales. En contraste con NiFe/Al-HT que exhibió una ligera desactivación (F.D.=0.98), los catalizadores impregnados con itrio mostraron una nula desactivación; mientras que para los catalizadores impregnados con galio solo NiFe/AlGa-10 presentó una mínima desactivación (F.D.=0.99).

La adición de especies de itrio o galio en los catalizadores también permitió modular la relación CH_4/CO de los catalizadores (véase figura 26). En general la incorporación de itrio aumentó la relación CH_4/CO mientras que la adición de galio disminuyó dicha relación. Es interesante notar que un mayor porcentaje en peso de galio resultó en una menor conversión y relación CH_4/CO . En contraste un mayor porcentaje impregnado de itrio no resultó en un incremento significativo de la conversión ni de la relación CH_4/CO . Lo anterior sugiere que existe un porcentaje óptimo de itrio entre 0 y 10% que permitiría obtener una mayor conversión de los catalizadores.

En la figura 38 se presentan las velocidades de reacción ($-r_A$) obtenidas a distintas temperaturas para la serie de catalizadores. En dicha figura se observa como aumenta la velocidad de reacción para todos los catalizadores en el intervalo de temperatura estudiado. Asimismo, se observa que los catalizadores impregnados con itrio son significativamente más activos que el catalizador NiFe/Al-HT. En contraste, los materiales impregnados con galio exhibieron una menor actividad. Es interesante notar que la actividad de los catalizadores impregnados con galio depende fuertemente del porcentaje de óxido impregnado mientras que los catalizadores impregnados con itrio presentaron una actividad similar. Lo anterior permite confirmar la hipótesis planteada en este trabajo, ya que efectivamente podemos observar cambios claros en la actividad de los catalizadores al ser impregnados con itrio o galio.

Las gráficas de $\ln(-r_A)$ contra el inverso de la temperatura, a partir de las cuales se calculó la energía de activación de los catalizadores se presentan en el anexo E. En la figura 39 se presentan las energías de activación obtenidas para la serie de catalizadores. Los catalizadores exhibieron la siguiente tendencia en energía de activación $\text{NiFe/AlGa-10} = 95.3 \text{ KJ mol}^{-1} > \text{NiFe/AlGa-5} = 87.6 \text{ KJ mol}^{-1} > \text{NiFe/Al-HT} = 80.0 \text{ KJ}$

$\text{mol}^{-1} > \text{NiFe/AlY-5} = 58.6 \text{ KJ mol}^{-1} > \text{NiFe/AlY-10} = 54.9 \text{ KJ mol}^{-1}$. Cabe señalar que la energía de activación obtenida está en consonancia con la reportada en la literatura para catalizadores de Ni soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con valores de 80-106 KJ mol^{-1} (Koschany et al., 2016). El cambio en la energía de activación sugiere que efectivamente se está modulando la interacción soporte-fase activa. En el caso de la impregnación con itrio se observó un efecto benéfico para la reacción, mientras que la impregnación de galio resultó desfavorable.

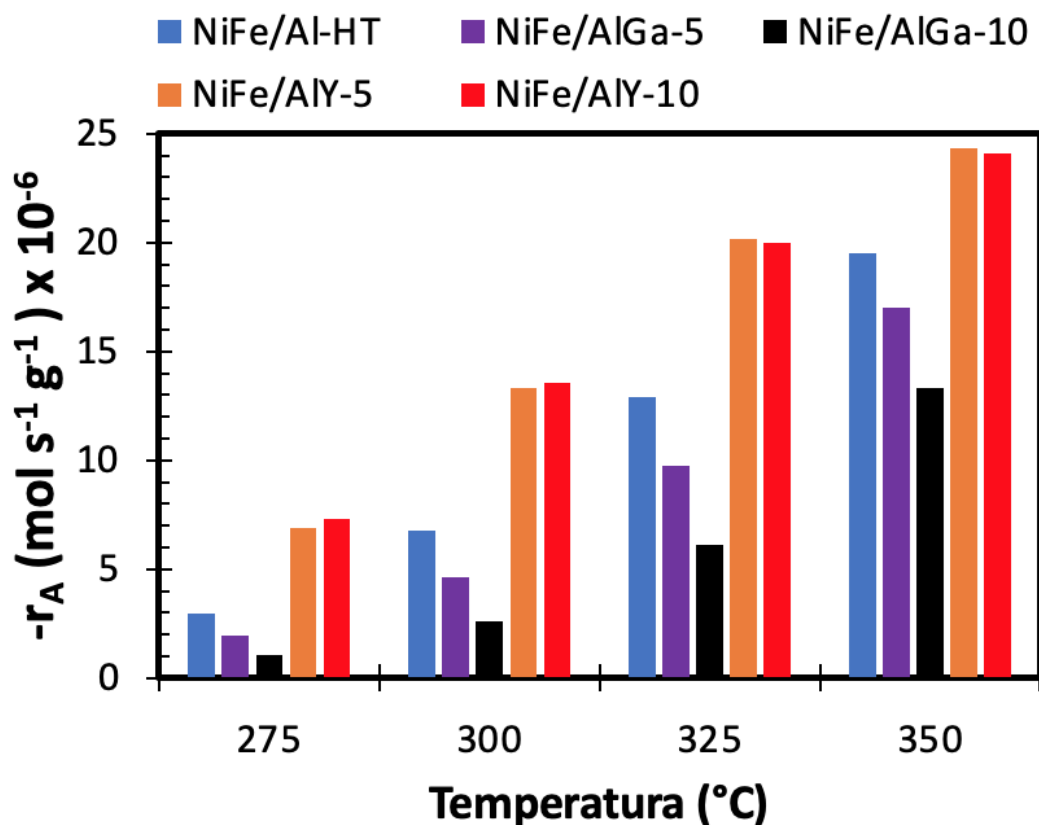


Figura 38. Velocidad de reacción al estado estacionario para la serie de catalizadores.

Los análisis FTIR en condiciones de reacción aportaron información importante respecto al mecanismo de reacción de los catalizadores; mediante éstos fue posible observar una diferenciación de las especies adsorbidas en los catalizadores, así como un comportamiento distinto de estas especies respecto a la temperatura de reacción en dependencia del óxido impregnado (véase figuras 21-23). En el caso del catalizador NiFe/Al-HT se observa principalmente la presencia del ion formiato y su disminución respecto a la temperatura de reacción. Por otro lado, el catalizador NiFe/AlGa-5 exhibe tanto la presencia del ion formiato como el de especies mono-dentadas y bidentadas de CO adsorbidas en Ni. De igual modo, en el catalizador NiFe/AlY-5 se observó la presencia del ion formiato y especies de CO adsorbido; no obstante, también exhibió una nueva banda asociada a carboxilatos adsorbidos en alúmina.

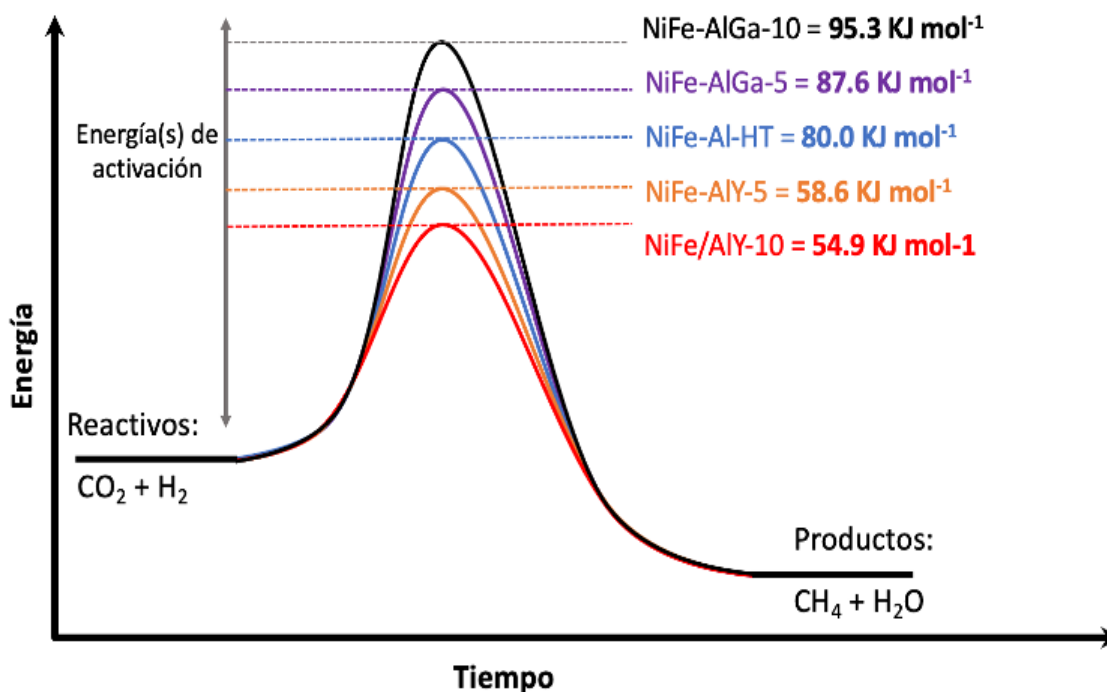


Figura 39. $\ln(-r_A)$ contra $(1/T)$ para el cálculo de energía de activación de los catalizadores.

Las especies adsorbidas observadas mediante FTIR sugieren que la metanación está ocurriendo principalmente mediante la ruta del formiato; no obstante, la presencia y dinámica del CO adsorbido en los catalizadores NiFe/AlGa-5 y NiFe/AlY-5 indica que la ruta mediante la RWGS pudiera estar ocurriendo simultáneamente. Aún más, las especies de carboxilato observadas para el catalizador NiFe/AlY-5 revelaron una mayor quimisorción de CO₂ en este material que en el resto de los catalizadores.

Al correlacionar los resultados de actividad catalítica con la caracterización FTIR en condiciones de reacción podríamos explicar la mayor actividad de los materiales impregnados con itrio debido a una mayor quimisorción de CO₂ en dichos materiales. Asimismo, la disminución en actividad observada en los materiales impregnados con galio podría ser resultado de una fuerte interacción del CO con el soporte, revelada por la dinámica de las bandas situadas en 2010 cm⁻¹, 1905 cm⁻¹ y 1850 cm⁻¹ (véase figura 22).

4.5 Simulación por dinámica molecular

Las simulaciones realizadas mediante dinámica molecular revelaron información importante respecto al rol de la impregnación de itrio en los catalizadores NiFe/AlY-5 y NiFe/AlY-10. Es importante señalar que las

simulaciones realizadas son una evidente simplificación del sistema real de reacción. En las simulaciones solo se evalúa la interacción del CO_2 con las partículas de itria y se omiten tanto la alúmina como la fase activa Ni-Fe. Sin embargo, estudiar la interacción de las partículas de itria con el CO_2 en condiciones de alta temperatura y presión de hidrógeno, puede aportar información relevante para explicar el aumento de la actividad catalítica observado en los materiales impregnados con itrio.

En la figura 27 observamos que las partículas de itria son capaces de capturar las moléculas de CO_2 . Asimismo, notamos que las partículas de itria pueden facilitar la disociación de CO_2 hacia CO y O adsorbido. Adicionalmente, se observó que conforme se hidrogena el átomo de carbono, se debilita el enlace Y-C; a tal grado que en la figura 32b notamos la ruptura del enlace Y-C y la consecuente liberación de metanol. De igual forma, en figura 32c observamos que prácticamente se recupera la configuración inicial de la partícula de itria, lo cual se debe cumplir para un catalizador. Aún más, en el transcurso de las simulaciones observamos que la itria puede favorecer el transporte de oxígeno (figuras 27B y 32C) e hidrógeno (figuras 29B y 31C) al permitir la adsorción-desorción de dichos átomos.

