

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.

CICESE@ 2023. Todos los derechos reservados

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



---

**Maestría en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Catalizadores de paladio soportados en óxidos mixtos de  
aluminio e itrio para hidrogenación de dióxido de carbono:  
efecto del soporte**

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

Presenta:

**Elvira Marina Mendoza Núñez**

Ensenada, Baja California, México  
2023

Tesis defendida por  
**Elvira Marina Mendoza Núñez**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández**  
Codirector de tesis

---

**Dr. Alfredo Solís García**  
Codirector de tesis

**Dr. Sergio Fuentes Moyado**

**Dr. Andrey Simakov**

**Dr. Daniel Saucedo Carvajal**



---

**Dra. Catalina López Bastidas**  
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

---

**Dra. Ana Denise Re Araujo**  
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Elvira Marina Mendoza Núñez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestra en Ciencias en Nanociencias.

**Catalizadores de paladio soportados en óxidos mixtos de aluminio e itrio para hidrogenación de dióxido de carbono: efecto del soporte**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández  
**Codirector de tesis**

---

Dr. Alfredo Solís García  
**Codirector de tesis**

En la actualidad, la humanidad tiene grandes retos que afrontar en relación con el cambio climático y la crisis energética. Por ello, este trabajo buscó aportar conocimientos relacionados con la valorización de CO<sub>2</sub> teniendo un enfoque en catálisis. Se eligió estudiar catalizadores de paladio soportados en óxidos mixtos de aluminio e itrio para hidrogenación de CO<sub>2</sub>, evaluando el efecto que tiene el porcentaje de itrio del soporte. Se encontró que los soportes modificaron su estructura cristalina, su morfología y propiedades fisicoquímicas de bulto y superficie dependiendo del porcentaje de aluminio e itrio en ellos. Se hallaron principalmente dos morfologías de óxido mixto: varillas a bajos porcentajes de itrio y esferas a altos porcentajes. Ambas morfologías mostraron un aumento de la basicidad y mezcla del aluminio e itrio a nivel cristalino. Se depositó 1 wt% de Pd en los soportes puros y los soportes mixtos con bajo porcentaje de itrio ( $\leq 20$  wt%). Posteriormente, se hicieron evaluaciones de hidrogenación de CO<sub>2</sub> cinéticas e *in situ* en FTIR. Se encontró que los catalizadores con soportes mixtos son favorables para aumentar la velocidad de reacción y la selectividad a CO. Estas mejoras se atribuyeron a los cambios superficiales que tuvieron los soportes mixtos respecto a los puros; los cuales, provocaron un tamaño de partícula de Pd menor y posiblemente mayores sitios de adsorción/activación de CO<sub>2</sub>. Además, se encontró que el mecanismo de reacción es asociativo y que el formiato es el intermediario de reacción clave para los catalizadores preparados con soporte de óxido mixto.

**Palabras clave:** óxidos mixtos, alúmina, itria, hidrogenación, CO<sub>2</sub>.

Abstract of the thesis presented by **Elvira Marina Mendoza Núñez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanosciences

**Palladium catalysts supported on aluminum and yttrium mixed oxides for carbon dioxide hydrogenation: support effect**

Abstract approved by:

---

Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández  
**Thesis Codirector**

---

Dr. Alfredo Solís García  
**Thesis Codirector**

Nowadays, humankind must attend to crucial challenges related to climate change and the energy crisis. Therefore, this work sought to provide knowledge related to CO<sub>2</sub> valorization focusing on catalysis. Specifically, CO<sub>2</sub> hydrogenation was studied over palladium catalysts supported on aluminum and yttrium mixed oxides with a focus on the effect of yttrium percentage in the support. Results revealed that support's crystalline structure, morphology, and bulk/surface physicochemical properties depend on the aluminum and yttrium percentage. The morphology of mixed oxides was mainly identified as rods or spheres at low or high yttrium content, respectively. Both structures had an aluminum and yttrium oxide mixture at a crystalline level, which increased their surface basicity compared to that of pure oxides. Later, palladium (1 wt%) was deposited on the mixed oxide supports with low yttrium percentage ( $\leq 20$  wt%) and on their reference pure oxides. CO<sub>2</sub> hydrogenation was evaluated kinetically and by FTIR *in situ*. Catalytic evaluations revealed that aluminum and yttrium mixed oxide supports favor Pd catalysts' activity and CO selectivity. These improvements were attributed to surface changes in the mixed supports, which caused a smaller Pd particle size and possibly an increment of the CO<sub>2</sub> adsorption/activation sites. Additionally, it was found that Pd catalysts supported on mixed oxides followed an associative reaction mechanism and that formate is the key intermediate.

**Keywords:** mixed oxides, alumina, yttria, hydrogenation, CO<sub>2</sub>.

## Dedicatoria

A ti, que te evoco con una sonrisa.

## Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE), a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) por brindarme instalaciones, recursos y conocimientos para poder llevar a cabo esta investigación. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindarme una beca de posgrado para dedicarme de tiempo completo a la maestría. Al Proyecto **DGAPA-PAPIIT IA-100322** por otorgarme una beca para la culminación de mi tesis de maestría. Al departamento de Nanocatálisis del CNyN-UNAM y el proyecto SENER-CONACyT-117373 por el financiamiento e infraestructura para poder llevar a cabo este trabajo de investigación.

Agradezco a todas las personas que con su apoyo académico, administrativo, económico, moral o emocional me permitieron concluir este proyecto de maestría. En especial, gracias a mi profesor y director de tesis Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández, quien siempre mostró humanidad y pericia en su profesión, procurando el aprendizaje y bienestar en sus alumnos. Gracias por cada una de las veces que me ilustró en el camino de la investigación. También, agradezco sinceramente a mi director de tesis Dr. Alfredo Solís García, quien me instruyó tanto en lo importante como en los detalles y ha sido un ejemplo para mí de dedicación y agudeza. A los miembros del comité de tesis, Dr. Sergio Fuentes Moyado, Dr. Andrey Simakov y Dr. Daniel Saucedo Carvajal que enriquecieron este trabajo con sus comentarios y sus enseñanzas como profesores de una excelente calidad.

Asimismo, agradezco a todos los maestros que he tenido, pues me han ayudado a dar los pasos necesarios para llegar a donde estoy. Sobre todo, a aquellos que con su dedicación, entrega y vocación, me han inspirado en este camino. Gracias a todos aquellos que compartieron sus conocimientos y habilidades conmigo. Al M.C. Carlos Eduardo Soto Arteaga quien me apoyo incontables veces cuando lo necesité y me enseñó a usar el sistema para la reacción de deshidrogenación/descomposición de 2-propanol, el espectrómetro UV-Vis y a hacer el análisis de potencial Z. Al Dr. Luis Pérez Cabrera quien siempre estuvo dispuesto a ayudarme en las dificultades que se presentaran en el laboratorio. Al Dr. Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola quien me enseñó a hacer los análisis de fisorción de nitrógeno. Al Dr. David Dominguez por las mediciones de XPS. Al Ing. Israel Gradilla Martínez quien realizó las mediciones de SEM. Al Dr. Francisco Ruiz Medina por realizar las mediciones TEM y EDXS en CNyN. A la Dra. Gabriela Guzmán Navarro por realizar mediciones TEM en el CICESE. Al Dr. Miguel Avalos Borja por realizar análisis TEM en el IPICYT. A mis compañeros de laboratorio quienes me apoyaron y acompañaron en todo este proceso.

Agradezco profundamente a mi familia por todo su amor y apoyo incondicional, gracias mamá, papá, Ali, Uli y por supuesto, gracias Lucy por siempre estar. Gracias a mis amixs, que son una loción de vida. Los llevo en mi corazón siempre, a DyL, a LDH, a mente al dente y a los cafecito y chilaquiles. Gracias a Ensenada por tanta belleza y gracias a ti, que me regalaste años de amor, aprendizaje y diversión. Gracias vida, que me has permitido ser y experimentar tanto.

# Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos .....	v
Lista de figuras .....	x
Lista de tablas.....	xiv
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes .....	5
1.1.1 Transformación de CO <sub>2</sub> a productos químicos y combustibles.....	5
1.1.2 Efecto del soporte en la actividad catalítica .....	8
1.1.3 Reacción de desplazamiento inverso del gas de agua (RWGS).....	11
1.1.4 Efectos de la mezcla de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	17
1.2 Justificación .....	19
1.3 Hipótesis.....	20
1.4 Objetivos .....	20
1.4.1 Objetivo general.....	21
1.4.2 Objetivos específicos.....	21
<b>Capítulo 2. Metodología.....</b>	<b>22</b>
2.1 Soportes .....	22
2.1.1 Primera etapa de síntesis .....	22
2.1.2 Primera etapa de caracterización .....	23
2.1.3 Segunda etapa de síntesis.....	26

2.1.4	Segunda etapa de caracterización .....	26
2.2	Catalizadores .....	28
2.2.1	Depósito del paladio .....	28
2.2.2	Caracterización de los catalizadores .....	29
2.3	Evaluación catalítica en hidrogenación de CO <sub>2</sub> .....	29
2.3.1	Mediciones <i>in situ</i> en FTIR.....	34
<b>Capítulo 3. Resultados .....</b>		<b>36</b>
3.1	Soportes .....	36
3.1.1	Primera etapa.....	36
3.1.2	Segunda etapa.....	57
3.2	Catalizadores .....	74
3.2.1	Caracterización.....	74
3.2.2	Evaluación catalítica .....	82
<b>Capítulo 4. Discusión.....</b>		<b>88</b>
4.1	Soportes .....	88
4.1.1	De la estructura cristalina a la morfología micrométrica.....	88
4.1.2	Propiedades superficiales .....	94
4.2	Catalizadores .....	98
4.2.1	Caracterización.....	98
4.2.2	Evaluación catalítica .....	101
4.3	Modelo general .....	104
4.3.1	Trabajo futuro .....	107
<b>Capítulo 5. Conclusiones .....</b>		<b>109</b>

**Literatura citada..... 111**

**Anexos..... 118**

## Lista de figuras

Figura	Página
1. Contribuciones al cambio observado en la temperatura en superficie de 1951 a 2010. Intervalos evaluados probables (líneas o bigotes) y sus puntos medios (barras) (IPCC, 2014). .2	
2. Rutas principales* para convertir CO <sub>2</sub> a combustibles o químicos (Editado de Simakov, 2017). .....6	6
3. Principales intermediarios clave que se pueden formar en la reacción RWGS. .... 12	12
4. Mecanismos de reacción simplificados para la reacción RWGS (Editado de González-Castaño et al., 2021). .... 13	13
5. Adsorción de CO <sub>2</sub> en a) Pt/SiO <sub>2</sub> y b) Pt/TiO <sub>2</sub> . Si: verde, Ti: azul claro, Pt: gris claro, C: gris fuerte, O: rojo e H: azul fuerte (Editado de Kattel et al., 2016). .... 15	15
6. Diagrama de metodología de síntesis de los soportes AIYs (creado con BioRender.com). .... 23	23
7. Método utilizado para detectar los reactivos y productos en la hidrogenación de CO <sub>2</sub> . .... 30	30
8. Concentración molar en función del área cromatográfica para CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> . .... 31	31
9. Difractogramas de rayos X de los soportes AIYs 1E. .... 37	37
10. Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> y distribución de volumen de poro de los soportes AIYs 1E.* ..... 39	39
11. Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-0. .... 42	42
12. Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-25. .... 43	43
13. Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-50. .... 43	43
14. Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-75. .... 44	44
15. Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-100. .... 45	45
16. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para esferas AIY-25 (a). .... 46	46
17. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para una esfera de AIY-25 (b). .... 47	47
18. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para varillas de AIY-25 (b). .... 47	47
19. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para un nanobastón de AIY-25 (a). .... 48	48

20. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para esferas de AIY-50 (b). .....	50
21. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para un nanocinturón de AIY-50 (a). ....	50
22. Micrografías TEM de morfología de una varilla de AIY-25 (izq.), plano cristalino expuesto (centro) y patrón de difracción de electrones de la varilla (dcha.) .....	52
23. Micrografías TEM de partículas esféricas aglomeradas de AIY-50 (izq.), magnificación del borde (centro) y patrón de difracción de electrones de la zona a mayor magnificación (dcha.) .....	53
24. Selectividad de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 1E. ....	54
25. Conversión de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 1E.....	55
26. Rendimiento a propeno, acetona y DIPE de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 1E. ....	56
27. Difractogramas de rayos X de los soportes AIY - 0, 5, 10, 15 y 20. ....	58
28. Espectros UV-Vis DRS calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para los soportes puros AIY-0 y AIY-100. ....	60
29. Espectros UV-Vis DRS calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para los soportes mixtos AIYs 2E. ....	61
30. Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> y distribución de volumen de poro de los soportes AIYs 2E. ....	64
31. Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-5. ....	67
32. Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-10. ....	67
33. Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-15. ....	68
34. Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-20. ....	69
35. Selectividad de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 2E. ....	70
36. Conversión de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 1E.....	71
37. Rendimiento a propeno, acetona y DIPE de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 2E. ....	72
38. Potencial Z en función del pH para los soportes AIYs 2E: curvas completas en la izquierda y zona del PIE en la derecha. ....	73
39. Difractogramas de rayos X de los catalizadores Pd/AIYs con los soportes AIYs 2E de fondo. .	75

40. Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> y distribución de volumen de poro de los catalizadores Pd/AlYs. ....	78
41. Micrografías TEM de catalizadores Pd/AlYs.....	81
42. Velocidad de reacción en la hidrogenación de CO <sub>2</sub> de los catalizadores Pd/AlYs. ....	82
43. Rendimiento a CO y CH <sub>4</sub> de los catalizadores Pd/AlYs.....	83
44. Selectividad en la hidrogenación de CO <sub>2</sub> para los catalizadores Pd/AlYs. ....	84
45. Energía de activación en la hidrogenación de CO <sub>2</sub> de Pd/AlYs. ....	85
46. Espectros FTIR <i>in situ</i> en hidrogenación de CO <sub>2</sub> para Pd/AlY-15. ....	86
47. Selectividad de la reacción de 2-POH para AlYs 1E en régimen diferencial y condiciones similares de conversión.....	96
48. Selectividad de la reacción de 2-POH para AlYs 2E en régimen diferencial.....	97
49. Área BET (izq.) y volumen de poro (dcha.) respecto al porcentaje de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en los soportes y catalizadores. ....	99
50. Comparación de Pd/AlYs con AlYs 2E respecto a la distribución de volumen de poro. ....	100
51. Modelo general de los soportes. ....	105
52. Diagrama de causas de incremento de actividad y selectividad a CO en los catalizadores con soportes mixtos.....	106
53. Propuesta de mecanismo reacción en catalizadores con soporte mixto. ....	107
54. Micrografía SEM de electrones retro dispersados de AlY-75. ....	118
55. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para el borde de una esfera de AlY-25 (c). ....	118
56. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para el borde de unas varillas de AlY-50 (b). ....	119
57. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para el borde de una varilla de AlY-50 (c). ....	119
58. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para el borde de una esfera de AlY-50 (c). ....	119
59. Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para el borde de unas esferas de AlY-50 (a). ....	120
60. Histograma de frecuencias de tamaño de partícula de Pd para Pd/AlYs. ....	121
61. Gráficos de Tauc para obtener la energía de banda prohibida. ....	122

62. Póster presentado en el VIII Congreso Internacional y XVII Congreso Mexicano de Catálisis. .....	123
63. Carta de aceptación de trabajo en el <i>XXVIII Congreso Ibero-Americano De Catálise</i> . .....	124
64. Póster presentado en el Simposio de Nanociencias y Nanomateriales 2022.....	125

## Lista de tablas

Tabla	Página
1. Conversión y selectividad de catalizadores de paladio soportados en distintos óxidos metálicos. .9	
2. Tiempo de retención y factor de respuesta de CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> y CO. .... 32	32
3. Parámetro de red y tamaño de cristalito de los soportes AIYs 1E. .... 38	38
4. Área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro de los soportes AIYs 1E. .... 41	41
5. Porcentajes atómicos de O, Al e Y de las morfologías de AIY-25 obtenidos por EDXS. .... 49	49
6. Porcentajes atómicos obtenidos por EDXS de las morfologías de AIY-50..... 50	50
7. Distancias inter planares en varilla de AIY-25 y asignación de planos de la fase $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... 52	52
8. Distancias inter planares en aglomerado de esferas y asignación de planos de la fase Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .... 54	54
9. Parámetro de red y tamaño de cristalito para los soportes AIY-0, 5, 10, 15 y 20. .... 59	59
10. Área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro de los soportes AIYs 2E. .... 65	65
11. Parámetro de red y tamaño de cristalito para catalizadores Pd/AIYs..... 76	76
12. Área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores Pd/AIYs. .... 79	79
13. Asignación de bandas de FTIR a distintas especies adsorbidas o gaseosas. .... 87	87
14. Diámetro de partículas de Pd en los catalizadores Pd/AIYs. .... 120	120

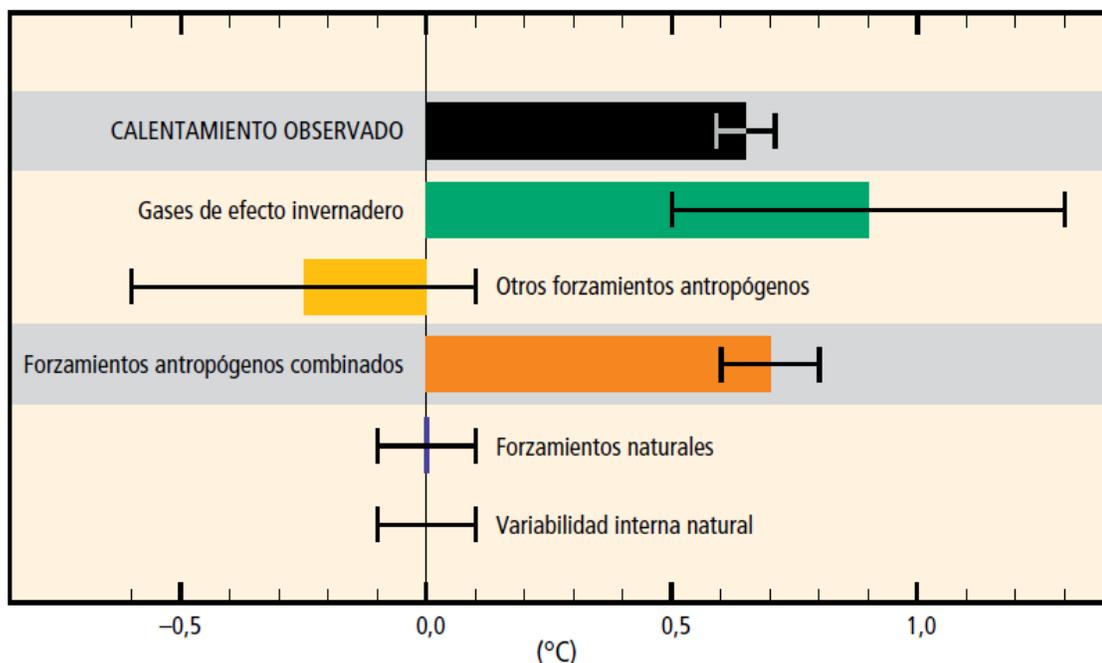
## Capítulo 1. Introducción

---

En la actualidad los fenómenos relacionados con el cambio climático representan riesgos para la sociedad. Las repercusiones que estos fenómenos han afectado la salud de la población, la seguridad alimentaria e hídrica, la seguridad humana, los medios de subsistencia, las economías, la infraestructura y la biodiversidad (Organización Meteorológica Mundial, 2020). Lamentablemente, la gravedad de la situación aumentará si la temperatura promedio global llega a 1.5°C por encima de los niveles preindustriales, e incluso será mayor si este incremento es de 2°C. Se necesita un compromiso de toda la humanidad para afrontar el cambio climático de manera adecuada; siendo una parte muy importante adoptar estilos de vida y pautas de producción/consumo sostenibles (CMNUCC, 2015; IPCC, 2018). No obstante, para saber que acciones debemos emprender para resolver la situación, es necesario entender que es el fenómeno climático que estamos viviendo en la actualidad y cuáles son sus causas.

Un cambio climático puede deberse a dos fuentes: procesos internos o forzamientos externos. Por ejemplo, la modulación del ciclo solar y las erupciones volcánicas son procesos internos; mientras que los cambios antropogénicos persistentes en la composición de la atmósfera o el uso de la tierra, son forzamientos externos (Ussiri & Lal, 2017). Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés) (2014) es sumamente probable que el calentamiento observado a partir mediados del siglo XX haya sido causado principalmente por factores antropogénicos (ver **Figura 1**).

En este estudio, se encontró que el calentamiento observado entre 1951 y 2010 (barra color negro) está por encima de la variabilidad interna natural (marcada con líneas negras). Asimismo, se encontró que los gases de efecto invernadero (GEI) emitidos por la humanidad (barra verde) son la mayor causa del calentamiento observado y que en combinación con otros forzamientos antropogénicos (barra amarilla) generan un calentamiento muy similar al calentamiento que se dio en ese periodo. La barra naranja muestra el calentamiento causado por la combinación de todos los forzamientos antropogénicos, y se puede observar que es muy similar a la barra negra que muestra el calentamiento observado (IPCC, 2014). Lo anterior muestra que es altamente probable que las actividades antropogénicas sean las responsables del cambio climático actual.



**Figura 1.** Contribuciones al cambio observado en la temperatura en superficie de 1951 a 2010. Intervalos evaluados probables (líneas o bigotes) y sus puntos medios (barras) (IPCC, 2014).

La afectación ha sido tal, que en 2017 se estimó que las actividades humanas ya habían causado un calentamiento global de  $\sim 1.0$  °C con respecto a los niveles preindustriales (tomando como referencia la temperatura media global en superficie de 1850 a 1900) (IPCC, 2018). Dentro de todas las actividades humanas, la emisión de GEI ha sido asociada como la mayor causa del calentamiento global observado. Dentro de los GEI de larga duración, el que más ha contribuido al cambio climático y él que se encuentra en mayor concentración en la atmósfera es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (Organización Meteorológica Mundial, 2021; Ussiri & Lal, 2017).

Según el análisis más reciente de la Organización Meteorológica Mundial (OMM), en 2020 se alcanzaron nuevos máximos en las concentraciones de los GEI principales ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ). En particular, el  $\text{CO}_2$  reportó un incremento del 149% respecto a los niveles preindustriales con una concentración de  $413.2 \pm 0.2$  ppm. Estas emisiones proceden principalmente de la quema de combustibles fósiles y la producción de cemento. Solamente la quema de combustibles fósiles emitió 31.5 Gt $\text{CO}_2$  (Gigatoneladas de  $\text{CO}_2$ ) en 2020, mientras que la deforestación y otros cambios en el uso del suelo aportaron 5.7 Gt $\text{CO}_2$  (Organización Meteorológica Mundial, 2021).

Múltiples convenios internacionales se han hecho para enfrentar la situación climática. Uno de los más destacados es la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) que tiene como objetivo estabilizar las concentraciones atmosféricas de GEI a un nivel que evite que las interferencias antropogénicas sean peligrosas en el sistema climático (CMNUCC, 1992). Cabe destacar que en 1992 el Gobierno de México firmó, aprobó y ratificó ante la ONU, su consentimiento en obligarse a cumplir con los lineamientos establecidos en este instrumento (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2015).

Los integrantes de la CMNUCC han firmado varios acuerdos después de su formación, destacando el protocolo de Kioto y el acuerdo de París. El primero fue adoptado en 1997 durante la Tercera Conferencia de las Partes de la CMNUCC (CoP 3); en él se establecieron metas cuantitativas específicas para reducir las emisiones de GEI. Las metas eran obligatorias para países desarrollados y con economías en transición, sin embargo, países en desarrollo como México no tuvieron esta obligación (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2015).

Asimismo, el acuerdo de París fue alcanzado por las partes de la CMNUCC el 12 de diciembre de 2015 y hasta el momento, lo han firmado 195 participantes. Este acuerdo mejora la aplicación de la CMNUCC y plantea objetivos importantes como limitar el aumento de la temperatura media global por debajo de 1.5°C; mejorar la capacidad de adaptación al cambio climático y que los flujos económicos sean coherentes con un desarrollo resiliente al clima y bajas emisiones de GEI (CMNUCC, 2015).

En ese mismo sentido, se han planteado varias posibles trayectorias (o escenarios) para limitar el calentamiento global a 1.5 °C con sobrepaso nulo o reducido. En todas las trayectorias la vía principal para lograrlo es la disminución de las emisiones originadas en procesos industriales y por el uso de combustibles fósiles. Todos los escenarios propuestos incluyen retirar CO<sub>2</sub> de la atmósfera, pero la magnitud y la forma en que se retirará varía entre cada uno. Las trayectorias posibles dependen de varios factores, entre ellos: las innovaciones tecnológicas para tener una menor demanda energética y baja en emisiones de carbono, los cambios en los estilos de vida, la forestación, la gestión de sistemas de tierras y la cooperación internacional. En un escenario ideal, solamente se necesitaría reforestación para retirar CO<sub>2</sub> atmosférico. Ello implicaría reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> un 58 % para 2030 y hasta 93% para 2050 a través de innovaciones sociales, empresariales y tecnológicas; dando lugar a una menor demanda energética. No obstante, un escenario en el que el desarrollo social y tecnológico sigue pautas históricas, las reducciones en las emisiones se lograrían principalmente cambiando el modo en que se produce la energía y las

mercancías, y en menor grado reduciendo la demanda. Aun así, las reducciones en las emisiones de CO<sub>2</sub> tendrían que disminuir en 41 % para 2030 y 91 % para 2050 (IPCC, 2018).

En este escenario en el que se siguen las pautas históricas, para lograr limitar el calentamiento global a 1.5°C será necesario retirar 687 GtCO<sub>2</sub> de la atmósfera mediante captura y almacenamiento de carbono (CAC) para 2100 (IPCC, 2018). Este planteamiento resalta la importancia de desarrollar e implementar tecnologías para la captura y almacenamiento de carbono. Sin embargo, el almacenamiento tiene algunos inconvenientes como el riesgo de fuga del CO<sub>2</sub> así como el desconocimiento de sus efectos en el medio ambiente. Por lo tanto, el desarrollo de las tecnologías de captura de carbono y uso (CCU) parecen ser más significativas que simplemente almacenar el CO<sub>2</sub> (Zhu et al., 2020).

El CO<sub>2</sub> capturado puede ser usado de distintas formas; de manera directa o mediante su transformación a otros productos de interés. En la actualidad se utilizan alrededor de 230 MtCO<sub>2</sub>/año (Megatoneladas de CO<sub>2</sub> por año). El mayor consumidor es la industria de fertilizantes, que utiliza 125 MtCO<sub>2</sub>/año como materia prima en la fabricación de urea, seguida de la industria del petróleo y el gas, que consume entre 70 a 80 MtCO<sub>2</sub>/año para la recuperación mejorada del petróleo. Otros usos comerciales del CO<sub>2</sub> incluyen la producción de alimentos y bebidas, refrigeración, tratamiento de agua e invernaderos (IEA, 2020).

Las nuevas vías de uso del CO<sub>2</sub> involucran tecnologías químicas y biológicas para su transformación; muchas de estas vías aún se encuentran en una etapa temprana de desarrollo. Los productos que se pueden obtener a base de CO<sub>2</sub> por estas nuevas tecnologías se pueden categorizar en combustibles, químicos y materiales de construcción (IEA, 2020).

Para la producción de combustibles, el CO<sub>2</sub> e hidrógeno se convierten en un hidrocarburo sintético que es tan fácil de manipular y utilizar como un combustible fósil. No obstante, uno de los problemas es que su producción consume mucha energía y es más viable económicamente cuando se dispone de energía renovable de bajo costo y CO<sub>2</sub> en alta concentración (IEA, 2020). En la producción de químicos, el CO<sub>2</sub> se puede convertir en polímeros y productos químicos primarios como el etileno y el metanol, que son componentes básicos para la industria petroquímica y de plásticos. En esta área, la necesidad de hidrógeno y energía varía significativamente según la vía química y de producción (IEA, 2020). Finalmente, en cuanto a la producción de materiales de construcción, la conversión suele consumir menos energía que los dos tipos de productos anteriores, e implica el almacenamiento permanente de CO<sub>2</sub> en los materiales (IEA, 2020).

De los tres enfoques mencionados anteriormente, la transformación de CO<sub>2</sub> a productos químicos y combustibles tiene la ventaja de que sus productos pueden reemplazar a aquellos provenientes de fuentes fósiles. Esto es importante, ya que la mayoría de las emisiones de CO<sub>2</sub> antropogénicas provienen de la quema de combustibles fósiles (Organización Meteorológica Mundial, 2021). En cambio, si usáramos combustibles que vinieran de una transformación del CO<sub>2</sub> con energía renovable, estos combustibles tendrían cero emisiones netas. Además, permitirían un fácil almacenamiento y transporte de la energía producida mediante energías renovables y el uso de los sistemas de transporte existentes, entre otras ventajas. Asimismo, la producción de químicos a partir de CO<sub>2</sub> es importante ya que en la actualidad la gran mayoría de los químicos comunes provienen de fuentes no renovables (Ravelli & Samori, 2021). Pero esto enfrenta un severo problema, ya que se espera que las reservas de petróleo no duren más de 44 años a partir de 2022 (Organization of the Petroleum Exporting Countries, 2022).

Debido a que la transformación de CO<sub>2</sub> a combustibles y químicos puede requerir mucha energía (IEA, 2020), es necesario encontrar maneras de reducir los requerimientos energéticos que consume el proceso. Una forma de hacerlo es mediante el desarrollo de catalizadores más activos que los utilizados actualmente y a su vez optimizar las condiciones de reacción (C. H. Huang & Tan, 2014).

Dado lo anterior, en este trabajo se hará un estudio sistemático sobre nanocatalizadores optimizados que puedan ayudar a transformar el CO<sub>2</sub> a productos de valor a través de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

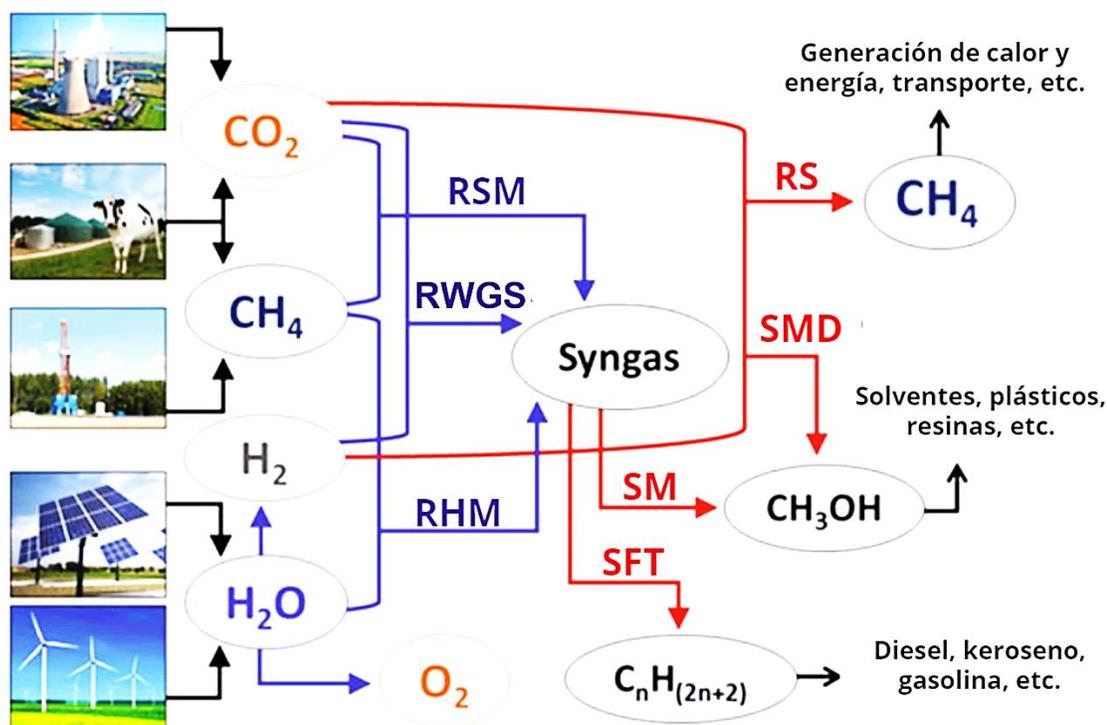
## **1.1 Antecedentes**

### **1.1.1 Transformación de CO<sub>2</sub> a productos químicos y combustibles**

A pesar de las dificultades que representa transformar el CO<sub>2</sub> a productos químicos y combustibles, en la actualidad ya operan plantas industriales en esta área. Según un reporte de la Agencia Internacional de Energía de 2020, la planta más grande para generar combustibles a partir de CO<sub>2</sub> es la instalación de George Olah en Islandia, que convierte alrededor de 5600 tCO<sub>2</sub>/año en metanol. Para ello, utiliza hidrógeno producido a partir de electricidad renovable. En cuanto a la producción de químicos, una planta activa es Covestro, que produce alrededor de 5000 t de polímeros por año en Dormagen, Alemania. En esta empresa, el CO<sub>2</sub> sustituye hasta el 20% de la materia prima fósil normalmente utilizada en el proceso (IEA, 2020).

A pesar de que existen algunos ejemplos de éxito comercial, la transformación de  $\text{CO}_2$  a químicos y combustibles aún es un área en crecimiento. Para impulsar su desarrollo, se requiere mejorar la comprensión de los mecanismos de conversión de  $\text{CO}_2$ , así como la realización de evaluaciones económicas y tecnológicas. En particular, la conversión de  $\text{CO}_2$  a productos químicos y combustibles se puede llevar a cabo por rutas químicas o biológicas mediante varios procesos como: fotocatalisis, electroquímica, conversión biológica y termocatálisis (W. Li et al., 2018; Simakov, 2017). Este último enfoque se abordará en este trabajo.

Existen varias rutas para transformar el  $\text{CO}_2$  a productos químicos y combustibles mediante termocatálisis, algunas de las más importantes se ilustran en la **Figura 2**. En esta figura, cada ruta está señalada con siglas que hacen referencias al nombre de la reacción, cuya descripción se encuentra en el pie de la figura. Además, del lado izquierdo se encuentran los reactivos que se pueden usar, así como una imagen que ilustra una posible fuente del reactivo.



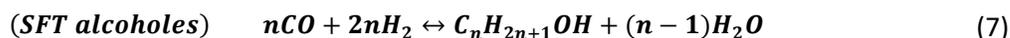
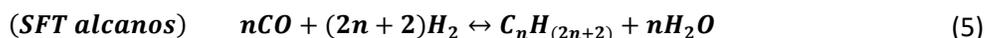
**Figura 2.** Rutas principales\* para convertir  $\text{CO}_2$  a combustibles o químicos (Editado de Simakov, 2017).

\* Estas rutas son la reacción de desplazamiento inverso del gas de agua (RWGS por sus siglas en inglés), reformado seco de metano (RSM), reacción de Sabatier (RS), síntesis de metanol directa (SMD), Síntesis Fischer-Tropsch (SFT) y síntesis de metanol (SM). Syngas es un anglicismo para gas de síntesis que está compuesto por  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ .

Para incorporar al  $\text{CO}_2$  a una cadena de valor, el  $\text{CO}_2$  se puede combinar con  $\text{H}_2$  o  $\text{CH}_4$  como fuentes de hidrógeno y puede seguir varias rutas. Las rutas químicas que se muestran en azul son aquellas que

producen CO, qué en conjunto con el H<sub>2</sub>, componen al gas de síntesis o *syngas*. Por otro lado, las rutas que se muestran en rojo son aquellas cuyos productos son combustibles o químicos de valor comercial. Como se puede observar, a partir del gas de síntesis se puede obtener metanol o hidrocarburos con longitud de cadena variable. Las otras dos rutas que obtienen productos con valor comercial son la síntesis de metano y metanol a partir de la reacción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> (Simakov, 2017).

De las reacciones ilustradas en la **Figura 2**, aquellas que pueden incorporar al CO<sub>2</sub> en la cadena de producción de combustibles y químicos se encuentran en las **Ecuaciones 1-7** (Méndez & Ancheyta, 2020; Simakov, 2017). Las **Ecuaciones 1-4** utilizan directamente el CO<sub>2</sub> como reactivo, no obstante, las **Ecuaciones 5-7** son importantes ya que al efectuarse la RWGS se obtiene como producto CO, en cual no es un producto final; sin embargo, mediante la reacción de Fisher-Tropsch puede convertirse en un alcano (**Ecuación 5**), un alqueno (**Ecuación 6**) o un alcohol (**Ecuación 7**).



En particular, las reacciones que usan H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> como reactivos se conoce como reacciones de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sin importar los productos que generen (W. Li et al., 2018). En la **Figura 2** se ilustran tres posibles rutas químicas en la hidrogenación de CO<sub>2</sub>: reacción de desplazamiento inverso del gas de agua (RWGS por sus siglas en inglés), síntesis directa de metanol (SDM) y la reacción de Sabatier (RS). Sus correspondientes reacciones, así como su entalpía de reacción a 298K se encuentran en las **Ecuaciones 1, 2 y 3** respectivamente. Adicionalmente, en la **Ecuación 4** se encuentra la reacción de reformado seco de metano (RSM). Es importante mencionar que en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> se pueden obtener otros productos además de los que se encuentran en las **Ecuaciones 1-3**. Algunos de esos productos son ácido fórmico (HCOOH) y el dimetil éter (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) (W. Li et al., 2018; Simakov, 2017).

Como se observó en la **Figura 2**, existen varios posibles productos que se pueden obtener de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, el producto generado dependerá de las condiciones de reacción, así como del catalizador utilizado (Simakov, 2017). En cuanto al catalizador, algunos aspectos que afectan su selectividad en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> son: el soporte, las interacciones metal-soporte, la presencia de promotores (como óxidos de metales de transición reducibles), la formación de aleaciones bimetálicas, la adición de metales alcalinos y el recubrimiento de las partículas metálicas. Al modificarlos es posible mejorar la selectividad del catalizador para una reacción en particular (Zhu et al., 2020).

Aún existen muchos desafíos en cuanto a la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Por un lado, se necesitan diseños de reactores innovadores ya que pueden ocurrir simultáneamente reacciones endotérmicas y exotérmicas. Por otro lado, aún es un desafío el desarrollo de catalizadores adecuados, ya que en todas las reacciones mencionadas anteriormente puede ocurrir desactivación del catalizador.

Asimismo, existe la necesidad de que los nuevos catalizadores sean altamente activos, estables y económicos para que el proceso sea económicamente viable (Simakov, 2017). En ese sentido, los catalizadores heterogéneos pueden satisfacer estos requerimientos.

Un catalizador heterogéneo soportado convencional consiste en nanopartículas metálicas (típicamente metales de transición) dispersas sobre un soporte cerámico. Por cuestiones económicas se suelen usar metales de transición de bajo costo como Cr, Fe, Cu y Ni. No obstante, los metales del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) han demostrado actividad catalítica superior y una excelente resistencia contra el coque. Sin embargo, los altos precios de los catalizadores del grupo del platino han limitado su uso, pero este costo se puede reducir al disminuir el porcentaje de metal en el catalizador.

Típicamente, estos catalizadores utilizan un porcentaje metálico de entre 1 y 5 wt% (porcentaje en peso). Pero se ha mostrado que los catalizadores nanoestructurados dan igual o mejor rendimiento que los convencionales y por lo tanto se puede disminuir la cantidad de metal soportado (W. Li et al., 2018; Simakov, 2017).

### 1.1.2 Efecto del soporte en la actividad catalítica

Los soportes catalíticos tradicionales en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> son los óxidos metálicos incluyendo el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y zeolitas, debido a que son buenos para dispersar, estabilizar y proporcionar

buenas propiedades mecánicas a la fase activa (Fuentes & Díaz, 1997; W. Li et al., 2018). Pese a que esta es su función básica, en algunas reacciones los soportes pueden actuar también como fase activa (Fuentes & Díaz, 1997). Existen múltiples factores del soporte que pueden afectar el desempeño de los catalizadores como: el diámetro de poro, la estructura de los soportes, la química superficial y la interacción soporte-fase activa (W. Li et al., 2018).

Para el caso de catalizadores de paladio soportados para hidrogenación de CO<sub>2</sub>, existen trabajos reportados que demuestran que tanto la selectividad como la conversión dependen fuertemente de la composición del soporte (Bobadilla et al., 2018; Fujitani et al., 1995; Kwak et al., 2013). En el caso del trabajo de T. Fujitani et al. (1995), se utilizaron distintos óxidos metálicos como soporte y se obtuvieron resultados de selectividad y actividad muy variados; estos resultados se muestran en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Conversión y selectividad de catalizadores de paladio soportados en distintos óxidos metálicos.

Catalizador*	Conversión de CO <sub>2</sub> (%)	Selectividad (%)			
		CH <sub>4</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH	HCOOCH <sub>3</sub>
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4	18.6	51.5	29.9	0
Pd/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	12.6	65.0	22.4	0
Pd/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.6	0.5	47.9	51.5	0.1
Pd/SiO <sub>2</sub>	0.05	0	0	100	0
Pd/TiO <sub>2</sub>	15.5	0.2	95.9	3.9	0
Pd/ZnO	13.9	0.1	62.3	37.5	0.1
Pd/ZrO <sub>2</sub>	0.4	14	81.7	4.3	0

\*Las condiciones de reacción para todos los catalizadores fueron: 523 K, 5.0 MPa, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3, flujo de 300 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, 1 g de catalizador (10 wt% Pd) y 2 horas de reacción (Fujitani et al., 1995).

En la **Tabla 1** se puede observar que el catalizador con mayor conversión fue aquel soportado en Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, teniendo metanol como principal producto; Fujitani et al. (1995) lo atribuyeron a una cantidad óptima de sitios Pd<sup>n+</sup> (donde 0 < n < 2) que son estabilizados por Ga<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Estos sitios fueron relacionados con anterioridad con una mayor actividad en la síntesis de metanol a partir de la reacción CO + H<sub>2</sub>. Por otro lado, el soporte que obtuvo la mayor selectividad hacia CO fue el TiO<sub>2</sub>. Otros trabajos sugieren que en general, el TiO<sub>2</sub> propicia una mejor actividad para la RGWS que los soportes irreducibles debido a la facilidad con que genera vacancias de oxígeno; las cuales funcionan como un sitio de adsorción fuerte para el CO<sub>2</sub> (Zhu et al., 2020). Asimismo, es posible observar que el catalizador Pd/SiO<sub>2</sub> tiene una actividad tres

órdenes de magnitud menor que los catalizadores más activos. Esto muestra que, aunque el Pd posee características catalíticas favorables para muchas reacciones, en ciertas condiciones no se muestra muy activo.

Estudios recientes han reportado que metales como el Pd y el Pt, aunque son capaces de activar el H<sub>2</sub> fácilmente, adsorben y activan muy débilmente el CO<sub>2</sub>. Lo anterior se ha probado teórica y experimentalmente (Kattel et al., 2016; Kwak et al., 2013). En particular, Kattel et al. (2016) mediante una combinación de teoría del funcional de la densidad (DFT), simulaciones cinéticas de Monte Carlo (KMC) y mediciones experimentales, mostraron que incluso una nanopartícula de Pt es incapaz de reducir el CO<sub>2</sub> por sí sola debido a que lo adsorbe muy débilmente (a pesar de tener una gran cantidad de sitios de baja coordinación).

Asimismo, Kwak et al. (2013) de forma experimental encontraron que Pd dispersado atómicamente en nanotubos de carbono de pared múltiple (Pd/MWCNT) es inactivo para la reducción de CO<sub>2</sub> a temperaturas de reacción debajo de 500°C. Esto se atribuyó a que ni el paladio ni los nanotubos de carbono pueden adsorber y activar el CO<sub>2</sub> en esas condiciones de reacción. No obstante, al añadirle La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a los catalizadores Pd/MWCNT se logró tener actividad. Zhu et al. (2020) sugieren que puede ser por la reducibilidad de la lantana; cuyas vacancias de oxígeno formadas en la reducción, funcionan como sitios de adsorción del CO<sub>2</sub>.

En este mismo estudio de Kwak et al. (2013) se encontró que si el Pd se dispersa atómicamente sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sí tiene actividad. Sin embargo, la alúmina es un soporte irreducible por lo que no puede aplicarse la sugerencia anterior de Zhu et al. (2020). Lo anterior puede ser explicado por los resultados de Bobadilla et al. (2018), quien hizo un estudio *operando* en espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS por sus siglas en inglés). Bobadilla et al. (2018) observaron que el CO<sub>2</sub> reacciona con los grupos hidroxilo de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formar bicarbonatos que posteriormente forman formiatos al reaccionar con hidrógeno (que llega al soporte migrando desde las partículas metálicas). Este formiato posteriormente se descompone en CO.

Lo anterior, demuestra la importancia que tiene el soporte y los promotores en las reacciones de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Asimismo, se observa que dependiendo del producto deseado en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> se buscará ciertas características en el soporte o promotores. En la siguiente sección se hablará en más detalle de la reacción RWGS y de que factores favorecen la actividad y selectividad para esta reacción.

### 1.1.3 Reacción de desplazamiento inverso del gas de agua (RWGS)

La reacción de desplazamiento inverso de vapor de agua (frecuentemente abreviada como RWGS, del inglés *reverse water-gas shift*) es ampliamente estudiada ya que el CO producido puede posteriormente convertirse en químicos y combustibles valiosos. Seguir esta línea de procesamiento de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> a CO a hidrocarburos) con energías renovables puede ayudar no solamente a afrontar el cambio climático, sino también a afrontar la crisis energética e industrial que generará la falta de petróleo en algunos años (González-Castaño et al., 2021). En esta línea de procesamiento del CO<sub>2</sub>, una vez obtenido el CO se puede transformar a alcanos, alquenos y alcoholes mediante tecnologías bien desarrolladas como la síntesis Fisher-Tropsch (Paalanen & Weckhuysen, 2020).

Los procesos Fisher-Tropsch ya han sido implementados antes utilizando carbón, biomasa o gas natural como fuente de CO e H<sub>2</sub>. No obstante, la mayoría de las plantas industriales cerraron ante la abundancia y precios bajos del petróleo (Chavez & Korswagen, 1987; Subramanian et al., 2018). A pesar de ello, hoy en día existen algunas empresas que comercializa combustibles y químicos hechos con procesos Fisher-Tropsch (Méndez & Ancheyta, 2020). Una de estas empresas es SASOL, en ella, parte de sus hidrocarburos son producidos con energías renovables y fuentes de carbono sustentables, como CO<sub>2</sub> capturado de la atmósfera. Sin embargo, aún se requieren avances tecnológicos para hacer costeable la producción de hidrocarburos que vengan completamente de CO<sub>2</sub> atmosférico. Uno de los procesos a mejorar es la transformación de CO<sub>2</sub> a CO mediante RWGS (SASOL, s/f).

El reto más importante para la RWGS es lograr un alta actividad y selectividad a CO a temperaturas bajas. En especial, es difícil minimizar la metanación de CO y CO<sub>2</sub>, ya que está termodinámicamente favorecida a temperaturas y presiones bajas (Zhu et al., 2020). Para hacer un diseño racional de catalizadores que superen los retos actuales, es necesario entender los mecanismos de reacción y desactivación. Con ello se podrá entender que factores favorecen la actividad y selectividad de la reacción.

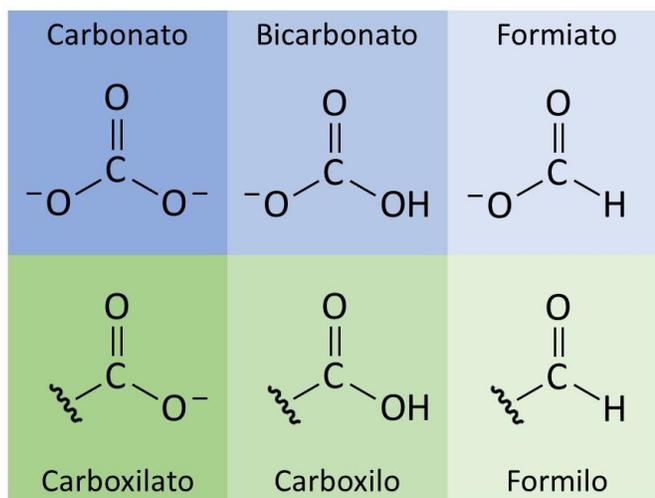
#### 1.1.3.1 Mecanismos de reacción y desactivación

Actualmente, existen dos mecanismos de reacción propuestos:

- **Mecanismo redox:** El CO<sub>2</sub> se adsorbe y se reduce a CO directamente en el catalizador. Posteriormente las especies H reducen nuevamente el catalizador y producen H<sub>2</sub>O. En este

mecanismo, ni la disociación ni la formación de especies intermediarias involucran especies H. El  $\text{CO}_2$  es reducido en una superficie donadora de electrones, que típicamente es un metal o una vacancia de oxígeno en óxidos reducibles (González-Castaño et al., 2021; Zhu et al., 2020).