Los resultados de las simulaciones sugieren que al impregnar los materiales con itrio (AlY-5 y AlY-10) se está favoreciendo la creación de sitios de adsorción de CO_2 , lo cual es congruente con el aumento de especies carboxilato observado por FTIR. Asimismo, la disociación observada de las moléculas de CO_2 en la simulación sugiere que puede estar ocurriendo una disociación del CO_2 hacia CO y O en las partículas de itrio, lo cual explicaría la aparición y la dinámica de las bandas de CO observadas en la figura 23.

4.6 Relación de la actividad catalítica con la estructura de los catalizadores

Los resultados de la evaluación catalítica, la caracterización fisicoquímica y las simulaciones de dinámica molecular permitieron identificar tres factores principales que afectan la actividad de los materiales en la metanación de CO_2 . Dichos factores se ilustran en la figura 40 y son 1) el ajuste de la interacción metal-soporte, 2) la adición de sitios de adsorción en la superficie y 3) la modificación de la estructura.

Por lo que se refiere al ajuste de la interacción metal-soporte, este puede estar originado por la modificación de la estructura superficial de la alúmina, mediante la incorporación de átomos de itrio o galio. Esto a su vez puede alterar la estructura cristalográfica de la fase activa y repercutir en la energía de enlace metal-adsorbato. La evidencia principal de este efecto está dada por la modificación de la energía

de activación con la incorporación de los aditivos (véase fig. 39). Para el caso de la impregnación del itrio se obtuvo un efecto benéfico mientras que la impregnación de galio resulto perjudicial.

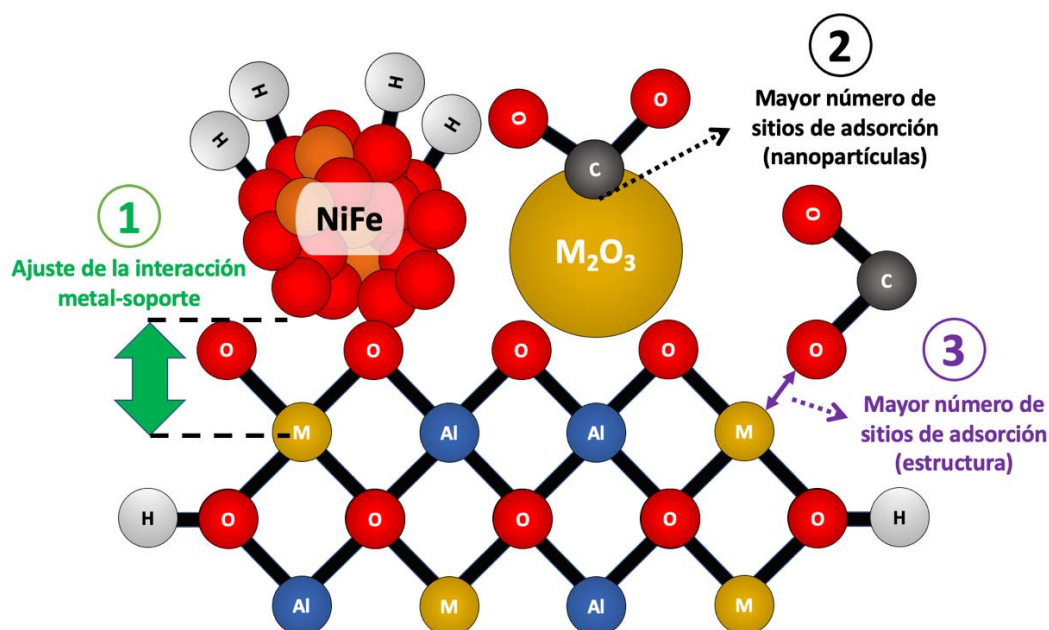


Figura 40. Factores que afectan la actividad catalítica. Nota: los átomos no están en las escalas adecuadas.

Por otro lado, la impregnación de los óxidos metálicos también da origen a la formación de nanopartículas de galia o itria en la superficie de la alúmina, así como la migración parcial de átomos de Y o Ga a la red de la alúmina. Como consecuencia se observó una modificación de la naturaleza y cantidad de los sitios de adsorción disponibles. Efecto que quedó evidenciado por la reacción modelo de 2-POH, adsorción de piridina y potencial Z. En este sentido, se observó la disminución de la acidez tipo Lewis en los materiales impregnados, un aumento de la concentración de sitios básicos y una modificación de los grupos funcionales superficiales. Adicionalmente mediante FTIR *in situ* se detectaron diferentes especies adsorbidas de acuerdo con la composición del catalizador. En el caso específico de los materiales impregnados con itrio, la modificación de los sitios resulto altamente favorable ya que permitieron una mayor quimisorción de CO_2 . En contraste la impregnación con galio no resultó en una mayor quimisorción de CO_2 , pero si se observó una elevada quimisorción de CO.

Otros factores importantes por considerar son la dispersión de la fase activa y la reducibilidad de los catalizadores, ya que estos factores también dependen del porcentaje de óxido impregnado. Adicionalmente es necesario realizar estudios del estado de oxidación y ambiente químico de los metales

presentes en los catalizadores para validar el modelo planteado en esta tesis. Por lo anterior, queda como trabajo futuro el análisis de los materiales mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos (XPS), análisis de reducción a temperatura programada (TPR), estudios mediante microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM) y análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS.)

Capítulo 5. Conclusiones

Se logró sintetizar óxido de aluminio nanoestructurado mediante un método hidrotermal asistido con Tritón X-100. El óxido obtenido exhibió una morfología tipo erizo compuesta por nanovarillas de orden nanométrico. Asimismo, mediante DRX, se identificó el patrón característico de la fase cúbica del óxido de aluminio. Las intensidades relativas del patrón experimental sugieren un mayor número de iones Al en sitios octaédricos en Al-HT que en la γ -Al₂O₃ tradicional. Adicionalmente, se detectó la escasa presencia de oxihidróxido de aluminio y una fase ortorrómbica del óxido de aluminio. Por otro lado, los estudios de fisisorción de N₂ revelaron una alta área específica (230 m²·g⁻¹), un volumen de poro de 0.59 cm³·g⁻¹ y una distribución unimodal de poros centrada en 4 nm con una menor contribución de poros con diámetros desde 1.7 hasta 80 nm.

Se impregnó alúmina nanoestructurada con 5% y 10% en peso total de óxido de galio, así como con 5% y 10% en peso total de óxido de itrio mediante impregnación húmeda. El estudio mediante DRX reveló que los soportes conservan la estructura cúbica de la alúmina y no se detectaron otras fases cristalinas. No obstante, ocurrió una modificación del tamaño de cristalito, parámetro de red y de la intensidad relativa (400)/(440) en dependencia del óxido impregnado y el porcentaje en peso de éstos. Por lo que se refiere a las propiedades texturales, los soportes impregnados mantuvieron el tipo de isoterma y una distribución de poros similar a la Al-HT. Sin embargo, se observó una disminución del área específica y el volumen de poro en función del óxido y porcentaje impregnado.

El estudio de la acidez superficial de los soportes, mediante la reacción modelo de descomposición de 2-propanol, exhibió una disminución de la acidez superficial en los soportes impregnados, la cual fue mayor para los soportes impregnados con un 10% en peso de óxido. Asimismo, se observó un incremento de la concentración de sitios básicos en los soportes impregnados. Los estudios de adsorción de piridina monitoreada por FTIR revelaron que los soportes presentan una acidez de tipo Lewis predominantemente. De la misma manera esto permitió identificar una disminución en la concentración de sitios ácidos de Lewis a 200 °C de acuerdo con la siguiente tendencia Al-HT > AlGa-5 > AlGa-10 > AlY-5 > AlY-10. Adicionalmente, los análisis de potencial Z de los soportes revelaron un cambio en los grupos funcionales superficiales en dependencia de la especie impregnada y el porcentaje de impregnación.

Se prepararon catalizadores bimetálicos de Ni (9% en peso) y Fe (1% en peso) mediante impregnación húmeda sucesiva. El análisis por DRX exhibió únicamente la estructura cristalina de la alúmina; lo cual

sugiere una buena dispersión de la fase activa Ni-Fe. Asimismo, se observó una dependencia del tamaño de cristalito con la especie impregnada, así como con el porcentaje de impregnación. En comparación el parámetro de red y la intensidad relativa (400)/(440) se vio afectada por la especie impregnada pero no por el porcentaje de impregnación; lo cual sugiere una alteración de la estructura de la alúmina dependiente de la especie incorporada. Por su parte, el estudio por fisisorción de N₂ de los catalizadores reveló una disminución del área específica en los materiales en dependencia con el porcentaje de óxido impregnado. Adicionalmente, la distribución de poros se vio modificada y en general se observó una disminución del tamaño de poro promedio de $\approx 1\text{nm}$ respecto a los soportes.

El estudio de los catalizadores NiFe/Al-HT, NiFe/AlGa-5 y NiFe/AlY-5 mediante FTIR en condiciones de reacción evidenció un cambio del mecanismo de reacción respecto al óxido impregnado en los catalizadores (galio o itrio). Los resultados sugieren que la reacción en NiFe/Al-HT ocurre principalmente por la ruta del formiato, mientras que para NiFe/AlGa-5 y NiFe/AlY-5 ésta puede estar ocurriendo tanto por la ruta del formiato como por RWGS. En contraste con NiFe/AlGa-5, en NiFe/AlY-5 se observó la presencia de una banda extra atribuible a una fuerte interacción del soporte con el CO₂, así como la desaparición de las bandas atribuibles a CO gaseoso.

El análisis mediante TEM permitió identificar una excelente dispersión de la fase activa Ni-Fe en los catalizadores NiFe/Al-HT y NiFe/AlY-5. El diámetro de las nanopartículas resultó ser de $4.2 \pm 0.8\text{ nm}$ para NiFe/Al-HT y de $6 \pm 1\text{ nm}$ para NiFe/AlY-5; resultando en una dispersión de 0.24 y 0.17 respectivamente. Lo cual indica que alrededor del 20% de los átomos de Ni están expuestos en superficie.

La serie de catalizadores sintetizados resultaron activos para la metanación de CO₂. Específicamente se observó un aumento de la actividad en los materiales impregnados con itrio y un detrimento en los catalizadores impregnados con galio. De igual forma se observó un aumento/disminución de la relación CH₄/CO con la impregnación de itrio/galio. En particular, los materiales NiFe/AlY-x exhibieron la mayor actividad para la metanación de CO₂. Asimismo, los materiales impregnados mostraron una mejor estabilidad en la reacción que NiFe/Al-HT.

Los resultados de dinámica molecular sugieren que al impregnar itrio a los catalizadores se favorece la creación de sitios de adsorción de CO₂ en los catalizadores. Asimismo, se observó que las partículas de itria son capaces de llevar a cabo una disociación de las moléculas de CO₂ asistida por H₂.