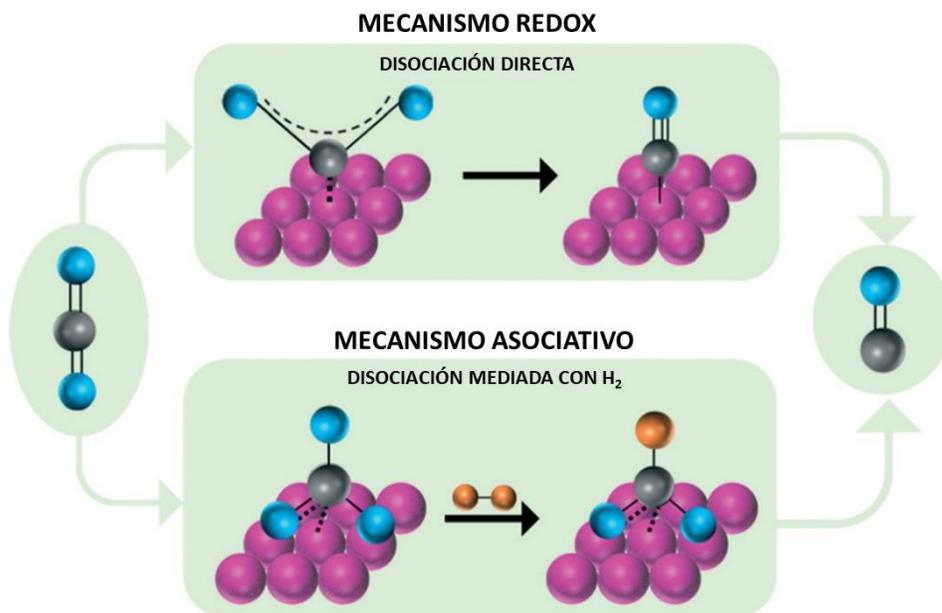
- **Mecanismo asociativo:** El  $\text{CO}_2$  es adsorbido en el catalizador y posteriormente reacciona con el H disociado para formar alguna especie intermediaria como formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), formilo ( $^*\text{CHO}$ ), carboxilo ( $^*\text{COOH}$ ), carboxilato ( $^*\text{COO}^-$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) o bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) que se descomponen para formar CO y  $\text{H}_2\text{O}$  (**Figura 3**). El intermediario clave puede variar para cada catalizador y condiciones de reacción (González-Castaño et al., 2021; Zhu et al., 2020).



**Figura 3.** Principales intermediarios clave que se pueden formar en la reacción RWGS.

El mecanismo de reacción dominante dependerá de eventos que van desde lo atómico hasta la macro escala, incluyendo la composición del catalizador, sus propiedades estructurales y las condiciones de reacción (González-Castaño et al., 2021). En consecuencia, hay una gran variedad de mecanismos observados en la literatura. Una simplificación de los dos tipos de mecanismos propuestos se encuentra en la **Figura 4**.

A pesar de la variabilidad del mecanismo de reacción, mediante estudios teóricos se ha encontrado que en metales con una fuerte interacción con el oxígeno propiciarán más el mecanismo redox (ej. Cu, Ni, Rh). En cambio, cuando esta interacción con el oxígeno no es tan fuerte es más probable tener el mecanismo asociativo (Ej. Pd, Pt, Ag) (González-Castaño et al., 2021).



**Figura 4.** Mecanismos de reacción simplificados para la reacción RWGS (Editado de González-Castaño et al., 2021).

De forma similar, en algunos estudios se ha encontrado que los soportes irreducibles tienden a realizar el mecanismo asociativo, mientras que los reducibles suelen presentar el mecanismo redox. Lo cual, es probablemente causado por la mayor presencia de vacancias de oxígeno en los soportes reducibles que son capaces de realizar la reducción directa del  $\text{CO}_2$ . No obstante, debe recordarse que las condiciones de reacción pueden alterar el mecanismo. Por ejemplo, para catalizadores  $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  se describió que cambia de un mecanismo redox a uno redox-asociativo vía especies formiato al aumentar la temperatura de 200 a 300°C (González-Castaño et al., 2021).

Por otro lado, en cuanto a los mecanismos de desactivación uno de los problemas principales es la acumulación de coque en el soporte o metal del catalizador (González-Castaño et al., 2021; Zhu et al., 2020).

### 1.1.3.2 Factores que favorecen la actividad y selectividad

Sin importar el mecanismo que se siga, un catalizador activo para la RWGS debe cumplir dos funciones (Zhu et al., 2020):

- Disociación del  $H_2$  e hidrogenación de oxígeno para formar  $H_2O$ .
- Adsorción del  $CO_2$  y ruptura de uno de sus enlaces C-O.

La disociación del  $H_2$  y la hidrogenación puede hacerse sobre un metal de transición típico como Pd y Pt. En cambio, para la adsorción del  $CO_2$ , el soporte y/o el promotor cumplen un papel fundamental (González-Castaño et al., 2021; Zhu et al., 2020). Asimismo, es importante mencionar que el  $CO_2$  puede adsorberse de distintas maneras. En superficies limpias existen tres posibilidades, la primera es que ocurra una mera fisorción, la segunda que se quimisorba y forme carboxilatos ( $CO_2^{v}$ ) o carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) y la tercera que se disocie directamente (Burghaus, 2014). El tipo de adsorción que ocurra dependerá de las condiciones y de la superficie. Además, el  $CO_2$  puede interactuar tanto con los sitios ácidos como básicos de la superficie. Puesto que, en términos organometálicos, el  $CO_2$  tiene dos sitios de reacción diferentes. El primero es el átomo de carbón que tiene carácter de ácido de Lewis. Mientras que el átomo de oxígeno tiene un carácter de base de Lewis (Burghaus, 2014).

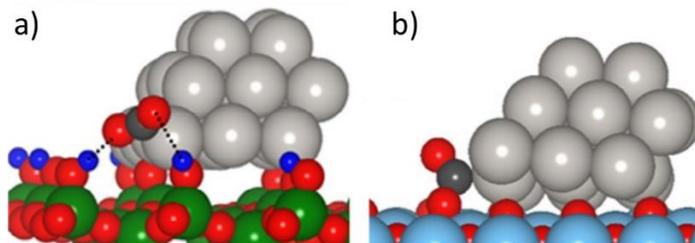
Sin embargo, la actividad no es la única cuestión importante, pues una alta selectividad es fundamental para hacer los procesos costeables. Por lo que también hay que considerar que factores hacen selectivo a un catalizador para RWGS. Estos son los siguientes (Zhu et al., 2020):

- Una habilidad moderada para disociar el enlace C-O.
- Una débil adsorción del CO.

Estos dos puntos son importantes para evitar una posterior hidrogenación de CO. Adicionalmente, se debe lograr un balance entre la disociación del enlace C-O y la hidrogenación para regular la actividad y selectividad (Zhu et al., 2020). Como se mencionó antes, los sitios oxofílicos (estén en el metal o el soporte) son buenos para propiciar la ruptura del enlace C-O. Pero cuando la oxofilicidad es muy fuerte, puede propiciar la ruptura de los dos enlaces C-O. Esto, en conjunto con una alta habilidad de hidrogenación propiciaría una mayor producción de metano o metanol (González-Castaño et al., 2021; Zhu et al., 2020). Es por ello que, en general, metales como el Cu y Au tienen una casi nula formación de  $CH_4$ , mientras que el Pd o Pt si forman metano en baja proporción y metales como Ni o Rh tienen una alta selectividad a metano (Solis-García & Fierro-Gonzalez, 2019; Zhu et al., 2020).

Asimismo, para una gran variedad de sistemas se ha encontrado que la zona activa para la RWGS es la interfaz metal-soporte (González-Castaño et al., 2021; Zhu et al., 2020). Ejemplo de ello es un estudio sobre la hidrogenación de  $CO_2$  en Pt, Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub> mediante DTF se demostró que hay una importante sinergia entre el Pt y el soporte. Por ejemplo, se midió que la energía de adsorción del  $CO_2$  es menor en la

interfaz metal-soporte que en el metal puro (para ambos soportes). Se encontró que los oxígenos del  $\text{CO}_2$  interactúan preferentemente con el soporte, mientras que el C interactúa con el Pt. Asimismo, la energía de adsorción de  $\text{CO}_2$  fue menor en el  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  que en el  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ ; lo cual, se atribuyó a las vacancias de oxígeno del  $\text{TiO}_2$ . Esto se observa en la **Figura 5**, ya que la distancia entre los oxígenos del  $\text{CO}_2$  y el soporte es menor para el catalizador  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  (Kattel et al., 2016).



**Figura 5.** Adsorción de  $\text{CO}_2$  en a)  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  y b)  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ . Si: verde, Ti: azul claro, Pt: gris claro, C: gris fuerte, O: rojo e H: azul fuerte (Editado de Kattel et al., 2016).

Debido a la importancia de la interfaz metal-soporte, las partículas metálicas de menor tamaño pueden propiciar un incremento de la actividad y selectividad a CO. Este aumento de la actividad se debe tanto al aumento del número de sitios disponibles para reacción, como al aumento de los sitios interfaciales metal-soporte (Zhu et al., 2020). Una fuerte interacción entre el metal y el soporte ayuda a tener una mayor dispersión metálica, con la posibilidad de llegar a tener átomos metálicos aislados dispersos de forma individual en el soporte (*single atoms*) (Yang et al., 2013; Zhu et al., 2020). Adicionalmente, esta maximización de la eficiencia es una manera de subsanar el elevado costo y baja abundancia natural del Pd.

Otra cuestión importante por mencionar es que, para metales como Pd, Ni y Ru, se ha observado que la hidrogenación del  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  está favorecida en superficies metálicas planas; las cuales están más fácilmente presentes en partículas grandes (González-Castaño et al., 2021). Distintos trabajos experimentales y teóricos han encontrado que en varios metales de transición (al menos Ru, Rh, Au, Ni e Ir) los sitios activos para la RWGS son los átomos dispersos (Zhu et al., 2020). Por ejemplo, para un catalizador de  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  se encontró que hay mayor selectividad hacia CO cuando el Ru está disperso atómicamente que cuando está en nanopartículas ( $\sim 2.6$  nm) probablemente debido a una menor energía de adsorción del CO cuando el Ru está disperso atómicamente (Aitbekova et al., 2018).

Muchos trabajos se han enfocado solo en el efecto del tamaño de partícula y no tanto en su interacción con el soporte. No obstante, es de esperarse que la interacción con el soporte cambie al disminuir o aumentar el tamaño de partícula. Por ejemplo, para catalizadores Ir/CeO<sub>2</sub> se mostró que la selectividad depende del tamaño de partícula de Ir (S. Li et al., 2017). Partículas de ~2.5 nm forman metano, mientras que si las partículas son pequeñas (<1nm) o hay dispersión atómica, la selectividad es hacia CO. S. Li et al. (2017) encontraron que el Ir en partículas pequeñas y disperso atómicamente está parcialmente oxidado por la fuerte interacción con el CeO<sub>2</sub>. Mientras que las partículas grandes están principalmente reducidas. Por lo tanto, los autores proponen que las partículas de Ir parcialmente oxidadas son el principal sitio activo para RWGS.

Dado que una reacción RWGS ocurre en la interfaz metal-soporte, ajustar con precisión las interacciones metal-soporte y maximizar los sitios interfaciales puede mejorar en gran medida la actividad y aumentar la selectividad hacia el CO (Zhu et al., 2020). Esta maximización de sitios interfaz metal-soporte se puede lograr al reducir el tamaño de las partículas de los metales, ajustar los procedimientos de pretratamiento o ajustar las propiedades de los soportes (Zhu et al., 2020).

En cuanto al soporte, en general se ha encontrado que las vacancias de oxígeno (O<sub>v</sub>) cumplen un rol fundamental como sitios de adsorción del CO<sub>2</sub>; estas vacancias son más fácilmente encontradas en soportes reducibles o se pueden añadir promotores con esta característica (Zhu et al., 2020). En general se ha encontrado que la actividad de los catalizadores metálicos es mayor cuando se encuentran en soportes reducibles (CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) que irreducibles (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pero que pueden formar metano más fácilmente (Zhu et al., 2020). Posiblemente porque las O<sub>v</sub> favorecen la remoción de ambos oxígenos del CO<sub>2</sub> y facilitan la hidrogenación de las especies C formadas. Respecto a los soportes irreducibles, se ha mostrado que los sitios superficiales, como grupos -OH, pueden ser fundamentales para interactuar con el CO<sub>2</sub> y formar intermediarios de reacción que posteriormente se hidrogenan y forman CO (Bobadilla et al., 2018; Kwak et al., 2013). Además, independientemente del soporte, es posible adicionar especies metálicas alcalinas para mejorar la actividad y selectividad para la RWGS (Zhu et al., 2020). Se ha sugerido que estas mejorías se dan por un aumento de la reducibilidad y el número de sitios básicos; los cuales, sirven para adsorber el CO<sub>2</sub> ácido (Zhu et al., 2020).

En resumen, se puede decir que un catalizador para RWGS debe ser capaz de: 1) adsorber del CO<sub>2</sub>, 2) romper solo uno de sus enlaces C-O y 3) tener una débil adsorción del CO. Para lo primero, un aumento en las propiedades de acidez-basicidad puede ser benéfico. Mientras que, para lo segundo, una oxofilicidad moderada es necesaria, ya sea en el metal o en el soporte. Esta oxofilicidad puede darse por

vacancias de oxígeno en el soporte, así como por las características del metal. Además, se necesita capacidad para 1) disociar el  $H_2$  y 2) hidrogenar oxígeno para formar  $H_2O$ . Los metales de transición (en especial los metales nobles) pueden aportar estas características.

De igual modo, es importante mencionar que una alta dispersión del metal suele ser benéfica para esta reacción. En general, se propone que es porque pone a disposición más sitios metálicos y aumenta los sitios metal-soporte. Estos sitios metal-soporte comúnmente se proponen como la zona activa para la RWGS (Zhu et al., 2020). En contraste, otros trabajos proponen que las partículas metálicas dispersas mejoran la actividad porque disminuyen la energía de adsorción del CO y otros que la dispersión genera sitios metálicos parcialmente oxidados por la fuerte interacción metal-soporte. Incluso se ha propuesto que estos sitios parcialmente oxidados son el sitio activo (González-Castaño et al., 2021; Zhu et al., 2020).

Dado la importancia del soporte en los catalizadores en la reacción de hidrogenación de  $CO_2$ , en especial para RWGS, en este trabajo se decidió estudiar el efecto del soporte. En particular, se estudiará la mezcla  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ , por lo que a continuación se mencionarán los efectos que se han observado al mezclar estos óxidos y cómo estas características pueden ser favorables para la RWGS.

#### 1.1.4 Efectos de la mezcla de $Y_2O_3$ con $Al_2O_3$

Dentro de los óxidos metálicos, la alúmina ( $Al_2O_3$ ) es uno de los más usados e investigados en la industria (Piconi, 2011). En particular, la  $\gamma$ - $Al_2O_3$  es comúnmente usada en catálisis por sus propiedades ácido-base superficiales, su estabilidad térmica (hasta  $600^\circ C$ ), su alta área específica ( $50$ - $300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y su capacidad para dispersar especies en superficie (Phung et al., 2014). El uso más común de la alúmina es como soporte catalítico, pero también es usado como fase activa para algunas reacciones (Mendoza-Núñez et al., 2022; Phung et al., 2014).

Por otro lado, la itria ( $Y_2O_3$ ) es un óxido metálico no utilizado comúnmente en catálisis, pero que se ha usado en algunos trabajos como aditivo en la alúmina (B. Li et al., 2016; Sun et al., 2013; Y. Wang et al., 2014; Yao et al., 2007). Frecuentemente se adiciona la itria mediante impregnación, y se logran porcentajes en peso menores al 20 wt%. En general, los reportes indican que adicionar  $Y_2O_3$  en  $Al_2O_3$  propicia una mayor y más fuerte basicidad. Esto es benéfico para algunas reacciones como el reformado seco del metano o la hidrogenación de  $CO_2$  ya que puede facilitar la adsorción de  $CO_2$  (B. Li et al., 2016;

Sun et al., 2013; Y. Wang et al., 2014; Yao et al., 2007). Aunque la mayoría de los trabajos reportan un efecto benéfico para estas reacciones, no es así en todos los casos.

Un ejemplo en el que la adición de itria fue benéfica es el trabajo de Sun et al. (2013) que estudió la modificación de catalizadores de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para el reformado seco de metano. Se encontró que la introducción de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5, 8 y 10%) mejoraba significativamente la actividad catalítica y la estabilidad. Los autores encontraron que la adición de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provocó la reducción del tamaño de partícula de Ni, mayor dispersión del Ni y una basicidad más fuerte. Al analizar los catalizadores después de la reacción, encontraron que la adición de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prevenía la sinterización de Ni, cambiaba el tipo de coque y disminuía la cantidad de coque en los catalizadores (Sun et al., 2013).

Para esa misma reacción (RSM), B. Li et al. (2016) estudiaron catalizadores de Ni y Co soportados sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los cuales, modificaron con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante impregnación secuencial y co-impregnación. Los catalizadores de Ni, mostraron resultados similares a los reportados por Sun et al. (2013) a pesar de tener una fase cristalina distinta en la alúmina. En contraste, la adición de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los catalizadores de Co provocó efectos adversos en la reacción. Se observó reducción de la actividad catalítica a causa de sinterización de las partículas de Co, un mayor depósito de coque y una reducción inadecuada del Co (B. Li et al., 2016). La causa de estos efectos tan diferentes no es claramente explicada, pero es evidente que hay una dependencia con el metal depositado.

En todos los trabajos anteriores, se usaron porcentajes de itria menores o iguales al 20 wt% ya que altos porcentajes terminarían cubriendo gran parte de la superficie si se utiliza el método de impregnación. Otra manera de estudiar la mezcla alúmina-itra es mediante la formación de óxidos metálicos mixtos (OMM).

Los OMM son frecuentemente usados ya que es posible modular de forma muy precisa sus propiedades ácido-base, su capacidad de oxidación/reducción, así como sus propiedades texturales y electrónicas (Bhaskaruni et al., 2020; Díaz de León et al., 2020; Gawande et al., 2012; Mendoza-Núñez et al., 2022). Incluso se pueden obtener resultados sinérgicos con propiedades que sobrepasen la de sus respectivos óxidos puros (Bhaskaruni et al., 2020; Gawande et al., 2012; Mendoza-Núñez et al., 2022). Existen varios métodos de síntesis para obtener OMM: sol-gel (Díaz de León et al., 2017), coprecipitación (Díaz de León, 2016), mezcla de polvos y síntesis hidrotermal son algunos ejemplos (Amaya et al., 2021; Cousin & Ross, 1990; Guzmán-Cruz et al., 2019).

En cuanto al sistema de OMM  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , se han observado tres fases cristalinas intermedias: granate de itrio y aluminio ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  cúbico), perovskita de itrio y aluminio ( $\text{YAlO}_3$  ortorrómbico o hexagonal) y monoclinica de itrio y aluminio ( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  monoclinica). Las cuales, son conocidas como YAG, YAP y YAM por sus siglas en inglés, respectivamente. No obstante, estas fases cristalinas son obtenidas de forma pura a altas temperaturas ( $\geq 1000^\circ\text{C}$ ), lo cual propicia una estructura cristalina ordenada, baja área específica y bajos volúmenes de poro (Aball & Kllnç, 2021; Lo & Tseng, 1998; Lv et al., 2012; Ying et al., 2004). Estas características no son apropiadas para catálisis, en especial en los soportes catalíticos. Lo anterior explica la casi nula existencia de trabajos en catálisis con óxidos mixtos del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ . No obstante, obtener fases cristalinas puras no es la única forma de obtener un óxido mixto, también se puede tener óxidos mixtos amorfos, e incluso algunos autores incluyen las soluciones sólidas (Gawande et al., 2012).

Uno de los pocos trabajos hechos en catálisis con el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  es el reportado por Mendoza-Núñez et al. (2022) en el que se obtuvieron nanopartículas de OMM mediante síntesis hidrotérmica con 0, 25, 50, 75 y 100 wt% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Este trabajo reporta que hay un efecto sinérgico para la formación de sitios básicos en los óxidos mixtos. No obstante, se observa que hay una considerable pérdida del área específica con el aumento de itrio (Mendoza-Núñez et al., 2022).

## 1.2 Justificación

En la actualidad los problemas relacionados al cambio climático representan riesgos para la sociedad (Organización Meteorológica Mundial, 2020). La emisión de gases de efecto invernadero ha sido atribuida como la mayor causante de este fenómeno (IPCC, 2014). En especial, el  $\text{CO}_2$  debido a que se encuentra en mayor concentración en la atmósfera respecto a otros GEI (Organización Meteorológica Mundial, 2021; Ussiri & Lal, 2017).

La captura y transformación de  $\text{CO}_2$  a compuestos de interés se ha planteado como una posible solución a este problema. Sin embargo, la alta estabilidad termodinámica del dióxido de carbono dificulta su conversión. En este sentido, es necesario el desarrollo de catalizadores para hacer que los procesos de transformación de  $\text{CO}_2$  a combustibles y químicos sean energéticamente viables (C. H. Huang & Tan, 2014). La hidrogenación catalítica de  $\text{CO}_2$  ha llamado la atención en últimas décadas porque permite obtener una gran gama de productos como metano, metanol o incluso hidrocarburos de más de dos carbonos a través de un intermediario como el CO. Los catalizadores más usados para esta reacción son metales soportados en óxidos (Simakov, 2017).

En este trabajo se decidió utilizar paladio soportado en óxidos mixtos de alúmina-itria. Se escogió el paladio debido a su buena capacidad para hidrogenar; y también porque ha mostrado ser un metal con alta sensibilidad en la actividad y selectividad dependiendo del soporte en el que esté depositado (Fujitani et al., 1995; Zhu et al., 2020). Lo anterior, facilita estudiar el efecto del soporte.

Por otro lado, para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> la mayoría de los estudios usan óxidos metálicos puros. Sin embargo, se ha reportado que los óxidos mixtos pueden ser benéficos ya que permiten modular propiedades como la reducibilidad, la acidez, la basicidad y las propiedades texturales (Bhaskaruni et al., 2020; Díaz de León et al., 2020; Gawande et al., 2012; Mendoza-Núñez et al., 2022).

En este sentido, varios trabajos han mostrado que la mezcla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoca características que pueden resultar benéficas para hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Entre ellas el aumento de la basicidad, una mayor dispersión metálica y menor depósito de coque (B. Li et al., 2016; Mendoza-Núñez et al., 2022; Sun et al., 2013; Y. Wang et al., 2014; Yao et al., 2007). A pesar de ello, ninguno de los trabajos encontrados en la literatura estudia los soportes mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

Por lo tanto, en este trabajo se evaluará el efecto de la relación Al-Y sobre la catálisis de la reacción de hidrogenación CO<sub>2</sub> desarrollada por paladio soportado en óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporosos con alta área específica.

### **1.3 Hipótesis**

Los catalizadores de paladio soportados en óxidos mixtos de aluminio e itrio modificarán sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> respecto al porcentaje en peso de cada óxido en el soporte

### **1.4 Objetivos**

### 1.4.1 Objetivo general

Estudiar catalizadores de paladio soportados en óxidos mixtos de aluminio e itrio en términos de los efectos que el porcentaje de cada óxido del soporte tiene en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .

### 1.4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar materiales del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  con distintos porcentajes de cada óxido mediante el método hidrotérmal asistido con Tritón X-100 para utilizarlos como soportes.
- Caracterizar la estructura y propiedades fisicoquímicas de los soportes y analizar el efecto del porcentaje en peso de cada óxido.
- Seleccionar aquellos soportes con una alta área específica, homogeneidad cristalina y modificación de las propiedades ácido-base respecto a los soportes puros.
- Depositar el paladio en los soportes seleccionados.
- Caracterizar la estructura y propiedades fisicoquímicas de los catalizadores  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ .
- Hacer la evaluación catalítica en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .
- Relacionar los resultados de actividad catalítica con los cambios que se encontraron en la caracterización de los soportes y catalizadores.

## Capítulo 2. Metodología

---

### 2.1 Soportes

#### 2.1.1 Primera etapa de síntesis

Se sintetizaron óxidos mixtos de aluminio e itrio mediante el método hidrotermal con Tritón X-100 (TX-100) como agente director de estructura. Lo anterior se hizo basándose en la metodología reportada recientemente por nuestro grupo de investigación en Mendoza-Núñez et al. (2022) para sintetizar nanopartículas de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Esta metodología de Mendoza-Núñez et al. (2022), fue adaptada de la reportada por H. Huang et al. (2015) para sintetizar microesferas huecas con formas de erizo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En esta primera etapa se sintetizaron cinco muestras de óxidos mixtos binarios de aluminio e itrio con 0, 25, 50, 75 y 100 wt% (porcentaje en peso) de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Las muestras se nombraron AIY-0, AIY-25, AIY-50, AIY-75 y AIY-100 respectivamente. En esta nomenclatura “Al” hace referencia a que contiene óxido de aluminio, “Y” hace referencia a que contiene óxido de itrio y el número después del guion hace referencia al porcentaje en peso nominal de óxido de itrio.

Los reactivos TX-100 (grado analítico (GA) = 100 %),  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (GA > 97 %),  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (GA = 99.8%) y urea (GA = 100 %) fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Las cantidades colocadas de cada reactivo se calcularon dependiendo del porcentaje nominal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que se buscaba obtener. H. Huang et al. (2015) reportan que 0.1 M de TX-100 propicia la mayor área específica, por lo que en este trabajo, así como en el de Mendoza-Núñez et al. (2022), se usó esta cantidad de TX-100. Además, se mantuvieron constantes las siguientes proporciones molares 1:1.2:14:600 para iones metálicos (Y más Al), TX-100, urea y agua respectivamente. Asimismo, para mantener las condiciones hidrotermales constantes se calculó tener 100 mL de fase líquida (agua desionizada más TX-100) en cada vaso de teflón de 150 mL.

Para hacer la solución matriz se colocó el agua desionizada en un vaso de precipitado con agitación vigorosa a temperatura ambiente y poco a poco se agregó el TX-100. Después de 60 minutos de agitación se agregó el precursor de aluminio; 30 minutos después se agregó el precursor de itrio y se esperó 30

minutos más. Finalmente, se agregó la urea y se dejó en agitación 60 minutos más. Al terminar el proceso de agitación se obtuvo una solución transparente con un pH = 10. Esta solución se dividió en vasos de teflón colocando aproximadamente 106 mL en cada vaso de teflón de 150 mL. Cabe mencionar que se obtuvo un volumen extra de ~ 6 mL por vaso de teflón respecto a lo calculado. Esto fue así porque no se calculó el aumento de volumen que causarían los reactivos sólidos ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y urea). Cada vaso de teflón se colocó en una autoclave y finalmente se hizo la síntesis hidrotermal a 120 °C durante 24 horas en un horno de calentamiento (marca FELISA).

Una vez hecha la síntesis se dejó decantar la muestra en un vaso de precipitado durante al menos 12 horas y se retiró la parte líquida superior para facilitar el filtrado. El precipitado blanco resultante se lavó y filtró con agua desionizada (100 mL por cada vaso de teflón) y etanol (75 mL por cada vaso de teflón) utilizando una bomba de vacío. Se esperó hasta que el precipitado obtuviera una consistencia sólida para retirarlo del filtro. Este sólido se colocó en crisoles de porcelana para secar y calcinar la muestra. El secado se hizo a 60 °C durante 12 horas mientras que la calcinación fue a 550 °C durante 6 horas. Se utilizó una rampa de 1 °C·min<sup>-1</sup> para llegar a la temperatura de secado y de 5 °C·min<sup>-1</sup> para llegar a la temperatura de calcinación. El enfriamiento ocurrió en un tiempo aproximado de 4-5 horas. Al terminar todo este proceso se pesó y guardó el material para su posterior caracterización. En la **Figura 6**, se observa un diagrama que resume la metodología de síntesis utilizada.



**Figura 6.** Diagrama de metodología de síntesis de los soportes AIYs (creado con BioRender.com).

### 2.1.2 Primera etapa de caracterización

En esta primera etapa de caracterización de los soportes se analizaron:

- Las propiedades texturales mediante fisorción de N<sub>2</sub>.

- Las propiedades ácido-base mediante la reacción modelo de 2-propanol.
- La estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX).
- Las morfologías formadas y la distribución del aluminio e itrio mediante microscopía electrónica y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDXS por sus siglas en inglés).

Se tuvo como objetivo encontrar soportes mixtos que tuvieran una alta área específica ( $\geq 150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y que tuviera una basicidad mayor a la del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Lo primero debido a que una mayor área específica ayuda a aumentar la dispersión y disminuir el tamaño de partícula (J Hackett et al., 2007). Lo segundo porque la basicidad puede ayudar a aumentar la adsorción de  $\text{CO}_2$  lo cual pudiera incrementar su hidrogenación (Zhu et al., 2020). Por otro lado, los estudios de DRX, microscopía electrónica y EDXS se usaron para conocer de qué manera el itrio y aluminio se estaban incorporando para formar un óxido. En caso de ser necesario, se harían nuevas síntesis para cumplir los objetivos mencionados. La descripción de los equipos y condiciones utilizadas para la caracterización se muestra a continuación.

Los estudios de DRX se hicieron en un espectrómetro Aeris Malvern Panalytical con radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ) en un intervalo  $2\theta$  de 10 a 80 °. Se calculó el tamaño de cristalito y el parámetro de red. Para lo primero se usó la ecuación de Scherrer (Pope, 1997):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

El tamaño de cristalito  $D$  [nm] se obtuvo a partir del ancho a media altura del pico  $\beta$  [radianes], la longitud de onda de la fuente de rayos X  $\lambda$  [nm], la posición del pico  $\theta$  [radianes] y la constante de Scherrer  $K = 0.9$ . Las mediciones de la posición del pico y el ancho a media altura se hicieron para los planos (400) y (440) de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y/o los picos (222), (400), (440) y (622) de la  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y se reportó el promedio.

Asimismo, el cálculo del parámetro de red  $a$  [Å] para cada muestra se hizo a partir de la posición de los planos (400) y (440) aplicando la ley de Bragg a un sistema cristalino cúbico y se utilizó la posición de cada uno de los planos **Ecuación 9** (Callister & Rethwisch, 2014):

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin\theta} \quad (9)$$

Donde  $\lambda$  [Å] es la longitud de onda de la fuente de rayos X,  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller del plano correspondiente y  $\theta$  [radianes] es la posición del pico.

Por otro lado, el estudio de microscopía electrónica y el análisis por EDXS se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) JEOL JIB-4500 y en un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) JEOL JEM-2100F (STEM). En cuanto a la fisisorción de N<sub>2</sub>, esta se hizo en un equipo Micromeritics Tristar-II 3020 en el que se obtuvieron isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Todas las muestras fueron previamente desgasificadas a 573 K por 3 horas en condiciones de vacío.

Finalmente, la reacción estándar de deshidrogenación/deshidratación de 2-propanol se hizo en un reactor de flujo continuo diseñado y fabricado en el CNYN-UNAM; el cual, se encuentra conectado a un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A con un detector de ionización de flama (FID) equipado con una columna capilar HP-5. Previo a los experimentos, se tamizó la muestra entre 80 y 120 mallas para tener tamaños de partícula entre 125 y 177 μm. De la muestra tamizada se tomaron 30 mg y se colocaron dentro del reactor sobre una malla 400 y una cama de fibra de cuarzo. Se cercioró que el sistema no tuviera fugas y se hizo un pretratamiento a 400 °C con 30 mL·min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> durante una hora para desgasificar la muestra. Posteriormente, se bajó la temperatura a 250 °C y se hizo pasar el flujo de N<sub>2</sub> por un saturador de 2-propanol operado a 20 ± 2 °C y presión ambiental. De acuerdo con los equilibrios termodinámicos, se enviaron 3.53 x10<sup>-6</sup> mol·s<sup>-1</sup> de 2-propanol al reactor (ver cálculos en sección de **Anexos**). Se mantuvieron estas condiciones durante dos horas a modo de estabilización. Posteriormente, se bajó la temperatura a 150 °C y se tomaron mediciones del efluente de reacción en estado estacionario cada 10 °C hasta llegar a 250 °C. Se tomaron al menos 3 inyecciones para cada temperatura de reacción, las cuales se realizaron cada 25 minutos teniendo un tiempo de reacción de ~ 1.5 horas por cada temperatura analizada. Con el método cromatográfico usado se pudo detectar el área cromatográfica generada por el propeno, la acetona, el isopropanol y el diisopropil éter. Estos compuestos químicos se detectaron en los siguientes tiempos de retención: 4.6, 8.0, 9.0 y 14.0 minutos, respectivamente.

De los resultados de área cromatográfica obtenidos, se calculó la conversión y rendimiento promedio para cada temperatura (se asumió que todos los reactivos y productos poseían el mismo factor de respuesta). La conversión promedio a cada temperatura se calculó mediante la **Ecuación 10** (Fogler, 2004):

$$\overline{X}_{2POH} = \frac{\text{moles de 2POH que reaccionan}}{\text{moles de 2POH alimentados}} = \frac{\sum \overline{A}_p}{\overline{A}_{2POH} + \sum \overline{A}_p} \quad (10)$$

Donde  $\overline{A}_p$  es el área cromatográfica promedio de algún producto detectada en la salida del reactor, por lo que  $\sum \overline{A}_p$  es la suma del área cromatográfica promedio de todos los productos. En cambio,  $\overline{A}_{2POH}$  es el área

cromatográfica promedio del 2-propanol a la salida del reactor. Esta ecuación es válida asumiendo que no hay acumulación de masa en el reactor ni generación de algún producto no detectado. Por otro lado, la selectividad promedio ( $\overline{S_p}$ ) hacia cada producto se calculó con la **Ecuación 11** (Fogler, 2004):

$$\overline{S_p} = \frac{\overline{A_p}}{\sum \overline{A_p}} \quad (11)$$

Mientras que el rendimiento promedio a cada temperatura ( $\overline{Y_p}$ ) se calculó con la **Ecuación 12** (Fogler, 2004):

$$\overline{Y_p} = \frac{\overline{A_p}}{A_{2POH} + \sum \overline{A_p}} \quad (12)$$

### 2.1.3 Segunda etapa de síntesis

Esta segunda etapa de síntesis fue necesaria para lograr encontrar soportes que tuvieran una alta área específica ( $\geq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y que tuviera una basicidad mayor a la del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para ello, se decidió analizar el intervalo de 5 a 20 wt% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , por lo que se sintetizaron materiales con 5, 10, 15 y 20 wt% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Se nombraron a estos soportes AIY-5, AIY-10, AIY-15 y AIY-20 respectivamente. Se siguió el mismo procedimiento de síntesis mencionado en la **Sección 2.1.1**.

### 2.1.4 Segunda etapa de caracterización

En esta etapa se caracterizaron los soportes mixtos con contenidos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  entre 5 y 20 wt%, así como los soportes puros. En esta segunda etapa se analizaron:

- Las propiedades texturales mediante fisorción de  $\text{N}_2$ .
- Las propiedades ácido-base mediante la reacción modelo de 2-propanol, la obtención del punto isoeléctrico y el análisis de sus grupos superficiales a condiciones ambientales en FTIR.
- La estructura cristalina y la forma en que se incorporan los óxidos mediante DRX y espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS por sus siglas en inglés).
- Las morfologías formadas mediante SEM.

Los análisis de fisisorción de N<sub>2</sub>, DRX, reacción modelo de 2-propanol y SEM se hicieron con los mismos equipos y condiciones mencionadas en la **Sección 2.1.2**. Sin embargo, para la reacción de 2-propanol se usaron 20 mg en lugar de 30 mg de masa de soporte. Cabe mencionar que se decidió añadir más técnicas de caracterización para tener un mejor conocimiento de su estructura y propiedades.

En cuanto a la técnica de UV-Vis DRS, esta se hizo en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis NIR (Agilent Technologies) equipado con una esfera de integración para reflectancia difusa (DRA-1800). Los datos de reflectancia fueron analizados en un intervalo de 200 a 800 nm y mediante la función de Kubelka-Munk (**Ecuación 13**) se calculó el espectro de absorción  $F(R)$  (Džimbeg-malčić et al., 2011):

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (13)$$

Donde  $K$  y  $S$  son el coeficiente de absorción y dispersión, respectivamente. Mientras que  $R_{\infty}$  es valor de la reflectancia cuando el grosor de la muestra tiende al infinito. Es decir, un sistema lo suficientemente grueso para reflejar la misma cantidad de luz con un fondo de  $R = 1$  o  $R = 0$  (Džimbeg-malčić et al., 2011).

Posteriormente, se calculó la energía de banda prohibida mediante el método de Tauc (Tauc et al., 1966).

Para ello se hizo uso de la **Ecuación 14**:

$$(F(R) \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \quad (14)$$

En la ecuación anterior  $F(R)$  es la absorbancia obtenida mediante la función de Kubelka-Munk,  $h$  [ $4.1357 \times 10^{-15}$  eV·s] es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón ( $s^{-1}$ ),  $B$  es una constante y  $E_g$  [eV] es la energía de banda prohibida. En el factor exponencial,  $n$  es el tipo de transición electrónica, un valor igual a 2 o  $\frac{1}{2}$  representa una transición indirecta o directa, respectivamente. En el caso de la alúmina, la transición es directa (Jbara et al., 2017). Se graficaron los valores de  $(F(R) \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}}$  de la **Ecuación 14** en función de la energía correspondiente  $h\nu$  [eV], la intersección con la abscisa determinó la energía de banda prohibida de las muestras. Se omitieron las bandas asociadas a defectos cristalinos.

De igual modo, el análisis de las especies superficiales se hizo con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) en un espectrofotómetro Agilent 660. Las muestras fueron analizadas en forma de polvo y en modo reflectancia. La absorbancia fue medida en un intervalo de 400 a 4000  $cm^{-1}$  con un paso de 4  $cm^{-1}$  y condiciones ambientales de presión y temperatura.

Por su parte, las mediciones de punto de isoeléctrico (PIE) se hicieron con un equipo de dispersión dinámica de luz Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical). Para ello, se molturó el soporte y se colocaron 20 mg en 25 mL de NaCl 0.01M. Se mezcló la disolución con agitación y ultrasonido y se tomó la mitad de ese volumen para hacer las mediciones de potencial Z. Las mediciones comenzaron a partir del pH de la disolución y se fue agregando una solución de NaOH 0.01M para llegar a un pH cercano a 11. Se utilizó un  $\Delta\text{pH} = 0.4$  y se hicieron tres mediciones de potencial Z por cada valor de pH. Debido a que todas las muestras poseían un punto isoeléctrico alto, no fue necesario agregar una solución ácida para tomar mediciones a pH bajo.

## 2.2 Catalizadores

### 2.2.1 Depósito del paladio

Para el depósito del paladio se utilizó la técnica de impregnación húmeda. Debido a la gran diferencia en propiedades texturales que mostraban los soportes, se dificultaba utilizar la técnica de impregnación por llenado de poro. En cambio, la impregnación húmeda permitió depositar el paladio de forma independiente a las propiedades texturales, y evita los errores experimentales acarreados por la necesidad de hacer una solución diferente para cada soporte (pues tienen un volumen de poro distinto).

Como precursor de paladio se utilizó una solución de nitrato de paladio II adquirida de Sigma-Aldrich (10 wt% de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  equivalente a 4.618 wt% de Pd). Esta solución se disolvió en agua desionizada para obtener 6.25 mM de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Esta concentración se escogió para poder colocar 15 mL de solución por gramo del soporte y obtener 1 wt% de Pd en los catalizadores.

Los soportes en los que se realizó la impregnación fueron ALY-0, 5, 10, 15, 20 y 100. Después de colocar 15 mL de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  6.25 mM por gramo de soporte, se dejó en agitación la solución de impregnación con el soporte durante 12 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se midió el pH y resultó el siguiente: 3.98, 5.67, 5.71, 5.64, 5.63 y 5.77 para ALY-0, 5, 10, 15, 20 y 100.

Cabe mencionar que se observó que al colocar la solución de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  en el soporte, la parte sólida pasó de un color blanco a un café muy tenue y la parte líquida se mantuvo amarilla tenue. Al colocar la agitación se observó un color amarillo opaco (o amarillo blanquecino) que en un tiempo menor a 5 minutos paso

poco a poco a un tono café. Una vez transcurridas las 12 horas en agitación, se evaporó el solvente a 80 °C. El calor fue proporcionado por planchas de agitación y se mantuvo la agitación hasta que la densidad impedía el movimiento del agitador magnético. Se mantuvo esa temperatura hasta que estuviera sólido. La temperatura se midió con un termómetro de alcohol en un vaso de precipitado con agua que se encontraba colocado junto a cada muestra.

Finalmente, se colocó el sólido resultante de cada muestra en un crisol de porcelana y se realizó un proceso de secado a 120 °C por 4 horas y de calcinación a 450 °C por otras 4 horas. La rampa para llegar a la temperatura de secado y calcinación fue 1 °C·min<sup>-1</sup> en ambos casos. El enfriamiento se hizo en un tiempo aproximado de 4 horas hasta llegar a temperatura ambiente. Al final este proceso, se obtuvieron los 6 catalizadores Pd/AlY-0, Pd/AlY-5, Pd/AlY-10, Pd/AlY-15, Pd/AlY-20 y Pd/AlY-100 con 1 wt% de Pd.

### 2.2.2 Caracterización de los catalizadores

En los catalizados Pd/AlY-x se analizó lo siguiente:

- Las propiedades texturales mediante fisorción de N<sub>2</sub>.
- Las modificaciones estructurales que causó el proceso de depósito del paladio mediante DRX.
- El tamaño de partícula de paladio mediante TEM.

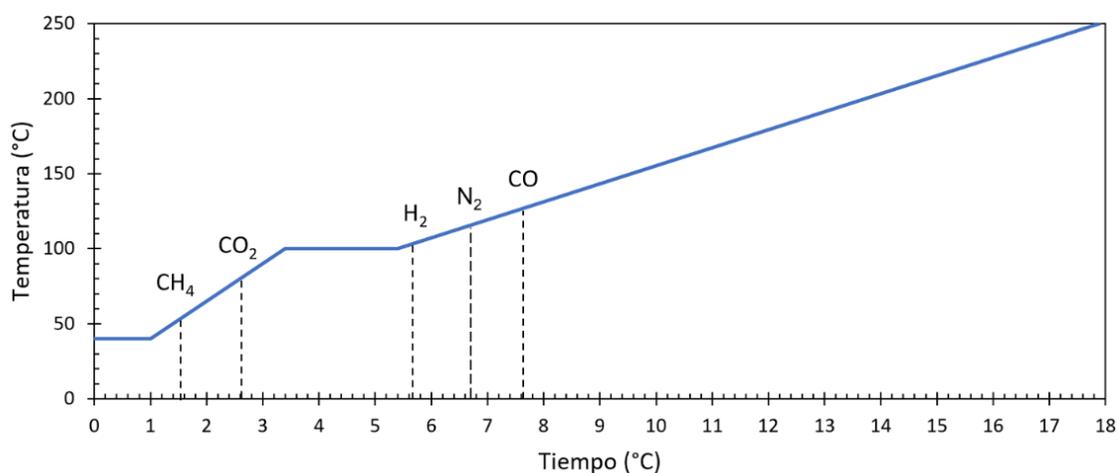
Los análisis de fisorción de N<sub>2</sub>, y DRX se realizaron con las mismas condiciones mencionadas anteriormente. No obstante, las mediciones de TEM se realizaron en un microscopio Hitachi modelo H7500 y un microscopio HR-TEM FEI Tecnai F30.

## 2.3 Evaluación catalítica en hidrogenación de CO<sub>2</sub>

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de flujo continuo de cama empacada Microactivity-Effi (PID Eng & Tech) hecho de acero inoxidable y con un diámetro interno de 9.1 mm. Los gases de salida del reactor se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890 equipado con dos columnas (HayeSep Q y molsieve 13x) y un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés).

Para realizar este trabajo de tesis fue necesario poner el sistema en funcionamiento por primera vez. Esto se realizó en conjunto con el grupo de investigación. En especial, se colaboró con Luis Gerardo Reyes Sánchez (estudiante de maestría del posgrado en Nanociencias entre 2020 y 2022) para realizar las primeras pruebas y adecuaciones. Para su implementación se realizaron múltiples procedimientos que se pueden resumir de la siguiente manera:

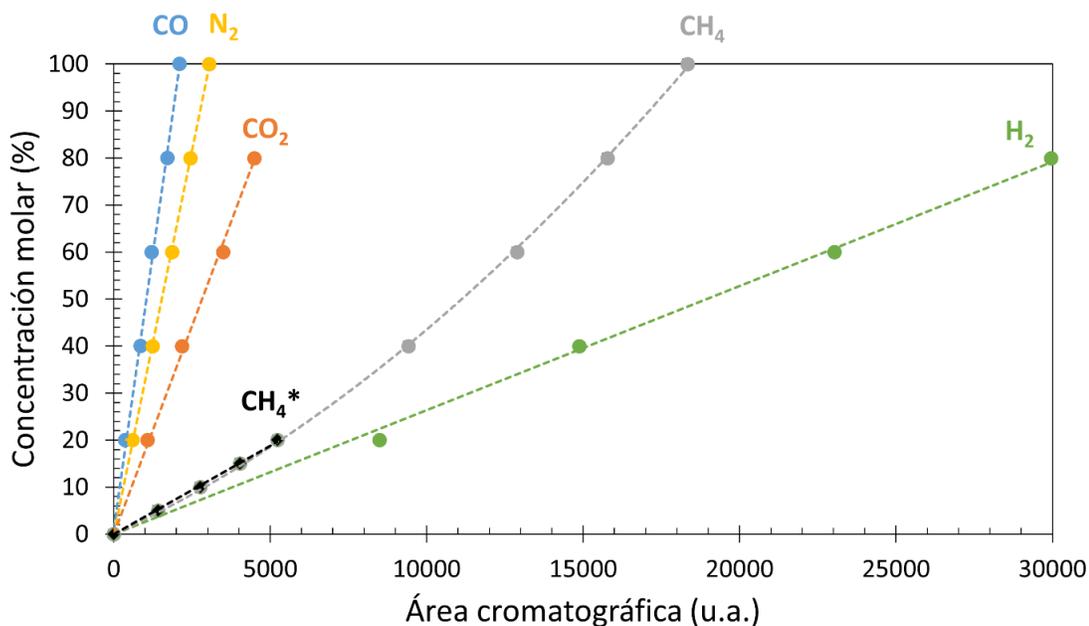
- Aprendizaje sobre el manejo correcto del reactor y cromatógrafo de gases mediante manuales, asesoría y práctica.
- Revisión de líneas de gas y adecuación de ellas para asegurar un correcto funcionamiento.
- Revisión, implementación y estandarización de condiciones de reacción funcionales.
- Detección de los reactivos y posibles productos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) en un método cromatográfico preexistente.
- Modificación del método cromatográfico preexistente para poder separar y detectar de forma efectiva los reactivos y posibles productos.
- Obtención de factores de respuesta.



**Figura 7.** Método utilizado para detectar los reactivos y productos en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .

Al final de este procedimiento, se pudo tener un sistema de reacción que funcionara para un correcto análisis de reacciones de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  con  $\text{CO}$  y/o  $\text{CH}_4$  como productos. Futuras adecuaciones deben realizarse para detectar y cuantificar otros posibles productos. Las condiciones cromatográficas de temperatura utilizadas se muestran en la **Figura 7**. Mediante este método cromatográfico se obtuvieron los tiempos de retención mostrados en la **Tabla 2**.

Por su parte, los factores de respuesta se obtuvieron mezclando distintas proporciones volumétricas (o molares asumiendo un comportamiento de gas ideal) de  $N_2$  con algún otro gas ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  o  $CH_4$ ). Estas mezclas fueron inyectadas al cromatógrafo de gases en distintas proporciones, se tomaron 5 inyecciones por cada proporción y se analizaron los promedios. El análisis consistió en graficar la concentración molar (%mol) contra el área cromatográfica (u.a.) y obtener la ecuación de la recta de tipo  $y=mx$  mediante mínimos cuadrados. En esta ecuación de la recta, el inverso de la pendiente ( $m^{-1}$ ) corresponde al factor de respuesta. Las gráficas para la obtención del factor de respuesta de los reactivos, productos y del  $N_2$  se muestran en la **Figura 8**.



**Figura 8.** Concentración molar en función del área cromatográfica para  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  y  $CH_4$ .

En esta figura, el promedio de los datos está graficado como puntos, mientras que el ajuste se muestra como una línea punteada. Como se observa, existe un muy buen ajuste de los datos pues se obtuvo que  $R^2 > 0.99$  para todos los casos. No obstante, para el caso del metano se encontró que la curva tiene un comportamiento cuadrático que se modela mediante la ecuación  $y = 1 \cdot 10^{-7}x^2 + 0.0031x$ . A pesar de ello, a bajas concentraciones ( $\leq 20$  %molar) se puede modelar esta relación mediante una ecuación lineal con un muy buen coeficiente de correlación ( $R^2=0.9995$ ). En la **Figura 8**, estos datos de metano a baja concentración y su ajuste lineal están marcados como  $CH_4^*$  y se muestran en color negro. Debido a que la concentración del metano a la salida del reactor siempre fue menor a 20 %molar, se utilizó este ajuste lineal para calcular el factor de respuesta. Todos los factores de respuesta se pueden encontrar en la **Tabla**

2. Como se puede ver en la **Figura 8** y **Tabla 2**, el valor del factor de respuesta (FR) es muy diferente para cada gas y sus valores siguen el siguiente orden  $FR_{H_2} > FR_{CH_4} > FR_{CO_2} > FR_{N_2} > FR_{CO}$ .

**Tabla 2.** Tiempo de retención y factor de respuesta de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO.

Gas	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO
Tiempo de retención promedio (min)	1.59	2.65	5.71	6.70	7.68
Factor de respuesta (u.a.·%mol <sup>-1</sup> )	263.16	56.50	384.62	30.67	20.96

El procedimiento para realizar la evaluación catalítica de las muestras fue el siguiente. Primero, 180 mg de catalizador tamizado entre 80 y 400 mallas se diluyeron en carburo de silicio hasta alcanzar un volumen de 2 mL. Esta mezcla se colocó en el reactor y se cercioró que no hubiera fugas. Posteriormente, se hizo un tratamiento de reducción con 30 mL·min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a presión ambiental y 400 °C durante 1 hora con rampa de 5 °C·min<sup>-1</sup>. Se enfrió el sistema a 360 °C y se presurizó a 20 bar con CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> en una proporción molar 1:4. Una vez alcanzados los 20 bar, se mantuvo un flujo de 6 mL·min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> y 24 mL·min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>; por lo que la velocidad espacial, referenciada al flujo total dividido por la masa del catalizador, resultó de 10000 mL·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. La actividad de los catalizadores fue analizada de 300 a 360 °C cada 20 °C y se tomaron 12 mediciones a cada temperatura por cromatografía de gases en línea. Se descartaron los datos de la primera y última inyección para asegurar el estado estacionario.

Finalmente, se calculó la conversión, el rendimiento, la selectividad, la velocidad de reacción y energía de activación. Para ello, se calculó con la **Ecuación 15** el flujo molar promedio de los gases en la salida del reactor  $\overline{F}_G$  [mol·min<sup>-1</sup>]:

$$\overline{F}_G = \frac{\overline{A}_G}{FR_G} * \frac{F_T}{FC_{v-m}} \quad (15)$$

Es decir, se dividió el área cromatográfica promedio de los gases ( $\overline{A}_G$ ) [U.A.], entre su correspondiente factor de respuesta  $FR_G$  [U.A.·%molar<sup>-1</sup> o U.A.·%volumétrico<sup>-1</sup>] mostrado en la **Tabla 2**. Con eso se obtuvo el porcentaje volumétrico que ocupaba el gas en la salida del reactor. Posteriormente, se multiplicó por el flujo volumétrico total a la salida ( $F_T = 30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) y se obtuvo el flujo volumétrico del correspondiente gas [mL·min<sup>-1</sup>] (esto se hizo asumiendo que el flujo total en la entrada es igual al flujo total de la salida por estar en régimen diferencial). Finalmente, se dividió entre el factor de conversión de volumen a moles ( $FC_{v-m} = 24054 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) considerando un comportamiento de gas ideal en condiciones normales (1 atm y 20°C).

Debido a la variabilidad presentada en la detección del  $\text{CO}_2$ , se decidió utilizar la **Ecuación 16** (Fogler, 2004) para calcular la conversión  $\overline{X}_{\text{CO}_2}$ , pues solo se detectaron dos productos de reacción ( $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$ ). Esto se hizo asumiendo que no había productos no detectados ni acumulación en el reactor. Lo cual fue corroborado mediante espectroscopía FTIR en condiciones de reacción.

$$\overline{X}_{\text{CO}_2} = \frac{\overline{F}_{\text{COs}} + \overline{F}_{\text{CH}_4\text{s}}}{\overline{F}_{\text{CO}_2\text{e}}} \quad (16)$$

Siendo que  $\overline{F}_{\text{COs}}$  y  $\overline{F}_{\text{CH}_4\text{s}}$  [ $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ ] son el flujo molar promedio de  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$  en la salida del reactor y  $\overline{F}_{\text{CO}_2\text{e}}$  [ $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ ] es el flujo molar de  $\text{CO}_2$  en la entrada del reactor. Asimismo, para calcular el rendimiento promedio  $\overline{Y}_G$  se usó la siguiente ecuación (Fogler, 2004):

$$\overline{Y}_G = \frac{\overline{F}_G}{\overline{F}_{\text{CO}_2\text{e}}} \quad (17)$$

Donde  $\overline{F}_G$  puede ser  $\overline{F}_{\text{COs}}$  o  $\overline{F}_{\text{CH}_4\text{s}}$ . Por otro lado, la selectividad  $\overline{S}$  se definió como la razón del flujo molar del producto deseado  $F_D$  y el flujo molar del producto no deseado  $F_{ND}$  (Fogler, 2004). En este caso, el  $\text{CO}$  fue el producto deseado.

$$\overline{S} = \frac{F_D}{F_{ND}} = \frac{\overline{F}_{\text{COs}}}{\overline{F}_{\text{CH}_4\text{s}}} \quad (18)$$

En lo que respecta a la velocidad de reacción, se decidió calcular la velocidad desaparición de  $\text{CO}_2$  con la siguiente ecuación correspondiente a reactores diferenciales (Fogler, 2004).

$$-r_{\text{CO}_2} = \frac{\overline{F}_{\text{CO}_2\text{e}} \cdot \overline{X}_{\text{CO}_2}}{mC} \quad (19)$$

Donde  $-r_{\text{CO}_2}$  [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ] es la velocidad de desaparición de  $\text{CO}_2$  y  $mC$  [g] es la masa del catalizador. Una vez calculada la velocidad de reacción, fue posible calcular la energía de activación utilizando un método gráfico. Para ello se combinó de la ley de velocidad (**Ecuación 20**) y la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 21**) (Fogler, 2004).

$$-r_{CO_2} = k_{CO_2} C_{CO_2}^\alpha C_{H_2}^\beta \quad (20)$$

$$k_{CO_2} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (21)$$

Donde  $k_{CO_2}$  es la constante de velocidad de reacción,  $C_{CO_2}$  y  $C_{H_2}$  [ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] son la concentración de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  son sus correspondientes ordenes de reacción,  $A$  es el factor pre-exponencial,  $E_a$  [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] es la energía de activación,  $R$  [ $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ] es la constante de los gases ideales y  $T$  [K] es la temperatura absoluta.

Siendo que el reactor se utiliza en condiciones diferenciales, se puede asumir una concentración constante de los reactivos, por lo que  $C_{CO_2}^\alpha C_{H_2}^\beta$  se puede aproximar a una constante  $C$ .

Para realizar el método gráfico se despejó  $k_{CO_2}$  de la **Ecuación 20**, se sustituyó en la **Ecuación 21** y se pasó a su forma logarítmica, quedando de la siguiente forma (Fogler, 2004):

$$\ln(-r_{CO_2}) = \ln(A \cdot C) - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

Se graficó  $\ln(-r_{CO_2})$  en función de  $\frac{1}{T}$  y mediante la pendiente obtener el valor de la energía de activación  $E_a$ .

### 2.3.1 Mediciones *in situ* en FTIR

Para conocer los intermediarios de reacción involucrados en la reacción se decidió analizar el catalizador Pd/AlY-15 mediante espectroscopía FTIR *in situ*. Debido a limitaciones técnicas no se pudieron igualar las condiciones de presión y flujos del reactor PID, pero fueron lo más similar posible.

Para este análisis se fabricó una pastilla de 13 mm de diámetro mediante la compresión del catalizador en forma de polvo. 25 mg fueron sometidos a presión de 10 toneladas métricas durante 10 minutos con prensa hidráulica. Posteriormente se montó la correspondiente pastilla en un reactor *in situ* infrarrojo ISRI de alta y baja presión equipado con ventanas de  $\text{CaF}_2$  acoplado a un espectrómetro infrarrojo Agilent 660.

Una vez montado el sistema, se realizó la reducción *in situ* a 400 °C por una hora con una rampa de 5 °C·min<sup>-1</sup>. La reducción se hizo a presión ambiental con una mezcla H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 1:4 y un flujo total de 50 mL·min<sup>-1</sup>.

Se bajó la temperatura a 360 °C y se hizo pasar un flujo total de 50 mL·min<sup>-1</sup> con proporciones 1:4:5 de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> para presurizar el sistema hasta llegar a 10 bar. Una vez alcanzada y estabilizada esta presión, se esperó hasta observar una estabilización en las bandas de IR. Posteriormente se bajó la temperatura y se tomaron espectros a 300, 320, 340 y 350 °C. Los espectros se tomaron cuando ya se había observado una estabilización en las bandas IR.

## Capítulo 3. Resultados

---

### 3.1 Soportes

#### 3.1.1 Primera etapa

Después de la etapa de síntesis, se observó que todos los soportes eran polvos con color blanquecino. Los resultados obtenidos de la caracterización de estas muestras se encontrarán en esta sección. Es importante mencionar que los soportes AIY-0, AIY-25, AIY-50, AIY-75 y AIY-100 que se sintetizaron en esta primera etapa se abreviarán como “AIYs 1E” para hacer referencia a todo el conjunto.

##### 3.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante DRX se analizaron los soportes AIYs 1E para conocer las fases cristalinas presentes, el tamaño de cristalito y el parámetro de red. Sus correspondientes difractogramas y patrones de referencia se muestran en la **Figura 9**.

Se encontró que la muestra AIY-0 tiene una fase cristalina correspondiente a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acuerdo con el patrón de referencia ICSD 028260 (mostrado en azul en la **Figura 9**); la cual, es modelada como un sistema cristalino cúbico centrado en las caras con un parámetro de red de 7.906 Å. Además, se muestra que sus picos principales se encuentran en valores de  $2\theta$  de 45.87 y 66.43° cuyos correspondientes índices de Miller son (400) y (440), respectivamente. Se observa que estos picos son anchos debido a su baja cristalinidad.

En contraste, la muestra AIY-100 muestra picos mucho más definidos correspondientes a la fase cristalina cúbica simple de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un parámetro de red de 10.604 Å de acuerdo con el patrón de referencia ICSD 023811 (mostrado en rojo en la **Figura 9**). De acuerdo con la carta cristalográfica, sus picos principales se encuentran en 29.149, 33.784, 48.526 y 57.613° de  $2\theta$  que corresponden a los planos con índices de Miller (222), (400), (440) y (622), respectivamente.

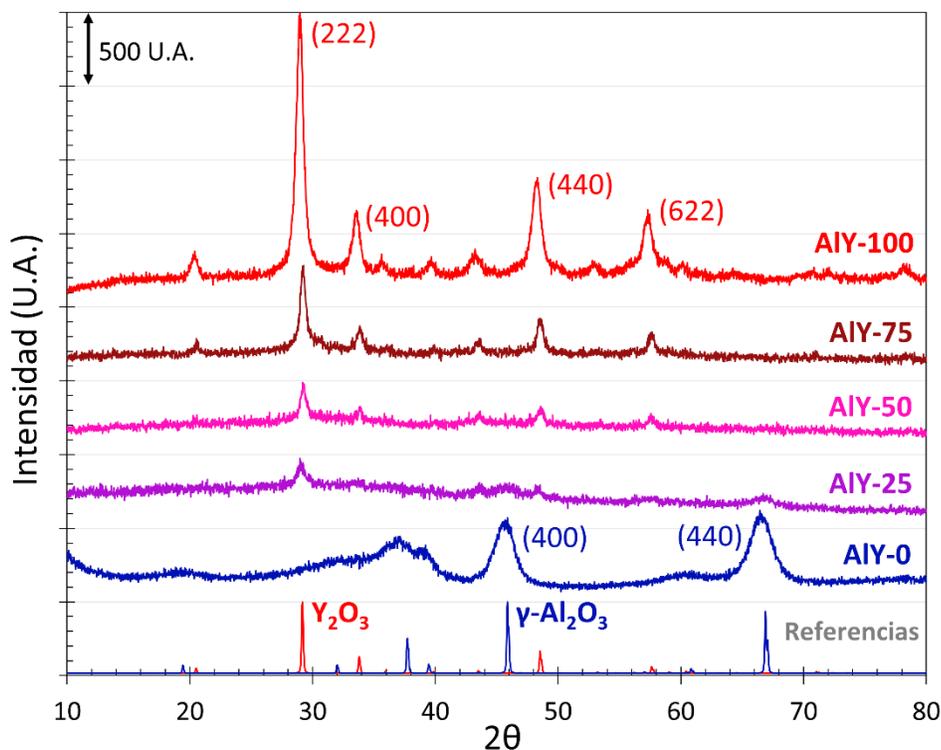


Figura 9. Difractogramas de rayos X de los soportes AlYs 1E.

En cuanto a los soportes mixtos (AIY-25, 50 y 75), se puede observar que todos presentan la fase cúbica simple de  $Y_2O_3$  y que sólo el soporte AIY-25 tiene también los picos principales de  $\gamma-Al_2O_3$  (Figura 9). Ninguna muestra mixta mostró alguna otra fase cristalina. En general, se observó que la intensidad de los picos decrece cuando disminuye el contenido de itria, mostrando una cristalinidad de menor alcance en los óxidos mixtos. No obstante, se puede observar que el pico en  $2\theta = 43.481^\circ$  con índices de Miller (134), no disminuyó proporcionalmente con los otros picos, por lo que hay un cambio en las intensidades relativas. Al normalizar la intensidad del pico (134) con la intensidad del pico principal (222), se observa que en la muestra AIY-100 tiene una intensidad relativa de 0.2 mientras que en AIY-25 tiene una intensidad relativa de 0.6.

Adicionalmente, se analizó la posición de los picos en cada difractograma y mediante la **Ecuación 9** se calculó el parámetro de red de cada una de las muestras. Estos valores se muestran en la **Tabla 3** al igual que su correspondiente desviación estándar.

**Tabla 3.** Parámetro de red y tamaño de cristalito de los soportes AIYs 1E.

Muestra	Parámetro de red (Å)		Tamaño cristalito (nm)	
	Promedio	Desviación estándar	Promedio	Desviación estándar
AIY-100	10.666	0.008	9.8	0.9
AIY-75	10.594	0.01	13.6	1.3
AIY-50	10.589	0.02	15.8	2.5
AIY-25*	10.630	0.03	8.9	0.9
	7.923	0.003	4.4	1.1
AIY-0	7.942	0.002	4.4	0.04

\* Valores para sus dos fases:  $Y_2O_3$  (arriba) y  $\gamma-Al_2O_3$  (abajo).

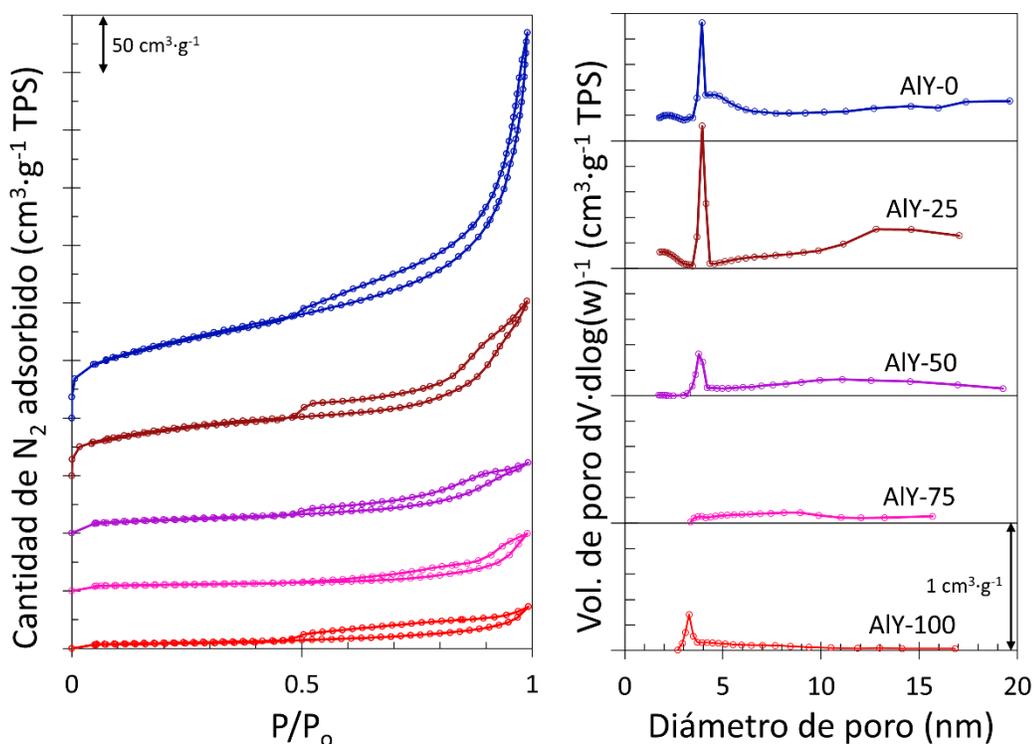
Como se observa en la **Tabla 3**, el tamaño de la celda unitaria de  $Y_2O_3$  disminuyó en los óxidos mixtos (AIY-75, 50 y 25) respecto a la itria pura (AIY-100). Y aunque las muestras mixtas tuvieron un aparente cambio del parámetro de red respecto al porcentaje de itria, los cambios se encuentran dentro de la desviación estándar. Por lo tanto, solo se puede decir que hay una compresión de la celda unitaria en las muestras mixtas respecto a la muestra de itria pura, pero el cambio no es proporcional al contenido de itria en los porcentajes analizados. En promedio, el parámetro de red de  $Y_2O_3$  en las muestras mixtas es igual a  $10.619 \pm 0.035$  Å (0.46 Å menos que AIY-100). A pesar de esta contracción, todas las muestras mixtas y AIY-100, tienen un parámetro de red mayor a lo reportado en el patrón de referencia ICSD 023811.

Por otro lado, en la fase de  $\gamma-Al_2O_3$  se observó una contracción de la celda unitaria en AIY-25 respecto a AIY-0 (-0.19 Å). Es decir, se encontró que la formación de óxidos mixtos causó la compresión de las celdas unitarias, tanto de itria como de la alúmina. A pesar de ello, el parámetro de red es mayor para ambas muestras que en el patrón de referencia ICSD 028260 de  $\gamma-Al_2O_3$ .

Además, en la **Tabla 3** se encuentra el tamaño de cristalito calculado con la ecuación de Scherrer (**Ecuación 8**). Para la fase  $Y_2O_3$  se encontró que el tamaño de cristalito aumentó cuando el porcentaje de itria decreció hasta un 50 wt%, y que con porcentajes menores (25 wt%), el tamaño disminuyó nuevamente. Respecto a la fase  $\gamma-Al_2O_3$ , se encontró que se mantiene el tamaño de cristalito en 4.4 nm tanto para AIY-0 como para AIY-25.

### 3.1.1.2 Fisorción de N<sub>2</sub>

Mediante los estudios de fisorción de N<sub>2</sub> se obtuvieron isothermas de adsorción/desorción de los soportes AIYs 1E. Como se puede observar en la **Figura 10 izq.**, las muestras presentan características de isothermas tipo IV(a) de acuerdo con la clasificación de la IUPAC; las cuales, se asocian a materiales mesoporos, con presencia de poros mayores a ~ 4 nm que causan el lazo de histéresis (Thommes et al., 2015). Se caracterizan por tener una adsorción monocapa-multicapa similar al tipo II, seguida con condensación capilar. Las isothermas tipo IV a diferencia del tipo II, presentan un aplanamiento que se puede reducir a o punto de inflexión a presiones relativas altas (Thommes et al., 2015). Como se puede observar, en el caso de AIY-0 este aplanamiento o punto de inflexión no es visible, lo cual la hace similar a las isothermas tipo II. Pero no se puede decir que sea de ese tipo ya que no es una isoterma reversible pues tiene lazo de histéresis (Thommes et al., 2015).



**Figura 10.** Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> y distribución de volumen de poro de los soportes AIYs 1E.\*

\*La línea negra más cercana por debajo de cada distribución de volumen de poro es el respectivo cero; esto aplica tanto para esta imagen como las demás imágenes de distribución de volumen de poro que se encuentren en este documento.

Consecuentemente, en la **Figura 10 dcha.** se observa que las muestras tienen presencia de mesoporos. En general, se muestra mesoporos con una distribución centrada en  $\sim 3.9$  nm de diámetro (a excepción de AIY-75). Específicamente, el diámetro con mayor volumen adsorbido en cada muestra fue: 3.9, 3.9, 3.8, 8.9 y 3.3 para AIY-0, 25, 50, 75 y 100, respectivamente. Debe notarse que AIY-0, 25 y 50 tienen poros muy similares y que en promedio miden  $3.9 \pm 0.1$  nm. En cambio, AIY-100 tiene poros ligeramente más pequeños ( $-0.6$  nm) y AIY-75 no muestra picos en la distribución de volumen de poro.

Se encontró que el volumen de adsorción centrado en 3.9 nm aumenta en AIY-25 respecto a AIY-0 y que, con porcentajes de itrio más altos, disminuye de nuevo el volumen hasta ser prácticamente nulo en AIY-75. Sin embargo, para la muestra AIY-100 sube de nuevo el volumen de poro, aunque se encuentra centrado en 3.3 nm.

Asimismo, en la **Figura 10 dcha.** también se observa que a contenidos bajos de itrio ( $\leq 50$  wt%) hay una gran cantidad de volumen adsorbido en todos los diámetros de poro mostrados (2 a 20 nm). Además, en la muestra AIY-0, se observa que hay un hombro a la derecha del pico centrado en 3.9 nm. Este hombro desaparece en las muestras mixtas, pero en la muestra AIY-25 se observa un incremento del volumen de poro a partir de los 10 nm.

En lo respectivo a los lazos de histéresis de las isothermas (**Figura 10 izq.**), se encontró que es una combinación del tipo H3 y H4 para todas las muestras. El tipo H3 tiene dos características: 1) la adsorción se parece a una isoterma de Tipo II y 2) el límite inferior de la desorción normalmente se encuentra en una  $P/P_0$  inducida por cavitación y está fuertemente marcado. Este límite de desorción se encuentra en una  $P/P_0$  de 0.5 para todas las muestras, lo cual concuerda con lo esperado de acuerdo a la IUPAC (Thommes et al., 2015). Los bucles de este tipo están dados por agregados no rígidos de partículas en forma de placa pero también por materiales con macroporos que no están completamente llenos (Thommes et al., 2015). En cambio, la histéresis tipo H4 se da en adsorciones de tipo I y II, por lo que a diferencia del H3, tiene una meseta más grande a presiones parciales intermedias. Asimismo, la histéresis tipo H4 se muestran a menudo en cristales agregados de zeolitas, algunas zeolitas mesoporosas y microcarbonos mesoporosos. (Thommes et al., 2015). Lo anterior nos dice que los soportes AIYs 1E presentan tanto mesoporos, como agregados de partículas y/o macroporos.

De igual modo, es importante observar que el área específica disminuyó al aumentar el porcentaje de itrio tal y como se observa en la **Tabla 4**. Se halló que todos los soportes mixtos tenían un área BET interior a  $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Tabla 4.** Área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro de los soportes AIYs 1E.

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro promedio (nm)
AIY-0	232	0.28	4.9
AIY-25	141	0.17	5.3
AIY-50	42	0.08	6.6
AIY-75	18	0.04	6.9
AIY-100	17	0.04	4.4

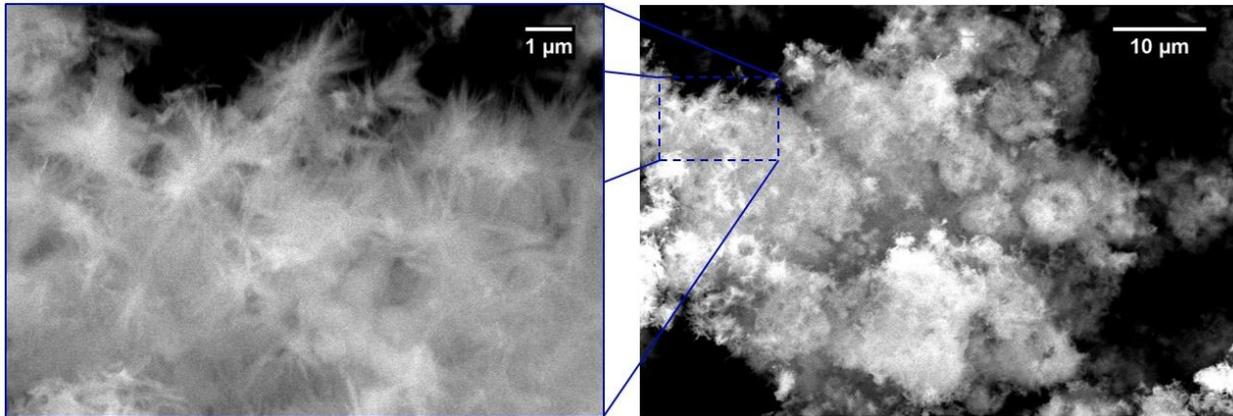
Por otra parte, también se observa que el volumen de poro disminuye cuando aumenta el porcentaje de itria y que el diámetro de poro promedio no sigue una tendencia específica. Esto es comprensible ya que, además de los poros centrados en 3.9 nm, existe adsorción de N<sub>2</sub> en todo el intervalo de diámetros analizados sin formar una tendencia en específico.

En resumen, se puede decir que existe un comportamiento asociado a la presencia de mesoporos y efectos de cavitación que pueden ser causados tanto por agregados no rígidos de partículas en forma de placa como por macroporos. Asimismo, se encontró que hay una disminución del área específica y volumen de poro cuando aumenta el porcentaje de itria.

### 3.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permitió conocer la morfología micrométrica de los soportes AIYs 1E. Para todas las muestras, del lado derecho se mostrará una micrografía de electrones secundarios a 2000 magnificaciones. En ella se marcará un recuadro que marca la sección que se muestra en la micrografía del lado izquierdo; la cual, se encuentra a 10000 magnificaciones.

En la **Figura 11** se muestran micrografías de AIY-0. En la **Figura 11 dcha.**, se observa que el soporte AIY-0 está compuesto por varillas que tienden a formar microesferas huecas con forma de erizo tal como lo reporta Mendoza-Núñez et al. (2022) y H. Huang et al. (2015). No obstante, en comparación con esos trabajos se puede observar que la formación de microesferas no está bien definida. Tal y como se ve en la **Figura 11**, la mayoría de la muestra presenta solo las varillas que forman ramilletes y muy pocas forman las microesferas huecas.

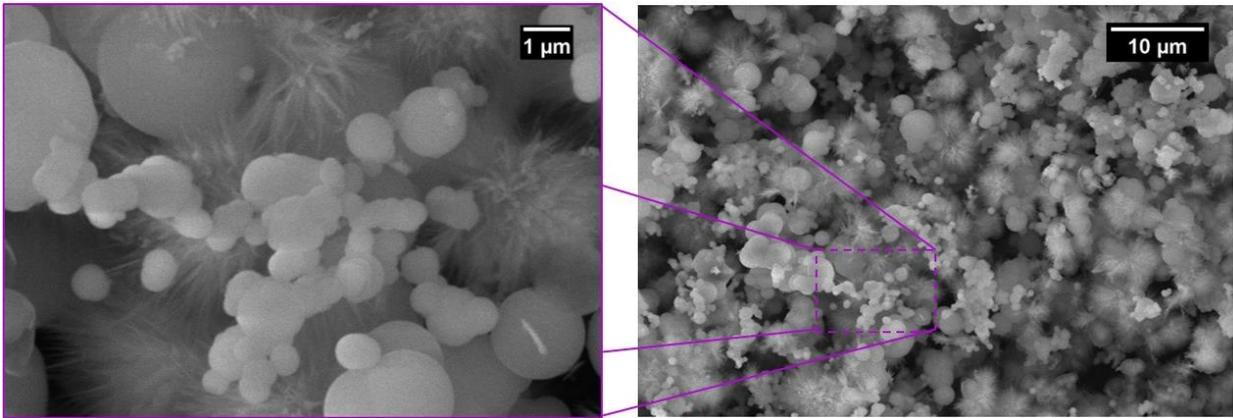


**Figura 11.** Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-0.

De las pocas microesferas encontradas, se tomaron 15 mediciones del diámetro interno (hueco del erizo) y se encontró que tiene un valor de  $2.0 \pm 0.4 \mu\text{m}$ . En lo respectivo a las varillas, se tomaron 15 mediciones de su longitud y obtuvo que miden  $1.1 \pm 0.3 \mu\text{m}$ . Sin embargo, debe considerarse que es difícil distinguir el inicio y final de cada varilla. En cuanto al diámetro de las varillas, se estima que se encuentran en el orden nanométrico, pero no es posible medirlo mediante esta técnica debido a la resolución del equipo.

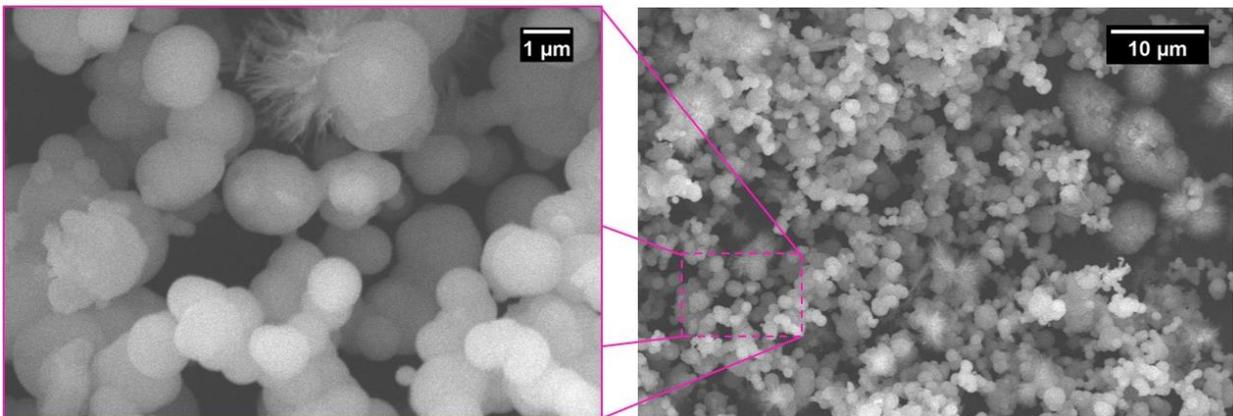
Por otro lado, el soporte AIY-25 mostró una morfología mixta compuesta por partículas esféricas con diámetros variados y varillas con longitud similar a las de la muestra AIY-0 (**Figura 12 dcha.**). En cuanto a las varillas, en la **Figura 12 izq.** se puede visualizar que se encuentran concéntricas, pero no forman un hueco en su interior como se observó en la muestra AIY-0.

Por otro lado, se tomaron 200 mediciones del diámetro de las esferas, y se halló que sus valores se encuentran entre  $0.1 \mu\text{m}$  y  $3.8 \mu\text{m}$  con un promedio de  $1.3 \pm 0.9 \mu\text{m}$ . A pesar de ello, es importante mencionar que es probable que existan partículas de menor tamaño a las medidas, pues las partículas por debajo de  $100 \text{ nm}$  no se pudieron resolver de manera correcta mediante esta técnica. Por ejemplo, si se observa la **Figura 12 (izq.)**, en la parte superior, a la derecha de las varillas en el centro, se puede hallar un aglomerado de partículas muy pequeño y junto a él se encuentran esferas que tienen un diámetro de  $\sim 100 \text{ nm}$ .



**Figura 12.** Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-25.

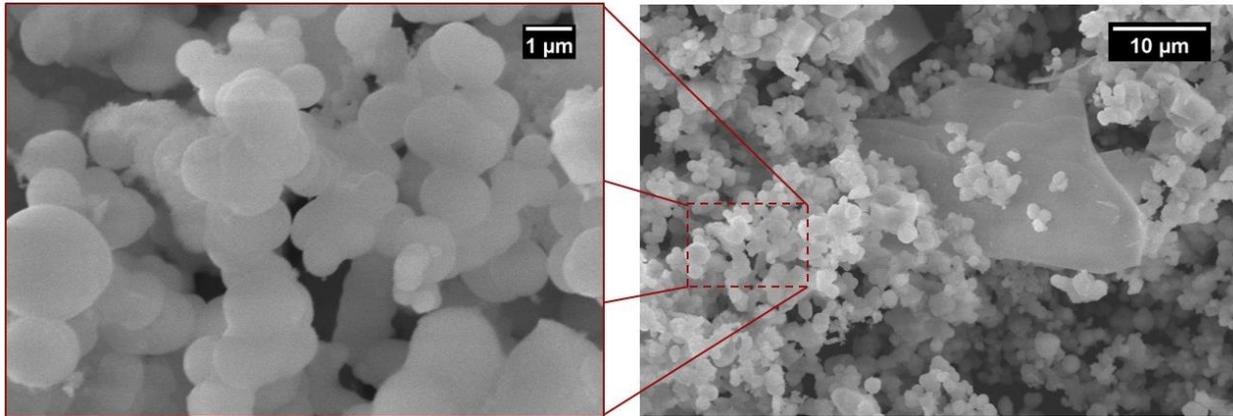
En cuanto a la muestra AIY-50 (**Figura 13**), se encontró que tiene una morfología más uniforme conformada principalmente por esferas y unas cuantas varillas.



**Figura 13.** Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-50.

De la **Figura 13** se midieron 100 esferas y se encontró que sus diámetros van de 0.4 μm a 3.0 μm y en promedio miden  $1.5 \pm 0.6$  μm. Lo anterior, muestra que en general las esferas de AIY-50 son más grandes y de un tamaño más uniforme que las esferas de AIY-0 y 25. Asimismo, en la **Figura 13 izq.**, se observa que hay varillas con una longitud similar a las encontradas en AIY-0 y 25. Estas varillas están concéntricas a una esfera, situación que también se puede observar en varias secciones de la **Figura 13 dcha.**

En el caso de la muestra AIY-75, se observaron partículas semi cúbicas de diversos tamaños. En la **Figura 14 dcha.**, se puede ver que las partículas más pequeñas tienen una morfología que tiende a forma esférica, mientras que las partículas más grandes tienden a forma cúbica. Asimismo, se observa la presencia de una placa mucho más grande que las demás partículas.

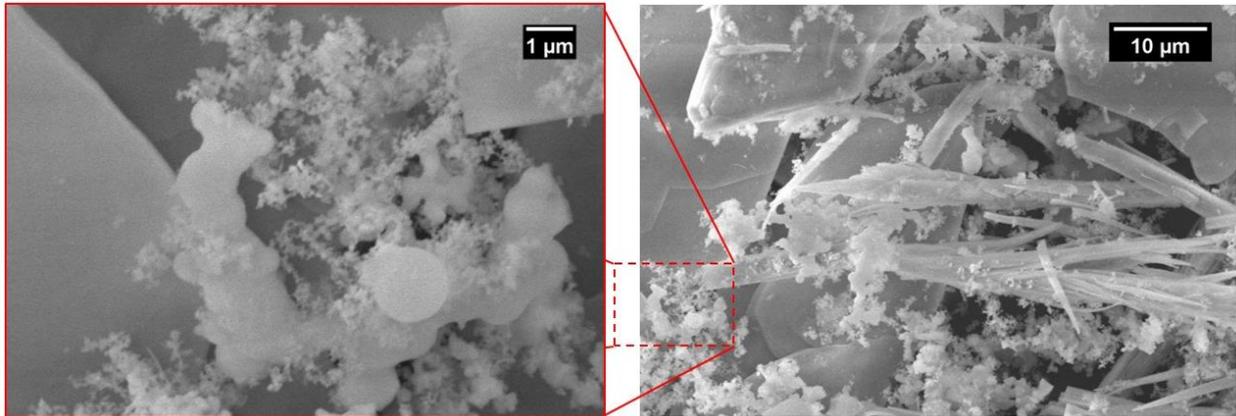


**Figura 14.** Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-75.

En cuanto a las partículas pequeñas que tienen bordes redondeados, en la **Figura 14 izq.** se puede apreciar que no hay un cambio de contraste a lo largo de cada partícula, lo que sugiere que son semiplanas. También se observa que sus bordes tienden a unirse, formando un aglomerado semiplano. Se midieron 50 de estas partículas con bordes redondeados y se encontró que tienen tamaños que van de 0.6 µm a 2.6 µm con un tamaño promedio de  $1.4 \pm 0.5$  µm. Es decir, tienen un tamaño muy similar a las esferas encontradas en AIY-50.

Por otro lado, en la **Figura 14 dcha.**, se puede observar que las partículas cúbicas son en general más grandes. En la parte superior y central de esta figura se puede observar claramente un aglomerado de varios cubos. Usando estas y otras micrografías, se midieron 20 partículas cúbicas de la arista y se encontró que tienen longitudes que van de 1.5 a 11.7 µm y que en promedio miden  $3.9 \pm 2.4$  µm. Asimismo, en la sección de **Anexos** se puede encontrar la misma zona que en la **Figura 14 dcha.**, pero en lugar de ser de electrones secundarios, es de electrones retro dispersados para observar cambios de composición. Esto nos permite observar que los cubos, así como la placa tienen una intensidad de brillo alto, mientras que las partículas pequeñas con bordes redondeados tienen un brillo bajo. En cuanto a la placa que se observa en la **Figura 14 dcha.**, se observa que tiene un lado menor de  $\sim 20$  µm; y aunque su lado más largo no se alcanza a ver por completo, se distingue que mide más de 30 µm.

Finalmente, en la **Figura 15** se puede observar la morfología del soporte AlY-100. Se encontró que su morfología es mixta y está compuesta por placas, bastones, agregados de micropartículas y partículas que se estiman son del orden nanométrico.



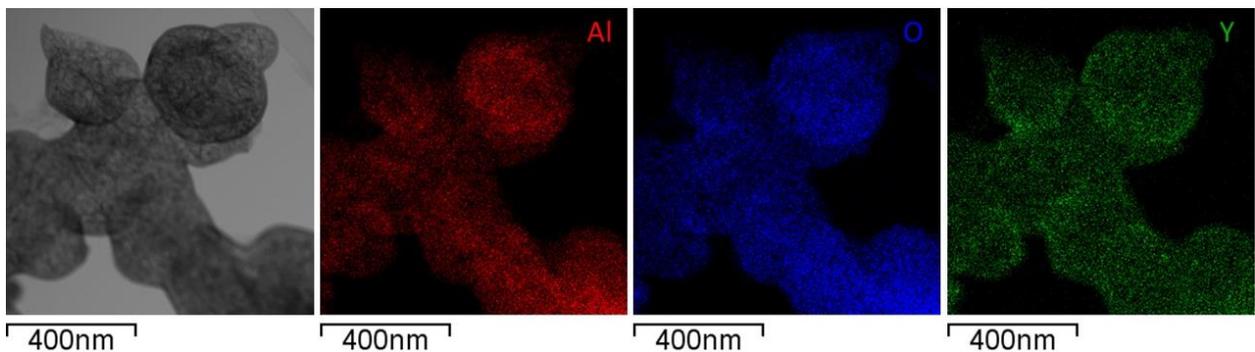
**Figura 15.** Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AlY-100.

Las placas son similares a la encontrada en la muestra AlY-75, pues tienen un ancho de  $\sim 20 \mu\text{m}$  y un largo de mayor a  $50 \mu\text{m}$ . Por su parte, los bastones tienen dimensiones mucho mayores a las varillas detectadas en los soportes AlY0, AlY25 y AlY50; pues su largo mide entre 20 y  $50 \mu\text{m}$  y su ancho es mayor a  $2 \mu\text{m}$ . Las morfologías más pequeñas se pueden observar en la **Figura 15 izq.**, se observa que también hay presencia de algunas microesferas y otras partículas más pequeñas que se estiman están en el orden nanométrico, pero que no se pudieron medir por falta de resolución.

#### 3.1.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDXS)

Mediante TEM y EDXS se pudo conocer con más detalle tanto la morfología como la forma en que se incorporaron el aluminio y el itrio en el óxido. Estos análisis se hicieron para las muestras AlY-25 y AlY-50 explorando tanto las morfologías esféricas como las varillas. Las figuras mostradas a continuación contendrán una micrografía de TEM junto con un análisis EDXS (2D, 1D o 0D) que muestren la distribución del aluminio (en rojo), el oxígeno (en azul) y el itrio (en verde).

En la **Figura 16** se encuentra una micrografía TEM de las morfologías esféricas en la muestra AIY-25. Se observa que la mayoría de ellas están unidas o sobre puestas con otras esferas y que su diámetro varía de  $\sim 150$  nm a  $\sim 500$  nm. Además, en la **Figura 16** se muestran mapas de composición obtenidos por EDXS en esa misma zona para el aluminio (en rojo), el oxígeno (en azul) y el itrio (en verde). Se puede observar que todas las esferas contienen aluminio, oxígeno e itrio y que no se distinguen zonas donde haya un solo un tipo de óxido. No obstante, en el mapa de distribución del aluminio se pueden ver que las zonas del centro de las esferas tienen en general una mayor densidad de aluminio respecto a las orillas. En contraste, en el mapa del itrio se observa que las orillas de las esferas tienen una mayor densidad de itrio que el centro. Por su parte, el oxígeno mostró una distribución homogénea.

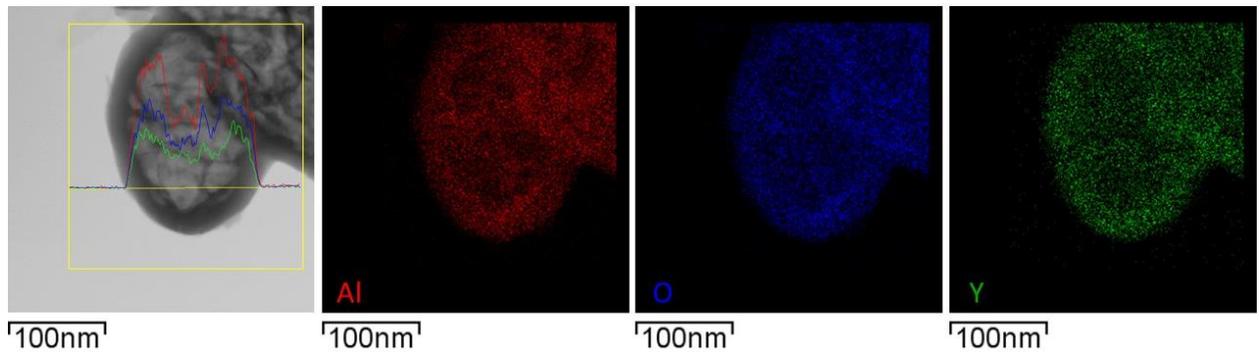


**Figura 16.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para esferas AIY-25 (a).

Además, en el análisis composicional de la **Figura 16** se puede ver que las zonas en que dos partículas están superpuestas (lo cual se observa como zonas más oscuras en la micrografía de TEM) hay una mayor cantidad de puntos de Al, O e Y debido a que aumenta el grosor. Un efecto similar se observa en la esfera pequeña de la esquina superior derecha (diámetro de  $\sim 150$  nm); la cual, tiene una menor cantidad de puntos de Al, O e Y debido a un grosor menor en comparación de las demás esferas.

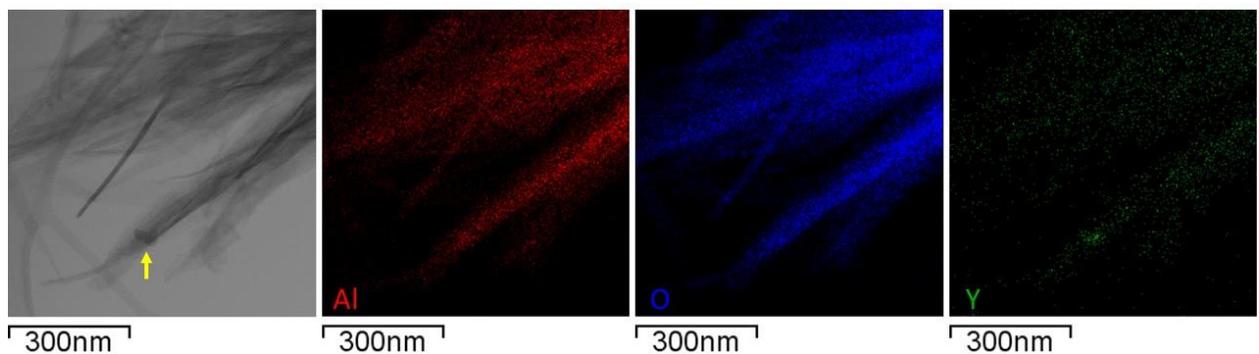
Por otro lado, en la micrografía TEM de la **Figura 16** también se observa que dentro de las esferas hay una tonalidad heterogénea conformada principalmente por rayas que se observan más oscuras. Sin embargo, no se pudo observar ningún patrón en la distribución del aluminio, oxígeno e itrio respecto a estas líneas.

Para conocer en mejor detalle la distribución del aluminio, oxígeno e itrio dentro de las esferas se analizaron las esferas a una mayor magnificación. Una de estas esferas analizadas se muestra en la **Figura 17**.



**Figura 17.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para una esfera de AIY-25 (b).

En la micrografía anterior, se puede ver que el borde de esfera tiene una tonalidad más oscura que el centro; el cual, tiene una tonalidad dispereja. Por otro lado, en los mapas composicionales se ve que hay una mayor densidad de puntos en el contorno de la esfera que en el centro para todos los elementos analizados. Además, en el análisis composicional de línea que se muestra sobre la micrografía se observa que las partes de la línea que pasan por la orilla tienen una mayor cantidad de rayos X característicos de aluminio (línea roja), oxígeno (línea azul) e itrio (línea verde) que en el centro de la esfera. Asimismo, se puede ver que, a pesar del aumento de intensidad en la orilla, se conserva una proporción entre ellas muy similar a la proporción que tienen en el centro de la esfera. Sin embargo, hubo otras esferas que no mantuvieron esta proporción entre los tres elementos analizados, mostrando una mayor proporción de itrio en la orilla que en el centro. Imágenes de ello pueden encontrarse en la sección de **Anexos**.