Literatura citada

- Accelrys Inc. 2022. Accelrys Materials Studio. versión 5.5. San Diego, EUA. Recuperado en 2022, de <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio/>
- Al-Yassir, N. y Mao, R. L. Van. 2007. Catalysts for the thermo-catalytic cracking (TCC) process: Interactions between the yttria in yttria-doped alumina aerogel and the mono-oxide MoO₃, CeO₂, and bi-oxide MoO₃-CeO₂ species. *Applied Catalysis A: General*, 332(2), pp. 273–288. doi: 10.1016/j.apcata.2007.08.023
- Amenomiya, Y. 1979. Active sites of solid acidic catalysts *1III. Infrared study of the water gas conversion reaction on alumina. *Journal of Catalysis*, 57(1), pp. 64–71. doi: 10.1016/0021-9517(79)90043-5
- Areán, C. O., Delgado, M. R., Montouillout, V., y Massiot, D. 2005. Synthesis and Characterization of Spinel-Type Gallia-Alumina Solid Solutions. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631(11), pp. 2121–2126. doi: 10.1002/zaac.200570027
- Aresta, M., Karimi, I., Kawi, S. (Eds.). 2019. An economy based on carbon dioxide and water. Springer International Publishing, Cham. doi: 10.1007/978-3-030-15868-2
- Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Mukti, R. R., Taufiq-Yap, Y. H., y Sazegar, M. R. 2014. Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, pp. 359–368. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.09.015
- Bahari, M. B., Setiabudi, H. D., Duy Nguyen, T., Phuong, P. T. T., Duc Truong, Q., Abdul Jalil, A., Ainirazali, N., y Vo, D.-V. N. 2020. Insight into the influence of rare-earth promoter (CeO₂, La₂O₃, Y₂O₃, and Sm₂O₃) addition toward methane dry reforming over Co/mesoporous alumina catalysts. *Chemical Engineering Science*, 228, pp. 115967. doi: 10.1016/j.ces.2020.115967
- Bando, K. K., Sayama, K., Kusama, H., Okabe, K., y Arakawa, H. 1997. In-situ FT-IR study on CO₂ hydrogenation over Cu catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, 165(1–2), pp. 391–409. doi: 10.1016/S0926-860X(97)00221-4
- Bara, C., Devers, E., Digne, M., Lamic-Humblot, A.-F., Pirngruber, G. D., y Carrier, X. 2015. Surface science approaches for the preparation of alumina-supported hydrotreating catalysts. *ChemCatChem*, 7(21), pp. 3422–3440. doi: 10.1002/cctc.201500436
- Bergeret, G. y Gallezot, P. 2008. Particle size and dispersion measurements. En *Handbook of heterogeneous catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/9783527610044.hetcat0038
- Bush, M. J. 2020. Climate change and renewable energy. Springer International Publishing, Cham. doi: 10.1007/978-3-030-15424-0
- Campbell, C. T. 2012. Electronic perturbations. *Nature Chemistry*, 4(8), pp. 597–598. doi: 10.1038/nchem.1412
- Cheng, N., Zhang, L., Doyle-Davis, K., y Sun, X. 2019. Single-Atom catalysts: from design to application. *electrochemical energy reviews*, 2(4), pp. 539–573. doi: 10.1007/s41918-019-00050-6

- Cook, D. S., Hooper, J. E., Dawson, D. M., Fisher, J. M., Thompsett, D., Ashbrook, S. E., y Walton, R. I. 2020. Synthesis and Polymorphism of mixed aluminum–gallium Oxides. *Inorganic Chemistry*, 59(6), pp. 3805–3816. doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b03459
- Cullity, B. D. y Stock, S. R. 2002. *In-Situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*. J. F. Haw (Ed.); Third Edit. Wiley, Harlow. doi: 10.1002/3527601589
- DDBST GmbH. 2022. Saturated Vapor Pressure. Recuperado el 15 de noviembre de 2022, de <http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe>
- Díaz de Leon, J. N., Cruz-Taboada, A., Esqueda-Barron, Y., Alonso-Núñez, G., Loera-Serna, S., Venezia, A. M., Poisot, M. E., y Fuentes-Moyado, S. 2020. Catalytic dehydration of 2 propanol over Al₂O₃-Ga₂O₃ and Pd/Al₂O₃-Ga₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 356, pp. 339–348. doi: 10.1016/j.cattod.2019.05.024
- Díaz de León, J. N., Loera-Serna, S., Zepeda, T. A., Domínguez, D., Pawelec, B., Venezia, A. M., y Fuentes-Moyado, S. 2020. Noble metals supported on binary γ -Al₂O₃- α -Ga₂O₃ oxide as potential low-temperature water-gas shift catalysts. *Fuel*, 266, pp. 117031. doi: 10.1016/j.fuel.2020.117031
- Díaz de León, J. N., Picquart, M., Massin, L., Vrinat, M., y de los Reyes, J. A. 2012. Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364, pp. 311–321. doi: 10.1016/j.molcata.2012.07.006
- Díaz de León, J. N., Picquart, M., Villarroel, M., Vrinat, M., Gil Llambias, F. J., Murrieta, F., y de los Reyes, J. A. 2010. Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS₂/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 323(1–2), pp. 1–6. doi: 10.1016/j.molcata.2010.03.008
- DoITPoMS. 2004. Relationship between crystalline structure and X-ray data: peak positions, intensities and widths. Recuperado el 7 de noviembre de 2022, de <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/peak.php>
- Fogler, S. 2016. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Quinta. Pearson Education, Inc.
- Fujita, S., Nakamura, M., Doi, T., y Takezawa, N. 1993. Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 104(1), pp. 87–100. doi: 10.1016/0926-860X(93)80212-9
- Fultz, B. y Howe, J. M. 2001. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-662-04516-9
- Gleichmann, N. 2020. SEM vs TEM. Recuperado el 25 de septiembre de 2022, de <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., y Joy, D. C. 2018. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer New York, New York, NY. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9
- Hadjiivanov, K. 2014. Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy. doi: 10.1016/B978-0-12-800127-1.00002-3
- Haw, J. F. (Ed.). 2002. *In-Situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Los Angeles.

- Hess, N. J., Maupin, G. D., Chick, L. A., Sunberg, D. S., McCreedy, D. E., y Armstrong, T. R. 1994. Synthesis and crystallization of yttrium-aluminium garnet and related compounds. *Journal of Materials Science*, 29(7), pp. 1873–1878. doi: 10.1007/BF00351307
- Huang, H., Wang, L., Cai, Y., Zhou, C., Yuan, Y., Zhang, X., Wan, H., y Guan, G. 2015. Facile fabrication of urchin-like hollow boehmite and alumina microspheres with a hierarchical structure via Triton X-100 assisted hydrothermal synthesis. *CrystEngComm*, 17(6), pp. 1318–1325. doi: 10.1039/C4CE02133A
- IEA. 2019. Global Energy & CO2 Status Report 2019. Recuperado el 10 de octubre de 2022, de <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>
- IEA. 2021. Economic impacts of Covid-19. Global Energy Review 2021. Recuperado el 9 de noviembre de 2022, de <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/economic-impacts-of-covid-19>
- IEA. 2022. World Energy Outlook 2022 shows the global energy crisis can be a historic turning point towards a cleaner and more secure future. Press release. Recuperado el 9 de noviembre de 2022, de <https://www.iea.org/news/world-energy-outlook-2022-shows-the-global-energy-crisis-can-be-a-historic-turning-point-towards-a-cleaner-and-more-secure-future>
- IPCC. 2013. IPCC Factsheet: What is the IPCC? Recuperado el 23 de octubre de 2022, de https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full_es.pdf
- IPCC. 2014. Cambio climático 2014: Informe de Síntesis. Recuperado el 23 de octubre de 2022, de https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full_es.pdf
- Jbara, A. S., Othaman, Z., Ati, A. A., y Saeed, M. A. 2017. Characterization of γ -Al₂O₃ nanopowders synthesized by Co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 188, pp. 24–29. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.12.015
- Koschany, F., Schlereth, D., y Hinrichsen, O. 2016. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O). *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, pp. 504–516. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.026
- Krokidis, X., Raybaud, P., Gobichon, A.-E., Rebours, B., Euzen, P., y Toulhoat, H. 2001. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(22), pp. 5121–5130. doi: 10.1021/jp0038310
- LaGrow, A. P., Lloyd, D. C., Gai, P. L., y Boyes, E. D. 2018. In Situ Scanning Transmission Electron Microscopy of Ni Nanoparticle Redisposition via the Reduction of Hollow NiO. *Chemistry of Materials*, 30(1), pp. 197–203. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b04184
- Lee, H. C., Kim, H. J., Rhee, C. H., Lee, K. H., Lee, J. S., y Chung, S. H. 2005. Synthesis of nanostructured γ -alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 79(1–3), pp. 61–68. doi: 10.1016/j.micromeso.2004.10.021
- Linstrom, P. J., Mallard, W. G. (Eds.). 2022. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. doi: <https://doi.org/10.18434/T4D303>

- Lv, C., Xu, L., Chen, M., Cui, Y., Wen, X., Li, Y., Wu, C., Yang, B., Miao, Z., Hu, X., y Shou, Q. 2020. Recent Progresses in Constructing the Highly Efficient Ni Based Catalysts With Advanced Low-Temperature Activity Toward CO₂ Methanation. *Frontiers in Chemistry*, 8. doi: 10.3389/fchem.2020.00269
- Malvern Instruments. 2015. Zeta potential - An introduction in 30 minutes. Recuperado el 29 de septiembre de 2022, de <https://www.research.colostate.edu/wp-content/uploads/2018/11/ZetaPotential-Introduction-in-30min-Malvern.pdf>
- Mathez, E. y Smerdon, J. 2018. *Climate change : the science of global warming and our energy future*. Columbia University Press.
- Mendoza-Núñez, E. M., Solis-García, A., Ortiz-Domínguez, C., Soto-Arteaga, C. E., Domínguez, D., Contreras, O. E., Fuentes-Moyado, S., y Díaz de León, J. N. 2022. Insight into alcohol transformation over binary Al₂O₃-Y₂O₃ mixed oxide nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 315, pp. 121567. doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121567
- Moreno, A., Orozco, A., Pérez-Martínez, D., Giraldo, S., y Centeno, A. 2011. Aplicación de la descomposición del 2-propanol como técnica de caracterización ácido-base de catalizadores CoMo para hidrotratamiento. *Revista ION*, 24(2), pp. 57–65.
- Olympiou, G. G., Kalamaras, C. M., Zeinalipour-Yazdi, C. D., y Efstathiou, A. M. 2007. Mechanistic aspects of the water–gas shift reaction on alumina-supported noble metal catalysts: In situ DRIFTS and SSITKA-mass spectrometry studies. *Catalysis Today*, 127(1–4), pp. 304–318. doi: 10.1016/j.cattod.2007.05.002
- ONU. s/f. Cambio climático. Naciones Unidas. Recuperado el 5 de mayo de 2020, de <https://www.un.org/es/sections/issues-depth/climate-change/index.html>
- ONU. 2019. El cambio climático pondrá en riesgo el agua y la comida del planeta. Noticias Onu. Recuperado el 23 de octubre de 2022, de <https://news.un.org/es/story/2019/08/1460331>
- ONU. 2020a. ¿Qué es el protocolo de Kyoto?. Recuperado el 23 de octubre de 2022, de https://unfccc.int/es/kyoto_protocol
- ONU. 2020b. El Acuerdo de París. United Nations Climate Change. Recuperado el 10 de octubre de 2022, de <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/el-acuerdo-de-paris>
- ONU Medio Ambiente, P. 2020. Informe sobre la disparidad en las emisiones de 2019. Resumen. *El Trimestre Económico*, 87(346), pp. 567. doi: 10.20430/ete.v87i346.1069
- Pakharukova, V. P., Yatsenko, D. A., Gerasimov, E. Y., y Tsybulya, S. V. 2021. A study of γ -Al₂O₃ from the viewpoint of 3D nanostructure. *Journal of Solid State Chemistry*, 302, pp. 122425. doi: 10.1016/j.jssc.2021.122425
- Petre, A. ., Auroux, A., Gélín, P., Caldararu, M., y Ionescu, N. . 2001. Acid–base properties of supported gallium oxide catalysts. *Thermochimica Acta*, 379(1–2), pp. 177–185. doi: 10.1016/S0040-6031(01)00615-3
- Pope, C. G. 1997. X-Ray Diffraction and the Bragg Equation. *Journal of Chemical Education*, 74(1), pp. 129. doi: 10.1021/ed074p129