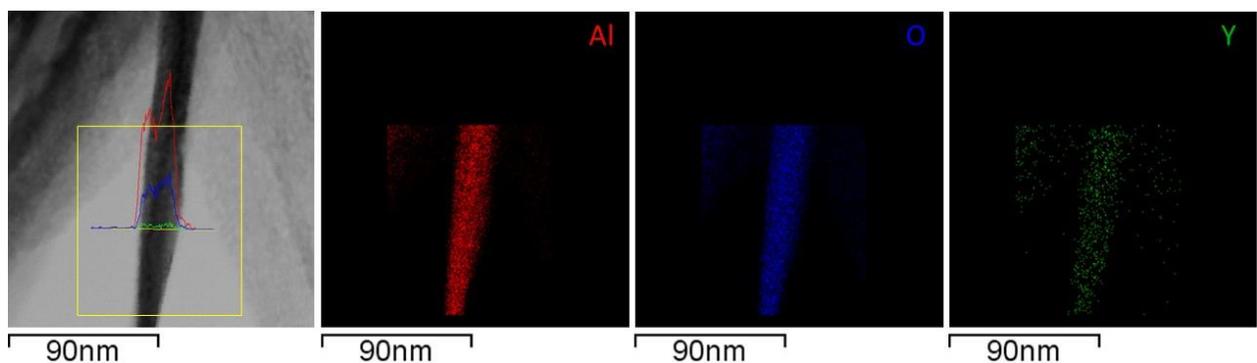


**Figura 18.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para varillas de AIY-25 (b).

De la misma forma que las esferas, las varillas de AIY-25 fueron analizadas. En la **Figura 18** se observa una región que contenía varias varillas de distintas longitudes y anchos. La mayoría se muestran como láminas

delgadas que están alargadas en una dirección, asemejando la forma de un cinturón. A estas les llamaremos nanocinturones. Algunas otras varillas, como la que se muestra en el centro, tienen un grosor mayor (se ven más oscuras) y no son tan anchas. A estas les llamaremos nanobastones. Al conjunto de los nanocinturones y nanobastones le llamaremos nanovarillas.

En los mapas composicionales se puede ver que tanto los nanocinturones como los nanobastones contienen aluminio, oxígeno e itrio con una distribución homogénea. Sin embargo, se encontró que la cantidad de rayos X característicos de itrio es muy baja en comparación con la cantidad de aluminio y oxígeno. Adicionalmente, en la parte inferior de la **Figura 18**, se puede ver una pequeña esfera que está superpuesta con un nanocinturón. En el mapa de distribución del itrio, se puede ver que esta esfera tiene una cantidad de itrio mayor que las nanovarillas. Además, es claro que no es un efecto de un aumento del grosor. En la micrografía TEM hay zonas con varillas que tienen una mayor opacidad que la zona en donde está la esfera (indicando un grosor mayor). A pesar de ello, en estas zonas oscuras de las varillas se ve menor contenido de itrio que donde está la esfera, indicando que las esferas tienen una cantidad de itrio mayor que las varillas. Lo anterior, también se puede comprobar en el análisis composicional de línea de la **Figura 19**. Este análisis se hizo en un nanobastón y se puede ver que la intensidad relativa del itrio es mucho menor para este nanobastón que para la esfera de la **Figura 17**.



**Figura 19.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para un nanobastón de AlY-25 (a).

En los mapas composicionales del nanobastón de la **Figura 19** también se ve que el contenido de itrio es mucho menor que el de aluminio y oxígeno. Además, se observa que los nanocinturones que están en el fondo emiten una menor cantidad de rayos X de todos los elementos analizados. Lo cual es congruente con la opacidad tan baja que tienen, indicando un grosor menor en los nanocinturones que en los nanobastones.

A propósito de conocer mejor como se distribuye el oxígeno, el aluminio y el itrio en las morfologías, se hizo una cuantificación del porcentaje atómico (%at) de estos elementos en distintas zonas. Estos resultados se muestran en la **Tabla 5**. Las letras indican distintas zonas analizadas; las que están subrayadas se pueden encontrar en esta sección, las que no se incluyeron en la sección de **Anexos**. También se incluye en la tabla el porcentaje atómico esperado para AIY-25 con el objetivo de poder hacer comparaciones.

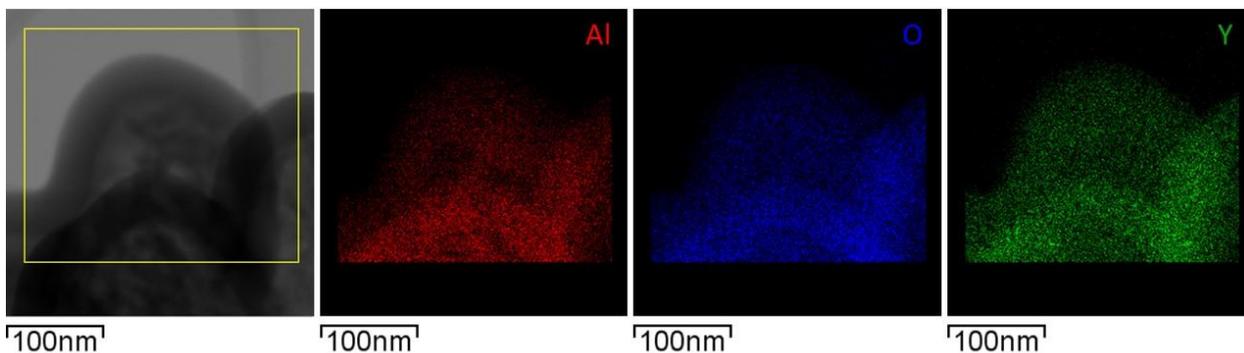
**Tabla 5.** Porcentajes atómicos de O, Al e Y de las morfologías de AIY-25 obtenidos por EDXS.

Porcentaje atómico	Esferas				Varillas			at% nominal AIY-25
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<i>Promedio</i>	<u>a</u>	<u>b</u>	<i>Promedio</i>	
at% O	54.4	60.7	48.8	<b>54.7 ± 5.9</b>	58.6	59.9	<b>59.3 ± 0.9</b>	60.0
at% Al	38.4	31.7	43.4	<b>37.8 ± 5.9</b>	41.0	39.6	<b>40.3 ± 0.1</b>	34.8
at% Y	7.1	7.6	7.8	<b>7.5 ± 0.4</b>	0.4	0.5	<b>0.4 ± 0.05</b>	5.2

En los pies de figura está la letra que se muestra en la tabla para relacionar los resultados cuantitativos con la zona estudiada.

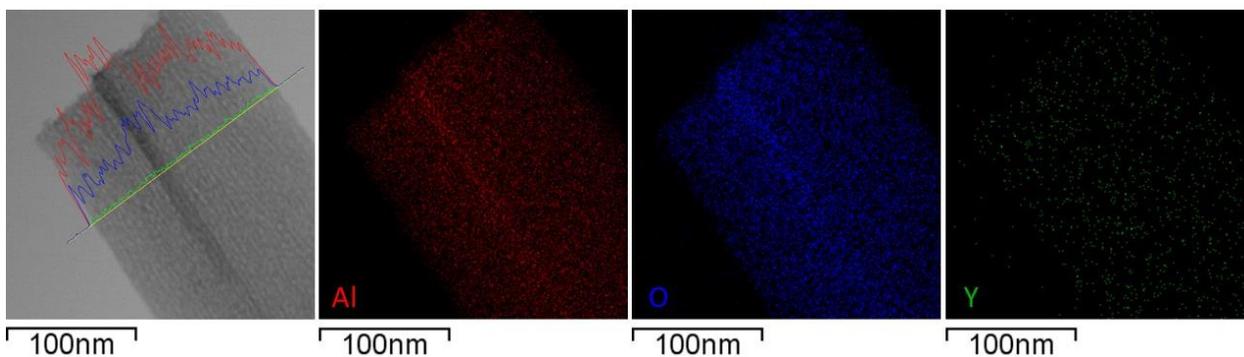
Como se puede ver en la tabla anterior, los porcentajes atómicos se mantuvieron similares en cada tipo de morfología. A causa de ello se calculó el at% promedio de O, Al e Y en las esferas y en las varillas. Para las esferas se encontró que el porcentaje de oxígeno está por debajo del porcentaje nominal, mientras que el porcentaje de itrio y aluminio están por encima de los esperados. En cambio, para las varillas se encontró que el porcentaje de oxígeno era muy similar a lo esperado, mientras que la cantidad de aluminio era más alta. En cambio, se puede ver el porcentaje de itrio en las varillas está muy por debajo de lo nominal. Ha de observarse que la desviación estándar en las esferas es mucho más grande que la desviación estándar de las varillas.

Igualmente, para AIY-50 se analizaron las esferas y las varillas. En esta sección solo se incluye una imagen de cada morfología. En lo respectivo a las esferas, en la **Figura 20** se aprecia la micrografía TEM de un grupo de esferas y los mapas composicionales correspondientes. En ella se observa que las esferas de AIY-50 son muy similares a las encontradas en AIY-25, ya que muestran una orilla con una mayor opacidad. Congruentemente, las zonas del borde tienen una mayor densidad de aluminio, oxígeno e itrio que el centro de las esferas.



**Figura 20.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para esferas de AIY-50 (b).

Por otra parte, también se estudiaron los nanocinturones. Como se puede apreciar en la micrografía TEM de la **Figura 21**, los nanocinturones tienen un patrón de líneas oscuras-claras. Asimismo, se observa que en ocasiones se forma un aumento del grosor (lo cual se observa como una mayor opacidad en la imagen).



**Figura 21.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para un nanocinturón de AIY-50 (a).

En el análisis composicional de línea y de mapa se ve que este aumento de grosor genera un aumento en la intensidad de los elementos, en especial es apreciable para el aluminio y oxígeno. Además, en los análisis composicionales se encontró que los nanocinturones tienen un contenido de itrio menor al de las esferas, lo cual es concordante con lo encontrado en AIY-25. Para conocer mejor como se distribuye el oxígeno, aluminio e itrio, se decidió hacer una cuantificación del porcentaje atómico en las morfologías de AIY-50. Estos resultados se muestran en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.** Porcentajes atómicos obtenidos por EDXS de las morfologías de AIY-50.

	Esferas	Varillas	

Porcentaje atómico	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i> *	<i>Promedio</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>Promedio</i>	%at nominal AIY-50
at% O	66.4	57.1	53.5	<b>59.0 ± 6.6</b>	58.2	54.4	63.4	<b>58.7 ± 4.5</b>	60.0
at% Al	25.4	33.1	33.6	<b>30.7 ± 4.6</b>	41.2	44.9	36.0	<b>40.7 ± 4.5</b>	27.5
at% Y	8.2	9.8	12.9	<b>10.3 ± 2.4</b>	0.5	0.6	0.6	<b>0.6 ± 0.06</b>	12.5

En los pies de figura está la letra que se muestra en la tabla para relacionar los resultados cuantitativos con la zona estudiada.

\* corresponde a una medición puntual, mientras que las demás son de bidimensionales.

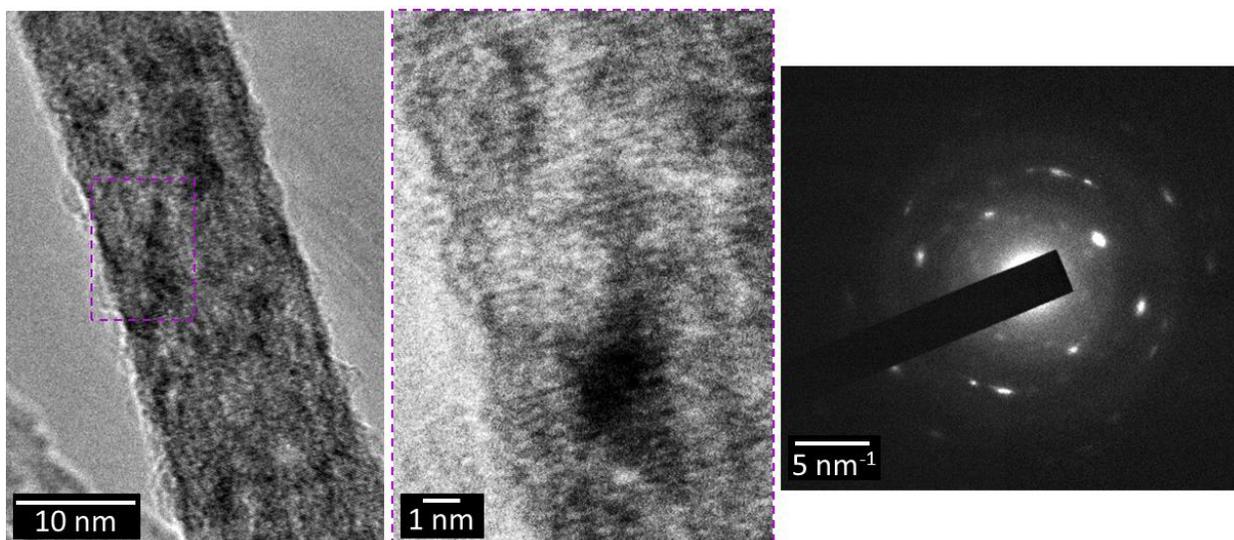
Como se puede ver en la tabla anterior, los porcentajes atómicos se mantuvieron similares en cada tipo de morfología. A causa de ello se calculó el promedio de at% para el O, Al e Y en las esferas y en las varillas. Se encontró que ambas morfologías tienen un porcentaje atómico promedio de oxígeno muy similar al nominal, aunque ligeramente menor. En cuanto al aluminio, se encontró que ambas morfologías tienen un contenido promedio ligeramente mayor de lo esperado. En cambio, el contenido de itrio es menor de lo nominal en ambas morfologías. Lo cual sugiere que en general en la muestra AIY-50 hay un menor porcentaje de itrio de lo esperado.

En especial, en las varillas hay un contenido de aluminio muy alto y de itrio muy bajo, pues tienen 40.8 at% de Al y 0.6 at% de Y; mientras que el contenido nominal es de 27.6 at% y 12.4 at% respectivamente. No obstante, tanto en las varillas de AIY-25 como de AIY-50 es claro la presencia de itrio en la estructura de las varillas pues no hay señales de itrio en las zonas que no hay varillas, por lo que se puede inferir que sí pertenecen a la estructura y no es parte del error del equipo. Es interesante notar que las varillas en AIY-25 y AIY-50 mostraron un contenido de aluminio e itrio muy similar (40.3 at% y 0.4 at%). Es decir, las varillas mantuvieron un contenido muy similar de aluminio, oxígeno e itrio sin importar el contenido de itrio colocado (5.2 at% en AIY-25 y 12.5 at% en AIY-50).

En lo respectivo a las esferas de AIY-50, se encontró que tienen un mayor contenido de itrio que las esferas de AIY-25 (+2.8 at%). Consecuentemente, las esferas de AIY-50 tienen un contenido de aluminio menor que el de las esferas de AIY-25 (-7.1 at%). A pesar de que el contenido de oxígeno es mayor en las esferas de AIY-50 que en las de AIY-25, estos cambios no son considerables pues se encuentran dentro de la desviación estándar. De igual forma que en AIY-25, se encontró que la desviación estándar en las esferas es mucho mayor a la desviación estándar de las varillas. Es decir, el contenido de aluminio, oxígeno e itrio es altamente variable en las esferas, sugiriendo que se ajusta al contenido disponible de estos elementos. Por su parte, las varillas mostraron un contenido de aluminio, oxígeno e itrio mucho más estable, cuyo

contenido fue relativamente estable tanto en una misma muestra como ante variaciones en el contenido disponible de aluminio e itrio. Esto se puede observar fácilmente en los valores de las desviaciones estándar.

Por otro lado, se pudo caracterizar mediante difracción de electrones una varilla de AlY-25. Asimismo, fue posible capturar imágenes de TEM de su morfología y sus planos cristalinos. Todos estos resultados se pueden apreciar en la **Figura 22**.



**Figura 22.** Micrografías TEM de morfología de una varilla de AlY-25 (izq.), plano cristalino expuesto (centro) y patrón de difracción de electrones de la varilla (dcha.)

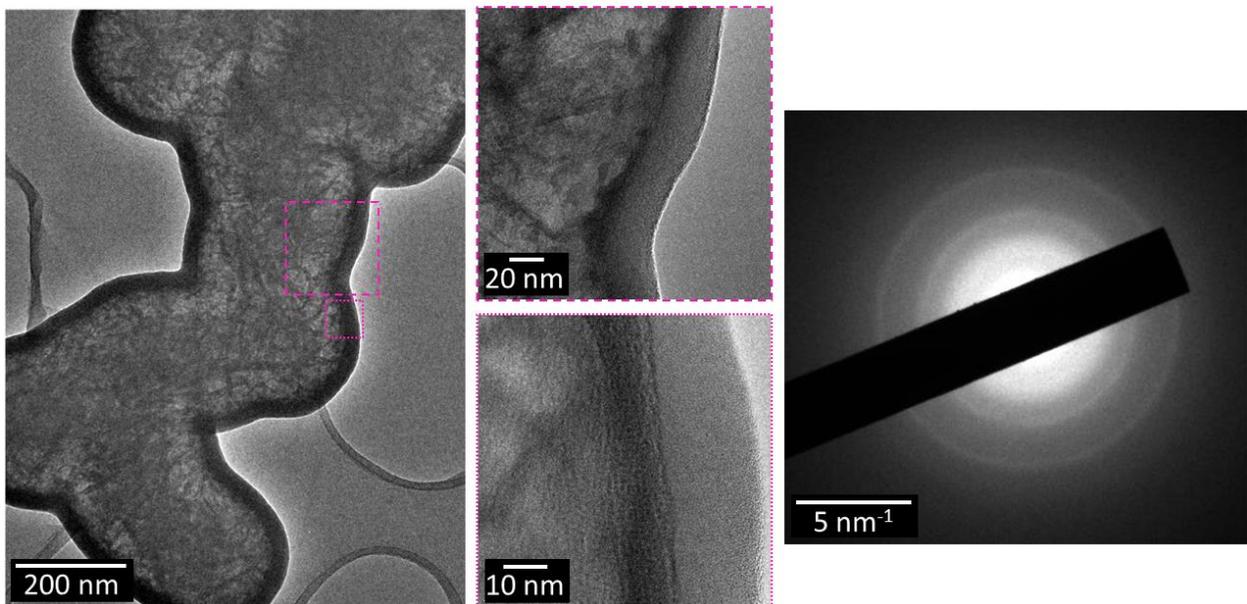
Se tomaron mediciones de distancia de la imagen de difracción de electrones y se pudieron conocer las correspondientes distancias inter planares; a las cuales, se les asignó una familia de planos de acuerdo con lo reportado para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tomando como referencia la hoja ICSD 028260. Los datos de distancias inter planares para la varilla de AlY-25 y las distancias de referencia con su correspondiente plano se encuentran en la **Tabla 7**. Se muestra también la diferencia porcentual entre estos valores.

**Tabla 7.** Distancias inter planares en varilla de AlY-25 y asignación de planos de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Plano (h k l)	Distancia inter planar (Å)		Diferencia (%)
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Varilla AlY-25	
(5 3 1)	1.336	1.329	-0.6%
(4 4 2)	1.318	1.306	-0.9%
(3 3 1)	1.814	1.871	3.2%
(3 1 1)	2.384	2.347	-1.5%

Como se puede apreciar, las distancias inter planares encontradas en la varilla de AIY-25 tienen una gran similitud con las distancias inter planares de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Asimismo, de la micrografía en el centro de la **Figura 22** se tomaron 30 mediciones de distancia inter planar del plano expuesto y se encontró que mide  $2.794 \pm 0.322 \text{ \AA}$ . El cual, se asignó al plano (2 2 0) de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dado que tiene una distancia esperada de  $2.795 \text{ \AA}$ . Resultando en una diferencia de solo  $0.024 \%$ . Lo anterior sugiere que la varilla está compuesta por  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Por otra parte, se pudo hacer difracción de electrones de morfologías que tendían a lo esférico en AIY-50. La imagen de la zona estudiada y el patrón de difracción se encuentra en la **Figura 23**.



**Figura 23.** Micrografías TEM de partículas esféricas aglomeradas de AIY-50 (izq.), magnificación del borde (centro) y patrón de difracción de electrones de la zona a mayor magnificación (dcha.)

Como se puede percibir en la **Figura 23**, la muestra tiene cierto grado de amorficidad. Esto ya que en gran parte del patrón de difracción se observa una intensidad alta y continua sin formar puntos ni circunferencias. Además, no se observaron planos cristalinos claros en las micrografías; sin embargo, esto puede ser a causa de una baja magnificación. Puesto que el patrón de difracción muestra dos circunferencias, se sabe que también hay cierto grado de cristalinidad y que esta partícula semiesférica también tiene características de policristal. Se midió el diámetro de estas circunferencias y con ello se calcularon las distancias entre los planos que causaron esta difracción. Estas distancias coincidieron en

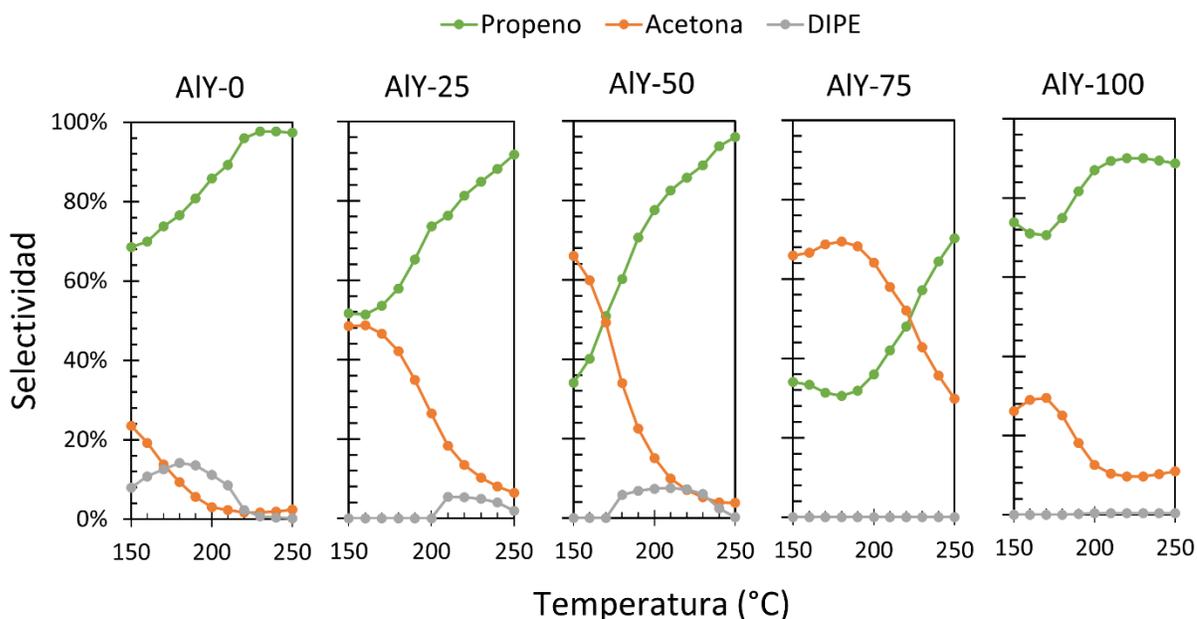
buena medida con distancias inter planares de la fase  $Y_2O_3$  según el patrón de referencia ICSD 023811 (ver **Tabla 8**).

**Tabla 8.** Distancias inter planares en aglomerado de esferas y asignación de planos de la fase  $Y_2O_3$ .

Plano (h k l)	Distancia inter planar (Å)		Diferencia (%)
	$Y_2O_3$	Aglomerado AIY-50	
(4 2 2)	2.164	2.196	1.4%
(1 3 6)	1.563	1.564	0.03%

### 3.1.1.5 Reacción modelo de 2-propanol

Mediante la **Ecuación 11** se calculó la selectividad promedio a cada temperatura para la reacción modelo de 2-propanol en los soportes AIYs 1E. En la **Figura 24** se muestran estos resultados en función de la temperatura para cada soporte. Como se muestra en la figura, se obtuvieron tres productos: propeno (datos verdes), acetona (datos naranjas) y diisopropil éter (DIPE) (datos grises).



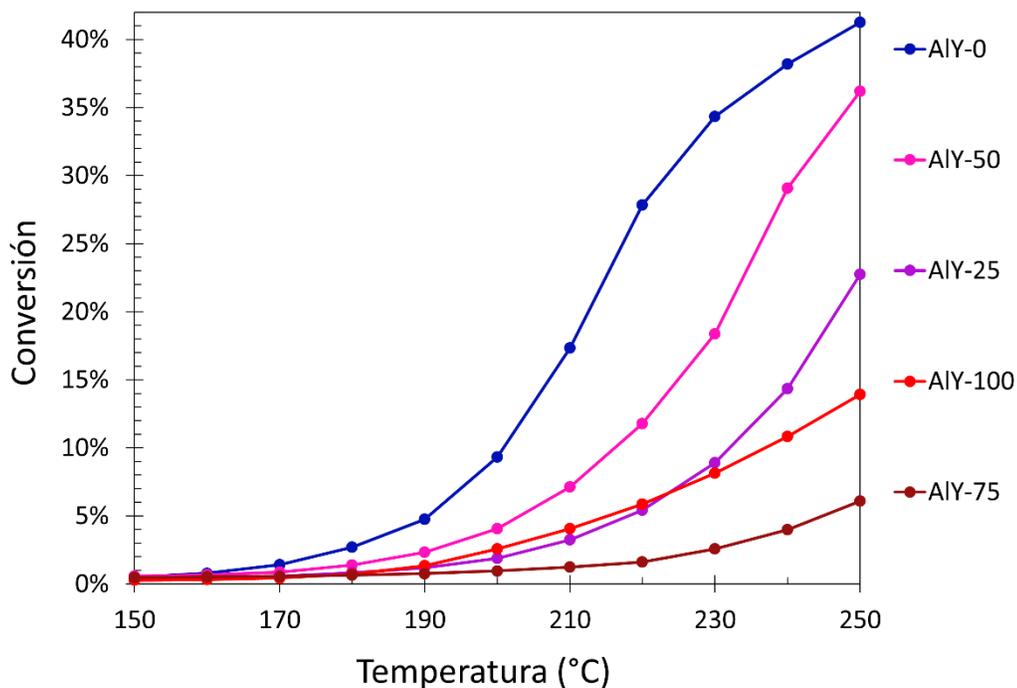
**Figura 24.** Selectividad de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 1E.

Se encontró que AIY-0, 25 y 50 incrementaron su selectividad a propeno con la temperatura. En cambio, AIY-75 y 100 disminuyeron su selectividad a propeno con la temperatura hasta 180°C y 170°C (respectivamente); a temperaturas mayores su selectividad a propeno aumentó. En contraste, la

selectividad a acetona sigue un patrón contrario y simétrico si se marca una línea espejo en 50 % de selectividad (ver **Figura 24**). Para AIY-0, 25 y 50 disminuye la selectividad a acetona con la temperatura y para AIY-75 y 100 aumenta hasta 180°C y 170°C (respectivamente) y disminuye a temperaturas mayores.

Igualmente, es posible apreciar un efecto de la formación de óxidos mixtos y del porcentaje de itrio. Estos efectos son fácilmente observables en la temperatura más baja (150 °C) y la más alta (250 °C). Por ejemplo, a 150°C se obtuvo que la selectividad a acetona en AIY-0, 25, 50, 75 y 100 es de: 23.5, 48.4, 66.0, 65.9 y 26.2% respectivamente. Mientras que a 250 °C la selectividad a acetona es de: 2.4, 6.5, 3.8, 29.8 y 10.9% para en AIY-0, 25, 50, 75 y 100 respectivamente. Lo anterior nos muestra que, tanto a temperaturas bajas como altas, la formación de óxidos mixtos incrementa la selectividad a acetona respecto a la alúmina e itria (AIY-0 y AIY-100). En especial, la muestra AIY-75 tiene una selectividad a acetona que se conserva relativamente alta tanto a bajas como a altas temperaturas. Por lo que se puede decir que, la selectividad a acetona fue mayor en todos los óxidos mixtos AIYs 1E que en los óxidos puros y que esta selectividad tendió a aumentar con el porcentaje de itrio en los óxidos mixtos.

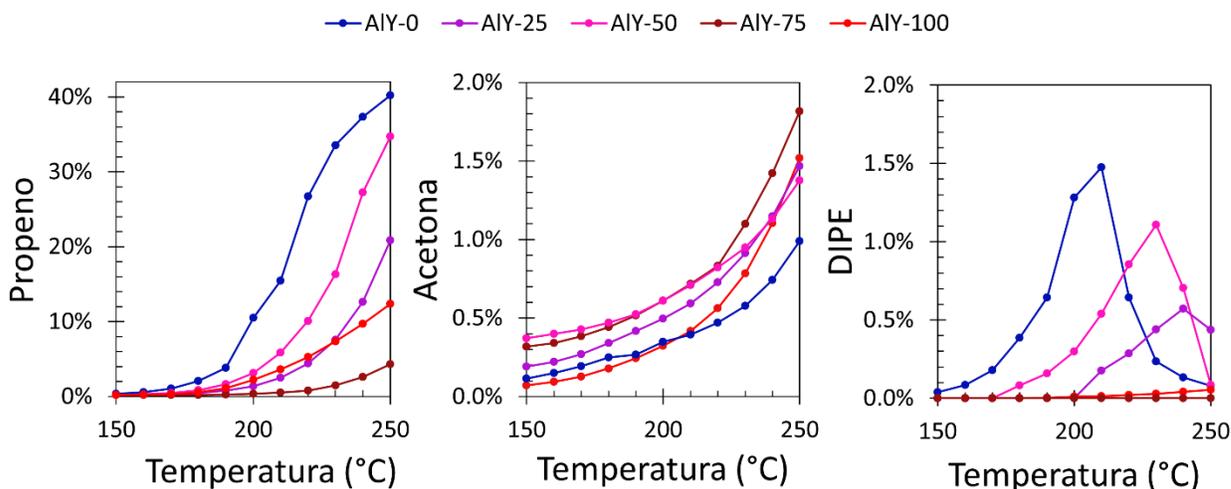
Por otro lado, mediante la **Ecuación 10** se calculó la conversión promedio a cada temperatura analizada y se graficó en función de la temperatura en la **Figura 25**.



**Figura 25.** Conversión de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 1E.

Como se observa en la **Figura 25**, a 150 °C todas las muestras tuvieron una conversión menor al 1 %; la cual, aumentó de forma lineal con la temperatura hasta ~190°C. A partir de 200°C AIY-0, 50, 25 y 100 empezaron a tener una pendiente mayor. En cambio, AIY-75 comenzó a cambiar su pendiente a partir de 230°C. Cada una tuvo un crecimiento en la conversión diferente, lo que resultó en diferencias muy grandes en la conversión a 250 °C con valores de 6 a 41 %. Dado lo anterior, las muestras tuvieron el siguiente orden en sus valores de conversión a 250 °C: AIY-0 > AIY-50 > AIY-25 > AIY-100 > AIY-75. Es decir, la muestra AIY-50 fue el soporte de óxidos mixtos con mayor conversión a 250 °C y tuvo valores ligeramente menores a AIY-0 (-5 % de conversión).

Adicionalmente, mediante la **Ecuación 12** se calculó el rendimiento promedio a propeno, acetona y DIPE para cada temperatura analizada. Posteriormente, se graficó en función de la temperatura como se muestra en la **Figura 26**. Ha de notarse que la acetona y el DIPE están en la misma escala (0 a 2%), mientras que el propeno está en una escala diferente (0 a 42%).



**Figura 26.** Rendimiento a propeno, acetona y DIPE de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 1E.

En la figura anterior se observa que el rendimiento a propeno y acetona aumentó de manera semi exponencial en función de la temperatura. Sin embargo, al visualizar la escala de las gráficas se nota que el crecimiento del rendimiento a propeno es mayor que el mostrado por la acetona. Es por ello que la selectividad a propeno es mayor que la de la de acetona a altas temperaturas (> 220 °C) para todas las muestras (**Figura 24**). Sin embargo, en la **Figura 24** puede notarse que a temperaturas ≤ 180 °C el rendimiento de propeno y acetona es similar.

Asimismo, se encontró que el rendimiento a propeno sigue la misma tendencia que la conversión (**Figura 25**). Esto, demuestra que la mayor parte de la conversión a altas temperaturas ( $> 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se debe a la producción de propeno en todas las muestras, como se confirma en la gráfica de selectividad (**Figura 24**).

Por otra parte, en la gráfica del rendimiento a acetona de la **Figura 26**, se puede ver que a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , AIY-75 es el que más produce acetona seguido por AIY-100, AIY-25, AIY-50 y AIY-100 respectivamente. No obstante, en la mayoría de las temperaturas ( $150\text{ }^{\circ}\text{C} - 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se observa que los óxidos mixtos tienen un mayor rendimiento a acetona que los óxidos puros. Siendo AIY-50 y 75 los que tienen mayor rendimiento a acetona en general, seguido por AIY-25. Es decir, podemos ver de nuevo que existe un efecto sinérgico en los óxidos mixtos para la producción de acetona, y que en general, altos contenidos de itrio son más benéficos para ello.

Por otro lado, el rendimiento a DIPE tendió a incrementar con la temperatura y posteriormente disminuir con esta. Por ello, el valor máximo de rendimiento a DIPE se encontró dentro del intervalo de temperaturas analizadas ( $150\text{ }^{\circ}\text{C} - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para la mayoría de las muestras. Este valor máximo se encontró en  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  para AIY-0 con 1.5 %; en  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  para AIY-50 con 1.1 %; en  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  para AIY-25 con 0.6 %; y en  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  para AIY-100 con 0.1 %. Para AIY-75 no se encontró producción de DIPE. Los datos anteriores nos muestran que AIY-0 es el que más puede producir DIPE, seguido por los óxidos mixtos con bajo porcentaje de itrio (AIY-50 y 25 respectivamente); siendo AIY-100 el que menos produce DIPE y AIY-75 el único incapaz de producirlo en las condiciones analizadas. Es decir, de los óxidos mixtos, aquellos con un porcentaje intermedio de itrio (50 wt%) son los que más producen DIPE.

A la par, es posible visualizar que existe un patrón en el rendimiento de DIPE respecto a la temperatura. Se puede observar que, si el máximo de rendimiento a DIPE se encuentra a menores temperaturas, tiene un valor absoluto mayor; mientras que si se encuentra a altas temperaturas, tiene un valor absoluto menor (ver **Figura 26 izq.**).

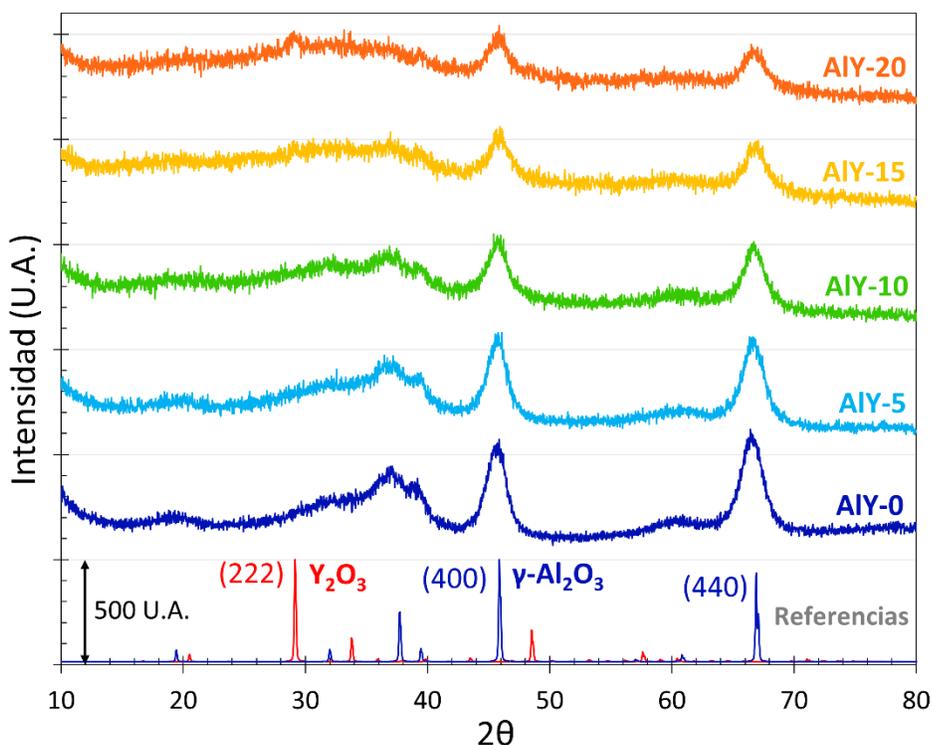
### 3.1.2 Segunda etapa

Los resultados obtenidos en la primera etapa mostraron que la incorporación de itrio disminuye el área específica de los óxidos mixtos. Por ello se decidió realizar síntesis con 5, 10, 15 y 20 wt% de itria con la finalidad de obtener áreas específicas por encima de  $150\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Los resultados de estos óxidos mixtos con bajo porcentaje de itria ( $\leq 20\text{ wt}\%$ ) son reportados en esta sección en conjunto con los de la alúmina e itria

puras. En este caso, los soportes mixtos sintetizados en esta etapa (AIY-5, 10, 15 y 20), así como los óxidos puros (AIY-0 y 100) serán considerados como los soportes de segunda etapa, los cuales se abreviarán como “AIYs 2E”.

### 3.1.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante DRX se analizaron los soportes AIYs 2E para conocer las fases cristalinas presentes, el tamaño de cristalito y el parámetro de red. En la **Figura 27** se observa el difractograma de estas muestras mixtas en conjunto con AIY-0 como referencia.



**Figura 27.** Difractogramas de rayos X de los soportes AIY - 0, 5, 10, 15 y 20.

Se encontró que todas estas muestras mixtas, al igual que la muestra AIY-0, presentan predominantemente la fase cristalina  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  de acuerdo con el patrón de difracción de referencia ICSD 028260 (mostrado en color azul en la **Figura 27**). Por lo tanto, tienen los picos e índices de Miller anteriormente descritos en la sección 3.1.1.1. Todos los picos se muestran anchos, pero se observa que hay ligeros cambios en la intensidad relativa en aquellos atribuidos a los planos (400) y (440). En la muestra

AIY-0 el pico característico del plano (440) es ligeramente más intenso que el (400), mientras que para la muestra AIY-20 esta relación se invierte (ver relación exacta en **Tabla 9**). Estos cálculos se hicieron tomando la intensidad de los picos (400) y (440) en sus ángulos esperados (45.87 y 66.43° respectivamente).

Asimismo, se encontró que en las muestras AIY-15 y AIY-20 presentan el pico de difracción principal de la fase cúbica del  $Y_2O_3$  cuyo índice de Miller es (222) (patrón de referencia ICSD 023811 mostrado en rojo en la **Figura 27**). La intensidad del pico (222) es mayor para la muestra AIY-20 que para la muestra AIY-15.

Adicionalmente, se analizó la posición y ancho a media altura de los picos en cada difractograma y mediante las **Ecuaciones 8 y 9** se calculó el tamaño de cristalito y parámetro de red de cada una de las muestras. Estos valores se muestran en la **Tabla 9**.

**Tabla 9.** Parámetro de red y tamaño de cristalito para los soportes AIY-0, 5, 10, 15 y 20.

Muestra	Parámetro de red (Å)		Tamaño cristalito (nm)		Intensidad relativa (400)/(440)
	Promedio	Desviación estándar	Promedio	Desviación estándar	
AIY-20	7.919	0.004	4.4	0.2	1.37
AIY-15	7.905	0.003	4.4	0.2	1.02
AIY-10	7.924	0.000	4.5	0.1	1.15
AIY-5	7.932	0.004	4.5	0.0004	1.10
AIY-0	7.942	0.002	4.4	0.04	0.92
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.906	N/A	N/A	N/A	1.15

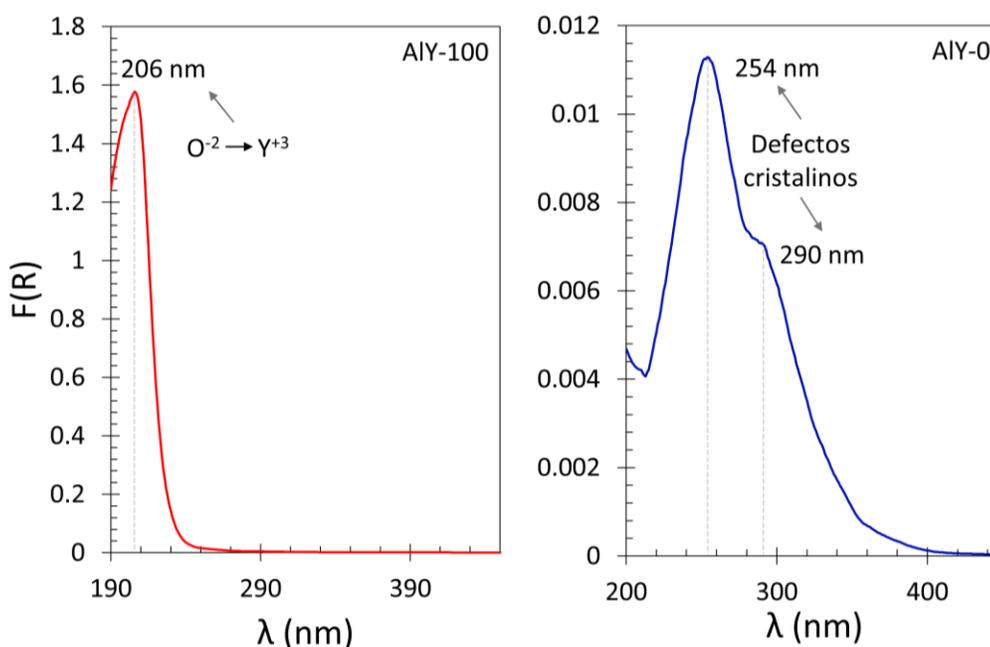
Como se observa en la **Tabla 9**, el tamaño de la celda unitaria disminuye en los óxidos mixtos respecto a AIY-0. En este caso, sí se observa que existe una correlación entre el parámetro de red y el porcentaje de itria. En la **Tabla 9**, se ve que el parámetro de red disminuye con el aumento de  $Y_2O_3$  (hasta la muestra AIY-15). Sin embargo, de AIY-15 a AIY-20 el parámetro de red aumenta. Es importante notar que esta tendencia se encuentra fuera del error de la desviación estándar.

Por otro lado, las tendencias en el tamaño de cristalito respecto al porcentaje de itria no son tan claras. Aunque hay un aparente aumento del tamaño de cristal de AIY-0 a AIY-5 y una posterior disminución del tamaño de cristalito a partir del 15 wt%, estas variaciones son menores a la desviación estándar más grande (0.2 nm). Por lo tanto, puede decirse que el tamaño de cristalito es estadísticamente idéntico para las muestras AIY-0, 5, 10, 15 y 20 y tiene un valor de  $4.4 \pm 0.1$  nm. Lo anterior concuerda con lo observado

en la **Sección 3.1.1.1** ya que se encontró que la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no cambia su tamaño de cristalito y se mantiene en 4.4 nm tanto para AIY-25 como para AIY-0.

### 3.1.2.2 Espectroscopía UV-Vis DRS

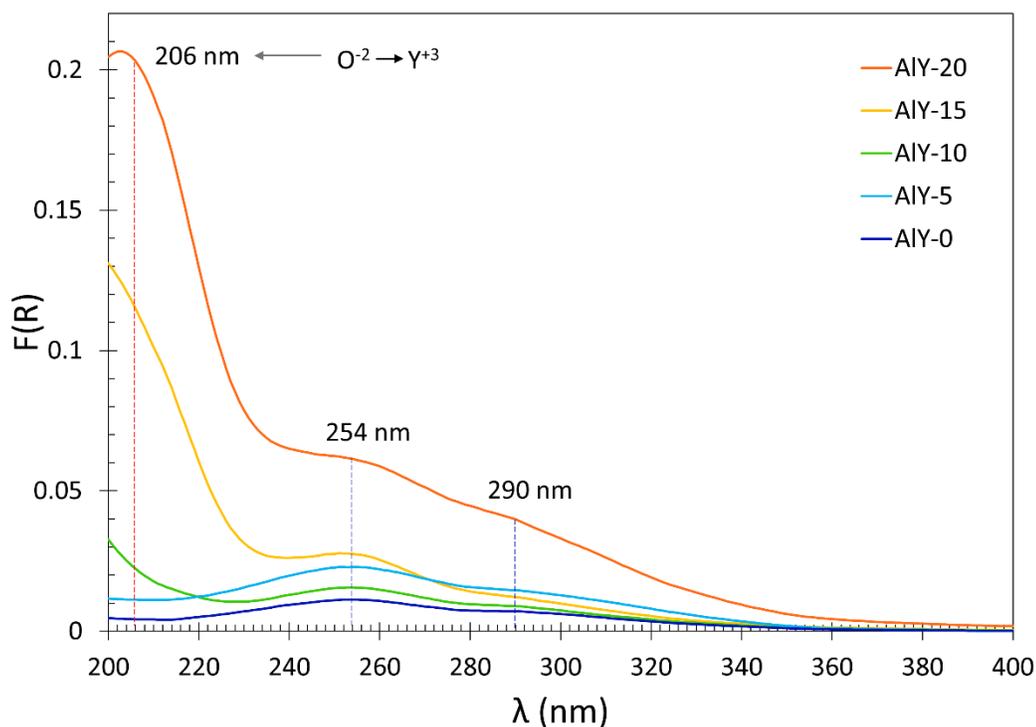
Se obtuvieron espectros mediante UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) para conocer mejor como se estaba dando la incorporación del Y y Al en el óxido. Con ese objetivo, los espectros de reflectancia se graficaron de acuerdo con la función de Kubelka-Munk (**Ecuación 13**). En la **Figura 28** se presentan estos resultados para los soportes puros.



**Figura 28.** Espectros UV-Vis DRS calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para los soportes puros AIY-0 y AIY-100.

En cuanto al soporte AIY-100, se encontró solamente una banda de alta intensidad de que va de la longitud más baja medida (190 nm) a 240 nm aproximadamente con máximo en 206 nm. Por otro lado, en la muestra AIY-0 se pueden ver completas dos bandas de absorción que se encuentran entre 212 y 400 nm con su máximo en 254 y 290 nm, respectivamente. Además, para AIY-0 se observa parte de otra banda que surge en 212 nm y se intensifica en longitudes de onda más cortas.

La asignación de las bandas se hizo considerando lo reportado en la literatura. Para AIY-100, se encontró que la banda centrada en 206 nm es característica del  $Y_2O_3$  (Pang et al., 2003; Soto-Arteaga, 2021), causada por transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción. En cambio, para AIY-0 la asignación de bandas no fue tan directa. Está reportado que la  $\gamma-Al_2O_3$  tiene una energía de banda prohibida de 7.2 eV, correspondiente a una longitud de onda de 173 nm (Gutiérrez-Alejandre et al., 1998), por lo que es probable que la banda que surge 212 nm y se intensifica en longitudes de onda más cortas sea parte de la cola de esta banda. La asignación de las bandas de 254 nm y 290 nm, no es muy clara, pero es altamente probable que sea a causa de defectos en la estructura cristalina de la  $\gamma-Al_2O_3$ . Soto-Arteaga (2021) encontró en  $\gamma-Al_2O_3$  comercial tres bandas centradas en 203, 254, 287 nm y asoció las últimas dos bandas a defectos en la estructura de la  $\gamma-Al_2O_3$ . Asimismo, Gonza et al. (1998) encontró en  $\gamma-Al_2O_3$  sintetizada por sol-gel dos bandas centradas aproximadamente en 215 y 270 nm sugiriendo que podían ser causadas por impurezas, pero no menciona cuáles. De la misma forma, se analizaron los soportes mixtos AIYs 2E; cuyos espectros de absorción calculados con la función Kubelka-Munk se encuentran en la **Figura 29** junto con el de AIY-0 con fines comparativos.



**Figura 29.** Espectros UV-Vis DRS calculados a partir de la función de Kubelka-Munk para los soportes mixtos AIYs 2E.

En la **Figura 29** se puede observar que el soporte AIY-5 tiene bandas muy similares a las encontradas en AIY-0. Las cuales, también están centradas en 254 y 290 nm pero cuya intensidad aumenta respecto a AIY-0. Estas dos bandas también se encontraron en el soporte AIY-10, pero su intensidad disminuyó respecto

a AIY-5 aunque se mantuvo mayor a la intensidad de AIY-0. Contrastantemente, en AIY-10 apareció una banda que empieza en aproximadamente 230 nm y cuya intensidad incrementa al disminuir la longitud de onda. No se alcanza a vislumbrar el punto máximo de esta banda, por que se encuentra por debajo de 200 nm. Siguiendo esta tendencia, el soporte AIY-15 mostró también las dos bandas centradas en 254 y 290 nm pero la intensidad de ellas aumentó respecto a las muestras con menor contenido de itria. Además, el soporte AIY-15 mostró una banda a bajas longitudes de onda muy similar a la encontrada en AIY-10 pero cuya intensidad es mayor. Finalmente, en AIY-20 se encontraron también las bandas centradas en 254 y 290 nm, y una banda a bajas longitudes de onda muy similar a la encontrada en AIY-10 y AIY-15. Pero, la intensidad de estas tres bandas fue mayor para AIY-20 que para las demás muestras.

Según Peintinger et al., (2014), la estructura de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede modelar como una espinela defectuosa, ya que algunos de los sitios intersticiales ocupados en la espinela deben estar desocupados para cumplir con la estequiometría del óxido de aluminio. Estos sitios intersticiales desocupados pueden ser tetraédricos (Td) u octaédricos (Od) (Peintinger et al., 2014). Experimentalmente se han reportado distintas distribuciones del Al<sup>3+</sup> en los sitios Od o Td; pero por DFT se ha encontrado que es ligeramente mayor la energía de formación de los sitios Od, esta diferencia es lo suficientemente pequeña para que la distribución de sitios Od y Td se muestre de formas diferentes por efectos de la entropía (Fu et al., 2017). En múltiples trabajos se ha reportado que estos sitios intersticiales desocupados de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden ser ocupados por metales dopantes, incluyendo metales como Ti (Gutiérrez-Alejandre et al., 1998), Ga (Díaz de León et al., 2010) Fe, Ni, Zn, Cr, Mn, V, Co y Cu (Fu et al., 2017). Además, se ha encontrado consistentemente que la introducción de estos dopantes en sitios tetraédricos y octaédricos provoca la aparición de bandas de absorción a longitudes de onda mayores de 200 nm (Fu et al., 2017; Gutiérrez-Alejandre et al., 1998). Lo anterior, sugiere que las bandas de 254 y 290 nm son causadas por la ocupación de sitios tetraédricos u octaédricos de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el caso de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura (AIY-0) las bandas podrían estar causadas por un contaminante, pero en el caso de los soportes mixtos es probable que sea porque el itrio esté ocupando estos sitios.

En general la intensidad de las bandas aumentó con el contenido de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La excepción en AIY-10 puede ser comprendida por la aparición de la banda por debajo de 230 nm, que probablemente sea causada por transiciones entre la banda de valencia y conducción de una fase Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y por lo tanto dejaría menos Y disponible para dopar la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La asignación de cada banda como ocupación en sitios Td u Od no se pudo hacer ya que no se encontró en la literatura información clara; asimismo, no se encontró información precisa sobre qué tipo de sitios prefiere ocupar el Y<sup>3+</sup>, por lo que no se puede proponer una asignación de bandas.

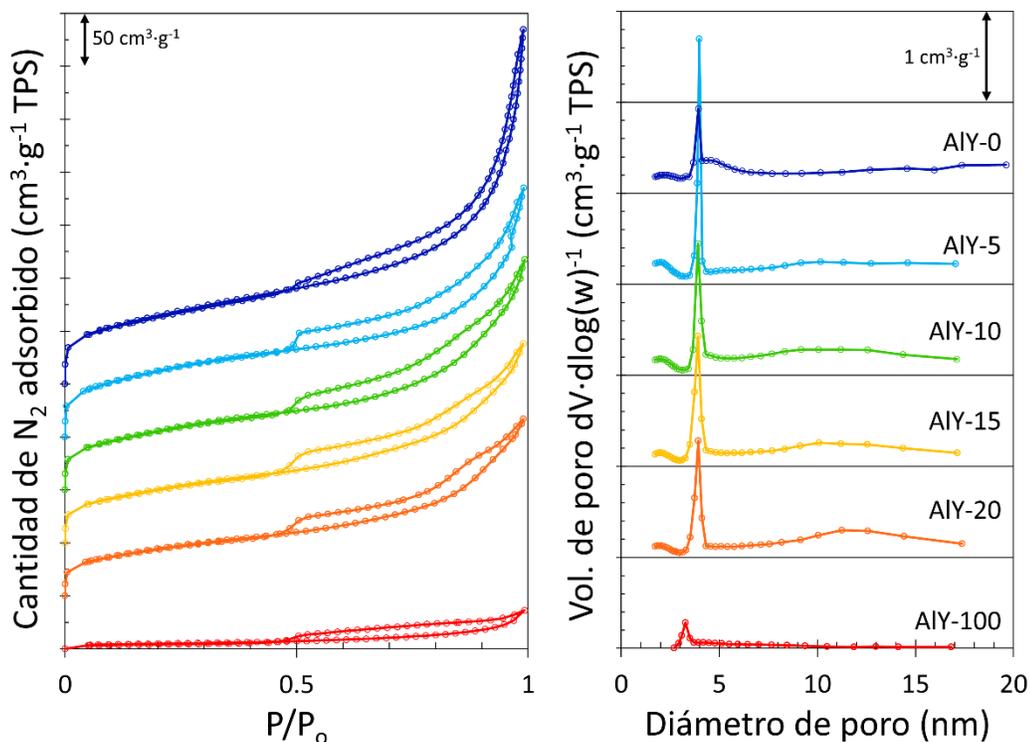
Por otro lado, mediante el método de Tauc (**Ecuación 14**) se estimó el valor de energía de la banda prohibida. Se encontró que para AlY-0, 5, 10, 15, 20 y 100 tiene valores de 5.5, 5.0, 5.8, 5.5, 5.5 y 5.6 eV, respectivamente. Las gráficas para su obtención se encuentran en la sección de Anexos. Es importante mencionar que la estimación de las energías tenga un gran margen de error ya que para AlY-0 y AlY-5 la sección medida para hacer el gráfico de Tauc fue muy pequeña y presentaba baja intensidad comparada con las otras bandas. Y como se mencionó antes, la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una energía de banda prohibida de 7.2 eV (173 nm) (Gutiérrez-Alejandre et al., 1998), lo cual está fuera del intervalo que mide el instrumento usado. Por lo tanto, es probable que en AlY-0 y AlY-5 se haya medido la cola de la banda (cuyo ancho se conoce como energía de Urbach), correspondiente a los defectos en la estructura (Hassanien & Akl, 2015). En cuanto a la muestras AlY-10, 15, 20 y 100, se encontró que su energía de banda prohibida es igual o por debajo a lo reportado experimentalmente para el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5.8 eV) (Rahane et al., 2013). Aún más, se halló que a menores porcentajes de itrio (o mayores de aluminio), la energía de banda prohibida es mayor. Esto es concordante con la literatura, ya que se ha hallado que la introducción de dopantes puede modificar la energía de banda prohibida por la aparición de nuevos niveles de energía (Fu et al., 2017).

### 3.1.2.3 Fisorción de N<sub>2</sub>

Mediante los estudios de fisorción de N<sub>2</sub> (a 77 K) se obtuvieron isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los soportes AlYs 2E. Como se puede observar en la **Figura 30 izq.**, al igual que los soportes AlYs 1E, las muestras AlYs 2E tienen una isoterma tipo IV(a) de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isothermas están asociadas a materiales mesoporosos, con presencia de poros mayores a ~ 4 nm (Thommes et al., 2015).

Por otro lado, visualmente se puede decir que el lazo de histéresis para todas las muestras es una combinación entre el tipo H3 y H4 al igual que en los soportes AlYs 1E. El tipo H3 se da en adsorciones de tipo II, por lo que tiene esa forma en la rama de adsorción. En cambio, el tipo H4 se da en adsorciones de tipo I y II, por lo que a diferencia del H3, tiene una meseta más grande a presiones parciales intermedias. El tipo de histéresis H3 se da en agregados no rígidos de partículas en forma de placa, así como en materiales con macroporos que no están completamente llenos. Este arreglo de placas o macroporos provoca efectos de cavitación y por lo tanto el lazo de histéresis. En cambio, la histéresis tipo H4 se muestra a menudo en cristales agregados de zeolitas, algunas zeolitas mesoporosas y microcarbonos mesoporosos (Thommes et al., 2015). Lo anterior nos dice que el material presenta tanto mesoporos, como efectos de cavitación provocados ya sea por agregados de partículas o por macroporos. Lo anterior tiene sentido, ya

que en la **Figura 30 dcha.** se observa que tanto la muestra AIY-0 como las muestras mixtas tienen una gran cantidad de volumen adsorbido en todos los diámetros de poro mostrados (2 a 20 nm, es decir mesoporos).



**Figura 30.** Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> y distribución de volumen de poro de los soportes AIYs 2E.

Asimismo, se encontró que el diámetro de poro que adsorbió un mayor volumen en cada muestra fue el siguiente: 3.9, 4.0, 3.9, 3.9, 3.9 y 3.3 nm para AIY-0, 5, 10, 15, 20 y 100 respectivamente. Es decir, es notorio que las muestras mixtas y AIY-0 tienen poros muy similares que en promedio miden  $3.9 \pm 0.03$  nm. Mientras que AIY-100 tiene poros un poco más pequeños (-0.6 nm). El volumen total de estos poros de 3.3 nm de AIY-100 es mucho menor al volumen de los poros de 3.9 nm que se presentan en los otros soportes. A pesar de ello, es posible confirmar la presencia de mesoporos en todas las muestras.

Es interesante observar que el volumen de poro centrado en 3.9 nm sigue la misma tendencia que en las muestras AIYs 1E. Es decir, aumenta con bajos contenidos de itrio y posteriormente disminuye con el aumento de itria. Sin embargo, todas las muestras mixtas AIYs 2E tienen un volumen de poro centrado en  $\sim 3.9$  nm mayor al de la muestra AIY-0. Lo cual, es comprensible porque todos los soportes AIYs 2E tienen un porcentaje de itria  $\leq 20$  wt%. Además, se puede observar que el volumen tiene un hito en la muestra

AIY-5 y posteriormente disminuye con el aumento de itrio. Esto muestra que la introducción de itria a bajos porcentajes ( $\leq 5$  wt%) es lo que provoca el aumento de volumen de poros con 3.9 nm diámetro. Igualmente, se muestra que un porcentaje de itrio alto ( $\geq 5$  wt%) disminuye el volumen de poros de 3.9 nm.

Adicionalmente, es importante notar que en la muestra AIY-0 existe un hombro a la derecha del volumen de poro centrado en 3.9 nm y que este hombro desaparece en la muestra AIY-5 así como en las demás muestras mixtas. Por lo tanto, podría haber una relación entre la desaparición de este hombro y el aumento del volumen de poro en 3.9 nm en las muestras mixtas.

De igual modo, se puede observar que, en la desorción, el final del lazo de histéresis tiene una bajada más pronunciada en las muestras mixtas que en las muestras puras. Este cambio es más marcado para la muestra AIY-5 y se vuelve menos marcado cuando aumenta el porcentaje de itria. Es importante resaltar que esta tendencia es similar a la encontrada para el volumen de poro centrado en 3.9 nm. Lo anterior, sugiere que en la desorción el lazo de histéresis se da primeramente por los efectos de cavitación en partículas aglomeradas o macroporos y finalmente por la desorción del condensado de poro en 3.9 nm.

De igual modo, es importante observar que el área específica disminuyó al aumentar el porcentaje de itrio tal y como se observa en la **Tabla 10**. Estos valores van de  $232 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para AIY-0 a valores de  $159 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para AIY-20; mientras que el soporte AIY-100 tiene un área BET de  $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A pesar ello, todas las muestras mixtas AIYs 2E obtuvieron un área BET  $\geq 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Tabla 10.** Área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro de los soportes AIYs 2E.

Muestra	Área BET ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	Diámetro de poro promedio (nm)
AIY-0	232	0.28	4.9
AIY-5	225	0.24	4.5
AIY-10	201	0.24	4.8
AIY-15	181	0.22	4.7
AIY-20	159	0.20	5.0
AIY-100	17	0.04	4.4

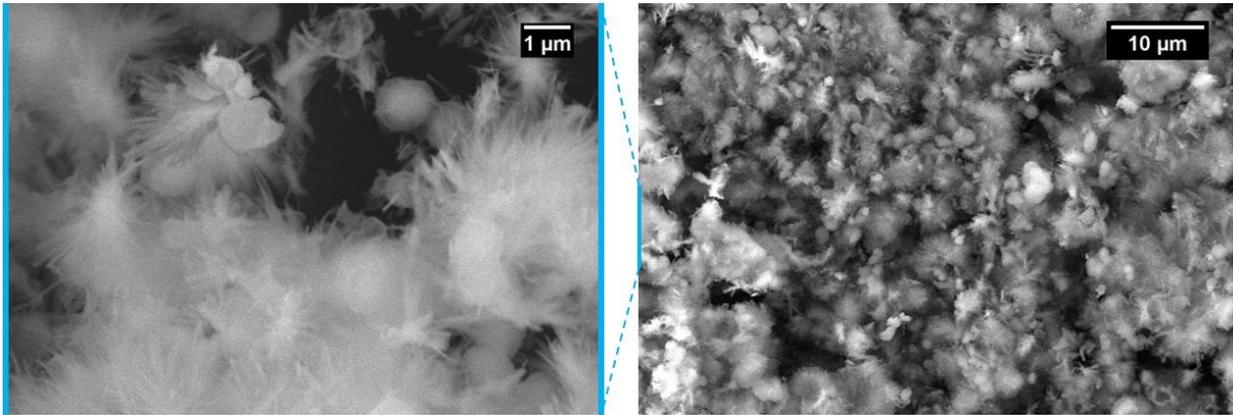
Por otra parte, también se observa que el volumen de poro disminuye cuando aumenta el porcentaje de itria y va de valores de  $0.28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para AIY-0 a valores de  $0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para AIY-20. Finalmente, en la muestra AIY-100 llega a valores de  $0.04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Asimismo, en la **Tabla 10** se puede observar que el diámetro de poro promedio no sigue una tendencia específica y tiene un valor promedio de  $4.8 \pm 0.2$  nm para las AIYs 2E mixtas y AIY-0. Este diámetro de poro promedio disminuye a 4.4 nm en AIY-100. Esto es

comprensible ya que, además de los poros centrados en 3.9 nm, existe adsorción de N<sub>2</sub> en todo el intervalo de diámetros analizados sin formar una tendencia en específico. En resumen, se puede decir que existe un comportamiento mixto de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>. El cual se da por la presencia de mesoporos y por la presencia de macroporos y/o agregados no rígidos de partículas en forma de placa.

#### 3.1.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

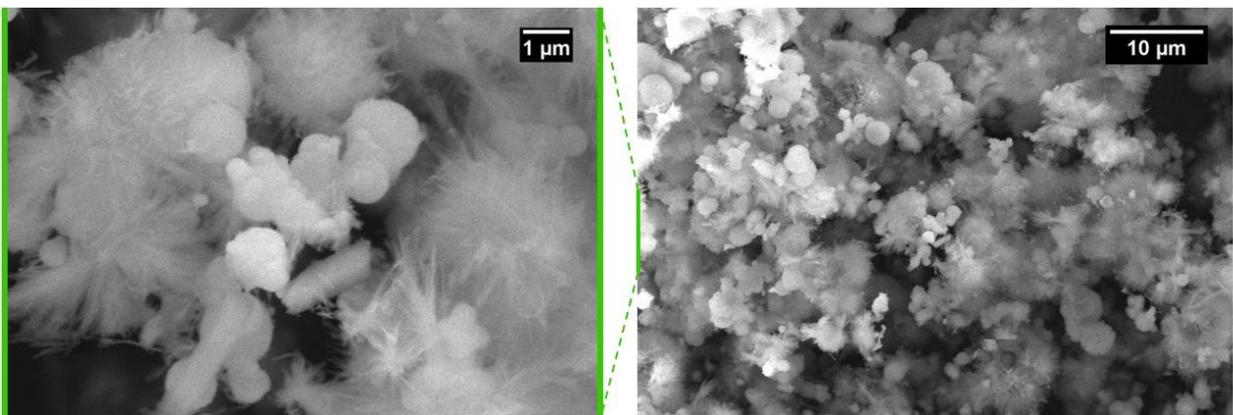
La microscopía electrónica de barrido permitió conocer la morfología micrométrica de los soportes AIYs 2E. Pero en esta sección solo se presentarán los resultados de los soportes mixtos AIYs 2E debido a que los soportes puros (AIY-0 y 100) ya fueron analizados en la **Sección 3.1.1.3**. Para todas las muestras, del lado derecho se mostrará una micrografía de electrones secundarios a 2000 magnificaciones, mientras que del lado izquierdo se encontrará una micrografía a 10000 magnificaciones. Se muestra un par de líneas punteadas entre ambas micrografías para tener una referencia visual de la magnificación. La línea sólida en la micrografía de la izquierda representa la misma distancia que la línea sólida en la micrografía derecha (8.8 μm).

Para AIY-5 se encontró que su morfología se componía principalmente por aglomerados de varillas y algunas cuantas esferas (**Figura 31 dcha.**). Se midieron 30 esferas y se halló que su diámetro era de  $1.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$  con una moda de 0.9 μm. En cambio, al medir la longitud de 30 varillas de AIY-5 se estimó que medían  $1.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$  con moda en 1.2 μm. Al igual que las varillas de AIY-0, se estima que su diámetro se encuentra en el orden nanométrico, más no se pudo medir mediante esta técnica por cuestiones de resolución. Como se puede observar en la **Figura 31 izq.**, las varillas solían encontrarse formando ramilletes o alrededor de las esferas. Sin embargo, algunas se encontraron formando microesferas huecas con forma de erizo, tal cómo se encontró para AIY-0. Esto último se puede apreciar en la **Figura 31 dcha.**, en la parte superior derecha. Esta esfera mide 6.7 μm de diámetro exterior, 2.7 μm de diámetro interno y las varillas de ella miden 2.0 μm. Asimismo, en la parte céntrica superior de la **Figura 31 izq.**, se observan algunas láminas curvadas.



**Figura 31.** Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-5.

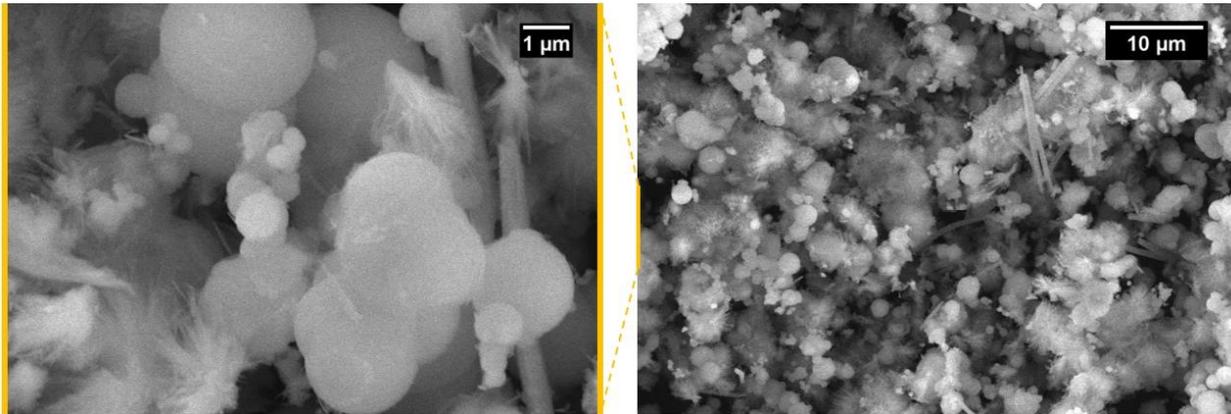
Por otro lado, en las micrografías de AIY-10 (**Figura 32**) se encontró que la muestra también estaba compuesta por varillas y esferas.



**Figura 32.** Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-10.

No obstante, en la **Figura 32 dcha.**, se observa que la proporción esferas/varillas aumentó respecto a AIY-5. Además, se registró el diámetro de 50 esferas y se obtuvo un promedio de  $1.4 \pm 0.9 \mu\text{m}$  con moda en  $1.2 \mu\text{m}$ . Por lo que el tamaño de las esferas de AIY-10 es en promedio mayor al de las esferas de AIY-5 y además tiene una distribución más dispersa. En cuanto a las varillas, se encontró que tienen una longitud similar a las de AIY-5, pues mediante 15 mediciones se halló que tienen una longitud de  $1.8 \pm 0.6 \mu\text{m}$  con moda de  $1.2 \mu\text{m}$ . Al igual que AIY-5, las varillas suelen encontrarse formando ramilletes o alrededor de esferas. No se observaron esferas huecas tipo erizo, pero sí se observó una morfología de bastón con ancho de  $0.8 \mu\text{m}$  en la micrografía de la **Figura 32 izq.**

Respecto a la muestra AIY-15, se encontró que su morfología también está compuesta por esferas, varillas y además presenta algunos bastones (**Figura 33**).

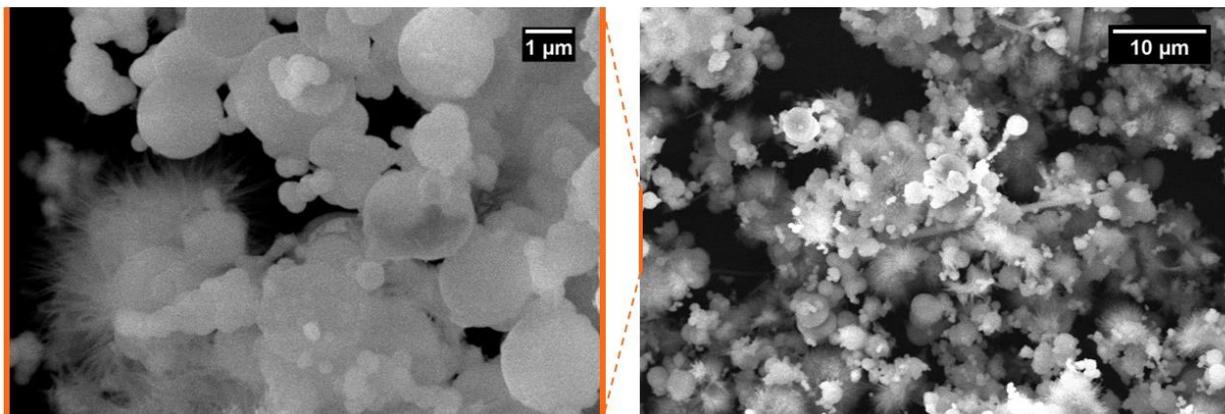


**Figura 33.** Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-15.

En la **Figura 33 dcha.**, se aprecia que la proporción esferas/varillas incrementó respecto a AIY-10. Además, se visualizan algunos bastones muy parecidos a los encontrados en AIY-10, pero cuya cantidad aumentó respecto a la muestra AIY-10. Mediante 50 mediciones se estimó que las esferas de AIY-15 tienen un diámetro promedio de  $1.6 \pm 0.9 \mu\text{m}$  con moda en  $1.2 \mu\text{m}$ . Es decir, de nuevo se vio un incremento del diámetro con el aumento del porcentaje de itrio, aunque en esta ocasión el cambio de AIY-10 a AIY-15 ( $+ 0.4 \mu\text{m}$ ) fue menos marcado que el cambio de AIY-5 a AIY-10 ( $+ 0.2 \mu\text{m}$ ). Por su lado, se midió la longitud de 15 varillas y se estimó que miden  $1.9 \pm 0.4 \mu\text{m}$  con moda en  $1.6 \mu\text{m}$ . Por lo que en promedio fueron ligeramente más grandes que las varillas de AIY-5 y 10. Adicionalmente, se midieron 15 bastones y se encontró que tienen un ancho promedio de  $0.6 \pm 0.1 \mu\text{m}$  con moda de  $0.6 \mu\text{m}$ . No se pudieron hacer buenas estimaciones de su longitud ya que varios bastones se encuentran sobrepuestos con otras partículas o cortados en la imagen; empero, al medir 7 bastones se encontró que su longitud va de  $6.6$  a  $13.9 \mu\text{m}$  con promedio de  $8.9 \pm 3.0 \mu\text{m}$  y moda de  $6.8 \mu\text{m}$ .

Finalmente, para AIY-20 se halló que su morfología está también compuesta principalmente por esferas, varillas y algunos cuantos bastones (**Figura 34 dcha.**). Como se aprecia tanto en la figura izquierda como en la derecha, la proporción esferas/varillas incrementó respecto a AIY-15. Además, la cantidad de bastones disminuyó considerablemente respecto a AIY-15. Se tomaron mediciones de 50 esferas y se encontró que en promedio miden  $1.5 \pm 0.8 \mu\text{m}$  con moda en  $2 \mu\text{m}$ . Lo que indica que en promedio las esferas de AIY-20 son ligeramente más pequeñas que las esferas de AIY-15 ( $- 0.1 \mu\text{m}$ ), pero que el diámetro moda en AIY-20 fue mayor que en AIY-15. Por lo tanto, no hubo cambios significativos en el diámetro de

las esferas. Respecto a las varillas, se tomaron 15 mediciones y se encontró que tienen una longitud promedio de  $1.7 \pm 0.4 \mu\text{m}$  con moda en  $1.2 \mu\text{m}$ , resultando ligeramente más pequeñas que las varillas de AIY-15.

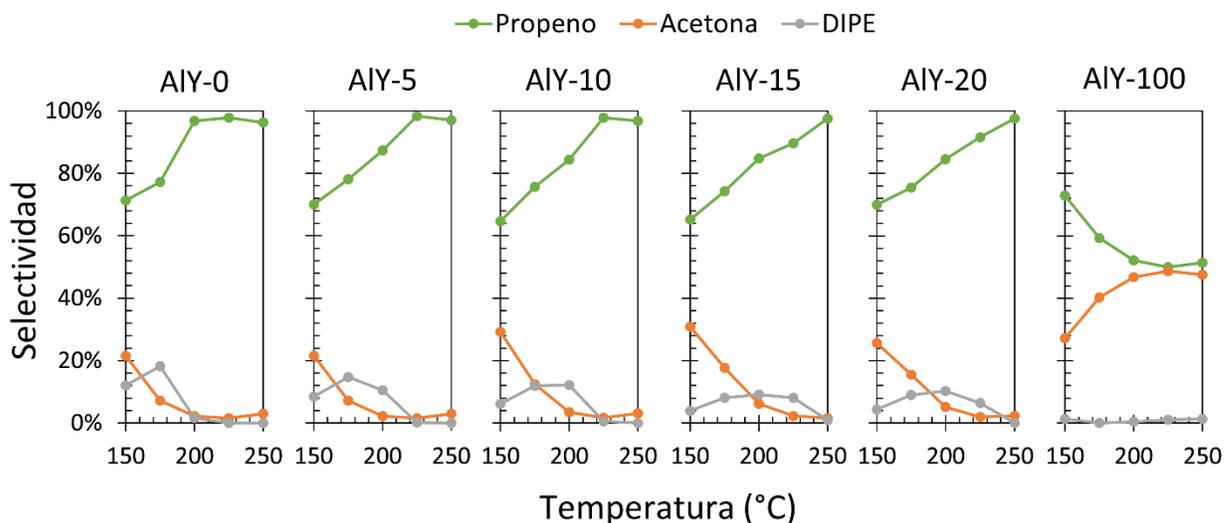


**Figura 34.** Micrografía de electrones secundarios obtenida por SEM a magnificaciones de x10000 (izq.) y x2000 (dcha.) de AIY-20.

En resumen, la proporción esferas/varillas incrementó con el porcentaje de itrio de AIY-5 a AIY-20. Además, se midió que el diámetro de las esferas aumenta con el porcentaje de itrio, principalmente de AIY-5 a AIY-10 ( $+ 0.4 \mu\text{m}$ ). Por otro lado, la longitud de las varillas se mantuvo aproximadamente igual para todas las muestras con un promedio de  $1.8 \mu\text{m}$ . Asimismo, las muestras AIY-10, 15 y 20 presentaron también algunos bastones. La mayor cantidad de bastones se encontró en AIY-15 y se estimó que tienen un ancho promedio de  $0.6 \mu\text{m}$ .

### 3.1.2.5 Reacción modelo de 2-propanol

La selectividad de los soportes AIYs 2E en función de la temperatura se muestra en la **Figura 35**. Al igual que en los soportes AIYs 1E, se obtuvieron tres productos: propeno (datos verdes), acetona (datos naranjas) y diisopropil éter (DIPE) (datos grises).



**Figura 35.** Selectividad de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 2E.

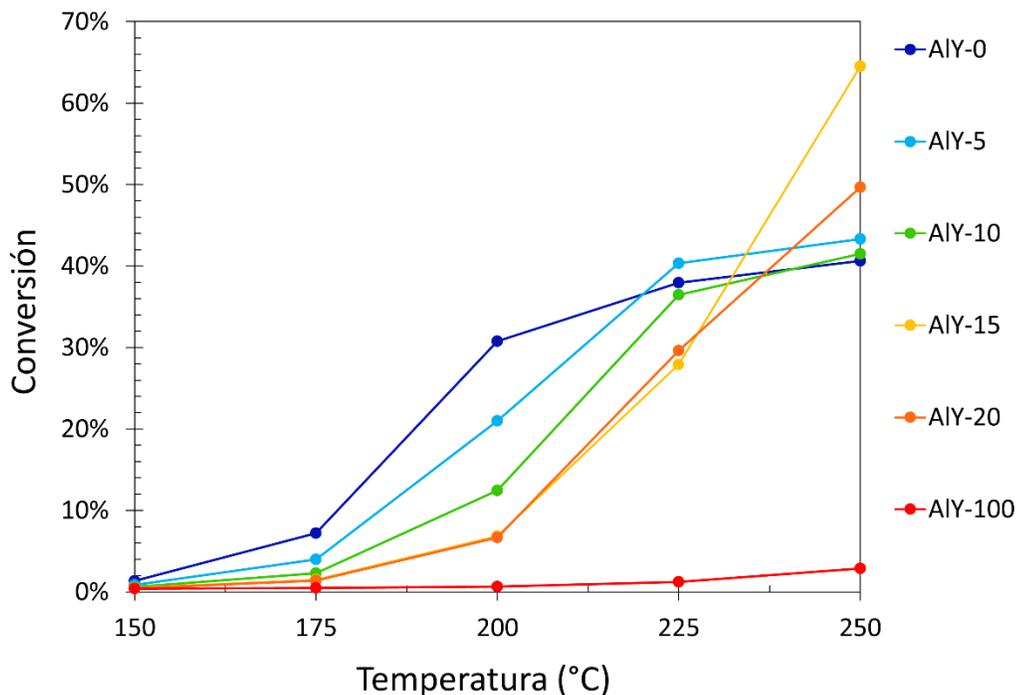
Se encontró que en AIY-0 y los soportes mixtos AIYs 2E la variación de la selectividad en función de la temperatura tienen comportamiento similar, es decir, que la tendencia a formar propeno incrementa con la temperatura. Sin embargo, la muestra AIY-100 tiene un patrón totalmente distinto, la selectividad a propeno en AIY-100 disminuyó con la temperatura hasta 240°C y posteriormente aumentó ligeramente. En contraste, la selectividad a acetona sigue un patrón contrario. En AIY-0 y los soportes mixtos AIYs 2E la selectividad a acetona disminuyó con la temperatura; mientras que en AIY-100 la selectividad a acetona aumentó con la temperatura hasta 240°C y posteriormente disminuyó.

Por otro lado, para AIY-0 y los soportes mixtos AIYs 2E se observa que la selectividad a DIPE aumentó con la temperatura y posteriormente disminuyó con ella. Siendo que en AIY-100 aumentó ligeramente con la temperatura. Además, se observa que el punto de máxima selectividad a DIPE se recorre a mayores temperaturas conforme aumenta el porcentaje de itrio.

Igualmente, es posible apreciar un efecto de la formación de óxidos mixtos y del porcentaje de itrio. A 150°C se observó que la selectividad a acetona en AIY-0, 5, 10, 15, 20 y 100 fue de: 16.6, 21.5, 29.2, 30.9, 25.7 y 27.1%, respectivamente. Mientras que a 250 °C resultó de: 3.6, 2.9, 3.1, 1.6, 2.3 y 47.5% para AIY-0, 5, 10, 15, 20 y 100, respectivamente. Lo anterior muestra que a bajas temperaturas ( $\leq 200$  °C) la formación de óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  propicia la selectividad a acetona respecto a AIY-0. En contraste, a temperaturas altas ( $> 200$  °C) la formación de acetona en óxidos mixtos es muy similar a la de AIY-0 y

mucho menor respecto a AIY-100. Curiosamente, AIY-15 fue el que tuvo mayor selectividad a acetona a 150°C y el que tuvo menor selectividad a acetona 250°C.

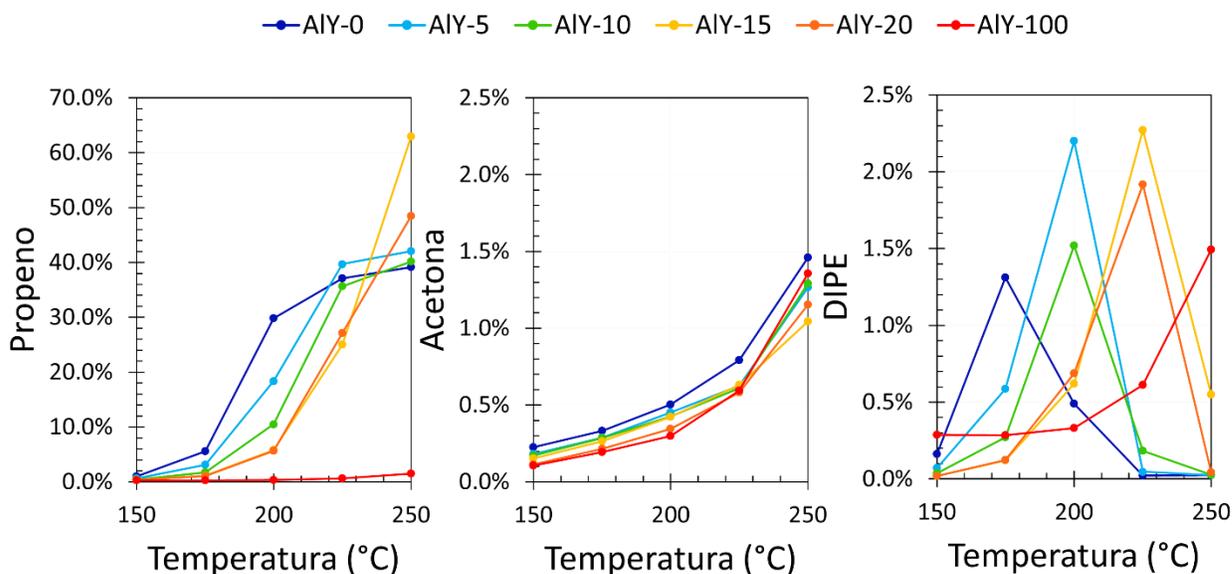
Por otro lado, la conversión promedio a cada temperatura se graficó en función de la temperatura en la **Figura 36**.



**Figura 36.** Conversión de la reacción de 2-propanol para soportes AIYs 1E.

Como se observa en la **Figura 36**, todas las muestras tuvieron una conversión menor al 2 % a 150 °C; la cual, aumentó con la temperatura para todas las muestras. No obstante, a partir de 225 °C la muestra AIY-0 comienza a disminuir la pendiente en la conversión; así como AIY-5 y 10 también disminuyen su pendiente en 250 °C. Por otro lado, la conversión de AIY-15 y 20 siguieron creciendo con la temperatura sin disminuir su pendiente. Esto también se observó en AIY-100 pero con una pendiente mucho menor. Consecuentemente, las muestras tuvieron el siguiente orden en sus valores de conversión a 250 °C: AIY-15 > AIY-20 > AIY-5 > AIY-10 > AIY-0 > AIY-100. Es decir, todos los óxidos mixtos tuvieron una conversión mayor que los óxidos puros a 250 °C, pero mantuvieron una conversión menor a AIY-0 en el resto de las temperaturas (a excepción de AIY-5 a 225 °C).

Adicionalmente, el rendimiento promedio en función de la temperatura se muestra en la **Figura 37**. Ha de notarse que la acetona y el DIPE están en la misma escala (0 a 2.5 %), mientras que el propeno está en una escala diferente (0 a 70%).

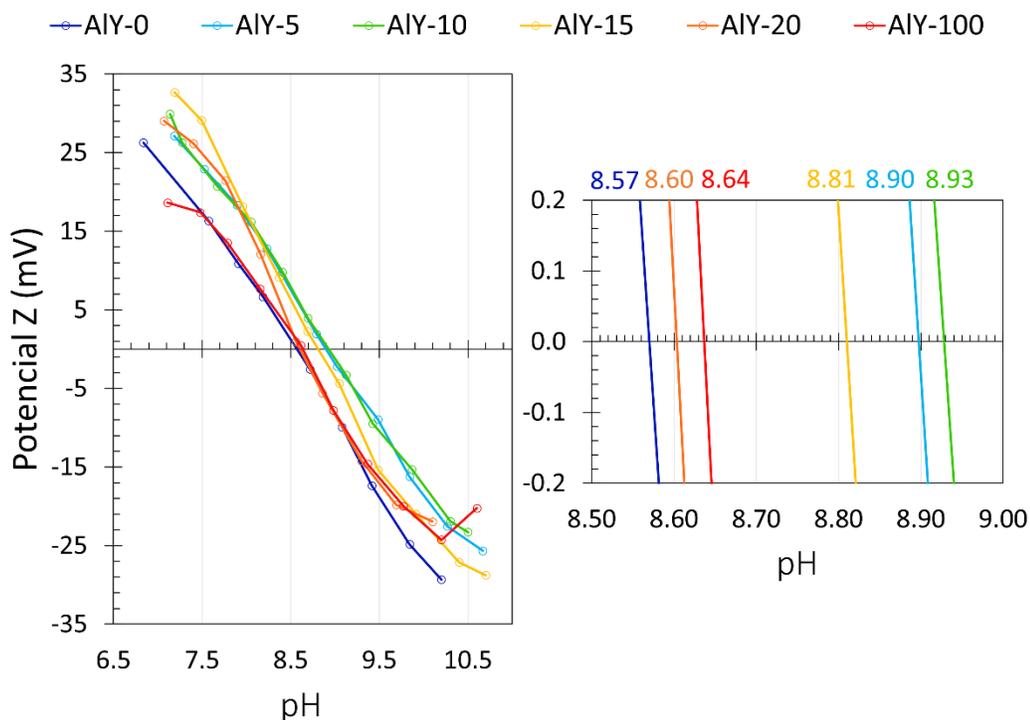


**Figura 37.** Rendimiento a propeno, acetona y DIPE de la reacción de 2-propanol para soportes AlYs 2E.

En la figura anterior se observa que el rendimiento a propeno siguió la misma tendencia que la conversión debido a que representa la mayor parte de la conversión. Por otro lado, el rendimiento a acetona aumentó con la temperatura de forma lineal hasta 200 °C y posteriormente incrementó su pendiente. Se puede observar que a 250 °C AIY-0 y AIY-100 tienen mayor rendimiento a acetona que los óxidos mixtos. Pero los óxidos mixtos mantienen un rendimiento a acetona mayor que AIY-100 para el resto de las temperaturas. En cambio, el rendimiento a DIPE aumentó con la temperatura y después disminuyó con ella obteniendo una forma de pico (a excepción de AIY-100 que solo aumentó su rendimiento a DIPE con la temperatura). Se puede observar que el punto de máximo rendimiento a DIPE se recorre a mayores temperaturas conforme aumenta el porcentaje de itrio, pues este se encontró en: 175 °C para AIY-0, 200 °C para AIY-5 y 10, 225 °C para AIY-15 y 20 y 250 °C para AIY-100. Además, se halló que los óxidos mixtos AlYs 2E tienen un efecto sinérgico para la formación de DIPE, ya que el punto hito del rendimiento a DIPE es mayor en los óxidos mixtos que en los puros.

### 3.1.2.6 Análisis electroforéticos

Las mediciones de movilidad electroforética permitieron conocer el potencial Z (PZ) de los materiales en función del pH de la solución en que se encontraban. En la **Figura 38** se encuentran estas curvas para los soportes AIYs 2E.



**Figura 38.** Potencial Z en función del pH para los soportes AIYs 2E: curvas completas en la izquierda y zona del PIE en la derecha.

Como se puede observar en la **Figura 38 izq.**, todos los soportes mostraron un PZ alto cuando el pH era bajo y un PZ negativo cuando el pH era alto. Se encontró que la parte media de las curvas tenían un comportamiento lineal con pendiente negativa, mientras que en los extremos (pH muy bajo o alto) había una curvatura causada por la disminución de la pendiente (en valores absolutos). Este efecto es especialmente apreciable en AIY-100 y es mínimo en AIY-0. También se puede ver que AIY-15 y 20 tienen un mayor grado de aplanamiento que AIY-5 y 10; lo que muestra una tendencia de aplanamiento con el aumento del porcentaje de itrio.

Por otro lado, en la **Figura 38 dcha.**, se aprecia el cruce de las curvas por el eje X. Esto ocurre cuando las partículas tienen velocidad cero al ser sometidas a un campo eléctrico externo y es conocido como el punto isoeléctrico (PIE) (Hutin, 2022).

En la **Figura 38 dcha.**, se puede ver que todas las curvas tienen un PIE entre 8.5 y 9. El valor del PIE para cada soporte se muestra en la parte superior de esta figura. En particular, para los soportes puros AIY-0 y 100 se encontró que el PIE tiene un valor 8.57 y 8.64, respectivamente. Asimismo, se halló que el PIE aumenta al añadir 5 wt% de  $Y_2O_3$  (8.90) y vuelve a aumentar cuando sube el porcentaje de  $Y_2O_3$  a 10 wt% (8.93). No obstante, se encontró que el PIE disminuye con aumentos mayores de itria, llegando hasta 8.60 en AIY-20. En consecuencia, los soportes mixtos con bajo porcentaje de itria (5 a 15 wt%) causaron un efecto sinérgico para el aumento del PIE, teniendo el máximo valor de PIE en AIY-10.

## 3.2 Catalizadores

Los catalizadores fueron obtenidos después de depositar 1 wt% de paladio en los soportes AIYs 2E. Las muestras mostraron un color ligeramente café después del depósito de paladio. Este conjunto de muestras (Pd/AIY-0, Pd/AIY-5, Pd/AIY-10, Pd/AIY-15, Pd/AIY-20 y Pd/AIY-100) se abreviarán como “Pd/AIYs”.

### 3.2.1 Caracterización

#### 3.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se logró analizar los catalizadores Pd/AIYs por DRX para conocer las fases cristalinas presentes, el tamaño de cristalito y el parámetro de red. En la **Figura 39** se encuentran los difractogramas de los catalizadores y sus respectivos soportes; los cuales, se encuentran sobrepuestos para poder observar las diferencias. El cero de intensidad para cada patrón se encuentran en la línea gris más próxima por debajo.

Se encontró que los catalizadores presentan un espectro muy similar a su correspondiente soporte, pero algunos catalizadores mostraron un pico extra. Este pico se encuentra en  $2\theta = 33.960^\circ$ , y de acuerdo con patrón de referencia ICSD 029281, corresponde a la familia de planos con índices de Miller (101) del óxido de paladio (PdO). Según al patrón de referencia, el PdO tiene una estructura cristalina tetragonal (grupo

espacial 118) con parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  igual a 3.036, 3.036 y 5.327 Å respectivamente. Este pico (101) del PdO es especialmente notable en Pd/AlY-0 y es menos intenso conforme aumenta el porcentaje de itria en las muestras, hasta ser imperceptible con porcentajes de  $Y_2O_3 \geq 15$  wt%.

Adicionalmente, se halló que el difractograma del catalizador Pd/AlY-100 estaba recorrido a mayores intensidades que el soporte AlY-100 y que los picos del catalizador tenían una mayor intensidad. Además, se observó la desaparición del pico principal correspondiente al  $Y_2O_3$  en los catalizadores Pd/AlY-15 y Pd/AlY-20. El cual, sí se observaba en los soportes AlY-15 y AlY-20.

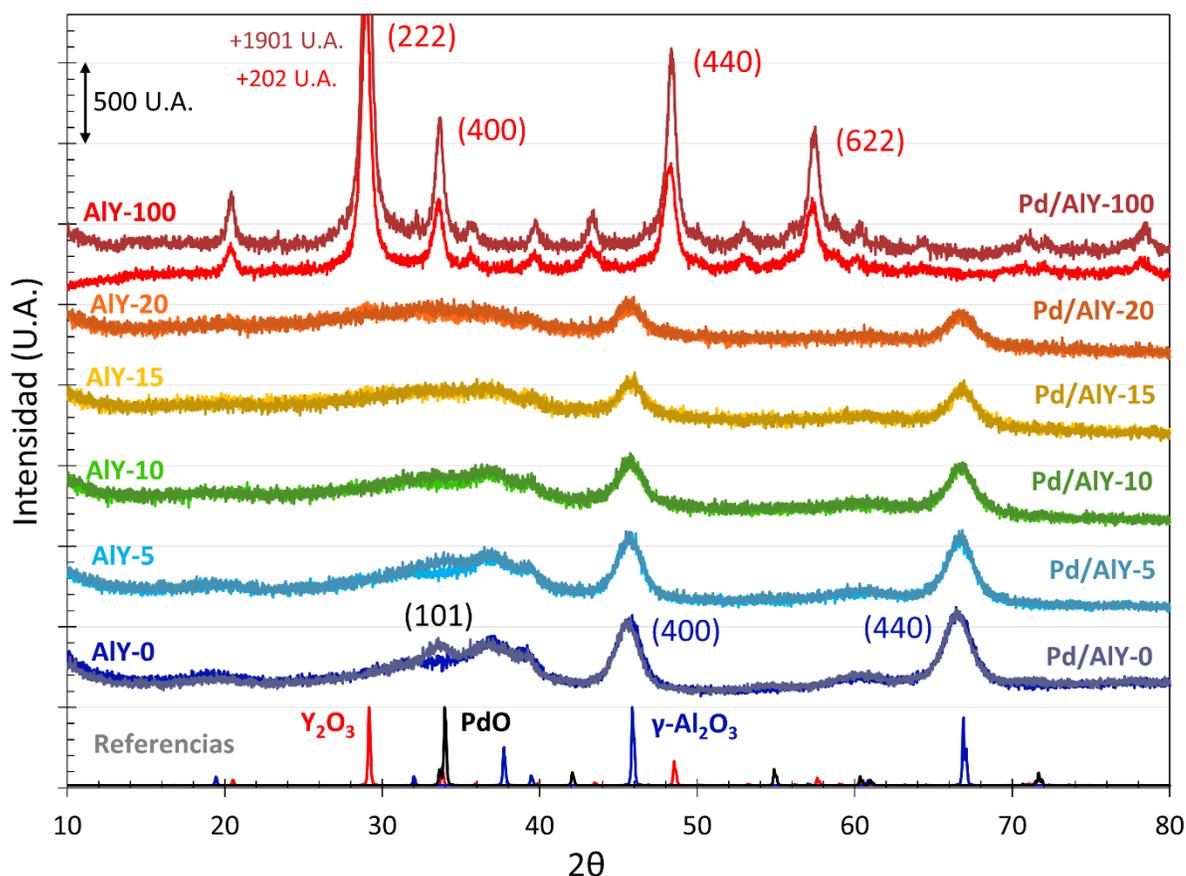


Figura 39. Difractogramas de rayos X de los catalizadores Pd/AlYs con los soportes AlYs 2E de fondo.

Por otro lado, sí fue posible calcular los parámetros de red y tamaño de cristalito en los catalizadores Pd/AlYs (Tabla 11). No se analizó el pico del PdO ya que tiene muy baja intensidad y se encuentra sobrepuesto con picos de  $\gamma-Al_2O_3$ .