- Rahane, A. B., Murkute, P. A., Deshpande, M. D., y Kumar, V. 2013. Density Functional Calculations of the Structural and Electronic Properties of $(Y_2O_3)_n$ Clusters with $n = 1-10$. The Journal of Physical Chemistry A, 117(26), pp. 5542–5550. doi: 10.1021/jp404225k
- Raja, P. y Barron, A. R. 2022. Zeta Potential Analysis. Recuperado el 29 de septiembre de 2022, de [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.05%3A_Zeta_Potential_Analysis](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.05%3A_Zeta_Potential_Analysis)
- Reusch, W. 2022. Infrared Spectroscopy. Recuperado el 30 de septiembre de 2022, de [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Wade\)/11%3A_Infrared_Spectroscopy_and_Mass_Spectrometry/11.02%3A_Infrared_\(IR\)_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Wade)/11%3A_Infrared_Spectroscopy_and_Mass_Spectrometry/11.02%3A_Infrared_(IR)_Spectroscopy)
- Rothenberg, G. 2017. Catalysis: Concepts and Green Applications. Segunda Ed. WILEY-VCH, Weinheim.
- Simakov, D. S. A. 2017. Renewable Synthetic Fuels and Chemicals from Carbon Dioxide. Springer International Publishing, Cham. doi: 10.1007/978-3-319-61112-9
- Sing, K. S. W. 1995. Physisorption of nitrogen by porous materials. Journal of Porous Materials, 2(1), pp. 5–8. doi: 10.1007/BF00486564
- Stuart, N. M. y Sohlberg, K. 2021. The Microstructure of γ -Alumina. Energies, 14(20), pp. 6472. doi: 10.3390/en14206472
- Thet, K. y Woo, N. 2020. Gas Chromatography. Recuperado el 1 de octubre de 2022, de [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography)
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., y Sing, K. S. W. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 87(9–10), pp. 1051–1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117
- Topsøe, N.-Y. 2006. In situ FTIR: A versatile tool for the study of industrial catalysts. Catalysis Today, 113(1–2), pp. 58–64. doi: 10.1016/j.cattod.2005.11.010
- Torres, J. 2016. Carrying You Through Gas Chromatography. Recuperado el 1 de octubre de 2022, de <https://bitesizebio.com/28687/carrying-gas-chromatography/>
- Trueba, M. y Trasatti, S. P. 2005. γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. European Journal of Inorganic Chemistry, 2005(17), pp. 3393–3403. doi: 10.1002/ejic.200500348
- Tsiotsias, A. I., Charisiou, N. D., Yentekakis, I. V., y Goula, M. A. 2020. Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation: A Review. Nanomaterials, 11(1), pp. 28. doi: 10.3390/nano11010028
- Ussiri, D. A. N. y Lal, R. 2017. Carbon Sequestration for Climate Change Mitigation and Adaptation. Springer International Publishing, Cham. doi: 10.1007/978-3-319-53845-7
- Williams, D. B. y Carter, C. B. 2009. Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science. Springer Science, New York.

- WWF. 2018. The effects of climate change. Climatology. Recuperado el 23 de octubre de 2022, de <https://www.wwf.org.uk/effectsofclimatechange>
- Zakeri, B., Paulavets, K., Barreto-Gomez, L., Echeverri, L. G., Pachauri, S., Boza-Kiss, B., Zimm, C., Rogelj, J., Creutzig, F., Ürge-Vorsatz, D., Victor, D. G., Bazilian, M. D., Fritz, S., Gielen, D., McCollum, D. L., Srivastava, L., Hunt, J. D., y Pouya, S. 2022. Pandemic, War, and Global Energy Transitions. *Energies*, 15(17), pp. 6114. doi: 10.3390/en15176114
- Zaki, M. I., Hasan, M. A., Al-Sagheer, F. A., y Pasupulety, L. 2001. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂–Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 190(3), pp. 261–274. doi: 10.1016/S0927-7757(01)00690-2
- Zholobenko, V., Freitas, C., Jendrlin, M., Bazin, P., Travert, A., y Thibault-Starzyk, F. 2020. Probing the acid sites of zeolites with pyridine: Quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients. *Journal of Catalysis*, 385, pp. 52–60. doi: 10.1016/j.jcat.2020.03.003
- Zhou, R.-S. y Snyder, R. L. 1991. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 47(5), pp. 617–630. doi: 10.1107/S0108768191002719

Anexos

Anexo A: Técnicas de caracterización

Difracción de Rayos X (DRX):

En 1912 el físico Alemán Max von Laue (1879-1960) razonó que si los cristales están compuestos por átomos espaciados regularmente, entonces podrían actuar como centros de dispersión de rayos X, y que, si los rayos X fueran ondas electromagnéticas con longitud de onda similares a la distancia interatómica en los cristales, entonces debería ser posible difractar rayos X por medio de cristales. Bajo su dirección, Friedrich y Knipping realizaron experimentos para probar esta hipótesis y demostraron que efectivamente los rayos X eran difractados por un cristal. Estos experimentos demostraron simultáneamente la naturaleza ondulatoria de los rayos X y la periodicidad de los átomos dentro del cristal. Aún en el año 1912, W.L. Bragg (1890-1971) analizó el experimento de Laue y fue capaz de expresar las condiciones necesarias para la difracción en una forma matemática considerablemente más simple. Asimismo, al año siguiente, realizó las primeras determinaciones completas de estructuras cristalinas empleando la nueva herramienta de difracción de rayos X.

En la figura 41 se muestra una sección de un cristal, con sus átomos dispuestos en un conjunto de planos paralelos $A, B, C, D, \dots$, normales al plano del dibujo y separados por una distancia d' . En dicha figura un haz de rayos X perfectamente paralelos y monocromáticos, con longitud de onda λ incide sobre este cristal en un ángulo θ , llamado ángulo de Bragg, donde θ se mide entre el haz incidente y los planos cristalinos bajo consideración. Para las condiciones particulares descritas en la fig. 41, el único haz difractado que se forma es el que se muestra, es decir, uno que forma un ángulo de salida θ con respecto a los planos de difracción igual al ángulo de incidencia. Lo anterior se debe a que en la gran mayoría de las direcciones los rayos X dispersados interfieren destructivamente; solo en unas pocas direcciones, dadas por la ley de Bragg, los haces interfieren constructivamente y se puede detectar una fuerte dispersión que recibe el nombre de difracción. La ley de Bragg se define por la siguiente ecuación (Cullity & Stock, 2014):

$$n\lambda = 2d'\sin\theta \quad (16)$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X, d' es la distancia entre planos cristalinos y θ es el ángulo de Bragg. Cabe señalar que el ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido, conocido como ángulo de difracción, es siempre 2θ y es usualmente medido experimentalmente en lugar de θ .

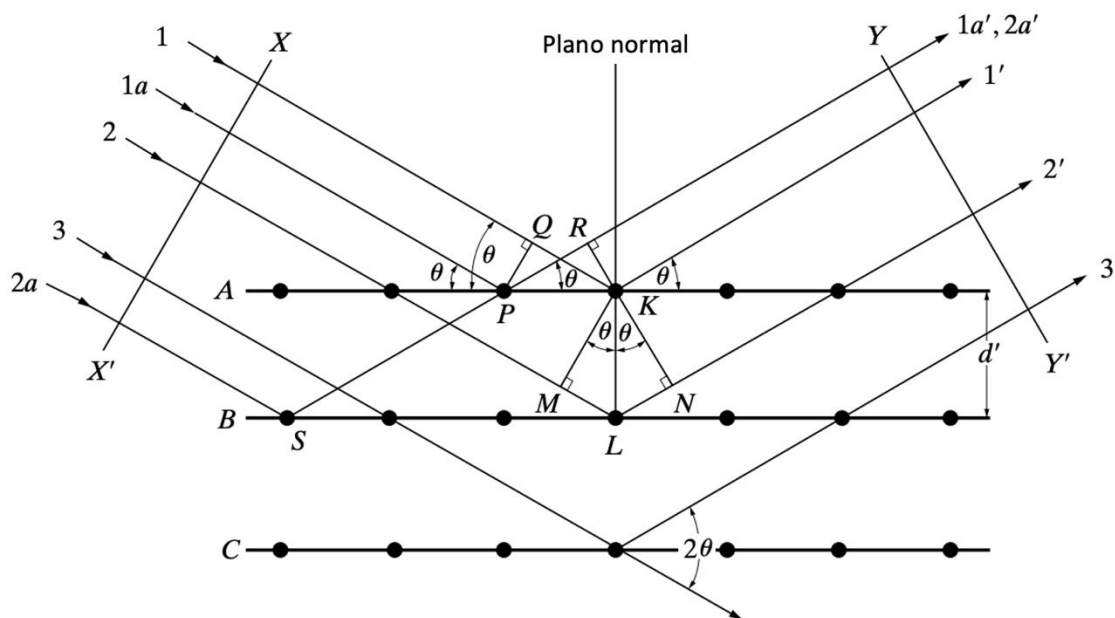


Figura 41. Difracción de rayos X por un cristal. Adaptado de: (Cullity & Stock, 2014)

El análisis de difracción es útil siempre que sea necesario conocer el estado de combinación química de los elementos involucrados o las fases particulares en las que están presentes. El patrón de polvo de una sustancia es característico de esa sustancia y forma una especie de huella digital por la cual la sustancia puede ser identificada. En resumen, la estructura cristalina de una sustancia determina el patrón de difracción de esa sustancia o, más específicamente, la forma y el tamaño de la celda unitaria determina las posiciones angulares de las líneas de difracción, y la disposición de los átomos dentro de la celda unitaria determina las intensidades relativas de las líneas (Cullity & Stock, 2014).

Fisorción de nitrógeno:

La adsorción física (fisorción) de nitrógeno a 77 K es una herramienta ampliamente usada para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro de varios materiales porosos. Para la caracterización de un sólido poroso, las mediciones de fisorción generalmente se realizan a temperatura

constante e involucran la determinación de una isoterma de adsorción. Para la cual se determina la cantidad de gas adsorbida como función de la presión relativa $\frac{P}{P^0}$ donde P es la presión de equilibrio y P^0 es la presión de vapor de saturación. La IUPAC reconoce un total de ocho isotermas de adsorción (véase fig. 42a), cada una de las cuales, está relacionada con una estructura porosa determinada. De igual forma la IUPAC señala seis tipos de curvas de histéresis (fig. 42b), cada una asociada a una característica de la estructura porosa y al mecanismo de adsorción subyacente.

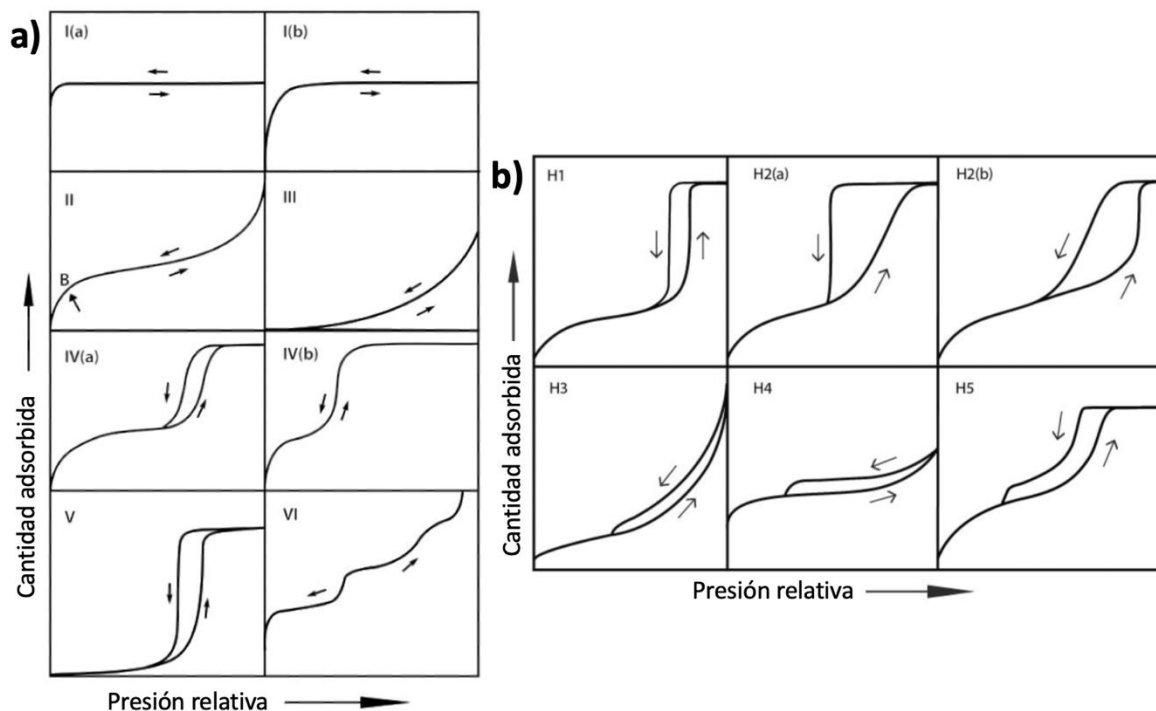


Figura 42. Tipos de a) isotermas de adsorción y b) curvas de histéresis. Adaptado de: (Thommes et al., 2015)

El primer paso en el análisis de una isoterma experimental es la identificación del tipo de isoterma, lo cual permite hacer una interpretación tentativa del mecanismo de fisisorción. Existen tres principales mecanismos de fisisorción: 1) adsorción monocapa-multicapa, 2) condensación capilar y 3) llenado de microporos. Cabe mencionar que los poros se clasifican en tres grupos principales de acuerdo con su tamaño: microporos (< 2nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (>50 nm).

El área específica de los materiales es usualmente calculada a partir del método BET descrito por Brunauer, Emmett y Teller en 1938. Dicho método conlleva dos etapas: en la primera de ella se calcula la capacidad de la monocapa y después se obtiene el área específica asumiendo un valor promedio para el área molecular de las moléculas de nitrógeno que conforman la monocapa. Es importante mencionar que el

cálculo del área BET puede conllevar errores significativos en algunos materiales y que el valor de área específica obtenido por éste método solo representa el valor real cuando se cumplen ciertas condiciones (Sing, 1995). Por lo que se refiere al cálculo de la distribución de tamaño de poro, el método BJH desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda en 1951 es uno de los más usados; dicho método hace uso de la ecuación de Kelvin y asume una geometría cilíndrica de los poros. No obstante, su aplicación se ve limitada a los mesoporos ya que al reducir el diámetro de poro los conceptos macroscópicos empleados ya no se pueden aplicar con seguridad (Thommes et al., 2015).

Microscopía electrónica de barrido (SEM):

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un instrumento que crea imágenes magnificadas, las cuáles revelan información microscópica sobre el tamaño, forma, composición, cristalografía entre otras propiedades físicas y químicas de un espécimen. El principio del SEM fue demostrado por Knoll en 1935 pero fue hasta 1938 que von Ardenne desarrolló el primer SEM.

El principio operativo básico del SEM implica la creación de un haz de electrones energéticos finamente enfocado mediante su emisión a partir de una fuente de electrones. Después de la emisión y la aceleración a alta energía, el haz de electrones se modifica mediante aperturas, lentes magnéticas o electrostáticas y bobinas electromagnéticas que actúan para reducir sucesivamente el diámetro del haz. El haz enfocado escanea secuencialmente el espécimen en un patrón (x-y). En cada una de las ubicaciones discretas en el patrón de exploración, la interacción del haz de electrones con el espécimen produce dos productos electrónicos salientes: electrones retro dispersados (BSE, por sus siglas en inglés), que son electrones del haz que emergen del espécimen con una gran fracción de su energía incidente; y los electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés), que son electrones expulsado de los átomos en la superficie de la muestra después de que los electrones del haz incidan sobre éstos. Tanto los BSE como los SE pueden ser utilizados para la formación de imágenes mediante microscopía electrónica de barrido.

Adicionalmente, es posible acoplar al SEM diversos detectores para ampliar la información obtenida de la muestra analizada. Un ejemplo de estos detectores es el detector para rayos X. Con este detector es posible llevar a cabo análisis micro elementales cualitativos y cuantitativos de la muestra (Goldstein et al., 2018). En la figura 43 se esquematizan los principales componentes de un SEM.

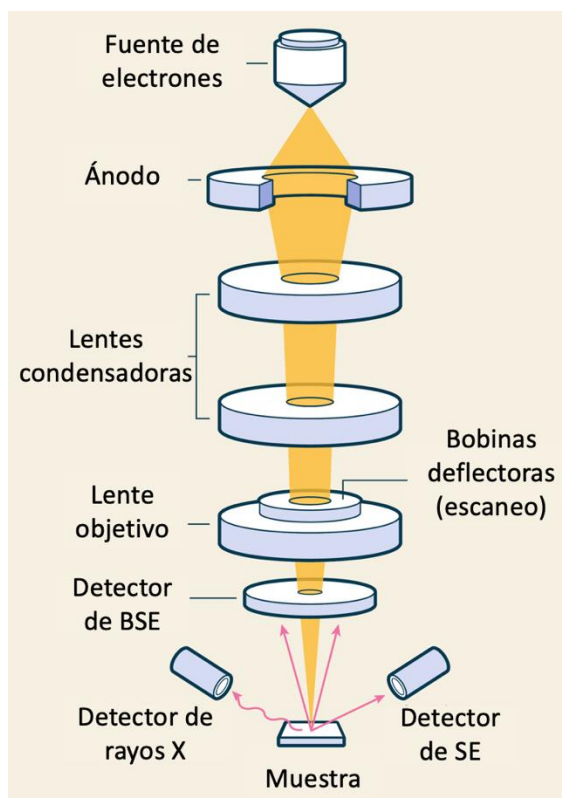


Figura 43. Esquema de la Instrumentación en un SEM. Adaptado de: (Gleichmann, 2020).

Microscopía electrónica de transmisión (TEM):

El acrónimo en inglés TEM puede ser usado para referirse tanto a la microscopía electrónica de transmisión como al microscopio electrónico de transmisión. El TEM es un tipo de microscopio electrónico que utiliza un haz de electrones enfocado para obtener información de la morfología, composición y estructura cristalina de una muestra. A diferencia del SEM, en el TEM el haz de electrones se transmite a través de una muestra (fig. 44). Después de la transmisión de los electrones a través de la muestra, éstos llegan a un detector debajo y se crea una imagen 2D. Cabe mencionar que las muestras a analizar deben ser increíblemente delgadas, a menudo de menos de 150 nm de espesor, para permitir que los electrones pasen a través de ellas. Los TEM cuentan con la resolución más alta de cualquier microscopio electrónico y pueden ser empleados para revelar detalles a nivel atómico (Gleichmann, 2020).

Otras razones para usar el TEM han aparecido mientras el instrumento continúa desarrollándose, hasta el punto en que se puede afirmar seriamente que no existe ningún otro instrumento científico que pueda ofrecer una gama tan amplia de técnicas de caracterización con una resolución espacial y analítica tan alta, junto con una comprensión completamente cuantitativa de las diversas técnicas. Un TEM puede aparecer

en formas diferentes, las cuales se describen con diferentes acrónimos, como HRTEM, STEM y AEM. Sin embargo, todos los diferentes tipos de TEM pueden considerarse como variaciones de un tema básico (Williams & Carter, 2009).

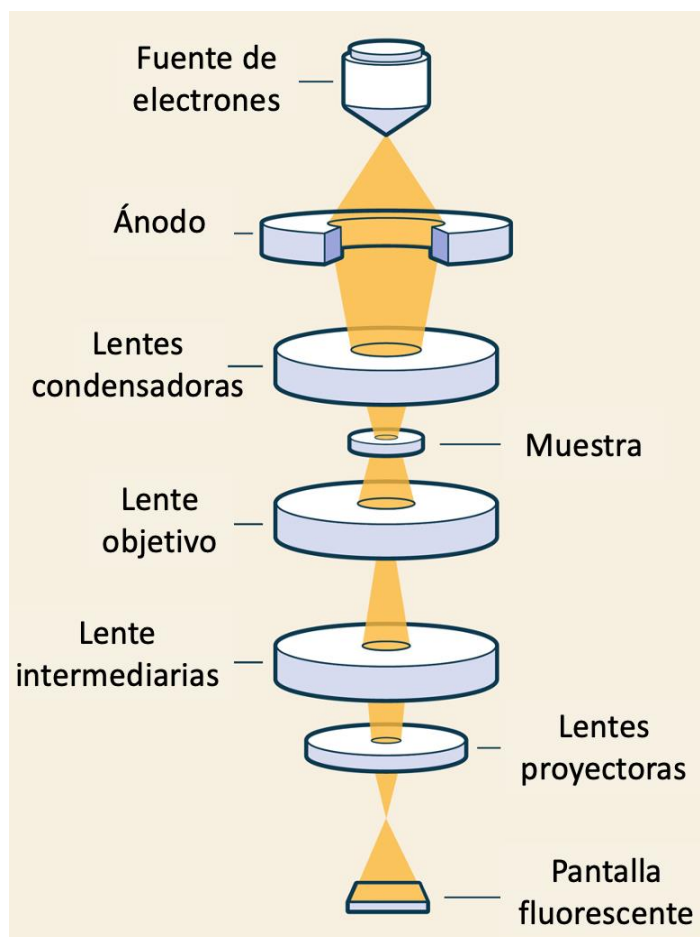


Figura 44. Esquema de la instrumentación en un TEM. Adaptado de: (Gleichmann, 2020).

Se puede considerar un total de siete técnicas básicas empleadas en un TEM: imágenes convencionales (TEM de campo claro y de campo oscuro), difracción de electrones, difracción de electrones de haz convergente, imágenes de contraste de fase, imágenes de contraste Z, espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) (Fultz & Howe, 2001).

Potencial zeta:

El potencial zeta es un parámetro que mide el equilibrio electroquímico en la interfaz líquido-partícula. Específicamente, mide la magnitud de la repulsión/atracción electrostática entre partículas y, por lo tanto,

es un parámetro esencial al estudiar la estabilidad de las partículas coloidales (nanopartículas). Cabe señalar que el término estabilidad, cuando se aplica a dispersiones coloidales, generalmente se refiere a la resistencia al cambio de la dispersión con el tiempo. Desde la perspectiva de la teoría fundamental, el potencial zeta es el potencial eléctrico en la doble capa interfacial donde se ubica el plano de deslizamiento (véase fig. 45). Asimismo, el potencial zeta puede ser considerado como la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria del fluido unida a las partículas (Raja & Barron, 2022).