**Tabla 11.** Parámetro de red y tamaño de cristalito para catalizadores Pd/AlYs.

Muestra	Parámetro de red (Å)		Tamaño cristalito (nm)	
	Promedio	Desviación estándar	Promedio	Desviación estándar
Pd/AlY-100	10.64	0.008	11.8	0.5
Pd/AlY-20	7.932	0.006	4.6	0.5
Pd/AlY-15	7.921	0.002	4.7	0.1
Pd/AlY-10	7.927	0.003	4.6	0.1
Pd/AlY-5	7.932	0.005	4.7	0.04
Pd/AlY-0	7.954	0.008	4.8	0.01

En **Tabla 11** se puede observar que el parámetro de red disminuye con el aumento de itria hasta Pd/AlY-15 y luego aumenta ligeramente para Pd/AlY-20. Este patrón de decremento-incremento ya se había observado para los soportes puros. Asimismo, se puede decir que no hubo cambios significativos en los parámetros de red por la impregnación, ya que todos los cambios fueron  $\leq 0.2\%$ .

Adicionalmente, en la **Tabla 11** se puede ver que hay una aparente disminución del tamaño de cristalito en los soportes mixtos respecto a Pd/AlY-0. Empero, estos cambios se encuentran dentro de la desviación estándar más grande ( $\pm 0.5$  nm). Por lo tanto, se puede decir que el tamaño de cristalito es estadísticamente igual en los catalizadores mixtos y Pd/AlY-0 con un valor promedio de  $4.7 \pm 0.1$  nm. Consecuentemente, se encontró en una expansión del tamaño de cristalito respecto a los soportes AlY-0, 5, 10, 15 y 20 equivalente a  $+0.3$  nm. En cambio, AlY-100 tuvo tamaño de cristalito mucho mayor a las demás muestras (11.8 nm); lo que es comprensible ya que su fase cristalina principal es diferente. De igual forma, se halló un aumento del tamaño de cristalito respecto a su soporte ( $+2.0$  nm).

### 3.2.1.2 Fisorción de N<sub>2</sub>

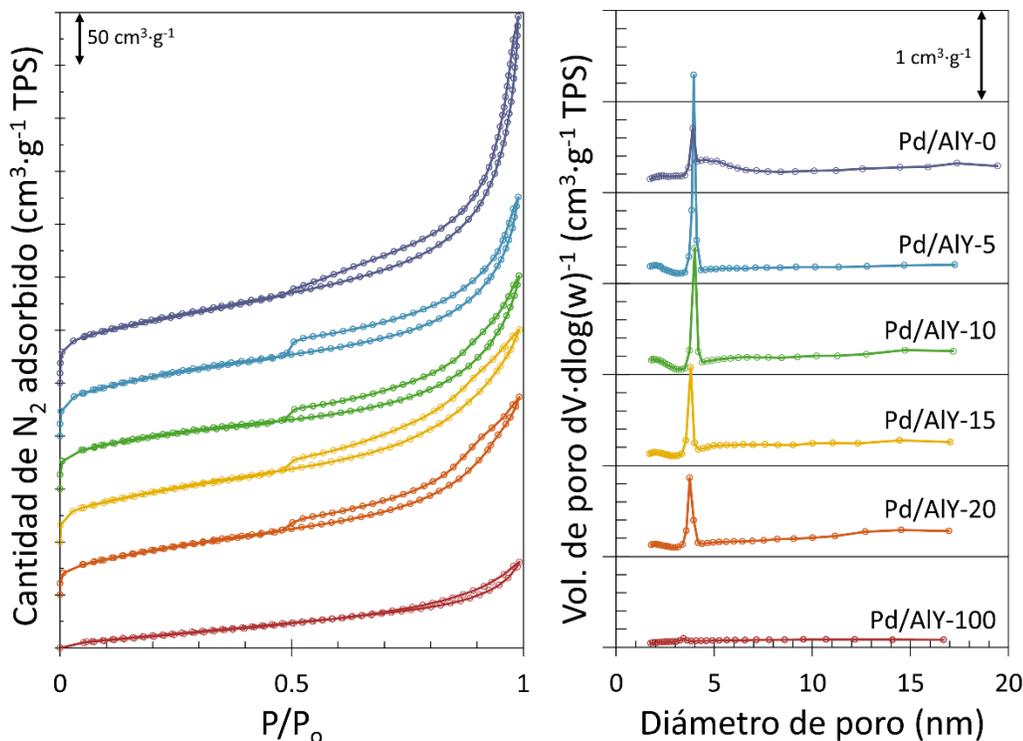
Mediante fisorción de N<sub>2</sub> se obtuvieron isotermas de adsorción/desorción de los catalizadores Pd/AlYs. Como se puede observar en la **Figura 40 izq.**, los catalizadores Pd/AlYs tienen una isoterma tipo IV(a) de acuerdo con la IUPAC, al igual que los soportes AlYs 2E. Este tipo de isotermas está asociado a materiales mesoporos (Thommes et al., 2015). De igual forma, los catalizadores Pd/AlYs mostraron un lazo de histéresis muy similar a los encontrados en sus respectivos soportes. El cual, es una combinación entre el tipo H3 y H4. Debido a lo discutido en la **Sección 3.1.2.3**, se puede decir que los catalizadores presentan tanto mesoporos, como efectos de cavitación provocados ya sea por agregados de partículas o por macroporos.

Asimismo, en cuanto a la distribución del volumen de poro (**Figura 40 dcha.**), se puede observar en los catalizadores (Pd/AlYs) tienen un comportamiento muy similar a sus respectivos soportes (AlYs 2E). Se encontró que todos los catalizadores tienen volumen adsorbido en todos los diámetros de poro mostrados (2 a 20 nm). No obstante, este volumen es visiblemente menor en Pd/AlY-100 que en las demás muestras.

De los datos que se usaron para graficar la **Figura 40 dcha.**, se obtuvo el punto más alto de la distribución de volumen de poro y se encontró que está en 3.90, 3.95, 4.00, 3.79, 3.74 y 3.43 nm para Pd/AlY-0, 5, 10, 15, 20 y 100 respectivamente. Es decir, las muestras Pd/AlY-15 y Pd/AlY-20 disminuyeron ligeramente el diámetro de poro respecto a sus soportes, mientras que la muestra AlY-100 incrementó ligeramente su diámetro de poro. No obstante, debido a la imprecisión que puede tener la medición se seguirá considerando que las muestras mixtas y Pd/AlY-0 tienen un diámetro de poro  $\sim 3.9$  nm y que Pd/AlY-100 tiene poros de un diámetro menor ( $\sim 3.3$  nm).

Se puede observar que el volumen provocado por poros con diámetro de  $\sim 3.9$  nm tiene un máximo cuando hay 5 wt% de itria y posteriormente disminuye con el aumento de itria. A pesar de ello, el catalizador Pd/AlY-0 tiene un menor volumen de poro con 3.9 nm de diámetro que cualquier muestra mixta. Situación que también se presentó en los soportes AlYs 2E. A pesar de que se mantiene la tendencia de incremento-disminución de volumen de poro en los catalizadores, el volumen adsorbido en poros de  $\sim 3.9$  nm o  $\sim 3.3$  nm disminuyó en todos los catalizadores respecto a los soportes.

Para estimar el volumen que se perdió, se compararon los puntos más altos en las distribuciones volumen de poro de los soportes y catalizadores. Se calculó que porcentaje de volumen se había perdido en este punto hito y se encontró que se perdió 24, 15, 4, 25, 33 y 65 % del volumen en los catalizadores Pd/AlY-0, 5, 10, 15, 20 y 100 respectivamente. Es decir, la muestra Pd/AlY-10 fue la que menos perdió volumen de poro de  $\sim 3.9$  nm, mientras que la muestra Pd/AlY-100 perdió la mayoría del volumen de poro de  $\sim 3.3$  nm. Adicionalmente, es importante notar que en la muestra Pd/AlY-0 mantuvo el hombro a la derecha del volumen de poro centrado en  $\sim 3.9$  nm.



**Figura 40.** Isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  y distribución de volumen de poro de los catalizadores Pd/AlYs.

De igual modo, se encontró que en la desorción (**Figura 40 izq.**), el final del lazo de histéresis tiene una bajada más pronunciada en los catalizadores mixtos que en los puros. Este cambio es más marcado para la muestra Pd/AlY-5 y se vuelve menos evidente cuando aumenta el porcentaje de itria. Lo cual, asemeja a la tendencia encontrada para el volumen de poro centrado en  $\sim 3.9$  nm. Debido a que este patrón también fue encontrado en los soportes AlYs 2E, se sugiere que tanto en los soportes como en los catalizadores el lazo de histéresis es primero provocado por efectos de cavitación en partículas aglomeradas o macroporos y al final es provocado por la desorción del condensado de poro en  $\sim 3.9$  nm. La presencia de los aglomerados/macroporos, así como de los mesoporos serían la causa de que el lazo de histéresis sea visiblemente una combinación del tipo H3 y H4.

Por otra parte, es imprescindible observar los cambios en área específica causados por el depósito de Pd (**Tabla 12**). En la **Tabla 12** se puede notar que aún después del depósito del paladio se mantiene el patrón de disminución del área específica y el volumen de poro cuando aumenta el porcentaje de itrio. A pesar de ello, los valores absolutos de las propiedades texturales cambiaron en los catalizadores respecto a los soportes.

Se encontró que los catalizadores Pd/AlY-0, 5, 10 y 15 perdieron 7, 9, 12, y 2 % del área específica BET respecto a sus soportes. En cambio, los catalizadores Pd/AlY-20 y 100 aumentaron el área específica BET en un 1 y 259 % respecto a sus soportes. Similarmente, se encontró que hay una pérdida de volumen de poro en las muestras Pd/AlY-0, 5 y 10 del 4, 8, y 13 % respecto a sus soportes. Mientras que para las muestras Pd/AlY-15, 20 y 100 el volumen de poro aumentó 5, 5 y 100 % respecto a sus soportes.

En lo respectivo al diámetro de poro promedio, se encontró que en general hay un aumento de él, pero los cambios son  $\leq 6$  % tanto para las muestras mixtas como para AlY-0. En cambio, la muestra Pd/AlY-100 aumentó su diámetro de poro un 11 % respecto a su soporte.

**Tabla 12.** Área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores Pd/AlYs.

Muestra	Área BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Diámetro de poro promedio ( $\text{Å}$ )
Pd/AlY-0	216	0.27	50
Pd/AlY-5	204	0.22	44
Pd/AlY-10	176	0.21	51
Pd/AlY-15	178	0.23	50
Pd/AlY-20	161	0.21	52
Pd/AlY-100	61	0.08	49

En resumen, se puede decir que se mantuvo el patrón de cambio del área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro promedio respecto al porcentaje de itrio. A pesar de ello, se encontraron cambios en los valores absolutos, pero estos no sobrepasan una variación del  $\pm 15$  % para las muestras mixtas y AlY-0. En contraste, la muestra AlY-100 sufrió grandes cambios de sus propiedades texturales incrementando tanto el área BET, como el volumen y diámetro de poro promedio. Asimismo, pareciera que un mayor porcentaje de itrio en las muestras mixtas está relacionado con menores pérdidas (o incluso ganancias) de área BET y volumen de poro. Finalmente, es importante mencionar que se encontró que el volumen de los mesoporos de  $\sim 3.9$  nm (para Pd/AlY-0, 5, 10, 15 y 20) y  $\sim 3.3$  nm (para Pd/AlY-100) disminuyó en comparación de sus soportes.

### 3.2.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante los estudios de TEM se analizó el diámetro de las partículas de paladio en la superficie de las muestras Pd/AlYs. Pd/AlY-0, 10, 20 y 100 fueron analizadas mediante campo claro, mientras que Pd/AlY-5 y 20 fueron analizadas por contraste Z. El catalizador Pd/AlY-15 no fue caracterizado por esta técnica.

Para conocer el diámetro promedio de las partículas se midieron entre 100 y 200 partículas por muestra. El histograma de frecuencias del tamaño de partícula se puede encontrar en la **Figura 59** de la sección de **Anexos**. Además, el diámetro promedio, moda, mínimo y máximo de cada catalizador se encuentran en la **Tabla 14** en la sección de **Anexos**. Asimismo, en la **Figura 41** se pueden apreciar una micrografía representativa de los catalizadores analizados.

Por medio de esta técnica se encontró que el diámetro de todas las partículas de paladio está en el orden nanométrico; por lo que las denominaremos PdNp. En Pd/AlY-0 se observó las PdNp se encontraban muy separadas unas respecto a las otras y se midió un diámetro de partícula promedio de  $5.2 \pm 1.7$  nm. Por su lado, Pd/AlY-100 tuvo el diámetro de PdNp más grande con un promedio de  $5.4 \pm 1.8$  nm y se observó que las partículas están mucho más cercanas unas a las otras.

En cambio, en los óxidos mixtos se encontró que el diámetro de las PdNp disminuyó respecto a los puros. Para Pd/AlY-5 se encontró que las PdNp tenían un diámetro promedio de  $3.2 \pm 0.7$  nm; mientras que para Pd/AlY-10 tenían tamaños más grandes ( $3.5 \pm 1.8$  nm). Al aumentar la cantidad de itria a 20 wt% el tamaño de las PdNp disminuyó a  $2.9 \pm 0.8$  nm. No obstante, los cambios entre las muestras mixtas se encuentran dentro de la desviación estándar más grande.

Asimismo, los histogramas de frecuencias de la **Figura 59** (en sección de **Anexos**), muestran que la formación de óxidos mixtos provoca que la distribución de tamaños de partícula sea menos dispersa. Esto se refleja en la desviación estándar, que es en general más pequeña en los óxidos mixtos.

Sin embargo, el histograma de frecuencias de tamaño de Pd/AlY-10 tiene una cola a valores altos, lo que provoca que tenga una desviación estándar similar a la de los óxidos puros. En resumen, la formación de óxidos mixtos de aluminio e itrio favoreció la dispersión del paladio respecto a los soportes puros; lo cual, se observó en el tamaño de partícula. Sin embargo, no se pudo detectar una tendencia respecto a porcentaje de itrio dado la alta desviación estándar.

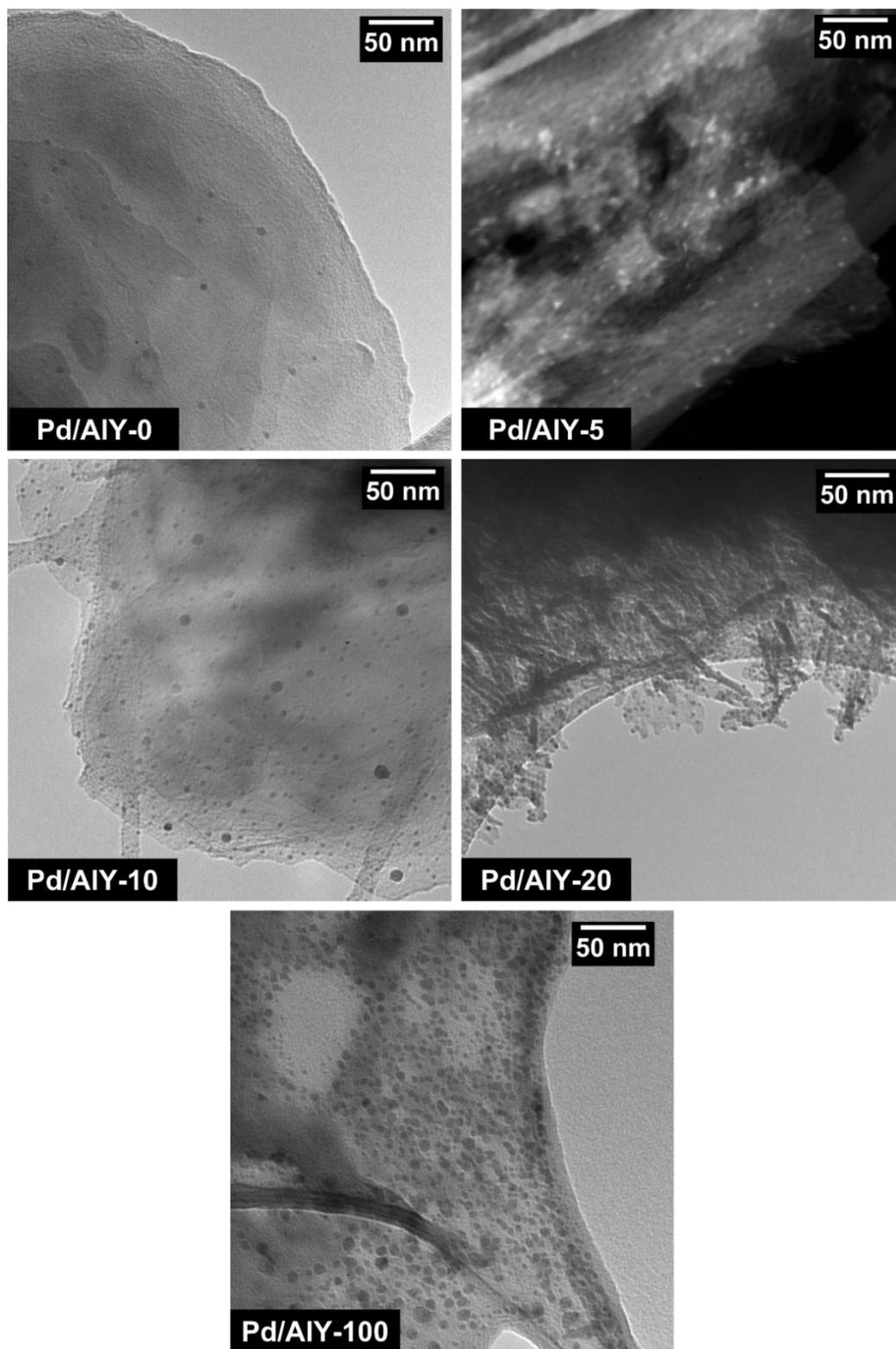
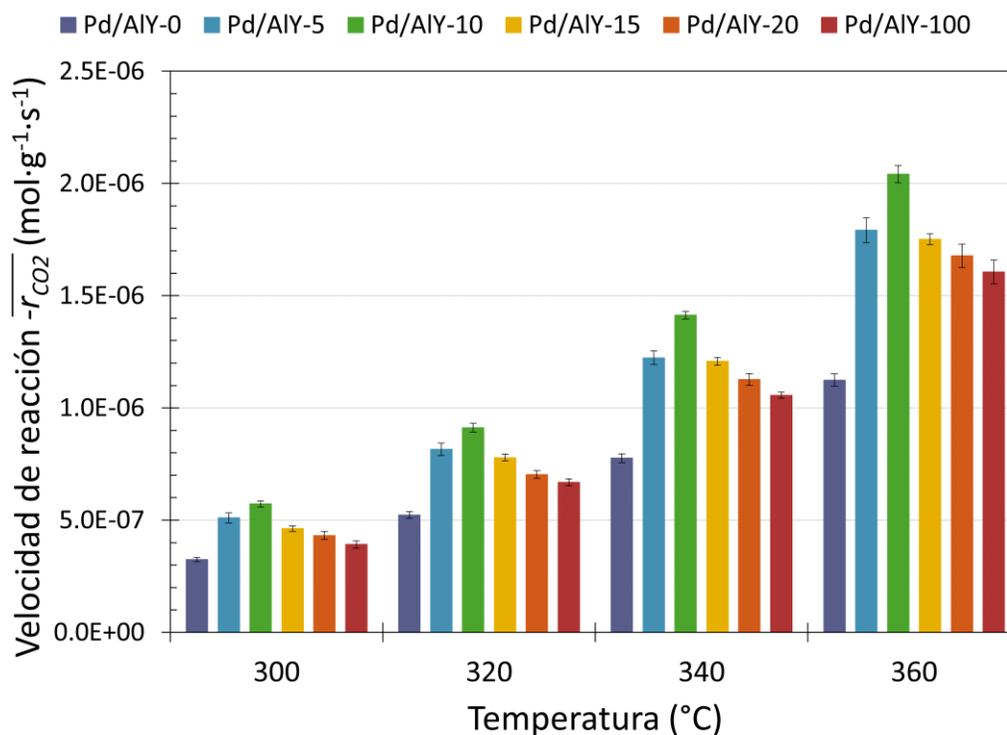


Figura 41. Micrografías TEM de catalizadores Pd/AlYs.

### 3.2.2 Evaluación catalítica

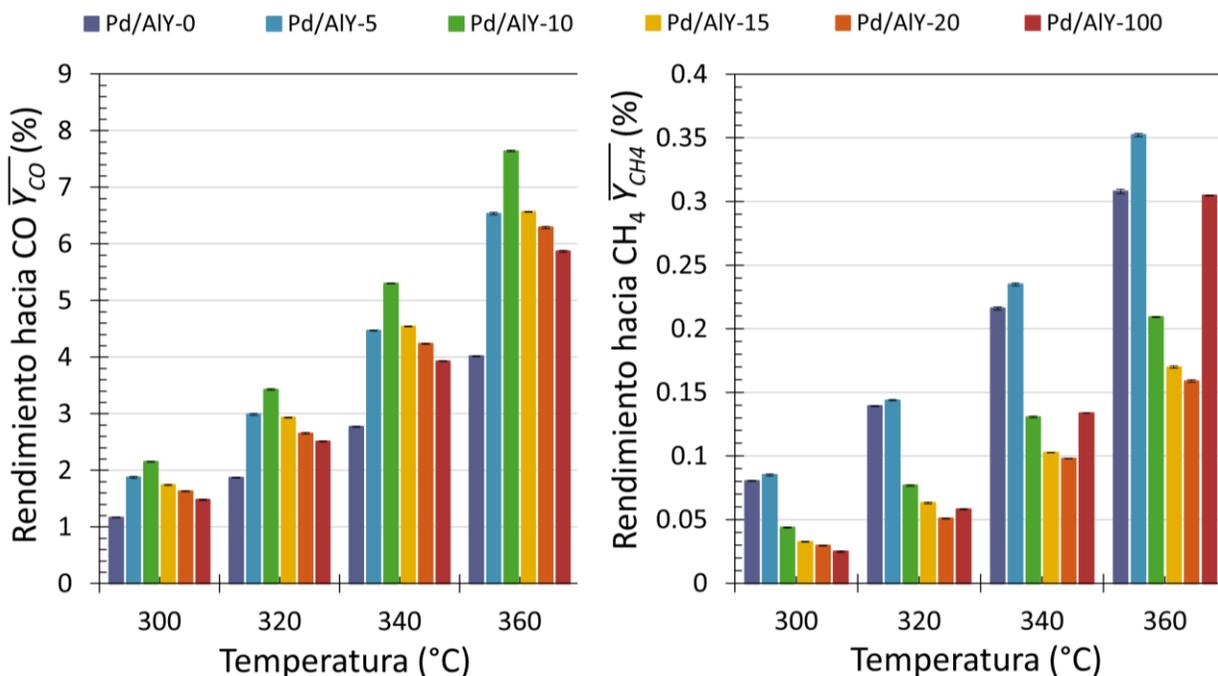
#### 3.2.2.1 En reactor PID

Los análisis para hidrogenación de  $\text{CO}_2$  realizados en condiciones diferenciales a 20 bar con flujo de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  (4:1), permitieron conocer la velocidad de reacción, el rendimiento, la selectividad y la energía de activación de los catalizados Pd/AlYs. De los primeros tres, se calculó el promedio a cada temperatura analizada en estado estacionario. Y se graficaron en función de la temperatura con la desviación estándar marcado con bigotes negros. En la **Figura 42** se puede apreciar la velocidad de reacción de los catalizadores ( $-r_{\text{CO}_2}$ ) en función de la temperatura. Como se puede observar, la velocidad de reacción aumentó con la temperatura para todos los catalizadores. Además, para todas las temperaturas se halló que el valor de la velocidad de reacción tiene el siguiente orden: Pd/AlY-10 > Pd/AlY-5 > Pd/AlY-15 > Pd/AlY-20 > Pd/AlY-100 > Pd/AlY-0. Por lo que todos los óxidos mixtos tuvieron mayor actividad que los óxidos puros, Pd/AlY-10 fue el catalizador más activo de la serie y Pd/AlY-0 fue el menos activo.



**Figura 42.** Velocidad de reacción en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  de los catalizadores Pd/AlYs.

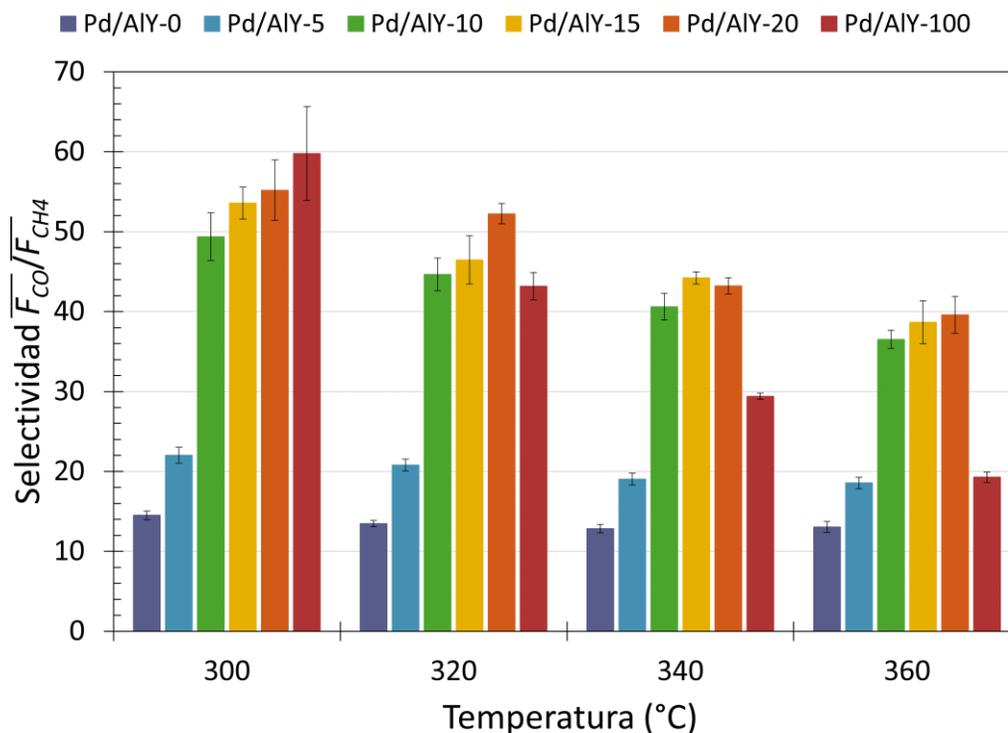
Asimismo, en la **Figura 43** se muestra el rendimiento promedio en función de la temperatura hacia los dos productos encontrados: monóxido de carbono (CO) y metano (CH<sub>4</sub>).



**Figura 43.** Rendimiento a CO y CH<sub>4</sub> de los catalizadores Pd/AlYs.

Se encontró que el rendimiento a CO sigue una tendencia muy similar a la de la velocidad de reacción. Fue mayor para los óxidos mixtos que para los óxidos puros en todas las temperaturas y Pd/AlY-10 fue el de mayor rendimiento a CO. Es comprensible la similitud en el comportamiento el rendimiento a CO y de la velocidad de reacción ya que el rendimiento a CO es mucho mayor que el rendimiento a CH<sub>4</sub> para todas las muestras y temperaturas (comparar ejes). En el caso del rendimiento a CH<sub>4</sub>, se encontró que solamente muy bajos porcentajes de itria son favorables para aumentar la actividad hacia CH<sub>4</sub>. Pues de Pd/AlY-0 a Pd/AlY-5 hubo un incremento del rendimiento en todas las temperaturas, pero con incrementos mayores de itria disminuyó el rendimiento. El decremento de Pd/AlY-5 a Pd/AlY-10 fue muy marcado, por lo que Pd/AlY-10, 15 y 20 tuvieron un menor rendimiento a metano que los soportes puros en la mayoría de las temperaturas. A pesar de ello, Pd/AlY-5 fue el catalizador más activo hacia CH<sub>4</sub> de la serie. Por lo tanto, la mezcla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también es favorable para aumentar la actividad hacia CH<sub>4</sub>, mientras que el porcentaje de itria no sea mayor a 5 wt%.

Por otro lado, en la **Figura 44** se muestra la selectividad de los catalizadores calculada como el flujo molar de CO, sobre el de CH<sub>4</sub>.



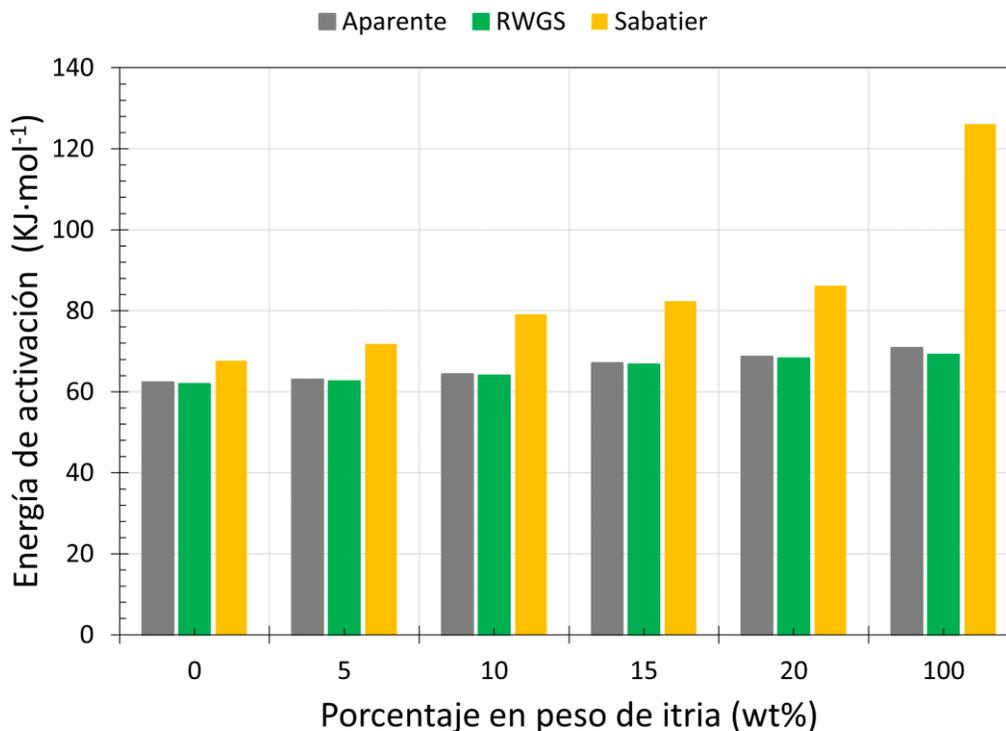
**Figura 44.** Selectividad en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> para los catalizadores Pd/AlYs.

La selectividad a CO tendió a disminuir con el aumento de la temperatura para toda la serie de catalizadores. Aún más, la relación de la selectividad entre los catalizadores cambió con la temperatura. En todas las temperaturas, Pd/AlY-0 tuvo la selectividad más baja a CO y al colocar itrio esta aumentó. Así, para los óxidos mixtos la selectividad a CO tendió a aumentar con el porcentaje de itrio. En especial, de AlY-5 a AlY-10 hubo un aumento de selectividad muy marcado, mientras que incrementos mayores de itrio propiciaron un aumento muy ligero en la selectividad.

Por su parte, Pd/AlY-100 tuvo la mayor selectividad a CO a 300 °C, pero esta selectividad disminuyó en mayor proporción con la temperatura que en las de más muestras. Por lo que a 320, 340 y 360 °C, Pd/AlY-10, 15 y 20 tuvieron una mayor selectividad a CO que ambos catalizadores con soporte puros (Pd/AlY-0 y 100). Pd/AlY-20 fue el catalizador con mayor selectividad a CO en la mayoría de las temperaturas (320 y 360°C).

Finalmente, se calculó la energía de activación ( $E_A$ ) de cada muestra utilizando el método gráfico mencionado en la metodología. A partir de la conversión se calculó la velocidad de reacción y con ella la energía de activación aparente ( $E_{AA}$ ). En cambio, la energía de activación de la reacción RWGS ( $E_{AR}$ ) se

calculó con base en la conversión que se fue a CO (rendimiento a CO); mientras que la energía de activación de la reacción de Sabatier ( $E_{AS}$ ) se calculó con el rendimiento a  $CH_4$ . Estas energías de activación en función del porcentaje de itrio se encuentran graficadas en la **Figura 45**.

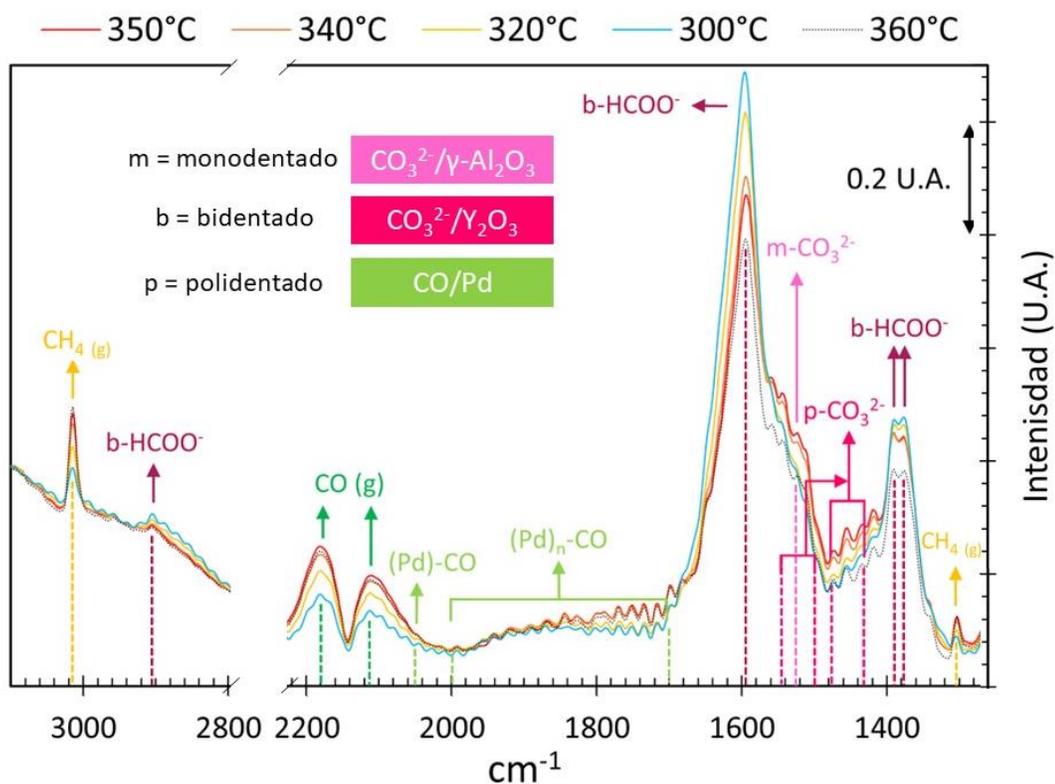


**Figura 45.** Energía de activación en la hidrogenación de  $CO_2$  de Pd/AlYs.

Se encontró que todas las energías de activación aumentaron con el porcentaje de itrio en el soporte y que en todas las muestras  $E_{AR} < E_{AA} < E_{AS}$ . La energía de activación aparente fue similar a la de RWGS (con valores ligeramente mayores) ya que la mayor parte de la conversión fue causada por RWGS y por lo tanto determina en gran medida los cambios de la velocidad de reacción con la temperatura (tal y como se ve en la **Figura 42 y 43**). De igual modo, se encontró que la energía de activación de Sabatier crece más con el porcentaje de itrio que la energía de activación de RWGS. Esto puede ser comprobado al calcular la proporción  $E_{AS}/E_{AR}$  para cada muestra, obteniéndose los siguientes valores para AlY-0, 5, 10, 15, 20 y 100: 1.09, 1.15, 1.24, 1.23, 1.26 y 1.82 respectivamente.

### 3.2.2.2 Reacción *in situ* en FTIR

En la **Figura 46**, se pueden observar los espectros FTIR tomados para Pd/AlY-15 en condiciones para hidrogenación de CO<sub>2</sub> que asemejan las utilizadas en el reactor PID. Los análisis se realizaron primeramente a 360 °C (línea negra punteada en la **Figura 46**), después a 300 °C (línea azul), 320 °C (línea amarilla), 340 °C (línea naranja) y 350 °C (línea roja). Varias bandas fueron detectadas; las cuales, se asignaron a vibraciones de distintas especies tal y como lo muestra el esquema de colores de la **Figura 46** y la **Tabla 13**. En la imagen hay información de la nomenclatura y colores usados, y en la tabla se resume que bandas se asignan a que especies y se incluye información de la superficie de adsorción, el número o tipo de enlaces que forma y la vibración que genera esa banda.



**Figura 46.** Espectros FTIR *in situ* en hidrogenación de CO<sub>2</sub> para Pd/AlY-15.

Se encontraron los mismos productos detectados en el reactor PID (metano y CO). Las bandas de 3014 y 1303 cm<sup>-1</sup> se asignaron a metano gaseoso (bandas amarillas) (Solis-García et al., 2022) y las bandas de 2177 y 2117 cm<sup>-1</sup> se asignaron a CO gaseoso (bandas verde oscuro) (Linstrom & Mallard, 2022). Las bandas de ambos productos crecieron a mayores temperaturas. Se descartó la presencia de otros productos comunes en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> como metanol y ácido fórmico ya que no se detectaron sus bandas

características. Asimismo, se hallaron bandas de baja intensidad correspondientes a CO adsorbido en sitios Pd de forma monodentada en  $2050\text{ cm}^{-1}$  y polidentada (bidentada y tridentada) en  $2000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  (bandas verdes claro) (X. Wang et al., 2015). La banda de CO monodentado no muestra una diferencia clara en la intensidad cuando cambia la temperatura de reacción. Sin embargo, a bajas frecuencias de la banda de CO polidentado, se observa un aumento de intensidad con la temperatura.

**Tabla 13.** Asignación de bandas de FTIR a distintas especies adsorbidas o gaseosas.

Superficie de adsorción	Especie		Vibración	Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referencia
-	CH <sub>4</sub>	gaseoso	$\nu_{\text{CH}}$	3014	(Solis-Garcia et al., 2022)
			$\delta_{\text{CH}}$	1303	
	CO	gaseoso	$\nu_{\text{CO}}$	2177	(Linstrom & Mallard, 2022)
			$\nu_{\text{CO}}$	2116	
Paladio	CO	monodentado	$\nu_{\text{CO}}$	2050	(Kim et al., 2019; X. Wang et al., 2015)
		polidentado	$\nu_{\text{CO}}$	2000-1700	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	formiato HCOO <sup>-</sup>	bidentado	$\nu_{\text{CH}}$	2904	(Kim et al., 2019)
			$\nu_{\text{as}}$	1593*	(Köck et al., 2013; X. Wang et al., 2015)
			$\nu_{\text{s}}$	1392*	
	carbonato CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	monodentado	$\nu_{\text{as}}$	1525	(Turek et al., 1992; X. Wang et al., 2015)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	carbonato CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	polidentado	$\nu_{\text{as}}$	1500-1545	(Köck et al., 2013)
		polidentado	$\nu_{\text{s}}$	1477-1432	

Por otro lado, también se detectaron bandas en  $2904$ ,  $1593$ ,  $1392$  y  $1376\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a especies formiato (HCOO<sup>-</sup>) (bandas guindas) (Kim et al., 2019; Turek et al., 1992; X. Wang et al., 2015). Las bandas mostradas con asterisco en la **Tabla 13**, se han reportado tanto para formiato adsorbido en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No obstante, se reporta que el formiato sobre Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también genera una banda pequeña en  $2856\text{ cm}^{-1}$  y no genera la banda de  $2904\text{ cm}^{-1}$ ; por lo que es probable que el formiato esté sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Es posible notar que todas las bandas formiato disminuyen su intensidad al aumentar la temperatura.

Se hallaron también bandas de menor intensidad características de carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) adsorbidos en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (bandas rosa claro) o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bandas rosa fuerte). Asimismo, de  $1880$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  se puede observar que los espectros aumentan su intensidad con el tiempo. En esta sección se generan bandas características de carbonatos polidentados sobre Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en  $1500\text{-}1545\text{ cm}^{-1}$  y  $1477\text{-}1432\text{ cm}^{-1}$  (bandas rosa fuerte) y de carbonatos monodentados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en  $1525\text{ cm}^{-1}$  (bandas rosa claro).

## Capítulo 4. Discusión

---

### 4.1 Soportes

#### 4.1.1 De la estructura cristalina a la morfología micrométrica

En esta sección, se discutirán todos los resultados relacionados con la estructura de los soportes (tanto AIYs 1E como AIYs 2E). Para ello se usarán los resultados de DRX, espectroscopía UV-Vis, fisisorción de N<sub>2</sub>, SEM y TEM (EDXS y difracción de electrones). Se buscará hacer un modelo que explique cómo se incorporan los átomos de itrio y el aluminio para formar un óxido mixto. Para ello se usarán todos los resultados obtenidos y la literatura. Se tendrá como objetivo plantear un modelo que integre desde la morfología hasta la estructura cristalina.

Al estudiar los óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante SEM, se encontró que las varillas son la principal morfología a bajos contenido de itrio; mientras que al aumentar su porcentaje la proporción de esferas incrementa y con > 50 wt% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya no se observan varillas (ver **Sección 3.1.1.3** para AIYs 1E y **3.1.2.4** para AIYs 2E). Por otro lado, en DRX se encontró que a bajos contenidos de itrio la fase cristalina principal es  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a partir del 15 wt% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empieza a aparecer la fase de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbico simple y con  $\geq$  50 wt% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solo se observa la fase de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Sección 3.1.1.1** y **3.1.2.1**). Asimismo, no se observaron patrones de difracción completamente amorfos ni otras fases cristalinas como YAM, YAG o YAP. La información mencionada hasta ahora sugiere dos posibilidades: 1) El aluminio e itrio formaron óxidos por separado y no se encuentran mixtos (formando posiblemente dos morfologías distintas: varillas o esferas) o 2) Se mezclaron el Al e Y en el óxido de tal forma que el Y se encuentra dentro de la estructura de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Al dentro de la estructura del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o formando zonas mixtas amorfas que no se detectaron por DRX.

Los resultados de EDXS por TEM respaldaron la segunda posibilidad (**Sección 3.1.1.4**). En cuanto a los resultados de EDXS, se encontró que el itrio se encuentra en las varillas distribuido de forma homogénea con porcentajes de itrio relativamente constantes entre las varillas estudiadas. Pues se hallaron valores de itrio entre 0.4 y 0.6 at% (promedio de  $0.4 \pm 0.05$  at% en AIY-25 y  $0.6 \pm 0.06$  at% en AIY-50). Por su parte, se encontró que las esferas tienen un porcentaje de itrio más variable, desde 7.1 at% hasta 12.3 at% en las esferas estudiadas (promedio de  $7.5 \pm 0.4$  at% en AIY-25 y  $10.3 \pm 2.4$  at% en AIY-50). Esto demuestra

que tanto las varillas como las esferas, pueden formar un óxido mixto con aluminio e itrio. En las varillas la mezcla es uniforme espacialmente y con bajo contenido de itrio; mientras que en las esferas el contenido de itrio es más alto y variable tanto en cantidad como en distribución espacial.

En este punto quedan incógnitas acerca de la estructura cristalina en las morfologías, las cuales pudieron ser resueltas mediante difracción de electrones (**Sección 3.1.1.4**). Se encontró en una varilla de AIY-25 que las distancias inter planares coinciden satisfactoriamente con las distancias inter planares de planos correspondientes a la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Conjuntamente, por TEM se midió la distancia inter planar de la superficie de la varilla y coincidió con la del plano (220) de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Lo anterior, nos lleva a la conclusión de que las varillas son de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El hecho de que en EDXS se mostrara que las varillas tienen un bajo contenido itrio distribuido de forma uniforme, sugiere que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de las varillas tiene incorporado el itrio. Lo anterior es respaldado por DRX, ya que se encontraron modificaciones en el parámetro de red de la de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y las intensidades relativas de los picos (400) y (440). Todo esto sugiere que las varillas están compuestas por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con itrio incorporado en la estructura cristalina. Pese a ello, con los resultados discutidos hasta ahora, no es posible saber de manera específica como se incorpora el itrio en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

De la misma manera, se logró hacer difracción de electrones en un aglomerado de esferas de AIY-50. Se observó un patrón con brillantez continua en el centro y solamente dos circunferencias. Las distancias inter planares calculadas con las circunferencias coincidieron en buena medida con planos del  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A su vez, la zona con brillantez continua en el patrón (en la que no se podían distinguir ni circunferencias ni puntos) sugiere que también existe amorficidad.

Dado que en TEM se halló que la parte central del aglomerado de esferas de AIY-50 tenía una mezcla de zonas oscuras y claras sin formar un patrón claro (al igual que todas las esferas observadas en AIY-25 y 50), se cree que esta zona contiene cristales de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  aglomerados. Lo cual, causaría las circunferencias del patrón de difracción de electrones, pues hay varios cristales orientados en direcciones arbitrarias. No obstante, por los estudios de EDXS se sabe que la zona del centro también contiene aluminio. De igual modo, por DRX se supo que las muestras mixtas modificaron el parámetro de red del  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto, es altamente probable que el aluminio se esté incorporando en la estructura cristalina del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que formó los cristales que se aglomeraron al centro de las partículas esféricas. Más aún, se encontró que la compresión del parámetro de red del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  era estadísticamente igual en todas las muestras mixtas respecto a AIY-100. Por lo que es probable que haya un límite de aluminio que puede incorporar el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; el cual, debe ser  $\leq 49.7$  at% de aluminio (que es el contenido mínimo de aluminio en las muestras mixtas correspondiente a AIY-75).

En cambio, la homogeneidad en la intensidad de grises observada en el borde (mediante TEM) del aglomerado de esferas de AIY-50, podría estar relacionada con la amorficidad encontrada en el patrón de difracción de electrones. Igualmente, por contraste Z y EDXS en TEM, se encontró que la mayoría de las esferas tienen una mayor densidad en el borde que en centro. Lo cual, también sugiere también que el borde es amorfo y el centro un policristal. Pues al ser amorfo el borde no habría cristales que tengan límites, por lo que no hay razón para tener huecos entre cristales, mientras que en el centro sí. Huecos que podrían causar la menor densidad observada. Este planteamiento ayudaría también a explicar porque en EDXS se encontró una variación en el contenido de itrio y aluminio en el borde respecto al centro. En la mayoría de las esferas se observó una mayor densidad de oxígeno, aluminio e itrio en el borde, pero en algunas, el porcentaje de itrio era mayor en el borde que en el centro. Esto implicaría que esta fase amorfa (o cualquiera que contenga el borde) puede variar la proporción de itrio/aluminio/oxígeno. Esta variabilidad en la proporción itrio/aluminio/oxígeno en el borde podría explicar porque las esferas pueden variar tanto su porcentaje de itrio/aluminio. Otra posibilidad planteada es que las esferas en realidad fueran huecas, y que por ello se haya visto una mayor densidad en el borde que en el centro. Sin embargo, esto no concuerda con que el borde tenga en ocasiones una proporción itrio/aluminio/oxígeno distinta al centro. En resumen, los resultados sugieren que las esferas contienen cristales de itria modificada con aluminio en el centro y una fase amorfa en el borde compuesta por óxido de aluminio e itrio. Sin embargo, se necesitaría hacer difracción de electrones solamente en la zona del borde o centro para confirmar la amorficidad o policristalinidad de la zona.

Asimismo, ha de mencionarse que en los óxidos mixtos era frecuente encontrar varillas concéntricas a las esferas. Dado que el borde de las esferas puede variar la proporción itrio/aluminio/oxígeno es probable que de esta fase puedan surgir las varillas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada con itrio. Por lo que las esferas mixtas serían previas a la formación de varillas, y las láminas que componen las varillas surgirían de las capas atómicas superficiales. Este mecanismo es similar al propuesto por H. Huang et al. (2015) para la formación de microesferas huecas con forma de erizo de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En este sentido, es interesante mencionar que la literatura se encontraron estudios DTF de cúmulos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se encontró que el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  prefiere estructuras más simétricas y globulares que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rahane et al., 2013). Esto se puede deducir al comparar cúmulos del mismo tamaño (de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y observar que los isómeros con menor energía de formación para el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tendían a lo simétrico y globular, mientras que los isómero de menor energía de formación del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tenían formas más alargadas, que en general son formados por anillos con 4 o 6 miembros (Rahane et al., 2011). Lo anterior nos ayuda a entender

porque la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (incluyendo la modificada con itrio) tiende a formar varillas, mientras que el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  modificado con aluminio tiende a formar esferas (morfologías más simétricas y globulares).