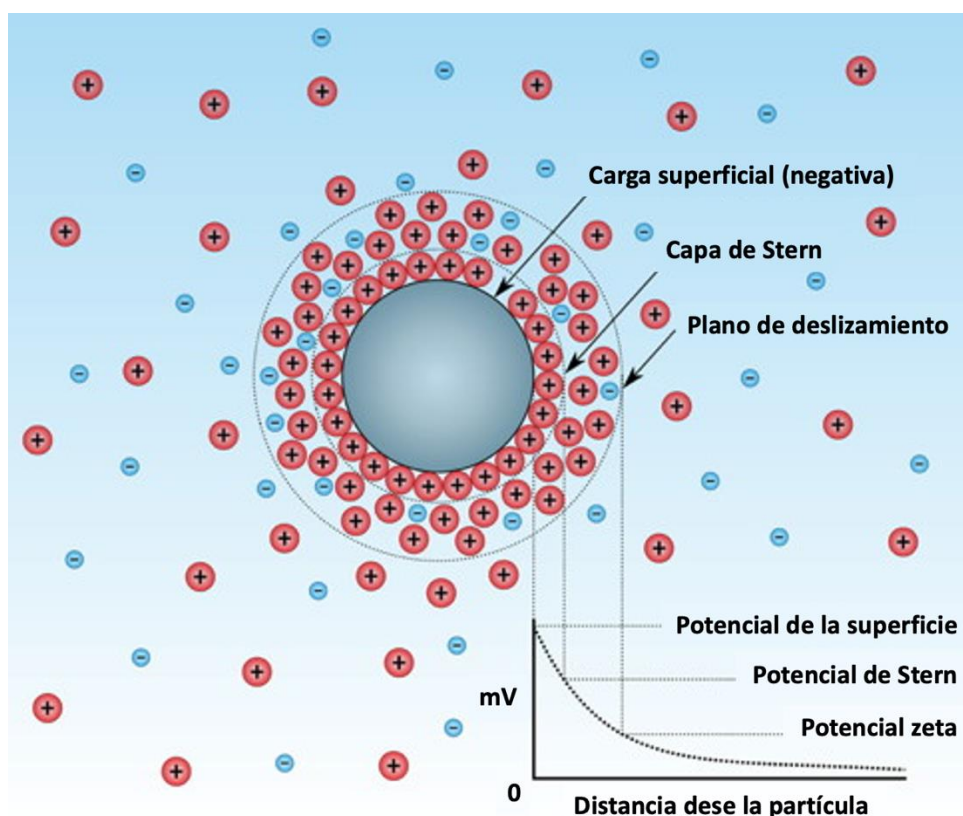


Figura 45. Representación esquemática de la concentración iónica y la diferencia de potencial en función de la distancia a la superficie cargada de una partícula suspendida en un medio de dispersión. Adaptado de: (Raja & Barron, 2022)

La capa líquida que rodea a la partícula existe en dos partes; una región interna (capa de Stern) donde los iones están fuertemente ligados y una región externa (difusa) donde los iones tienen una menor atracción hacia la partícula. Dentro de la capa difusa hay un límite teórico, conocido como plano de deslizamiento, dentro del cual los iones y las partículas forman una entidad estable. Cuando una partícula se mueve, los iones dentro del plano deslizamiento se mueven con ésta mientras que el resto de los iones permanece en el seno del fluido (Raja & Barron, 2022).

Existen muchos orígenes de la carga superficial, dependiendo de la naturaleza de la partícula y el medio que la rodea, algunos de los mecanismos más importantes son: la ionización de los grupos superficiales, la pérdida diferenciada de iones de la red cristalina y la adsorción de especies cargadas. Por lo que se refiere al primer mecanismo, la disociación de grupos ácidos en la superficie de una partícula dará lugar a una superficie cargada negativamente. Por el contrario, una superficie básica adquirirá una carga positiva. En ambos casos, la magnitud de la carga superficial depende de la fuerza ácida o básica de los grupos superficiales y del pH de la solución. La carga superficial se puede reducir a cero suprimiendo la ionización superficial al disminuir el pH en el caso de partículas con carga negativa o al aumentar el pH en el caso de partículas con carga positiva. Cabe señalar que el punto donde la curva de potencial zeta vs pH cruza el eje de las abscisas (potencial zeta igual a cero) recibe el nombre de punto isoeléctrico (Malvern Instruments, 2015).

Espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR):

La espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) es una de las técnicas espectroscópicas más comunes y ampliamente utilizadas. La técnica se fundamenta en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular. La espectroscopia FTIR es muy útil en la identificación y el análisis estructural de una variedad de sustancias, incluidos compuestos orgánicos e inorgánicos. Asimismo, es muy sensible a la determinación de grupos funcionales dentro de una muestra, ya que diferentes grupos funcionales absorben diferentes frecuencias de radiación IR. De igual forma, cada molécula tiene un espectro característico, a menudo denominado huella molecular. De ahí que, una molécula se pueda identificar comparando su espectro de absorción con una base de datos de espectros (Reusch, 2022).

Para que exista una absorción IR es necesario que ocurra un cambio neto en el momento dipolar de una molécula a medida que vibra o gira. A medida que la molécula vibra, hay una fluctuación en su momento dipolar; esto provoca un campo que interactúa con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si hay una coincidencia en la frecuencia de la radiación y la vibración natural de la molécula, se produce la absorción y esto altera la amplitud de la vibración molecular (Reusch, 2022). Cabe señalar que las moléculas diatómicas homonucleares (como el O_2 , N_2 , H_2 , etc.) no tienen un momento dipolar cambiante cuando experimentan movimientos de rotación y vibración, por lo cual, no pueden absorber la radiación IR.

Adsorción de piridina monitoreada por espectroscopía infrarroja (Py-FTIR):

La piridina (Py) es la molécula prueba estándar para determinar la acidez superficial; es una base muy fuerte y es fácilmente protonada por grupos hidroxilo ácidos en superficie. Asimismo, la Py tiene un diámetro cinético de 0.533 nm, por lo cual es apta para estudiar una variedad de materiales porosos. Cuando la piridina se adsorbe en superficies de óxido o en materiales porosos, se observan comúnmente las siguientes especies: (i) Py coordinada con sitios ácidos de Lewis (Py-L), (ii) Py unida a hidroxilos débilmente ácidos (Py-H), y (iii) Py protonada (PyH⁺). A una alta cobertura, también se pueden observar Py fisisorbida y dímeros protonados. Cabe señalar que todas estas estructuras de adsorbato son distinguibles mediante su huella espectral en FTIR. Asimismo, la adsorción de piridina reactiva es muy rara y es posible detectar selectivamente sitios ácidos de Lewis y Brønsted. Generalmente se acepta que los grupos hidroxilo capaces de protonar la piridina pueden designarse como sitios ácidos de Brønsted. Sin embargo, esta designación es arbitraria porque las bases más fuertes que la piridina pueden ser protonadas por hidroxilos menos ácidos (Hadjiivanov, 2014).

Tabla 7. Dependencia de los modos vibracionales ν_{8a} y ν_{19b} con la unión superficial.

Especie adsorbida	$\tilde{\nu}_{8a}$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{19b}$ (cm^{-1})
Py en fase gas	1584	1439
Py-H	1595	1445
Py-L	1630-1600	1450
PyH ⁺	1640	1545 (1552-1540)

Datos recuperados de: (Hadjiivanov, 2014).

La piridina es una molécula relativamente compleja y exhibe varias bandas diferentes en los espectros IR. Particularmente, se ha encontrado que las bandas que caracterizan los modos ν_{8a} y ν_{19b} son sensibles a la coordinación o protonación de la molécula (véase tabla 7). Por lo que se refiere a los sitios ácidos de Lewis, las bandas ν_{8a} y ν_{19b} son muy sensibles a éstos. No obstante, para los sitios ácidos de Brønsted, los espectros FTIR simplemente brindan información sobre su presencia (Hadjiivanov, 2014).

Espectroscopía infrarroja (FTIR) *in situ*:

La espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) *in situ* puede ser definida como la observación del catalizador y las especies adsorbidas a la temperatura de reacción y en presencia de los reactivos mediante FTIR. Dado que muchas propiedades de los catalizadores dependen íntimamente del entorno en que se encuentren, es importante realizar los estudios en condiciones *in situ*. Mediante FTIR *in situ* es posible obtener una gran variedad de información, desde la caracterización de soportes y precursores hasta la comprensión de la naturaleza de las moléculas adsorbidas y los intermediarios de reacción. Cabe señalar que la información obtenida a partir de dichas caracterizaciones han contribuido al desarrollo de nuevos y mejores catalizadores y procesos catalíticos (Topsøe, 2006).

Existen diferentes métodos para realizar mediciones FTIR *in situ* como la espectroscopía por reflectancia difusa, espectroscopía de emisión infrarroja, la espectroscopía de transmisión, entre otros. No obstante, las mediciones de transmisión a través de discos prensados de catalizador han sido el método estándar empleado en los estudios infrarrojos durante más de 50 años. Durante este período, se han propuesto e implementado numerosos diseños de celdas *in situ*. En todos los casos, los requisitos principales radican en mantener el disco catalítico de forma segura a una temperatura controlada mientras se expone al gas reactivo (Haw, 2002).

Cromatografía de gases:

La cromatografía de gases es un término utilizado para describir un grupo de técnicas analíticas de separación utilizadas para analizar sustancias volátiles en fase gaseosa. En la cromatografía de gases, los componentes de una muestra se disuelven en un solvente y se vaporizan para separar los analitos mediante la distribución de la muestra entre dos fases: una fase estacionaria y una fase móvil. La fase móvil es un gas químicamente inerte que sirve para transportar las moléculas del analito a través de una columna. Por otro lado, la fase estacionaria puede ser un adsorbente sólido, o un líquido sobre un soporte inerte. La naturaleza de la distribución de los compuestos entre la fase estacionaria y la móvil determinará cuánto tiempo pasa un compuesto en la columna. Dicho tiempo recibe el nombre de tiempo de retención y es registrado por el detector cuando un compuesto sale de la columna (Torres, 2016).

Un cromatógrafo de gases típico consta de un puerto de inyección, una columna, un equipo de control de flujo de gas acarreador, un horno y calentadores para mantener las temperaturas del puerto de inyección

y la columna, un detector y una computadora para el análisis de datos (Thet & Woo, 2020). En la figura 46 se esquematiza un sistema de cromatografía de gases.