Por otro lado, para entender cómo se da la modificación con itrio/aluminio en la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ , es conveniente relacionar los resultados anteriores con DRX (**Sección 3.1.1.1** para AIYs 1E y **3.1.2.1** para AIYs 2E) y UV-Vis (**Sección 3.1.2.2** para AIYs 1E). Los resultados de DRX, muestran que hay una compresión de la celda unitaria en los óxidos mixtos respecto a los óxidos puros para ambas fases cristalinas ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). En este trabajo se propone que en el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  la compresión de la red es causada por la sustitución de  $\text{Y}^{+3}$  por  $\text{Al}^{+3}$  que tiene un radio iónico menor (0.54 Å del  $\text{Al}^{+3}$  contra 0.90 Å del  $\text{Y}^{+3}$ ) (Halpern, 2022). En cambio, la compresión de la red en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada con itrio no puede ser explicada por el mismo mecanismo, pues el  $\text{Y}^{+3}$  tiene un radio mayor al  $\text{Al}^{+3}$ .

En la literatura se encontró el trabajo de Reyes Sánchez (2022), el cuál usa soportes similares a los de esta tesis. En el trabajo el autor sintetizó  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  por un método hidrotermal con Tritón X-100 como agente director de estructura, basado en la metodología descrita por H. Huang et al. (2015). Mientras que la incorporación de itrio (5 y 10 wt% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) se hizo mediante impregnación. En el trabajo de Reyes Sánchez (2022) esta compresión de la red al incorporar itrio en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  también fue encontrada. En contraste, Soto-Arteaga (2021) encontró que el parámetro de red aumentaba al impregnar itrio en una  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial. Un análisis más detallado del desplazamiento de los picos principales (400) y (440) de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pude ayudar a entender porque en este trabajo y el de Reyes Sánchez (2022) hay compresión de la red; mientras que, Soto-Arteaga (2021) encontró una expansión de la red al incorporar itrio. En este trabajo se encontró que el centro del pico (400) se desplazó a mayores ángulos al ir de 0 a 15 wt% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , mientras que con 20 wt% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  el desplazamiento fue a menores ángulos (valores de 45.63, 45.70, 45.76, 45.89 y 45.80 ° para AIY-0, 5, 10, 15 y 20). Esto nos habla de un aumento de la distancia inter planar de la familia de planos con índices de Miller (400) al aumentar la cantidad de itrio en la muestra (al menos hasta el 15 wt%). En cambio, el pico (440) se desplazó a mayores ángulos con el aumentó de itrio (valores de 66.56, 66.67, 66.71, 66.89 y 66.73 ° para AIY-0, 5, 10, 15 y 20). Esto nos habla de una disminución de la distancia inter planar de la familia de planos con índices de Miller (440) con el aumentó de itrio en la muestra (al menos hasta el 15 wt%). Dado que los cambios fueron mayores en el pico (440), se obtuvo en general una compresión de la red. Es posible que los trabajos de Reyes Sánchez (2022) y Soto-Arteaga (2021) también hayan tenido una compresión en la distancia inter planar de una familia de planos y expansión en otra, pero que en promedio ganara una u la otra. Además, es probable que haya una dependencia con el método de síntesis de la alúmina (i.e. sus propiedades) y de incorporación del itrio. Lo cual explicaría la diferencia en los resultados.

Asimismo, la revisión de la literatura sugiere que la expansión/compresión de la distancia inter planar en la familia de planos (400)/(440) puede ser explicada por los sitios en que el itrio prefiere situarse. Se ha reportado que la distribución de los cationes aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) en la subred cúbica centrada en las caras (FCC) de los aniones oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) puede afectar la intensidad relativa de los picos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Reyes Sánchez, 2022). Basándose en el trabajo de Zhou y Snyder (1991), Reyes Sánchez (2022) menciona que el pico (400) es causado por la dispersión de los rayos X en los  $\text{O}^{2-}$  y los  $\text{Al}^{3+}$  octaédricos; mientras que el pico (440) es causado por la dispersión en los  $\text{O}^{2-}$  y todos los posibles  $\text{Al}^{3+}$  (octaédricos y tetraédricos). En este trabajo de tesis se encontró que la intensidad relativa (400)/(440) en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aumentó con el porcentaje de itrio. Lo anterior sugiere que el aumento de porcentaje de itrio en los soportes genera una mayor proporción de sitios octaédricos ocupados (aunque el estudio de Zhou y Snyder (1991) sea solo para cationes  $\text{Al}^{3+}$ ). En contraste, Reyes Sánchez (2022) encontró que la intensidad relativa de los picos (400)/(440) disminuye con el porcentaje de itrio impregnado. Lo que sugiere una mayor proporción de sitios tetraédricos ocupados cuando se impregna itrio en su trabajo. Lo anterior sugiere que el método de incorporación del itrio tiene un efecto en los sitios que ocupa preferencialmente. Asimismo, la naturaleza de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  puede tener un efecto en los sitios que prefiere ocupar el itrio. Pues Soto (2021) encontró que el itrio impregnado tiene preferencia por sitios octaédricos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial.

Esta preferencia del itrio por los sitios octaédricos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , puede explicar porque se halló una expansión en la distancia inter planar de la familia de planos (400). Pues como se mencionó anteriormente, el pico (400) es generado por la dispersión de rayos X en los  $\text{O}^{2-}$  y los  $\text{Al}^{3+}$  octaédricos (Zhou & Snyder, 1991). Y es natural que aumente la distancia inter planar si se sustituye un  $\text{Al}^{3+}$  por un  $\text{Y}^{3+}$  que tiene un radio iónico mayor. De la misma manera, se sugiere que la compresión de la distancia inter planar (440) se deba a una compresión de compensación que se da en los sitios tetraédricos. Asimismo, la disponibilidad de sitios octaédricos, así como el estrés generado en la red, puede marcar el límite de itrio que se puede incorporar en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En ese sentido, mediante EDXS se encontró que el contenido máximo de itrio en las varillas era de 0.6 at% (6000 ppm) en AlY-50. Mientras que en la literatura está reportado que el  $\text{Y}^{3+}$  tiene una solubilidad  $< 10$  ppm en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a la temperatura de fusión del zafiro (1827 °C) y  $\ll 500$  ppm a 1500 °C (Ragan et al., 2003). Sin embargo, se ha encontrado que la solubilidad del itrio es mucho mayor en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (al menos 500 ppm en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); lo cual, es comprensible dado su estructura de espinela defectuosa (Ragan et al., 2003). Aunque no se puede asegurar que todo el itrio encontrado en las varillas esté incorporado en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se cree probable que el método de síntesis usado en este trabajo permitiera que una mayor cantidad de itrio se incorporara en la estructura de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en comparación con que se hiciera por un

depósito posterior. Esto, ya que el itrio puede sustituir algunos de los aluminios que formarían parte de la estequiometría  $M_2O_3$  de forma más fácil por hacerse la síntesis e incorporación en solo paso (representando M uno de los metales: Al o Y).

Por otra parte, en UV-Vis se encontró que las bandas de 254 y 290 nm estaban presentes en AlY-0 y que la intensidad de estas bandas aumentaba con la presencia de itrio y aumentaban aún más al incrementar el porcentaje de itrio en los soportes AlYs 2E. Estas bandas están asociadas normalmente a defectos cristalinos en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Gutiérrez-Alejandre et al., 1998; Soto-Arteaga, 2021); ya que la banda asociada a transiciones entre la banda de valencia y conducción está normalmente por debajo de 200 nm (Gutiérrez-Alejandre et al., 1998). Por lo tanto, se puede ver que los defectos cristalinos en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aumentaron en las muestras con mayor cantidad de itrio. Dado lo encontrado en DRX, es probable que algunos de estos defectos detectados sea la presencia de itrio en sitios octaédricos. Aún más, estas bandas pueden estar asociadas a los defectos que puede provocar la incorporación de itrio en la estructura cristalina. Para mantener la neutralidad al incorporar impurezas catiónicas, es común que se formen vacancias catiónicas u aniones intersticiales (Callister & Rethwisch, 2014). Sin embargo, no hay información suficiente para asociar una de las bandas a la incorporación en sitios octaédricos, y la otra a algún otro defecto (vacancias catiónicas, aniones intersticiales o ocupación de sitios tetraédricos por  $Y^{+3}$ ).

Como se mencionó, en los soportes mixtos respecto a AlY-0, hay un aparente incremento en la proporción de sitios octaédricos/(tetraédricos+octaédricos) ocupados de acuerdo con el aumento en la proporción (400)/(440). Pero no se puede descartar la incorporación de itrio en sitios tetraédricos. Más porque el trabajo de Reyes Sánchez (2022) encontró que la proporción (400)/(440) disminuía al aumentar el itrio impregnado. Es por ello que, quizá una de las bandas de UV-Vis esté asociada a la incorporación de itrio en sitios octaédricos y otra a incorporación en sitios tetraédricos. No hay un registro claro en la literatura de ello, por lo que no puede hacerse una asociación certera. Sin embargo, es evidente que el aumento de itrio colocado en los soportes genera una mayor cantidad de defectos la estructura de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y por lo tanto, se puede asumir que hay una mayor cantidad de itrio incorporado, al menos hasta la muestra AlY-20 (que es la muestra mixta con mayor porcentaje de itrio estudiada por UV-Vis). Lo cual, está en concordancia con los cambios progresivos encontrados en DRX en la intensidad relativa (400)/(440) de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y las distancias inter planares al aumentar la cantidad de itrio.

Aún más, se cree que la incorporación del itrio en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  está relacionado con el aumento de volumen de poros de 3.9 nm en las muestras mixtas con 5 a 25 wt% de  $Y_2O_3$  respecto a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura (**Sección 3.1.1.2** para AlYs 1E y **3.1.2.3** para AlYs 2E). Dado que AlY-5 fue la muestra con mayor volumen de poros

de 3.9 nm, y que al aumentar el itrio disminuyó este volumen de poro, es probable la incorporación de itrio en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sea la causante de este aumento volumen de poro. Además, la disminución del volumen de poro de 3.9 nm con el aumento de itrio puede ser causado por el aumento de número de esferas. Las cuales, al no estar compuestas por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no tienen esta porosidad. Asimismo, se propone que la disminución del área específica BET con el aumento de itrio se debe a que a bajos porcentajes de itrio, las varillas son la principal morfología, mientras que al subir el porcentaje de itrio, se comienzan a formar esferas que tienen un tamaño mayor, y por lo tanto menos área superficial expuesta. Además de que las esferas no tienen estos poros de 3.9 nm.

En resumen, se propone que el itrio se incorporó en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , posiblemente con preferencia en sitios octaédricos. No obstante, estudios posteriores deben confirmar los sitios preferenciales de incorporación del itrio; lo cual podría hacerse por resonancia magnética nuclear. Además, se propone que esta fase de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada con itrio formó las varillas en las muestras mixtas. En cambio, se sugiere que el  $\text{Al}^{+3}$  sustituyó al  $\text{Y}^{+3}$  del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en una cantidad fija en las muestras estudiadas. Y que esta fase de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  modificada con aluminio formó un policristal que constituye el centro de las esferas. Mientras que se propone que el borde de las esferas estaba compuesto por un óxido mixto de aluminio e itrio amorfo. El cual, podía variar la proporción aluminio/itrio/oxígeno y por lo tanto, permitió una amplia variabilidad del porcentaje de itrio que tienen las esferas. Sin embargo, la composición exacta del borde y el centro deben ser confirmados por más estudios de EDXS y XPS.

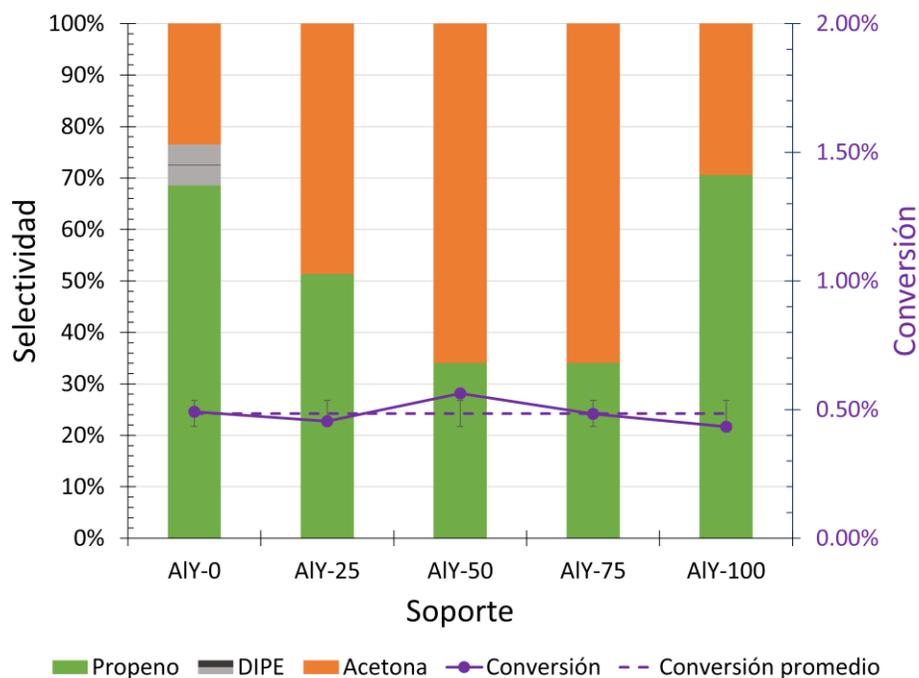
#### 4.1.2 Propiedades superficiales

En esta sección se tiene como objetivo retomar el modelo de la estructura de los soportes y relacionarlo con las propiedades superficiales de acidez/basicidad. Para ello se usarán los resultados de la reacción de deshidratación/deshidrogenación catalítica de 2-propanol (2-POH) y movilidad electroforética.

La reacción de 2-POH permitió conocer información sobre la acidez/basicidad de los soportes pues posee máximo tres productos de reacción que son dependientes del tipo de catalizador y de los sitios activos ácidos o básicos que presente (Moreno et al., 2011). Estos productos son propileno, acetona y diisopropil éter (DIPE). Un catalizador con una mayor concentración de sitios ácidos tendrá 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. En cambio, la producción de DIPE requiere sitios ácidos y básicos (Díaz de León et al., 2020).

Dado que la selectividad fue calculada como el porcentaje de un producto respecto a la totalidad de productos (**Ecuación 11**), ésta nos puede dar información de la proporción de sitios básicos/ácidos. Con el fin de comparar la selectividad en condiciones similares, se graficó la selectividad de los soportes en condiciones de régimen diferencial. Se hizo un gráfico para los soportes AIYs 1E (**Figura 47**) y otro para los AIYs 2E (**Figura 48**) ya que se hicieron en condiciones distintas. Se procuró tener aproximadamente la misma conversión en cada gráfico para ello (graficada con puntos morados). La desviación estándar está marcada con bigotes morados. A la mitad de la gráfica de DIPE se marcó una línea para poder distinguir la proporción sitios ácidos/básicos más fácilmente.

Como se aprecia en la figura anterior el soporte AIY-100 mostró la mayor selectividad a propeno, seguido por AIY-0, 25, 50 y 75. Sin embargo, AIY-0 tuvo producción a DIPE, y dado que para su producción se necesita un sitio ácido contiguo a uno básico (Díaz de León et al., 2020), se podría decir que AIY-0 es el soporte con una mayor proporción de sitios ácidos, seguido por AIY-100 y posteriormente los soportes mixtos (AIY-25 > AIY-50 ≈ AIY-75). Complementariamente, la basicidad sigue una tendencia contraria, por lo que AIY-50 y 75 son los soportes con una mayor proporción de sitios básicos, seguido por AIY-25, AIY100 y AIY-0. Esto nos muestra un efecto sinérgico en la formación de óxidos mixtos del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  para aumentar la basicidad; sobre todo a altos porcentajes de itria ( $\geq 50$  wt%). Lo anterior sugiere que las esferas son la morfología mixta que genera mayor basicidad, ya que es la morfología principal en las muestras mixtas con alto contenido de itria. Puesto que la catálisis es un efecto superficial y debido a la baja concentración de poros, es muy probable que la fase externa de la esfera sea la responsable de aumentar la basicidad. Con base en lo discutido en la sección anterior, esta sería un óxido mixto de aluminio e itrio amorfo.



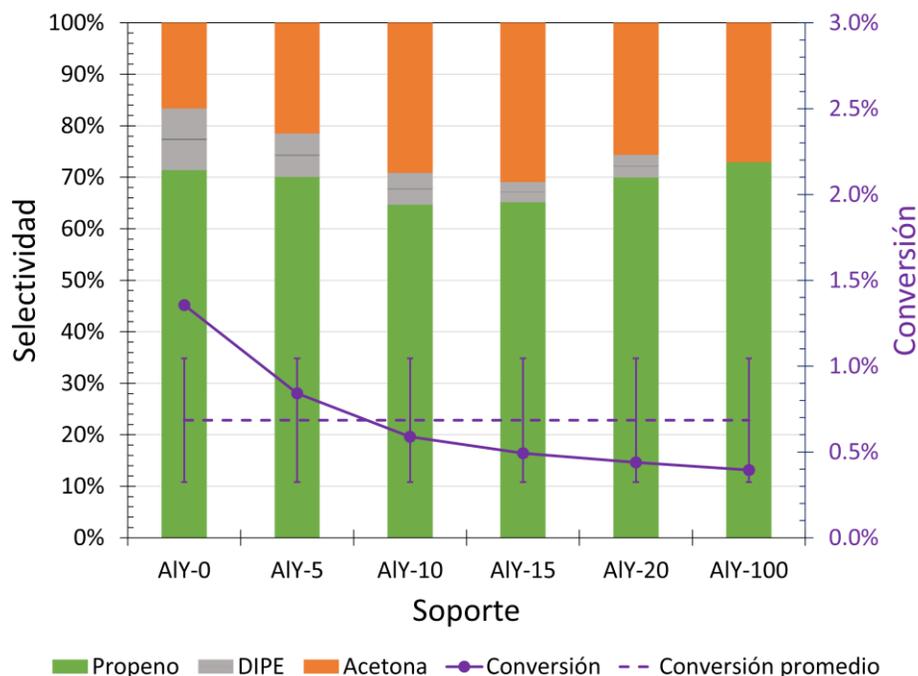
**Figura 47.** Selectividad de la reacción de 2-POH para AlYs 1E en régimen diferencial y condiciones similares de conversión.

Lo anterior, concuerda con lo encontrado para los soportes AlYs 2E (**Figura 48**). Ya que, aunque estos soportes mixtos mostraron un aumento de la basicidad, los cambios respecto a AlY-0 y AlY-100 fueron menores. En este caso, se encontró que el soporte con mayor proporción de sitios básicos fue AlY-15, seguido por AlY-10, AlY-20, AlY-100, AlY-5 y AlY-0. Esto se puede observar tanto en la selectividad hacia acetona como en el punto medio de la selectividad a DIPE.

En suma, se puede ver que de AlY-0 a AlY-5 aumenta la basicidad y que esta sigue aumentando con el porcentaje de itrio hasta AlY-15, posteriormente disminuye un poco. Es interesante contrastar estos resultados con los de DRX, ya que la distancia inter planar (400) de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , aumentó hasta AlY-15. Lo que se asoció previamente con un aumento de itrio en sitios octaédricos. Es posible que el itrio incorporado en estos sitios octaédricos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en las varillas, esté relacionado con el aumento de basicidad (evidenciado por la deshidrogenación catalítica de 2-POH).

Sin embargo, los resultados de los soportes AlYs 1E apuntan a que las esferas mixtas provocan una mayor basicidad que las varillas mixtas. Por lo que se esperaría que la basicidad aumentara siempre con el porcentaje de itrio en los soportes AlYs 2E, pero no es así. Pues AlY-15 tiene mayor basicidad que AlY-20. Se cree que esto se puede deber a la variabilidad que puede presentar la fase externa y amorfa de las

esferas en el porcentaje de itrio. Dado que las muestras AIYs 1E mixtas tienen una mayor basicidad a altos contenidos de itrio (50 – 75 wt%), es probable que una mayor cantidad de itrio en la fase amorfa y mixta externa de las esferas genere mayor basicidad. Es decir, que la cantidad de itrio en la fase externa y amorfa de las esferas de AIY-20 no es suficiente para generar una basicidad más fuerte que la presente en las varillas modificadas con itrio en AIY-15.



**Figura 48.** Selectividad de la reacción de 2-POH para AIYs 2E en régimen diferencial.

En resumen, los resultados sugieren que una mayor cantidad de itrio incorporado en los sitios octaédricos de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  genera mayor basicidad. Además, apuntan a que un aumento en el porcentaje de itrio de la fase externa y amorfa de las esferas también genera mayor basicidad. Igualmente, los resultados de selectividad evidencian que las muestras con  $\geq 50$  wt% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tienen mayor proporción de sitios básicos que las muestras con  $\leq 25$  wt% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Por lo cual, se cree que las esferas mixtas son capaces de generar mayor basicidad que las varillas mixtas cuando superan cierta cantidad de itrio (la cual no fue posible medir). Esto se sugiere bajo la premisa de que AIY-15 tiene mayor proporción de sitios básicos que AIY-20 según los resultados mostrados en la **Figura 48**.

Por otro lado, los resultados de electroforesis fueron analizados como el potencial Z en función del pH ya que está reportado que la acidez o basicidad de las superficies sólidas pueden determinarse

cualitativamente utilizando el punto isoeléctrico (PIE) (Aranberri & Bismarck, 2007). El análisis únicamente se hizo para los soportes AIYs 2E (**Sección 3.1.2.6**) y se encontró que los soportes mixtos con bajo porcentaje de itria (5 a 15 wt%) causaron un efecto sinérgico para el aumento del PIE respecto a los soportes puros. Se encontró que el soporte AIY-10 es el de mayor PIE. Lo anterior indica un aumento de la basicidad en los soportes mixtos AIYs 2E respecto a los puros cuando el porcentaje de itria es  $\leq 15$  wt%. Esto es concordante con los resultados encontrados en la reacción de 2-POH.

## 4.2 Catalizadores

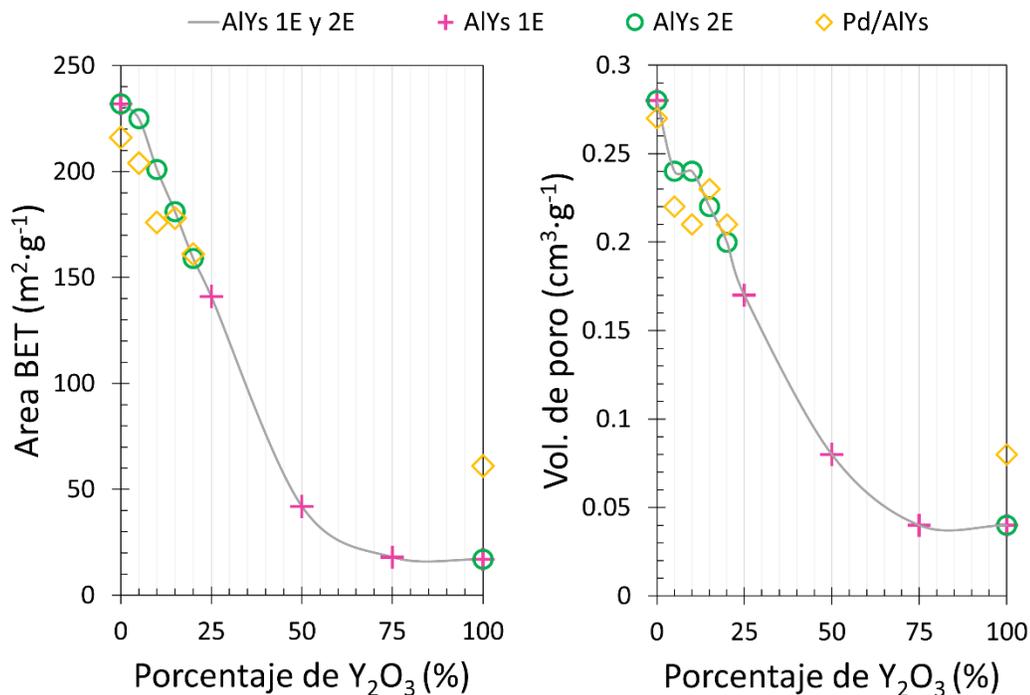
### 4.2.1 Caracterización

En esta sección se discutirán los resultados de caracterización de los catalizadores y se relacionarán con lo discutido anteriormente. Esto, para entender de mejor manera como afectaron las características del soporte al depósito del Pd.

Mediante DRX se encontró la presencia del pico principal del PdO en Pd/AIY-0. Se encontró que este pico disminuyó con aumento de itrio en el soporte hasta ser imperceptible con porcentajes de  $Y_2O_3 \geq 15$  wt% (**Sección 3.2.1.1**). Lo anterior apunta a que la presencia de itrio disminuye el tamaño de grano del PdO. Lo cual, es probable que se mantenga en la fase del Pd al ser reducido el catalizador.

De igual modo, se encontró que el tamaño de cristal de la fase  $\gamma$ - $Al_2O_3$  aumentó en catalizadores respecto a sus soportes. Además, se encontró que el pico principal del  $Y_2O_3$  que era visible en los soportes AIY-15 y 20, desapareció al depositar el Pd. Estos dos fenómenos podrían estar asociados a los tratamientos térmicos que sufrieron los materiales después del depósito del Pd.

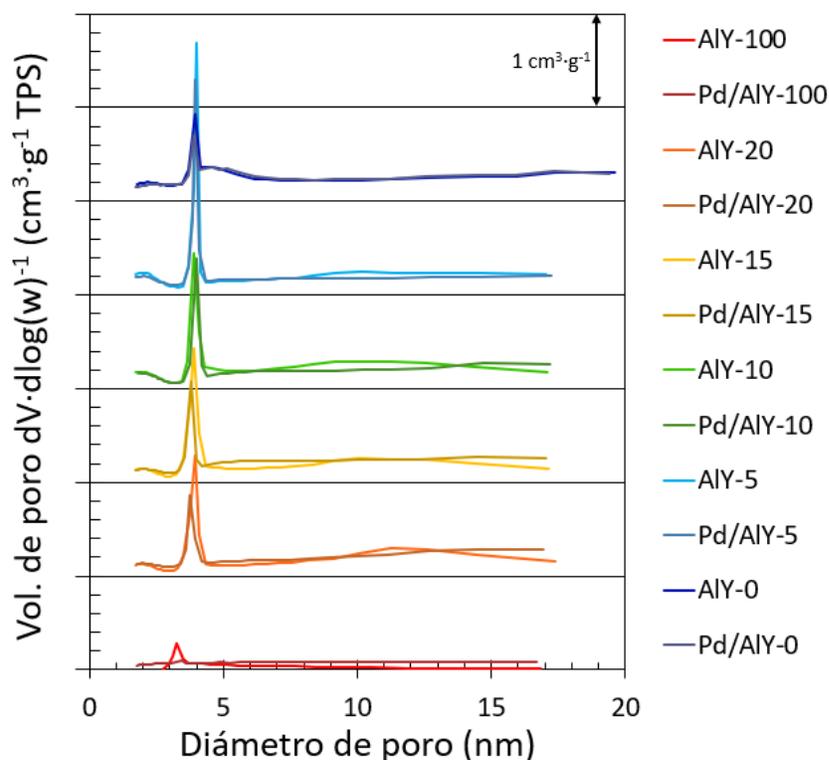
Por otro lado, mediante fisisorción de  $N_2$  se halló que se mantiene el patrón de cambio del área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro respecto al porcentaje de itrio. En la **Figura 49** se puede apreciar el cambio del área específica BET y el volumen de poro respecto al porcentaje de itrio, tanto para los soportes (AIYs 1E y AIYs 2E) como los catalizadores (Pd/AIYs). Se incluyen los datos de AIYs 1E para tener una comparativa general, aunque a estos no se les haya colocado Pd.



**Figura 49.** Área BET (izq.) y volumen de poro (dcha.) respecto al porcentaje de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los soportes y catalizadores.

Como se observa, en general hay una disminución tanto del área como del volumen de poro al aumentar el porcentaje de itrio, tanto en los soportes como en los catalizadores. Como se sugirió anteriormente, es probable que esto se relacione con los cambios morfológicos. Asimismo, se encontró que los cambios en los catalizadores respecto a sus soportes no sobrepasan una variación del  $\pm 15\%$  para las muestras mixtas y AIY-0. Esto nos muestra que el proceso de depósito de paladio en la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no tiene grandes efectos en sus propiedades texturales. Sin embargo, en la muestra Pd/AlY-100 hubo grandes cambios de sus propiedades texturales respecto a su soporte; incrementando tanto el área BET, como el volumen y diámetro de poro promedio. Esto nos indica que la fase Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mucho más sensible al proceso de depósito de paladio, y es probable que los tratamientos térmicos (calcineración) o químicos (pH de impregnación) hayan sido la causa de ello. Asimismo, pareciera que un mayor porcentaje de itrio en las muestras mixtas está relacionado con menores pérdidas (o incluso ganancias) de área BET y volumen de poro. Este aumento del área específica sugiere que las esferas mixtas, así como la fase Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden cambiar mucho más fácilmente sus propiedades texturales a causa de procesos químicos y/o térmicos.

Finalmente, es importante mencionar que se encontró que el volumen de los mesoporos de  $\sim 3.9$  nm (para Pd/AlY-0, 5, 10, 15 y 20) y  $\sim 3.3$  nm (para Pd/AlY-100) disminuyó en comparación de sus soportes (ver **Figura 50**).



**Figura 50.** Comparación de Pd/AlYs con AlYs 2E respecto a la distribución de volumen de poro.

Como se observa en la figura anterior, Pd/AlY-0 solamente tuvo pérdida del volumen adsorbido en poros de  $\sim 3.9$  nm, lo cual sugiere que el bloqueo de poros de  $\sim 3.9$  nm es la principal razón de pérdida de área específica en esta muestra. En cambio, Pd/AlY-5 también presenta pérdida de volumen poro en diámetros mayores (8 a 15 nm). Con porcentajes mayores de itrio se encontró que el volumen de poro aumenta para algunos diámetros ( $> 14$  nm y  $\sim 6$  nm), aunque sigue disminuyendo el de  $\sim 3.9$  nm. E incluso, se observa que el pico de  $\sim 3.9$  nm se recorre a diámetros menores en AlY-15 y 20, surgiendo poros de menor diámetro. Es decir, pareciera que el itrio ayuda a que no ocurra simplemente un bloqueo del poro, sino una reducción de poro por el depósito de Pd. Lo anterior podría ser la causa de que a mayores porcentajes de itrio se pierda un menor porcentaje del área específica al depositar el Pd. Pero dado que no se hizo SEM de los catalizadores, un cambio morfológico en el soporte podría ser también la causa de ello.

Por otro lado, a través de micrografías de TEM de los catalizadores (**Sección 3.2.1.3**) se midió que en AlY-0 y AlY-100 el diámetro de partícula de PdO en Pd/AlY-0 es de  $5.2 \pm 1.7$  nm y de  $5.4 \pm 1.8$  nm en Pd/AlY-100. En cambio, el PdO en los óxidos mixtos Pd/AlY-5, 10 y 20 tienen diámetros de  $3.2 \pm 0.7$ ,  $3.5 \pm 1.8$  y  $2.9 \pm 0.8$  nm. Es decir, se encontró que el diámetro de las partículas de PdO disminuye para los soportes mixtos respecto a los soportes puros. Pero no se encontró una tendencia clara respecto al porcentaje de itrio en

los óxidos mixtos debido a la alta desviación estándar. Sin embargo, la disminución del pico principal del PdO con el aumento de itrio, sugiere que en general disminuye el tamaño de partícula con el aumento de itrio.

Esta disminución del diámetro de partícula de Pd en los óxidos mixtos respecto a los puros podría estar causado por la presencia de defectos en los óxidos mixtos, tal y como se encontró en UV-vis DRS (**Sección 3.1.2.2**). Defectos que podrían aumentar los puntos de interacción con el Pd, y por lo tanto disminuir el tamaño de partícula. Asimismo, este menor tamaño de partícula en los óxidos mixtos podría ser la causa de que hubiera una reducción del tamaño de poro de  $\sim 3.9$  nm en AlY-15 y 20 y no solamente un bloqueo de poros. De igual modo, es comprensible que el catalizador Pd/AlY-100 tuviera el mayor tamaño de partícula, pues tiene un área BET que representa  $\sim 1/7$  de la de Pd/AlY-0. Lo cual, deja menos área de interacción y por lo tanto lo hace proclive a tener un mayor tamaño de partícula.

## 4.2.2 Evaluación catalítica

### 4.2.2.1 En reactor PID

El análisis de la velocidad de reacción mostró que todos los óxidos mixtos tuvieron mayor actividad que los óxidos puros (**Sección 3.2.2.1, Figura 42**), Pd/AlY-10 fue el catalizador más activo de la serie y Pd/AlY-0 fue el menos activo. Como se mencionó en los antecedentes, la actividad del Pd depende ampliamente del soporte u aditivos que pueda tener (Fujitani et al., 1995; Kwak et al., 2013). Además, mediante estudios tanto teóricos como experimentales, se ha mostrado que el Pd adsorbe y activa muy débilmente (o incluso nulamente) el CO<sub>2</sub> por sí mismo (Kwak et al., 2013; Zhu et al., 2020). Por ello, se cree que el aumento de actividad puede estar ampliamente relacionado con los cambios que sufrió la superficie del soporte al formarse los óxidos mixtos.

Por otra parte, se encontró que el rendimiento a CO sigue la misma tendencia que la velocidad de reacción (**Sección 3.2.2.1, Figura 43**). Por lo que todos los catalizadores con soporte mixto favorecieron el rendimiento a CO, especialmente la muestra Pd/AlY-10. La similitud entre el rendimiento a CO y la velocidad de reacción es comprensible; ya que el CO fue el principal producto para todas las muestras y temperaturas. Esto es dimensionable con la selectividad, pues el flujo molar de CO a la salida del reactor fue de 14 a 60 veces mayor que el flujo molar de CH<sub>4</sub> a la salida del reactor.

Este aumento de actividad hacia CO en los catalizadores con soporte mixto, puede ser explicado por dos factores: 1) la disminución del tamaño de partícula de Pd que provocaron los soportes mixtos (**Figura 41 y 59**) y 2) el aumento de basicidad que provocaron los soportes mixtos (evidenciado por la selectividad de la reacción de 2-POH y los análisis electroforéticos).

En cuanto al primer factor, múltiples trabajos señalan que la alta dispersión del metal suele ser benéfica para la reacción RWGS (González-Castaño et al., 2021; X. Wang et al., 2015; Zhu et al., 2020). En general, se propone que es porque pone a disposición más sitios metálicos y aumenta los sitios metal-soporte, comúnmente propuestos como la zona activa para la RWGS (González-Castaño et al., 2021; X. Wang et al., 2015; Zhu et al., 2020). En contraste, algunos trabajos proponen que las partículas metálicas dispersas mejoran la actividad porque disminuyen la energía de adsorción del CO (Aitbekova et al., 2018; X. Wang et al., 2015). Mientras que otros señalan que la dispersión genera sitios metálicos parcialmente oxidados por la fuerte interacción metal-soporte y que estos son el sitio activo para RWGS (S. Li et al., 2017). Todo lo anterior sugiere que la disminución del tamaño de partícula en los catalizadores con soporte mixto provocó un incremento en la actividad y la selectividad hacia CO. Siendo la presencia de defectos cristalinos en los soportes mixtos la causa probable de la disminución del tamaño de partícula.

Por otro lado, es probable que un aumento de basicidad en los soportes mixtos haya sido responsable de facilitar la adsorción y activación del CO<sub>2</sub>. Lo cual, como se sugirió antes, probablemente sea causado por la incorporación de itrio en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de las varillas y la fase amorfa mixta de la superficie de las esferas. Esto está en concordancia con lo reportado en la literatura, que sugiere que adicionar especies metálicas alcalinas puede mejorar la actividad y selectividad para la RWGS. Esto, por un aumento de la reducibilidad y el número de sitios básicos; los cuales, sirven para adsorben el CO<sub>2</sub> (Zhu et al., 2020).

Aún más, se encontró que en la selectividad a CO era mayor a bajas temperaturas que a altas. Lo cual, es interesante ya que la metanación suele ser favorecida a bajas temperaturas (Zhu et al., 2020). Además, se encontró que, en todas las temperaturas, Pd/AlY-0 tuvo la selectividad más baja a CO y al colocar itrio la selectividad aumentó. Así, para los óxidos mixtos la selectividad a CO tendió a aumentar con el porcentaje de itrio. Por otro lado, Pd/AlY-100 tuvo la mayor selectividad a 300 °C, pero esta disminuyó mucho más con la temperatura, por lo que en general los óxidos mixtos con 10 – 20 wt% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron más selectivos a CO que los óxidos puros. Esto, como se mencionó anteriormente también podría estar relacionado con la disminución del tamaño de partícula en los óxidos mixtos. Sin embargo, también podría tener correlación con la energía de activación.

Como se observa en la **Figura 45**, todas las energías de activación aumentaron con el porcentaje de itrio en el soporte. Además, en todas las muestras la energía de activación para RGWS ( $E_{AR}$ ) fue menor que la energía de activación aparente ( $E_{AA}$ ), siendo la energía de activación para la reacción de Sabatier ( $E_{AS}$ ) la mayor en todos los casos. Esto es comprensible, ya que la energía de activación aparente es resultado tanto de la reacción RGWS como la de Sabatier, por lo que es natural que tenga valores intermedios. No obstante, la  $E_{AA}$  tuvo una mayor similitud con la  $E_{AR}$  que con la  $E_{AS}$ . Lo anterior se explica considerando que la mayor parte de la conversión fue causada por RWGS y por lo tanto determinó en gran medida los cambios de la velocidad de reacción con la temperatura (y por lo tanto la energía de activación).

De igual modo, se encontró que la energía de activación de Sabatier crece más con el porcentaje de itrio que la energía de activación de RWGS (es decir, crece la proporción una proporción  $E_{AS}/E_{AR}$ ). Esto también puede explicar porque hay una mayor selectividad hacia acetona cuando aumenta el porcentaje de itrio.

#### 4.2.2.2 Reacción *in situ* en FTIR

Los espectros FTIR tomados *in situ* (**Sección 3.2.2.2, Figura 46**) mostraron que las bandas características de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  gaseosos aumentaban su intensidad con la temperatura. Así mismo, no se hallaron bandas características de otros productos como metanol o ácido fórmico. Lo cual confirma que el  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  son los únicos productos de reacción. Además, se observaron bandas generadas por formiato adsorbido en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Las cuales disminuyeron su intensidad con el aumento de temperatura. Esto sugiere que es el intermediario clave.

Por otro lado, no se encontraron claramente bandas de bicarbonatos, pero sí de carbonatos polidentados sobre  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y monodentados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Las bandas de los carbonatos aumentaron su intensidad con el tiempo. Por lo tanto, no se cree que estén interfiriendo en la reacción. En cambio, se cree probable que los carbonatos polidentados sobre  $\text{Y}_2\text{O}_3$  estén acumulándose. Pues Köck et al. (2013) mencionan que una superficie de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  envenenada con carbonatos, sólo puede ser recuperada calentándola en oxígeno seco hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , probablemente debido a la re-oxidación superficial. No obstante, no mencionan los efectos de condiciones reductivas como las presentes en reacción.

Lo anterior nos lleva a deducir que el mecanismo de reacción es de tipo asociativo y el formiato es el intermediario clave. Esto, es esperable ya que está reportado que ni el Pd, ni la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen una fuerte

interacción con el oxígeno, por lo que es menos probable que ocurra el mecanismo redox (González-Castaño et al., 2021; Kwak et al., 2013).

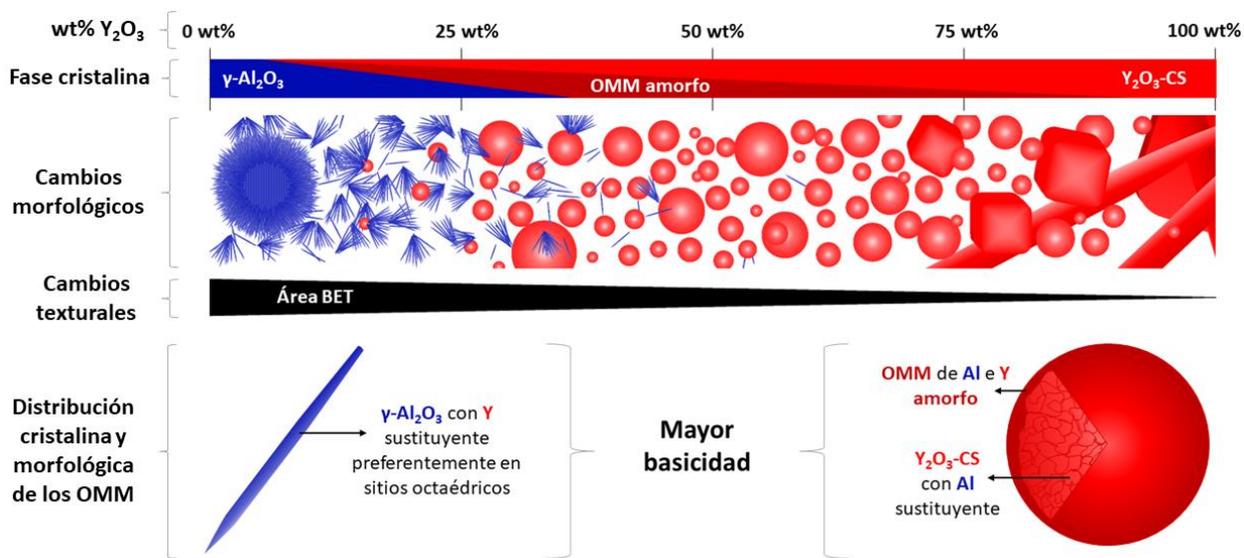
Considerando los resultados FTIR *in situ* y lo propuesto por otros autores (Bobadilla et al., 2018; X. Wang et al., 2015), se cree que el CO<sub>2</sub> se adsorbió en los grupos -OH de la superficie de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con itrio para formar bicarbonatos. La falta de observación de los bicarbonatos en FTIR se atribuye a la rápida transformación a formiatos y la cercanía a otras bandas de alta intensidad. Esta transformación se da por la interacción de los bicarbonatos con el hidrógeno que se encuentra disociado en el Pd. Se propone que el formiato adsorbido en el soporte vuelve a interactuar con el hidrógeno disociado en el Pd y con ello se forma CO adsorbido en la partícula de Pd y posteriormente se desorbe del él o reacciona para formar CH<sub>4</sub>.

Además, como lo mostraron los resultados de FTIR *in situ*, el CO se puede adsorber de forma monodentada en el Pd o polidentada. De acuerdo con lo propuesto por X. Wang et al. (2015), el tipo de adsorción es fundamental para determinar la selectividad. Sus resultados muestran que cuando la adsorción del CO es débil se desorbe más fácilmente; lo cual ocurre cuando está adsorbido monodentadamente. En cambio, cuando forma multienlaces, se adsorbe más fuertemente y puede reaccionar con el hidrógeno disociado en el Pd para formar CH<sub>4</sub>. Asimismo, X. Wang et al. (2015) mencionan que el CO tiende a formar multienlaces en las partículas más grandes. Lo anterior explica porque los catalizadores con soportes puros tenían en general mayor rendimiento a metano que los catalizadores mixtos. Asimismo, eso explica porque se generó un mayor rendimiento a CO en catalizadores con soportes mixtos (pues tienen un menor tamaño de partícula que los catalizadores con soportes puros).

De igual modo, X. Wang et al. (2015) reportaron que el CO adsorbido polidentadamente en Pd provoca bandas en el intervalo de 2000-1700 cm<sup>-1</sup>. Y que cuando el CO forma más enlaces, las bandas se encuentran en las frecuencias más bajas. Como se puede observar en la **Figura 46**, en el intervalo de 2000-1700 cm<sup>-1</sup> las bandas de baja frecuencia tienden a aumentar con la temperatura. Esto se puede explicar al considerar que, al subir la temperatura, el CO adsorbido con menos enlaces (posiblemente bidentado) se desorbe más fácilmente. Y que el CO que forma más enlaces (posiblemente tridentado) se desorbe con menor facilidad (X. Wang et al., 2015). Lo anterior provoca que las bajas frecuencias en el intervalo de 2000-1700 cm<sup>-1</sup> se vean relativamente más altas que las altas frecuencias en la **Figura 46**.

### 4.3 Modelo general

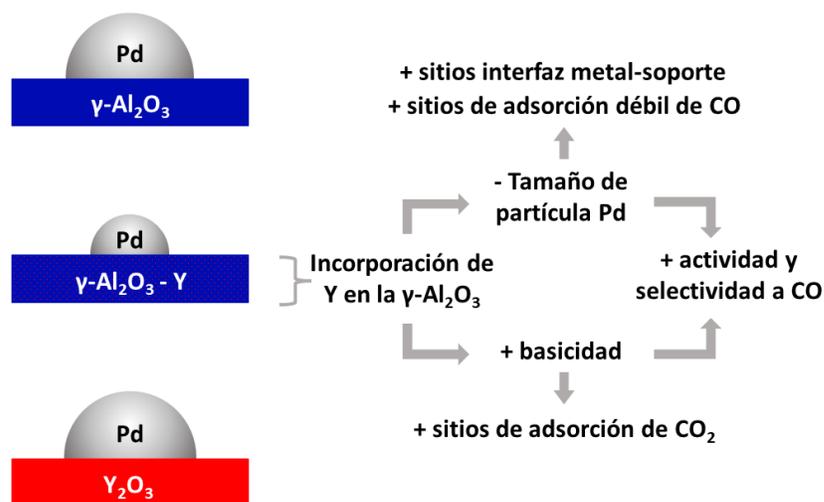
Se encontró que tanto las varillas como las esferas están compuestas por un óxido mixto de aluminio e itrio. En el caso de las varillas, los resultados indican que están compuestas por la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada con itrio. El cual, se propone que se incorpora preferencialmente en los sitios octaédricos. Esta incorporación de itrio en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  provoca un aumento en la cantidad de defectos y en la basicidad respecto a la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura. Pero mayores estudios se requieren para conocer qué tipo de basicidad está generando. Por otra parte, se propone que las esferas están compuestas por dos fases: en el centro un policristal de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  con  $\text{Al}^{+3}$  sustituyentes y en la superficie una fase amorfa de óxido de aluminio e itrio. Además, la variabilidad del porcentaje de aluminio/itrio en las esferas se atribuyó a la fase amorfa; y se propone la fase de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  modificada con  $\text{Al}^{+3}$ , mantiene un porcentaje relativamente fijo de aluminio/itrio en los porcentajes estudiados. Además, se cree que las esferas son la morfología mixta que puede tener mayor basicidad y que la fase del borde, que se propone es amorfa, es la responsable de ello. Siendo probable que una mayor cantidad de itrio en esta fase amorfa genere mayor basicidad. Lo anterior, se representa gráficamente en el modelo de la **Figura 51**.



**Figura 51.** Modelo general de los soportes.

Finalmente, se sugiere que la disminución del área específica con el aumento de itrio fue causada principalmente por los cambios morfológicos; ya que a bajos porcentajes de itrio las varillas fueron la principal morfología y al aumentar el porcentaje de itrio la cantidad de esferas incrementó. Las cuales, tienen una menor proporción de átomos expuestos que las varillas. Además, es probable que las varillas surjan de la superficie de las esferas debido a que solían encontrarse concéntricas a ellas, lo cual coincide con lo propuesto por H. Huang et al. (2015) para las microesferas huecas con forma de erizo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Por otra parte, se encontró que los catalizadores con soportes mixtos tuvieron un menor tamaño de partícula de Pd que los que tenían soporte puro. Se sugiere que la mayor cantidad de defectos que presentan los soportes mixtos puede ser responsable de ello, al haber una mayor cantidad de sitios de interacción. De igual modo, la evaluación catalítica mostró que la formación de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  es favorable para aumentar la actividad catalítica y la selectividad a CO. La mayor actividad y selectividad se atribuyó a la disminución del tamaño de partícula de Pd y aumento de la basicidad que provocaron los soportes mixtos AlYs 2E. Ver **Figura 52** para ver un diagrama de las causas del incremento en la actividad y selectividad a CO.