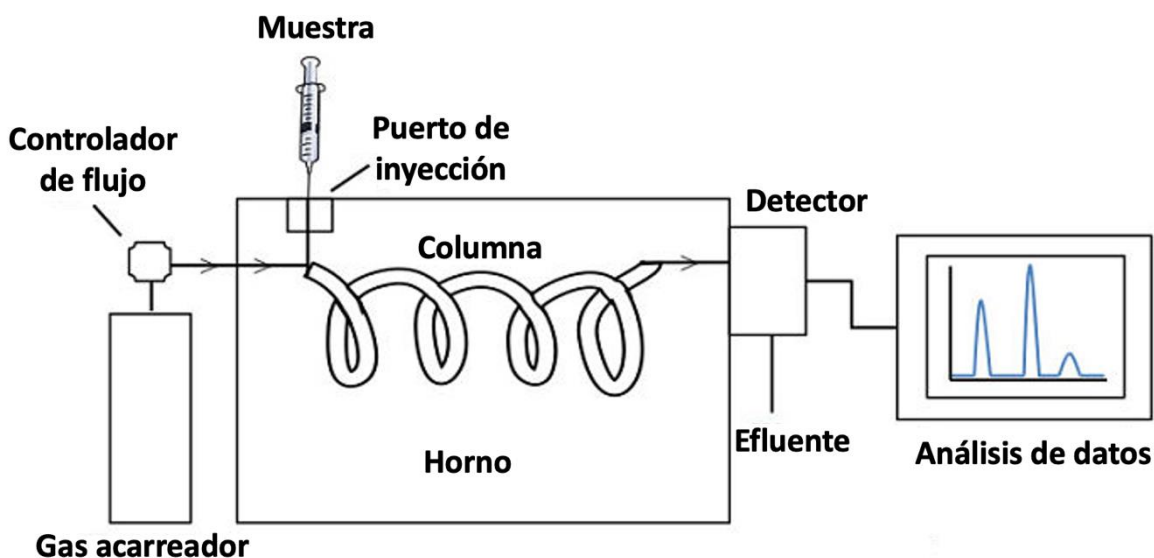


Figura 46. Esquema de la instrumentación en un cromatógrafo de gases (Torres, 2016).

El proceso de separación de los compuestos en una mezcla inyectada al cromatógrafo ocurre en la columna. La columna consiste en un tubo enrollado hecho de metal o vidrio que puede soportar altas temperaturas y variar en longitud o diámetro. Dentro del tubo está la fase estacionaria, la cual puede tratarse de una serie de materiales diferentes con diferentes polaridades, ya sean sólidos o líquidos, que interactúan con los productos químicos que la atraviesan. En la columna ocurre una interacción específica de ésta con cada compuesto, lo cual resulta en una separación de los compuestos y por ende en tiempos de retención distinto para cada compuesto (Torres, 2016).

Anexo B: Gráficas de $\ln(-r_A)$ contra $(1/T)$ y cálculo de flujo molar de 2-POH y

En la figura 47 se presentan las gráficas de $\ln(-r_A)$ contra $(1/T)$ para la serie de soportes.

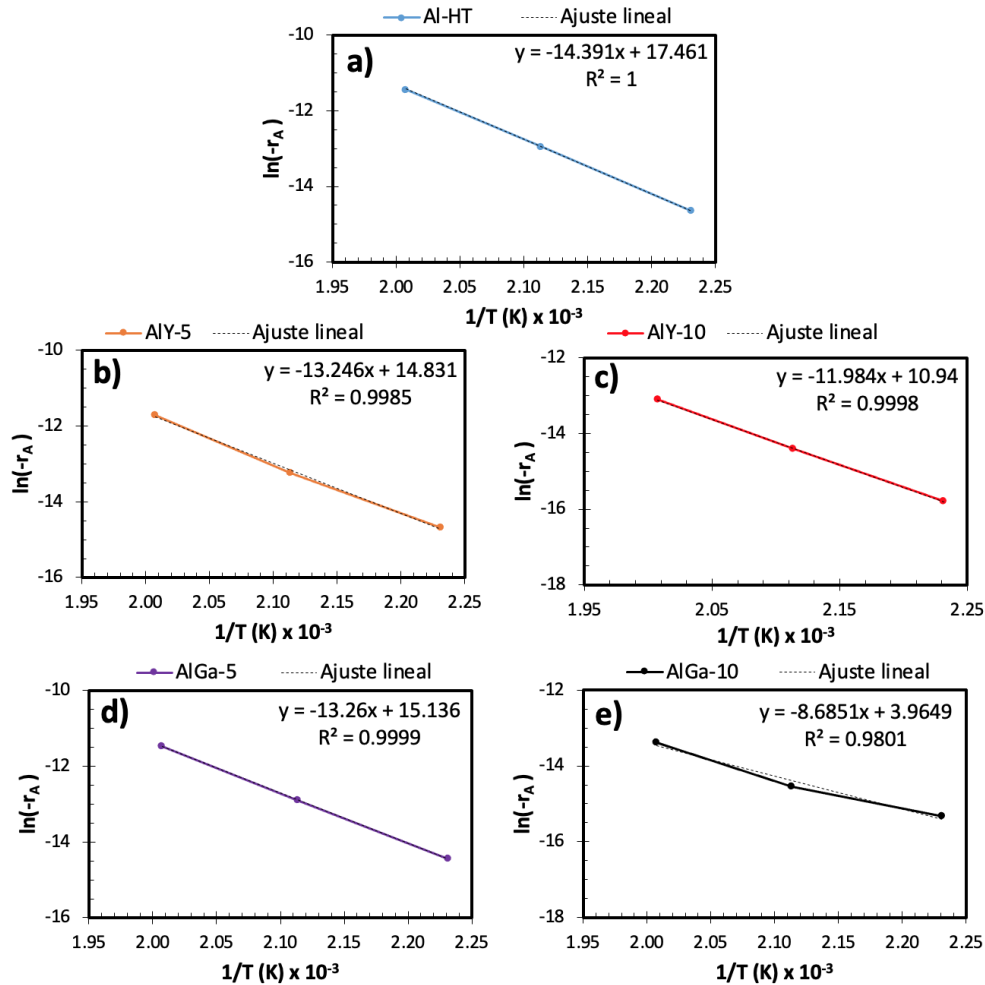


Figura 47. Gráficas de $\ln(-r_A)$ contra $(1/T)$ para la serie de soportes.

Por otro lado, el cálculo del flujo molar de 2-POH se realizó de la siguiente forma:

$$F_{2POH} = C_{2POH} \times F_{vol} \quad (17)$$

Donde F_{2POH} donde es el flujo molar de 2-POH, C_{2POH} es la concentración de 2-POH en la corriente de alimentación y F_{vol} es el flujo volumétrico en la corriente de alimentación. A su vez la C_{2POH} se calculó a partir de la ecuación de los gases ideales de la siguiente forma:

$$C_{2POH} = \frac{P_{vap}}{RT} \quad (18)$$

Donde P_{vap} es la presión de vapor del 2-POH, R es la constante de los gases ideales ($0.08206 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) y T es la temperatura del saturador. A su vez la presión de vapor del 2-POH se calculó con la ecuación de Antoine. Dicha presión de vapor resultó ser de 0.04186 atm a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (DDBST GmbH, 2022).

Anexo C: Curvas de calibración cromatográficas

Las curvas se realizaron variando la composición de la corriente de alimentación y manteniendo un flujo total de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Los valores de área cromatográfica se obtuvieron por duplicado para el CO_2 , CO , N_2 , y H_2 y por triplicado para CH_4 . El área cromatográfica fue medida con un detector de conductividad eléctrica empleando argón como gas acarreador. En la figura 48 se muestran las curvas de calibración de CO_2 , CO , H_2 y N_2 . De igual forma en la figura 49 se presentan las curvas de calibración para el metano.

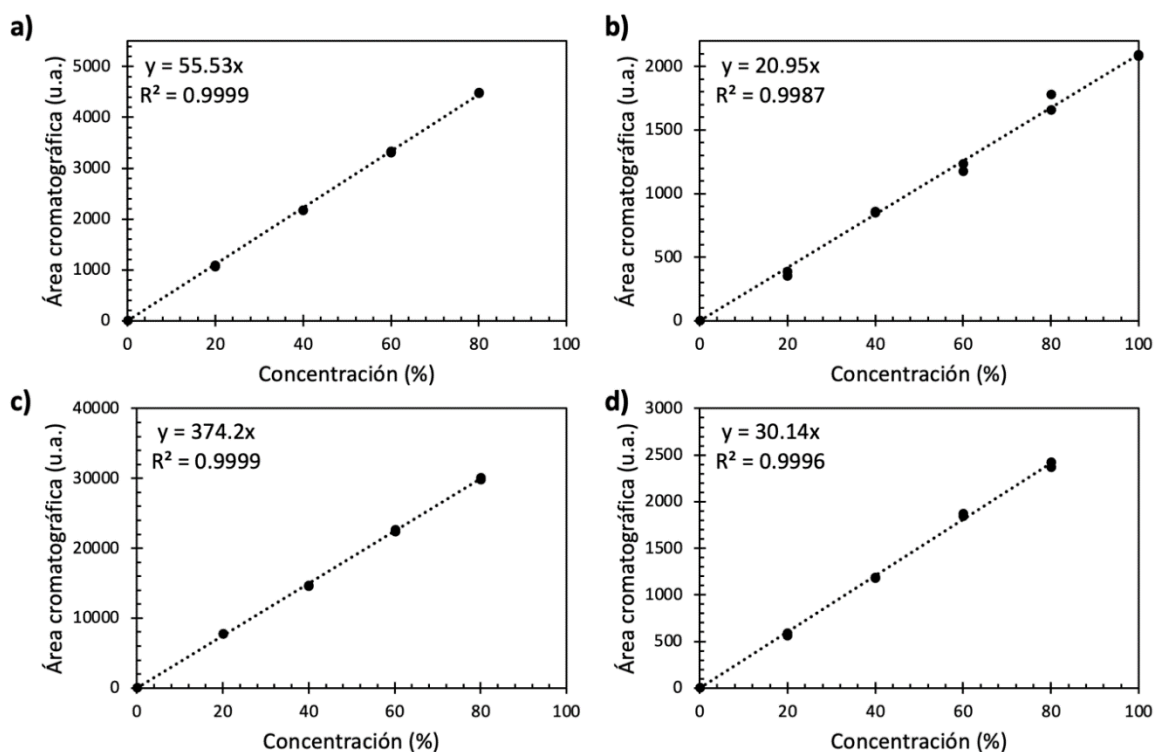


Figura 48. Curva de calibración de a) CO_2 , b) CO , c) H_2 y d) N_2 .

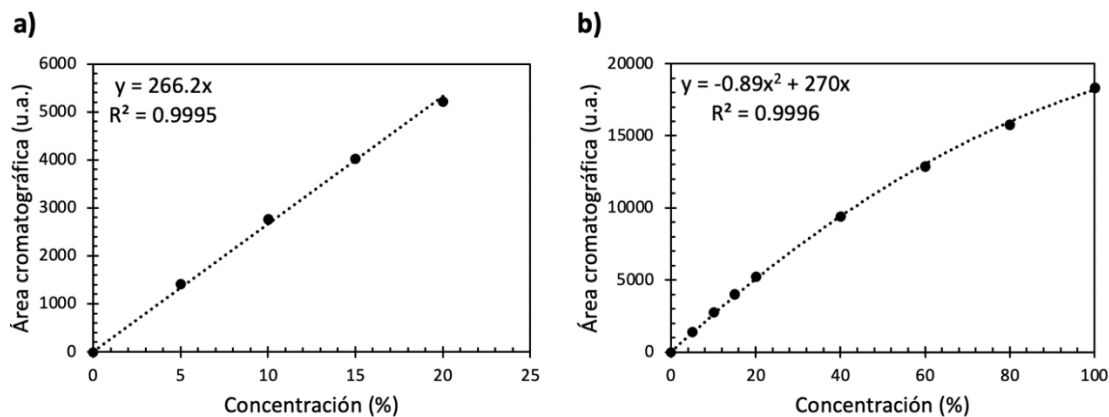


Figura 49. Curvas de calibración de CH_4 a) ajuste lineal (bajas concentración) y b) ajuste cuadrático.

Por otro lado, en la tabla 8 se muestran los factores de respuesta calculados a partir de las curvas de calibración, así como los tiempos de retención para cada gas de acuerdo con el método cromatográfico empleado en la evaluación catalítica.

Tabla 8. Datos cromatográficos.

Especie	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta
CO ₂	2.5	55.53
CO	7.7	20.95
H ₂	5.8	374.2
N ₂	6.7	30.14
CH ₄	1.6	266.2*

*A bajas concentraciones

Anexo D: Cálculo de la velocidad de reacción y conversión de CO₂

En una reacción de tipo:



Donde A y B representan los reactivos; C y D los productos y a, b, c y d son los respectivos coeficientes estequiométricos. La velocidad de reacción ($-r_A$) estará dada por la siguiente ecuación (Fogler, 2016):

$$-r_A = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{b}{a} \frac{d[B]}{dt} = \frac{c}{a} \frac{d[C]}{dt} = \frac{d}{a} \frac{d[D]}{dt} \quad (20)$$

De ahí que podamos calcular la velocidad de una reacción a partir tanto de la velocidad de desaparición de un reactivo como a partir de la velocidad de formación de un producto. En el caso específico de la reacción de Sabatier (ec. 3) podemos obtener la siguiente relación:

$$-r_A = -\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{d[CH_4]}{dt} \quad (21)$$

Lo cual nos indica que podemos obtener la velocidad de reacción directamente a partir tanto del consumo de CO₂ como de la producción de metano.

Por otro lado, es necesario definir la conversión (X), la cual se refiere a la fracción de moléculas de reactivo que se han transformado en productos. Utilizando esta definición de conversión podemos hacer un balance de masa aplicado a la reacción de Sabatier tomando en cuenta las condiciones de reacción de este trabajo y que se ha alcanzado el estado estacionario. Dichas condiciones son: 30 mL·min⁻¹ de flujo total, con una composición 1:4 de CO₂-H₂, lo cual nos indica que los reactivos se encuentran en proporciones estequiométricas. El balance de masas se presenta en la tabla 9.

Una vez obtenida la relación entre el flujo de cada especie como función de la conversión, es posible relacionar la concentración de cualquiera de las especies en la corriente de salida con la conversión. Para ello basta con dividir el flujo final de la especie entre la suma de los flujos finales de CO₂, H₂ y CH₄. Cabe señalar que en este caso no se toma en consideración el flujo final de H₂O debido a que el agua se condensa y no forma parte de la misma corriente de salida.

Tabla 9. Balance de masas en función de la conversión.

Especie	CO₂	H₂	CH₄	H₂O
Flujo inicial (mL·min⁻¹)	6	24	0	0
Cambio en el flujo (mL·min⁻¹)	-6 <i>X</i>	-24 <i>X</i>	6 <i>X</i>	12 <i>X</i>
Flujo final (mL·min⁻¹)	6(1- <i>X</i>)	24(1- <i>X</i>)	6 <i>X</i>	12 <i>X</i>

Para el caso específico del metano la relación obtenida fue la siguiente:

$$X = \frac{5[CH_4]}{1 + 4[CH_4]} \quad (22)$$

Donde $[CH_4]$ representa la concentración de metano en la corriente de salida.

Anexo E: Gráficas de $\ln(-r_A)$ contra $(1/T)$

En la figura 50 se presentan las gráficas de $\ln(-r_A)$ contra $(1/T)$ para la serie de catalizadores.

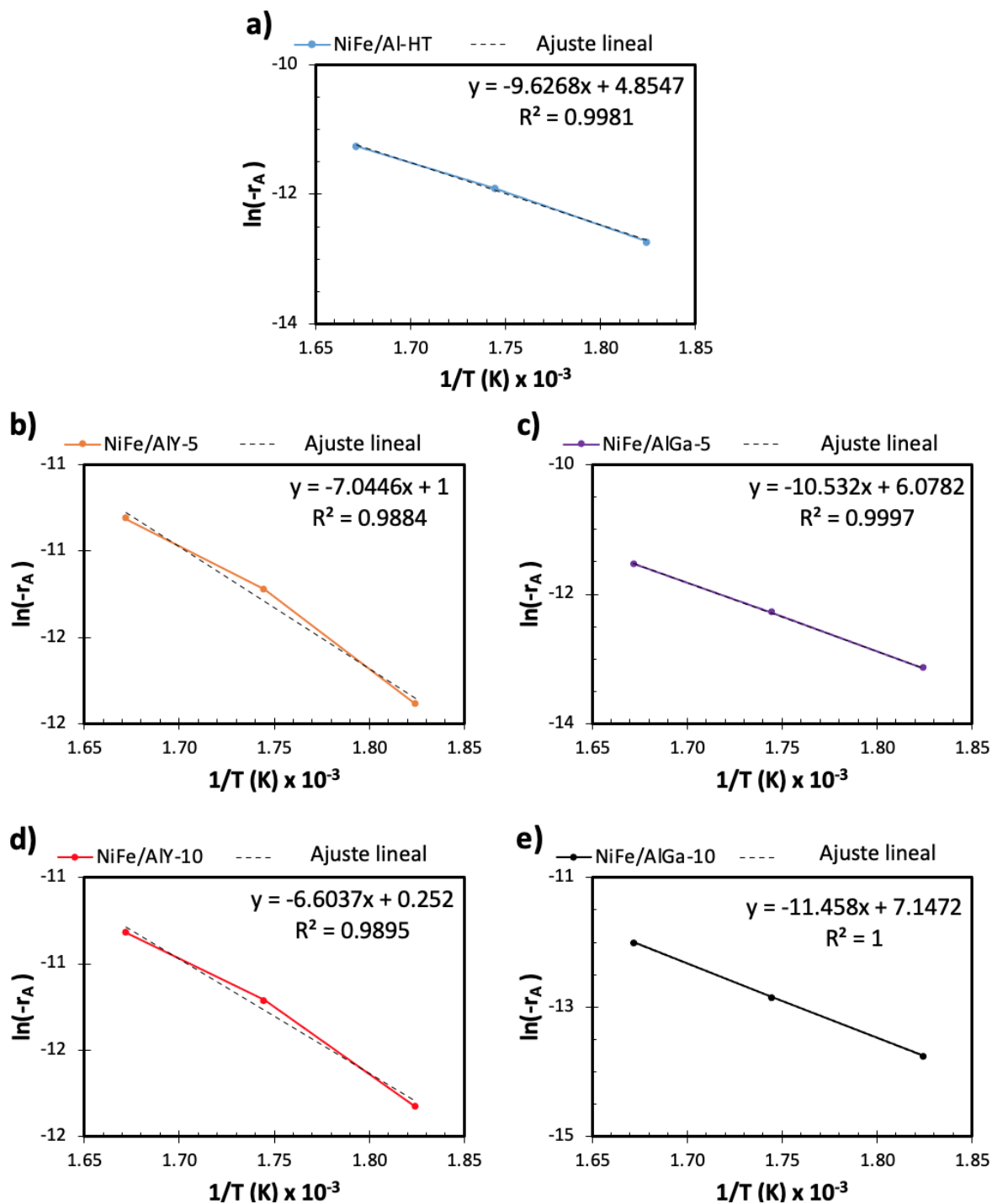


Figura 50. Gráficas de $\ln(-r_A)$ contra $(1/T)$ para la serie de catalizadores.

Anexo F: Productos derivados de esta tesis

Derivado del trabajo de tesis, se presentó el trabajo titulado “Bimetallic Ni-Fe catalysts for CO₂ methanation: Effect of the support nature and surface acidity” en el simposio de nanociencias y nanomateriales 2022 en la modalidad de póster. El póster se presenta en la figura 51.

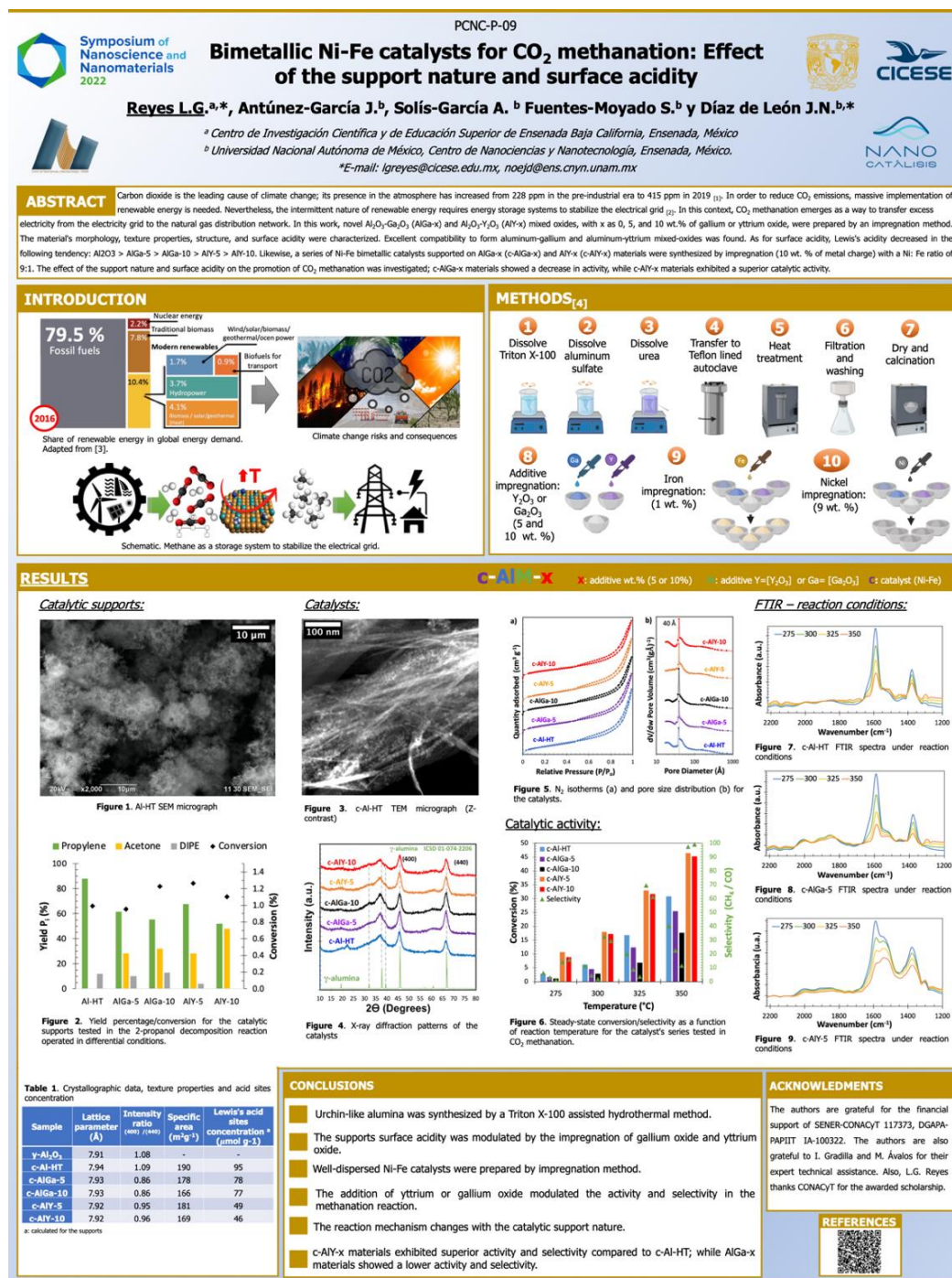


Figura 51. Póster presentado en el simposio de nanociencias y nanomateriales 2022.