**Figura 52.** Diagrama de causas de incremento de actividad y selectividad a CO en los catalizadores con soportes mixtos.

Además, se halló que el mecanismo de reacción es asociativo y que el formiato es el intermediario clave. Con base en la literatura (Bobadilla et al., 2018; X. Wang et al., 2015) y los resultados obtenidos, se propone que primeramente el  $\text{CO}_2$  interactúa con los grupos  $-\text{OH}$  de la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada con itrio para formar bicarbonatos. Y que luego reaccionan con  $\text{H}_2$  disociado en el Pd para formar formiato adsorbido en el soporte. Este vuelve a reaccionar con  $\text{H}_2$  disociado en Pd y forma CO absorbido en Pd. Se cree que cuando el CO se adsorbe de forma monodentada, tiene menor energía de adsorción y es desorbido. Lo cual, es favorecido en partículas pequeñas. Pues las zonas planas de partículas grandes favorecen la formación de multienlaces que se adsorben más fuertemente y son hidrogenados para formar  $\text{CH}_4$  en la superficie del Pd (X. Wang et al., 2015). En la **Figura 53** se puede ver este planteamiento de mecanismo de reacción basado en el propuesto por X. Wang et al. (2015).

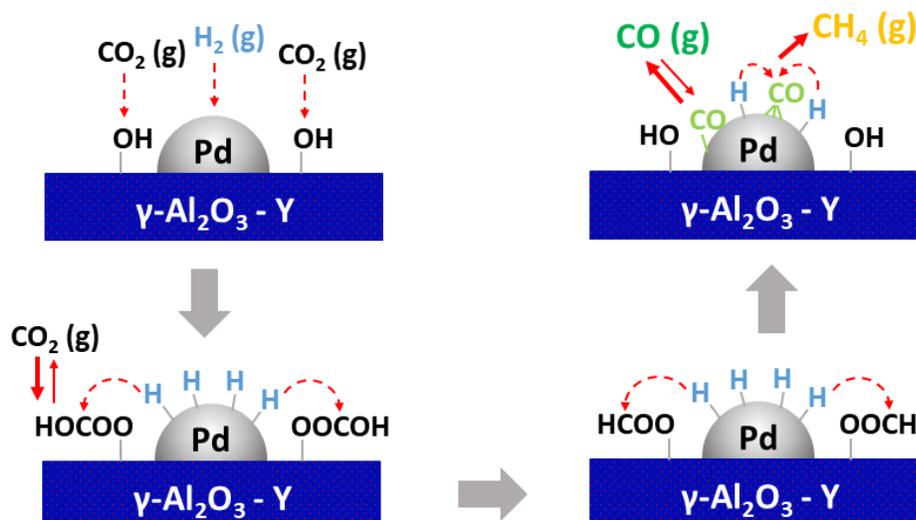


Figura 53. Propuesta de mecanismo reacción en catalizadores con soporte mixto.

#### 4.3.1 Trabajo futuro

Varias de las propuestas expuestas anteriormente pueden ser confirmadas mediante trabajo futuro. En especial, es importante hacer mayor caracterización y apoyarse de estudios teóricos. En particular se propone hacer resonancia magnética nuclear (RMN) y cátodoluminiscencia (CL) para conocer con mayor precisión cómo es la incorporación de los óxidos mixtos  $Y_2O_3-Al_2O_3$  a nivel cristalino. Por ejemplo, conocer cómo es la distribución del itrio dentro de la  $\gamma-Al_2O_3$ . Además, se sugieren hacer más estudios HR-TEM y EDXS en los soportes para confirmar la fase cristalina que se encuentra en la superficie y centro de las esferas. Esta misma caracterización es necesaria en los catalizadores para conocer mejor cómo es la distribución del Pd y si se formaron partículas o cúmulos más pequeños que lo que se pudo detectar por TEM. Asimismo, es necesario hacer mayores estudios de la superficie de los catalizadores. Esto incluye XPS y adsorción de moléculas prueba para medir la fuerza y tipo de acidez/basicidad. Igualmente, es importante estudiar otros factores que pudieron afectar los resultados catalíticos. Por ejemplo, el grado de reducción del Pd; el cual pudo haber sido diferente dependiendo del porcentaje de itria en el soporte.

Por otro lado, se sugiere evaluar en mayor detalle cuáles son los efectos que tienen los tratamientos térmicos y químicos en los soportes. En especial, se sugiere evaluar los cambios respecto a la temperatura y tiempo de calcinación. Esto debido a que en los soportes con alto contenido de itria ( $\geq 15$  wt%) se encontró que el área BET aumentó después del depósito del Pd. Por lo tanto, hacer estudios SEM de los catalizadores es sugerible para conocer si cambió la morfología de los soportes después del proceso de

depósito de Pd. Los soportes mixtos con  $\geq 50$  wt% de  $Y_2O_3$  tenían una basicidad mucho mayor a los que tenían menores porcentajes; pero no se les depositó Pd debido su baja área específica. Pero el aumento de área BET al depositar el Pd en los soportes con  $\geq 15$  wt% de  $Y_2O_3$ , sugieren que tratamientos térmicos más prolongados o tratamientos químicos con soluciones ácidas, pueden ser factores para aumentar el área específica y morfología.

Asimismo, será importante reportar cómo artículo científico los resultados obtenidos hasta ahora. Algunos de estos resultados ya han sido compartidos y se mencionan en la sección de **Anexos** como trabajos derivados de esta tesis.

## Capítulo 5. Conclusiones

---

Se logró sintetizar catalizadores de paladio soportados en óxidos mixtos de aluminio e itrio. Se varió el porcentaje de aluminio e itrio y se caracterizaron tanto los soportes como los catalizadores. Además, se probaron los catalizadores en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  en un reactor de flujo continuo PID y se hicieron mediciones FTIR *in situ*. Se encontró que la estructura, morfología y propiedades fisicoquímicas de los soportes dependen del porcentaje de aluminio e itrio en ellos. En especial, los óxidos mixtos provocaron una disminución del tamaño de partícula de Pd y mayor basicidad; lo cual, favoreció la actividad y selectividad hacia CO de los catalizadores. Por lo cual, se cumplió la hipótesis y los objetivos del trabajo.

En particular, se encontró que se forman óxidos mixtos de aluminio e itrio principalmente en dos morfologías: varillas en un intervalo de 5 a 50 wt% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y esferas en un intervalo de 5 a 75 wt% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Las varillas fueron favorecidas a bajos porcentajes de itrio y las esferas a altos porcentajes. Se halló que en promedio las varillas tenían una longitud de  $1.8 \pm 0.6 \mu\text{m}$  y las esferas un diámetro de  $1.4 \pm 0.9 \mu\text{m}$ , el cual tendió a aumentar con el contenido de itrio. Estos cambios morfológicos provocaron una disminución del área BET al incrementar el porcentaje de itria en los soportes.

Se registró que las esferas pueden variar su porcentaje de itrio de 7 a 12 at% de itrio en las muestras estudiadas por EDXS (AIY-25 y 50). Se propone que el centro de las esferas está compuesto por  $\text{Y}_2\text{O}_3$  con  $\text{Al}^{3+}$  sustituyente y que el borde está compuesto por una fase amorfa de óxido de aluminio e itrio. Sin embargo, esto debe constataarse con estudios posteriores.

Por otro lado, las varillas presentaron un porcentaje de itrio que iba de 0.4 a 0.6 at% de itrio en las muestras estudiadas por EDXS (AIY-25 y 50). Se propone que las varillas están compuestas por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada con itrio; el cual, aparentemente tiene preferencia por los sitios octaédricos de la estructura. Esto, también debe confirmarse con mayor caracterización. Esta incorporación del itrio en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  provocó un aumento en la cantidad de defectos cristalinos y una mayor basicidad general. Se cree que esto propició que los catalizadores con soporte mixto tuvieran un menor tamaño de partícula, así como una mayor actividad y selectividad hacia CO. Asimismo, se encontró por FTIR *in situ* que el catalizador Pd/AIY-15 tiene un mecanismo de reacción asociativo con formiato como intermediario clave. Por lo tanto, es probable que los demás catalizadores mixtos, sigan un mecanismo similar.

Finalmente, se sugiere hacer un estudio más profundo de los catalizadores a través de caracterización y estudios teóricos. Esto, para conocer con mayor precisión cómo es la incorporación de los óxidos mixtos  $Y_2O_3-Al_2O_3$  a nivel cristalino, cuáles son los grupos funcionales expuestos en la superficie de los catalizadores y cuáles son los intermediarios de reacción. Asimismo, es importante estudiar otros factores que pudieron afectar los resultados catalíticos, incluyendo el grado de reducción del Pd.

Los hallazgos y propuestas anteriores pueden servir como conocimiento para avanzar en la investigación sobre catalizadores para hidrogenación de  $CO_2$ . Y con ello, ayudar al desarrollo de tecnología para la transformación de  $CO_2$  a productos de valor. Lo cual, se espera contribuya a formar alternativas para afrontar el cambio climático, así como la crisis energética y petrolera que enfrenta la humanidad.

## Literatura citada

---

- Aball, S., & Killiņ, S. (2021). Effects of sintering temperature on the microstructural properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder mixtures. *International Journal of Materials Research*, 112(6), 430–438. <https://doi.org/10.1515/IJMR-2020-8106/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Aitbekova, A., Wu, L., Wrasman, C. J., Boubnov, A., Hoffman, A. S., Goodman, E. D., Bare, S. R., & Cargnello, M. (2018). Low-Temperature Restructuring of CeO<sub>2</sub> -Supported Ru Nanoparticles Determines Selectivity in CO<sub>2</sub> Catalytic Reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 140(42), 13736–13745. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07615>
- Amaya, S. L., Alonso-Núñez, G., Díaz De León, J. N., Fuentes, S., & Echavarría, A. (2021). Synthesis and characterization of metal oxides complexes with potential application in HDS reactions. *Materials Letters*, 291, 129562. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129562>
- Aranberri, I., & Bismarck, A. (2007). Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 103(2), 23–27. Recuperado el 20 de diciembre de 2022, de <https://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/1525/2098>
- Bhaskaruni, S. V. H. S., Maddila, S., Gangu, K. K., & Jonnalagadda, S. B. (2020). A review on multi-component green synthesis of N-containing heterocycles using mixed oxides as heterogeneous catalysts. En *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 13, Número 1, pp. 1142–1178). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.09.016>
- Bobadilla, L. F., Santos, J. L., Ivanova, S., Odriozola, J. A., & Urakawa, A. (2018). Unravelling the Role of Oxygen Vacancies in the Mechanism of the Reverse Water–Gas Shift Reaction by Operando DRIFTS and Ultraviolet–Visible Spectroscopy. *ACS Catalysis*, 8(8), 7455–7467. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02121>
- Burghaus, U. (2014). Surface chemistry of CO<sub>2</sub> – Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum. *Progress in Surface Science*, 89(2), 161–217. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.03.002>
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2014). *Materials Science and Engineering: An Introduction* (9th ed.). Wiley.
- Chavez, J. A., & Korswagen, R. P. (1987). Compuestos carbenicos y su implicancia en el mecanismo del proceso Fischer-Tropsch. *Revista de Química*, 1(1), 15–22. Recuperado el 13 de agosto de 2022, de <https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/16171>
- CMNUCC. (1992). *Convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático* (Vol. 62301). Recuperado el 3 de enero de 2022, de <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/convsp.pdf>
- CMNUCC. (2015). *Acuerdo de París*. Recuperado el 16 de enero de 2022, de <https://unfccc.int/documents/39412>
- Cousin, P., & Ross, R. A. (1990). Preparation of mixed oxides: a review. *Materials Science and Engineering A*, 130(1), 119–125. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(90\)90087-J](https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90087-J)

- Díaz de León, J. N. (2016). Binary  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as supports of NiW catalysts for hydrocarbon sulfur removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 524–533. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.028>
- Díaz de León, J. N., Cruz-Taboada, A., Esqueda-Barron, Y., Alonso-Núñez, G., Loera-Serna, S., Venezia, A. M., Poisot, M. E., & Fuentes-Moyado, S. (2020). Catalytic dehydration of 2 propanol over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 356, 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.024>
- Díaz de León, J. N., Picquart, M., Villarroel, M., Vrinat, M., Gil Llambias, F. J., Murrieta, F., & de los Reyes, J. A. (2010). Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 323(1–2), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.03.008>
- Díaz de León, J. N., Zavala-Sánchez, L. A., Suárez-Toriello, V. A., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Yocupicio, R. I., de los Reyes, J. A., & Fuentes, S. (2017). Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 213, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.014>
- Džimbeg-malčić, V., Barbarić-mikočević, Ž., & Itrić, K. (2011). Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper (1). *Technical Gazette*, 18(1), 117–124. Recuperado el 23 de octubre de 2022, de <https://hrcak.srce.hr/65936>
- Fogler, H. S. (2004). *Elements of Chemical Reaction Engineering* (3rd ed.). Prentice-Hall.
- Fu, L., Yang, H., Hu, Y., Wu, D., & Navrotsky, A. (2017). Tailoring Mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Properties by Transition Metal Doping: A Combined Experimental and Computational Study. *Chemistry of Materials*, 29(3), 1338–1349. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05041>
- Fuentes, S., & Díaz, G. (1997). Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX? En *Fondo De Cultura Económica*. Recuperado el 12 de febrero de 2022, de <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm>
- Fujitani, T., Saito, M., Kanai, Y., Watanabe, T., Nakamura, J., & Uchijima, T. (1995). Development of an active Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 125(2), L199–L202. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00049-6)
- Gawande, M. B., Pandey, R. K., & Jayaram, R. V. (2012). Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications in organic synthesis. *Catalysis Science & Technology*, 2(6), 1113–1125. <https://doi.org/10.1039/C2CY00490A>
- González-Castaño, M., Dorneanu, B., & Arellano-García, H. (2021). The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective. *Reaction Chemistry & Engineering*, 6(6), 954–976. <https://doi.org/10.1039/D0RE00478B>
- Gutiérrez-Alejandre, A., González-Cruz, M., Trombetta, M., Busca, G., & Ramírez, J. (1998). Characterization of alumina–titania mixed oxide supports. *Microporous and Mesoporous Materials*, 23(5–6), 265–275. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00121-8)
- Guzmán-Cruz, M. A., Ramesh-Kumar, C., Acosta-Alejandro, M., Frías-Márquez, D. M., Domínguez, D., Zepeda, T. A., Fuentes-Moyado, S., & Díaz de León, J. N. (2019). Synthesis of Aluminium Doped Na-

Titanate Nanorods and Its Application as Potential CO<sub>2</sub> Hydrogenation Catalysts. *Catalysis Letters*, 149(12). <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02902-8>

- Halpern, J. (2022). *General Chemistry*. LibreTexts Chemistry. Recuperado el 19 de octubre de 2022, de [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_Chemistry\\_-\\_The\\_Central\\_Science\\_\(Brown\\_et\\_al.\)/07%3A\\_Periodic\\_Properties\\_of\\_the\\_Elements/7.03%3A\\_Sizes\\_of\\_Atoms\\_and\\_Ions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/07%3A_Periodic_Properties_of_the_Elements/7.03%3A_Sizes_of_Atoms_and_Ions)
- Hassanien, A. S., & Akl, A. A. (2015). Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd<sub>50</sub>S<sub>50</sub>-xSex thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.231>
- Huang, C. H., & Tan, C. S. (2014). A Review: CO<sub>2</sub> Utilization. *Aerosol and Air Quality Research*, 14(2), 480–499. <https://doi.org/10.4209/AAQR.2013.10.0326>
- Huang, H., Wang, L., Cai, Y., Zhou, C., Yuan, Y., Zhang, X., Wan, H., & 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), 1318–1325. <https://doi.org/10.1039/c4ce02133a>
- Hutin, A. (2022). Difference between Isoelectric point (IEP), Point of zero charge (PZC), and Isoionic point (IIP). *Zenodo, March*, 1–5. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6346860>
- IEA. (2020). Energy Technology Perspectives 2020 - Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage: CCUS in clean energy transitions. En *Energy Technology Perspectives 2020 - Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage*. <https://doi.org/10.1787/208b66f4-en>
- IPCC. (2014). Cambio climático 2014: Informe de Síntesis. En *Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático* ([Equipo pr]. IPCC. Recuperado el 30 de agosto de 2021, de [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR\\_AR5\\_FINAL\\_full\\_es.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full_es.pdf)
- IPCC. (2018). Resumen para responsables de política en calentamiento global de 1.5°C: Informe especial del IPCC sobre los impactos del calentamiento global de 1.5 °C con respecto a los niveles preindustriales y las trayectorias correspondientes que deberían seguir las. En *Intergovernmental Panel on Climate Change*. Recuperado el 26 de agosto de 2021, de [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/09/IPCC-Special-Report-1.5-SPM\\_es.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/09/IPCC-Special-Report-1.5-SPM_es.pdf)
- J Hackett, S. F., Brydson, R. M., Gass, M. H., Harvey, I., Newman, A. D., Wilson, K., Lee, A. F., Hackett, F. J., Newman, A. D., Wilson, K., Lee, A. F., Gass, M. H., Harvey, I., & Brydson, R. M. (2007). High-Activity, Single-Site Mesoporous Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Selective Aerobic Oxidation of Allylic Alcohols. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(45), 8593–8596. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200702534>
- Jbara, A., Othaman, Z., Aliabad, H. A. R., & Saeed, M. A. (2017). Electronic and Optical Properties of γ - and theta-Alumina by First Principle Calculations. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 9(4), 287–293. <https://doi.org/10.1166/ asem.2017.2007>
- Kattel, S., Yan, B., Chen, J. G., & Liu, P. (2016). CO<sub>2</sub> hydrogenation on Pt, Pt/SiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>: Importance of synergy between Pt and oxide support. *Journal of Catalysis*, 343, 115–126. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.019>

- Kim, G. J., Kim, M. S., Byun, J. Y., & Hong, S. C. (2019). Effects of Ru addition to Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on methanol steam reforming reaction: A mechanistic study. *Applied Catalysis A: General*, 572(August 2018), 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.035>
- Köck, E.-M., Kogler, M., Bielz, T., Klötzer, B., & Penner, S. (2013). In Situ FT-IR Spectroscopic Study of CO<sub>2</sub> and CO Adsorption on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and Ytria-Stabilized ZrO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(34), 17666–17673. <https://doi.org/10.1021/jp405625x>
- Kwak, J. H., Kovarik, L., & Szanyi, J. (2013). Heterogeneous catalysis on atomically dispersed supported metals: CO<sub>2</sub> reduction on multifunctional Pd catalysts. *ACS Catalysis*, 3(9), 2094–2100. [https://doi.org/10.1021/CS4001392/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2013-001392\\_0007.GIF](https://doi.org/10.1021/CS4001392/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2013-001392_0007.GIF)
- Li, B., Su, W., Wang, X., & Wang, X. (2016). Alumina supported Ni and Co catalysts modified by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via different impregnation strategies: Comparative analysis on structural properties and catalytic performance in methane reforming with CO<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33), 14732–14746. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.219>
- Li, S., Xu, Y., Chen, Y., Li, W., Lin, L., Li, M., Deng, Y., Wang, X., Ge, B., Yang, C., Yao, S., Xie, J., Li, Y., Liu, X., & Ma, D. (2017). Tuning the Selectivity of Catalytic Carbon Dioxide Hydrogenation over Iridium/Cerium Oxide Catalysts with a Strong Metal-Support Interaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(36), 10761–10765. <https://doi.org/10.1002/anie.201705002>
- Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., & Song, C. (2018). A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC Advances*, 8(14), 7651–7669. <https://doi.org/10.1039/C7RA13546G>
- Linstrom, P. J., & Mallard, W. G. (Eds.). (2022). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Lo, J. R., & Tseng, T. Y. (1998). Phase development and activation energy of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system by a modified sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics*, 56(1), 56–62. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00139-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00139-4)
- Lv, Y., Zhang, W., Liu, H., Sang, Y., Qin, H., Tan, J., & Tong, L. (2012). Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method. *Powder Technology*, 217, 140–147. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2011.10.020>
- Méndez, C. I., & Ancheyta, J. (2020). Kinetic models for Fischer-Tropsch synthesis for the production of clean fuels. *Catalysis Today*, 353, 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.012>
- Mendoza-Núñez, E. M., Solis-García, A., Ortiz-Domínguez, C., Soto-Arteaga, C. E., Domínguez, D., Contreras, O. E., Fuentes-Moyado, S., & Díaz de León, J. N. (2022). Insight into alcohol transformation over binary Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 315, 121567. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121567>
- Moreno, A., Orozco, A., Pérez-Martínez, D., Giraldo, S., & 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), 57–65. Recuperado el 1 de febrero de 2023, de <http://ref.scielo.org/6s4wyf>

- Organización Meteorológica Mundial. (2020). Declaración de la OMM sobre el estado del clima mundial en 2019. En *OMM* (Número 1248). Recuperado el 19 de julio de 2021, de [https://library.wmo.int/doc\\_num.php?explnum\\_id=10215](https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=10215)
- Organización Meteorológica Mundial. (2021). Estado de los gases de efecto invernadero en la atmósfera según las observaciones mundiales realizadas en 2020. *Boletín De La OMM Sobre Los Gases De Efecto Invernadero*, 17. Recuperado el 23 de julio de 2021, de <https://ig3is.wmo.int/>,
- Organization of the Petroleum Exporting Countries. (2022). *OPEC Annual Statistical Bulletin* (L. Scott (Ed.); 57a ed.). Recuperado el 10 de agosto de 2021, de [https://asb.opec.org/ASB\\_Chapters.html](https://asb.opec.org/ASB_Chapters.html)
- Paalanen, P. P., & Weckhuysen, B. M. (2020). Carbon Pathways, Sodium-Sulphur Promotion and Identification of Iron Carbides in Iron-based Fischer-Tropsch Synthesis. *ChemCatChem*, 12, 1–23. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000535>
- Pang, M. L., Lin, J., Cheng, Z. Y., Fu, J., Xing, R. B., & Wang, S. B. (2003). Patterning and luminescent properties of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor films by sol-gel soft lithography. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 100(2), 124–131. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(03\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00081-3)
- Peintinger, M. F., Kratz, M. J., & Bredow, T. (2014). Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32), 13143–13158. <https://doi.org/10.1039/c4ta02663b>
- Phung, T. K., Herrera, C., Larrubia, M. Á., García-Diéguez, M., Finocchio, E., Alemany, L. J., & Busca, G. (2014). Surface and catalytic properties of some  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. *Applied Catalysis A: General*, 483, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.06.020>
- Piconi, C. (2011). Alumina. En *Comprehensive Biomaterials* (pp. 73–94). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-055294-1.00016-7>
- Pope, C. G. (1997). X-Ray Diffraction and the Bragg Equation. *Journal of Chemical Education*, 74(1), 129. <https://doi.org/10.1021/ed074p129>
- Ragan, D. D., Mates, T., & Clarke, D. R. (2003). Effect of yttrium and erbium ions on epitaxial phase transformations in alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(4), 541–545. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03338.x>
- Rahane, A. B., Deshpande, M. D., & Kumar, V. (2011). Structural and Electronic Properties of (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> Clusters with n=1–10 from First Principles Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(37), 18111–18121. <https://doi.org/10.1021/jp2050614>
- Rahane, A. B., Murkute, P. A., Deshpande, M. D., & Kumar, V. (2013). Density Functional Calculations of the Structural and Electronic Properties of (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> O<sub>±1</sub> Clusters with n=1–10. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(26), 5542–5550. <https://doi.org/10.1021/jp404225k>
- Ravelli, D., & Samori, C. (2021). Biomass Valorization: Sustainable Methods for the Production of Chemicals. En *Biomass Valorization* (1a ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527825028>
- Reyes Sánchez, L. G. (2022). *Efecto de la incorporación de itrio y galio en catalizadores Ni-Fe soportados en alúmina nanoestructurada y su aplicación para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>* [Tesis de Maestría en

Ciencias]. Centro de Investigación y Educación Superior de Ensenada, B.C.

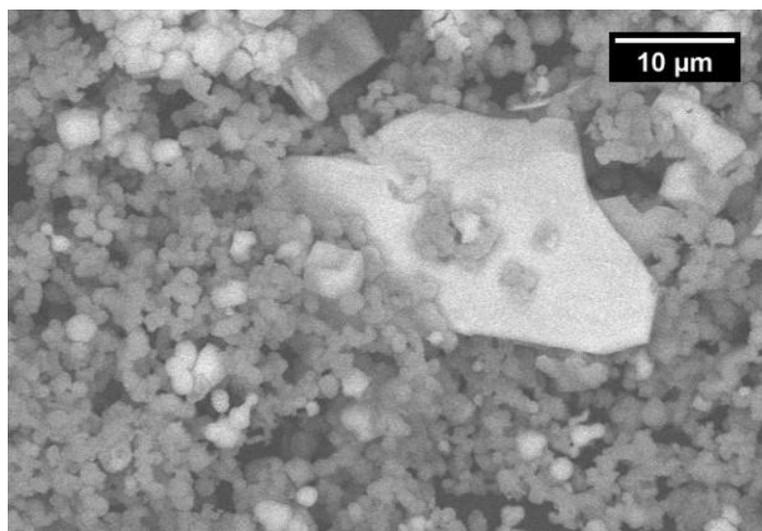
- SASOL. (s/f). *SASOL ecoFT Company Profile 2022*. Recuperado el 13 de septiembre de 2022, de <https://www.paperturn-view.com/sasol-pty-ltd/ecoft-company-profile?pid=MTk197366&p=5&v=5>
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2015, noviembre 24). *Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático y su Protocolo de Kioto (CMNUCC)*. Gobierno de México. Recuperado el 11 de septiembre de 2021, de <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/convencion-marco-de-las-naciones-unidas-sobre-el-cambio-climatico-y-su-protocolo-de-kioto-cmnucc>
- Simakov, D. S. A. (2017). *Renewable Synthetic Fuels and Chemicals from Carbon Dioxide: Fundamentals, Catalysis, Design Considerations and Technological Challenges*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-61112-9>
- Solis-Garcia, A., & Fierro-Gonzalez, J. C. (2019). Mechanistic Insights into the CO<sub>2</sub> Methanation Catalyzed by Supported Metals: A Review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(6), 3110–3123. <https://doi.org/10.1166/JNN.2019.16606>
- Solis-Garcia, A., Zepeda, T. A., & Fierro-Gonzalez, J. C. (2022). Spectroscopic evidence of the simultaneous participation of rhodium carbonyls and surface formate species during the CO<sub>2</sub> methanation catalyzed by ZrO<sub>2</sub>-supported Rh. *Applied Catalysis B: Environmental*, 304, 120955. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120955>
- Soto-Arteaga, C. E. (2021). *Efecto del itrio en catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reacciones de hidrodesulfuración* [Tesis de Maestría en Ciencias]. Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado el 8 de octubre de 2022, de <http://132.248.9.195/ptd2021/junio/0813280/Index.html>
- Subramanian, V., Cheng, K., & Wang, Y. (2018). Fundamentally understanding fischer-tropsch synthesis. En *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13530-9>
- Sun, L., Tan, Y., Zhang, Q., Xie, H., Song, F., & Han, Y. (2013). Effects of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modification to Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on autothermal reforming of methane with CO<sub>2</sub> to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(4), 1892–1900. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.114>
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/pspb.19660150224>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & 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), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Turek, A. M., Wachs, I. E., & DeCanio, E. (1992). Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysts: an infrared spectroscopy study. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(12), 5000–5007. <https://doi.org/10.1021/j100191a050>
- Ussiri, D. A. N., & Lal, R. (2017). Carbon Sequestration for Climate Change Mitigation and Adaptation. En *Carbon Sequestration for Climate Change Mitigation and Adaptation*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-53845-7>

- Wang, X., Shi, H., Kwak, J. H., & Szanyi, J. (2015). Mechanism of CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies. *ACS Catalysis*, 5(11), 6337–6349. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01464>
- Wang, Y., Wang, L., Gan, N., Lim, Z. Y., Wu, C., Peng, J., & Wang, W. G. (2014). Evaluation of Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production by autothermal reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 10971–10979. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.074>
- Yang, X. F., Wang, A., Qiao, B., Li, J., Liu, J., & Zhang, T. (2013). Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 46(8), 1740–1748. [https://doi.org/10.1021/AR300361M/ASSET/IMAGES/LARGE/AR-2012-00361M\\_0009.JPEG](https://doi.org/10.1021/AR300361M/ASSET/IMAGES/LARGE/AR-2012-00361M_0009.JPEG)
- Yao, W., Lu, G., Guo, Y., Guo, Y., Wang, Y., & Zhang, Z. (2007). Promotional effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the performance of Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for epoxidation of propylene with molecular oxygen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 276(1–2), 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.07.011>
- Ying, D., Chuah, G. K., & Hsu, C. Y. S. (2004). Effect of Er:YAG laser and organic matrix on porosity changes in human enamel. *Journal of Dentistry*, 32(1), 41–46. [https://doi.org/10.1016/S0300-5712\(03\)00138-6](https://doi.org/10.1016/S0300-5712(03)00138-6)
- Zhou, R.-S., & Snyder, R. L. (1991). Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 47(5), 617–630. <https://doi.org/10.1107/S0108768191002719>
- Zhu, M., Ge, Q., & Zhu, X. (2020). Catalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CO via Reverse Water Gas Shift Reaction: Recent Advances in the Design of Active and Selective Supported Metal Catalysts. *Transactions of Tianjin University*, 26, 172–187. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00246-8>

## Anexos

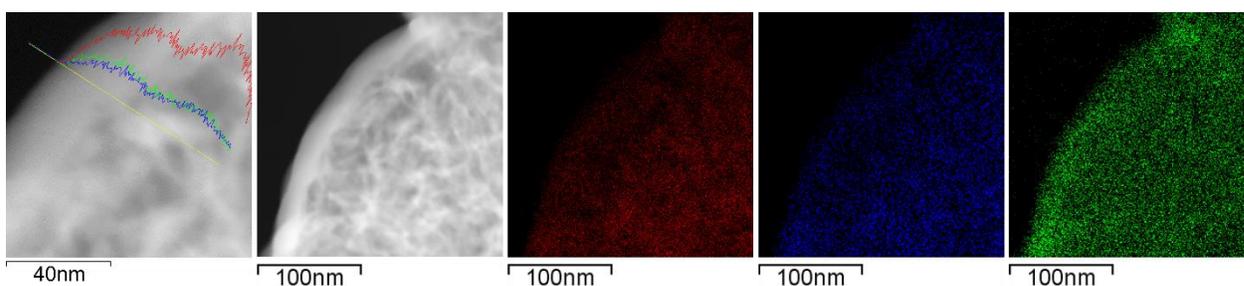
---

En la **Figura 54** se puede encontrar la imagen de electrones retro dispersados de la muestra AIY-75 para observar cambios composicionales.



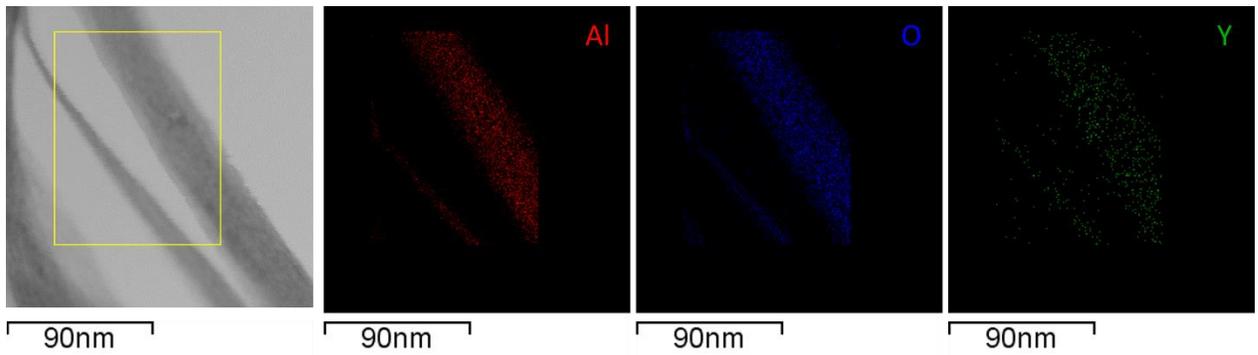
**Figura 54.** Micrografía SEM de electrones retro dispersados de AIY-75.

En las siguientes figuras, se encontrarán las imágenes TEM y de EDXS que no se mostraron en la sección de anexos, pero que se mencionan en las **Tablas 5 y 6**. En la **Figura 55** se puede ver la imagen TEM del borde de una esfera de AIY-25, se puede observar que la proporción aluminio/oxígeno/itrio cambia en el borde respecto al centro. Habiendo un mayor contenido de itrio en el borde.

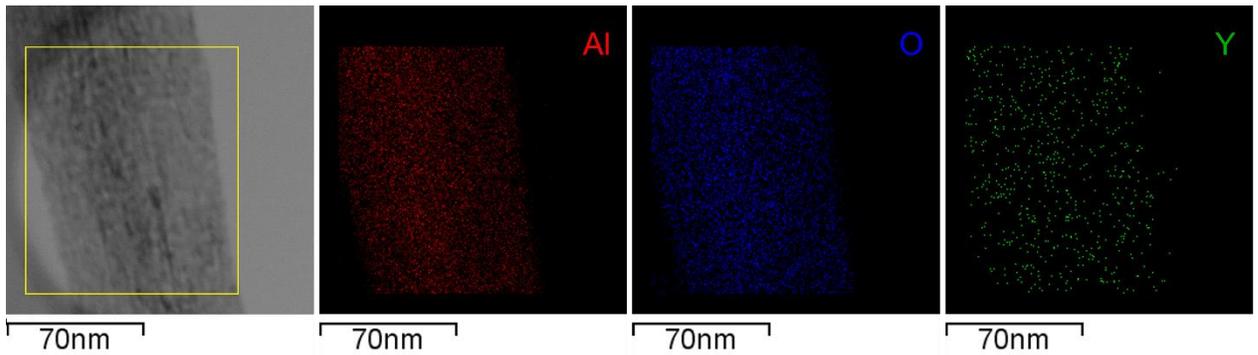


**Figura 55.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para el borde de una esfera de AIY-25 (c).

Por otro lado, en la **Figura 56 y 57** se observan varillas de AIY-50.



**Figura 56.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para el borde de unas varillas de AIY-50 (b).

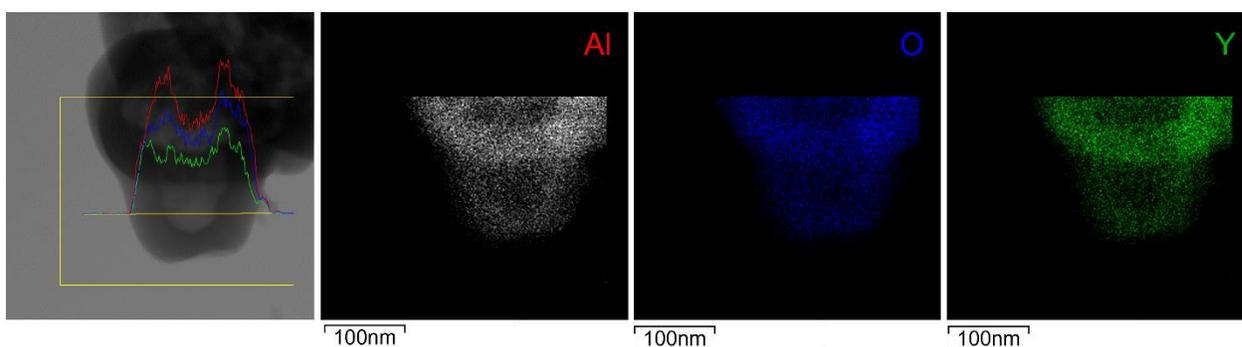


**Figura 57.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para el borde de una varilla de AIY-50 (c).

Además, en la **Figura 58** y **59** se encuentran esferas de AIY-50.



**Figura 58.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para el borde de una esfera de AIY-50 (c).



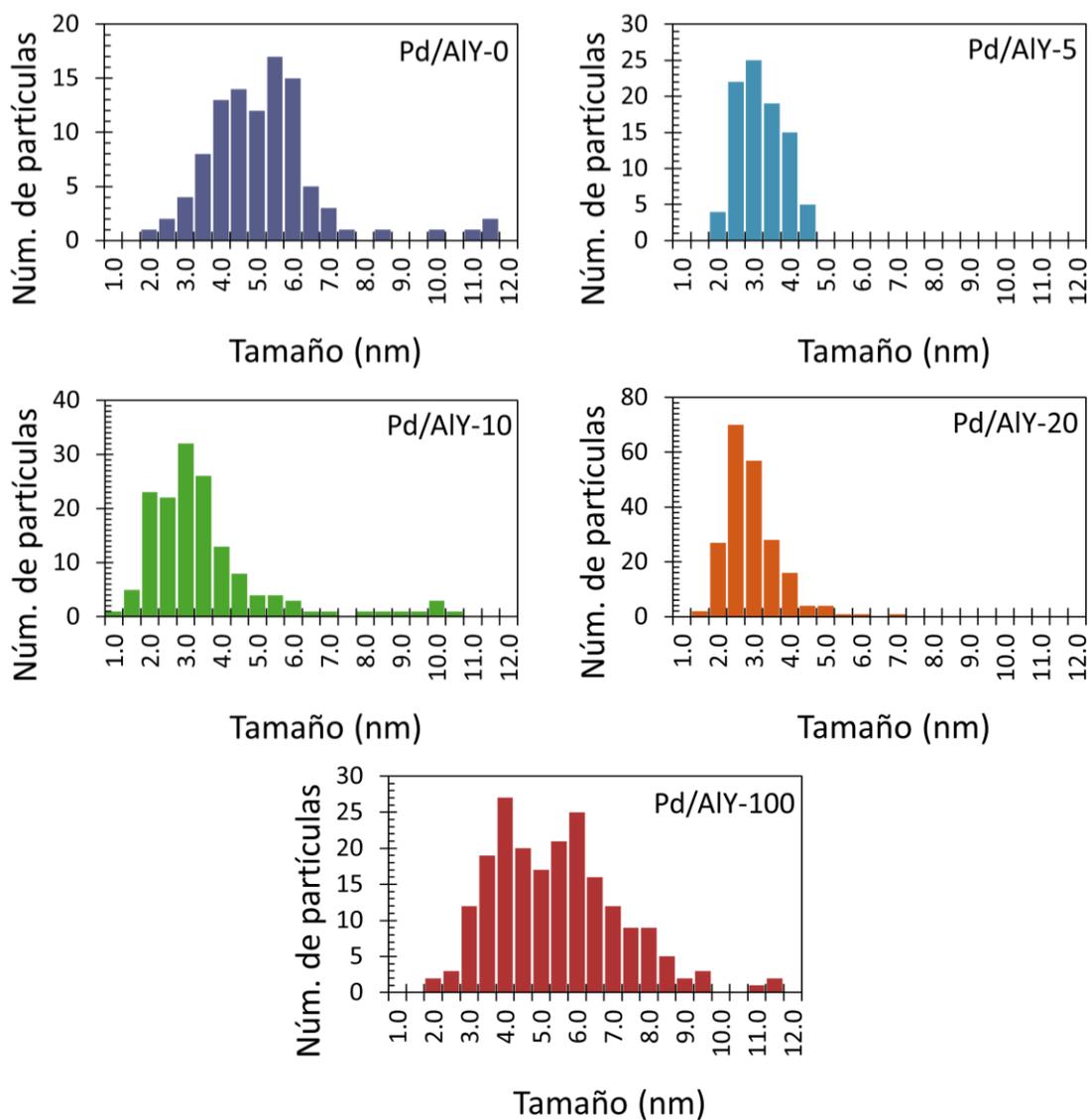
**Figura 59.** Micrografía TEM y mapas composicionales de EDXS para el borde de unas esferas de AlY-50 (a).

Del análisis TEM de los catalizadores se obtuvieron imágenes para calcular el tamaño de partícula de Pd. Los datos estadísticos de estas mediciones se encuentran en la **Tabla 14**. Asimismo, ha de mencionarse que se tomaron 100, 90, 151, 211, y 205 mediciones de diámetro de partícula para Pd/AlY-0, 5, 10, 20 y 100, respectivamente. Esto dependió de la cantidad de partículas medibles que se encontraran, sin embargo, se buscó tener al menos 100 mediciones (lo cual no se logró con Pd/AlY-5).

**Tabla 14.** Diámetro de partículas de Pd en los catalizadores Pd/AlYs.

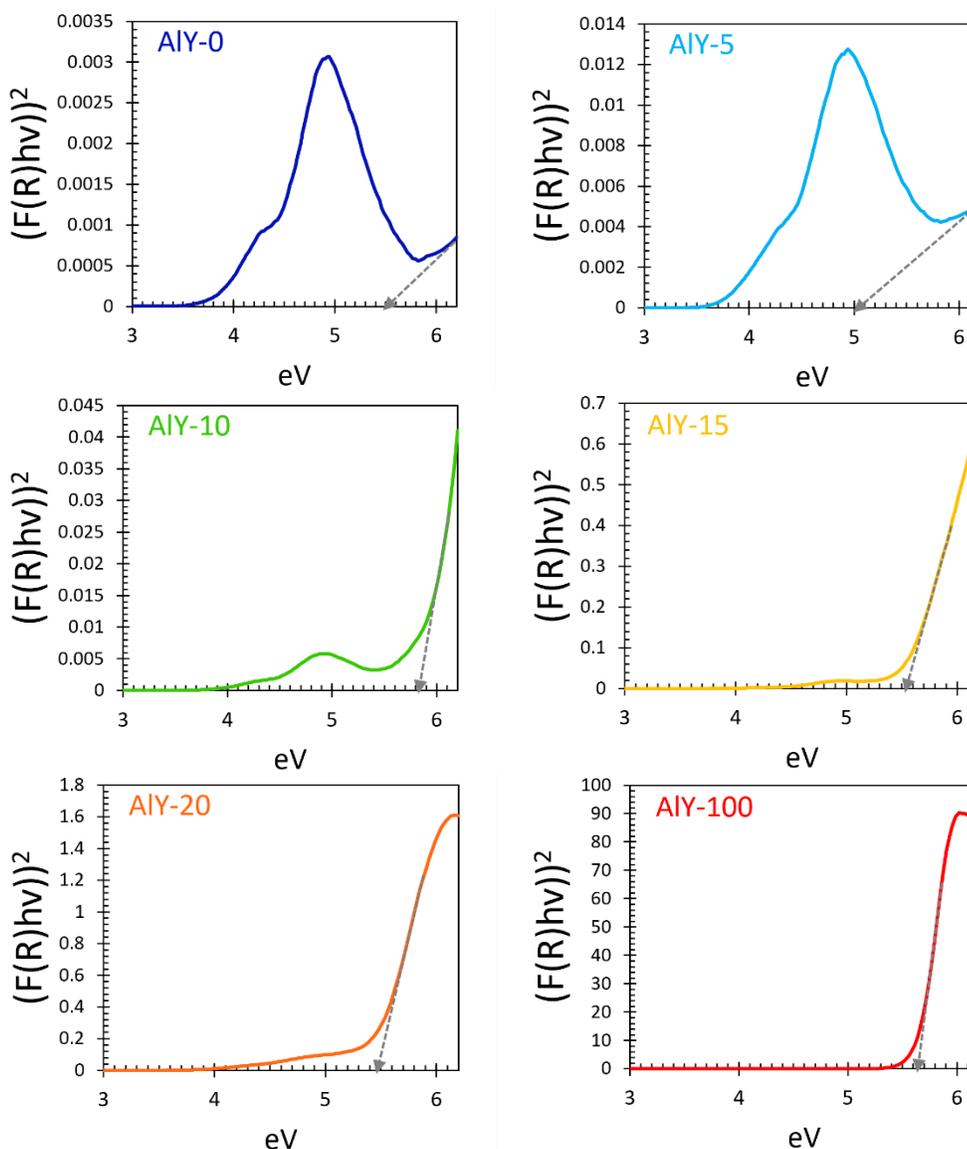
Muestra	Diámetro promedio (nm)	Diámetro moda (nm)	Diámetro mínimo (nm)	Diámetro máximo (nm)
Pd/AlY-0	$5.2 \pm 1.7$	5.5	2.0	11.7
Pd/AlY-5	$3.2 \pm 0.7$	3.0	1.9	4.7
Pd/AlY-10	$3.5 \pm 1.8$	3.0	1.2	10.6
Pd/AlY-20	$2.9 \pm 0.8$	2.5	1.6	7.0
Pd/AlY-100	$5.4 \pm 1.8$	4.0	1.8	11.7

Además, en la **Figura 60** se puede encontrar los histogramas de frecuencia de tamaño (o diámetro) de partícula de Pd. Cabe mencionar que cada Intervalo abarca el valor mostrado en el gráfico  $\pm 0.25$  nm.



**Figura 60.** Histograma de frecuencias de tamaño de partícula de Pd para Pd/AIYs.

Por otro lado, los gráficos de Tauc que se usaron para obtener la energía de banda prohibida en los soportes AIYs 2E están en la **Figura 61**.



**Figura 61.** Gráficos de Tauc para obtener la energía de banda prohibida.

Finalmente, es importante mencionar que hubo trabajos derivados de esta tesis. Esto incluye la exposición de un póster titulado “Micro y nano óxidos mixtos de aluminio e itrio con potencial aplicación como soporte catalítico” en el VIII Congreso Internacional y XVII Congreso Mexicano de Catálisis. El póster se presenta en la **Figura 62**. Además, como parte de los resultados presentados en esta tesis se logró escribir un artículo científico titulado “*Insight into alcohol transformation over binary  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  mixed oxide nanoparticles*” publicado el 15 de octubre de 2022 en *Applied Catalysis B: Environmental* (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121567>). Igualmente, se presentó una plática virtual titulada “Deshidratación y deshidrogenación de isopropanol sobre nanopartículas de  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ ” en el *XXVIII Congreso Ibero-Americano De Catálise*. La carta de aceptación se muestra en la **Figura 63**.



# #76

## MICRO Y NANO ÓXIDOS MIXTOS DE ALUMINIO E ITRIO CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO SOPORTES CATALÍTICOS

**E. M. Mendoza-Núñez<sup>ab1</sup>, A. Solís-García<sup>b</sup>, S. Fuentes-Moyado<sup>b</sup>, J.N. Díaz de León H.<sup>b2</sup>**

<sup>a</sup> Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada Baja California, Ensenada, México  
<sup>b</sup> Departamento de Nanocatálisis, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, México.

E-mail: <sup>a</sup>g6\_mend17@ens.cnym.unam.mx, <sup>b</sup>noejd@ens.cnym.unam.mx





---

### RESUMEN

Los óxidos mixtos metálicos tienen una gran capacidad de cambiar sus propiedades respecto a sus óxidos puros. En cuanto a aquellos del sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3$ , se ha encontrado que la adición de bajos porcentajes de  $Y_2O_3$  en soportes de  $\gamma-Al_2O_3$  puede tener varios efectos positivos en la catálisis, así como algunos efectos adversos. A pesar de que varios estudios han analizado el sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3$ , pocos lo han hecho utilizando algún agente director de estructura (ADE) para obtener morfologías micro y nanométricas. Es por ello que en este trabajo se sintetizaron óxidos mixtos de aluminio e itrio con 0, 25, 50, 75 y 100% en peso de  $Y_2O_3$  mediante el método hidrotérmal usando Tritón X-100 como ADE. Se caracterizaron los materiales para comparar los óxidos mixtos con los óxidos puros y examinar su potencial como soportes catalíticos. Se analizó su estructura cristalina, morfología, porosidad y energía de banda prohibida. Se encontró que de 0 a 25% en peso de  $Y_2O_3$  existe un gran potencial para aplicar estos materiales como soportes debido a su alta área superficial ( $\geq 190 \text{ m}^2/\text{g}$ ), su estructura micro y nanométrica particular y una disminución de la energía de banda prohibida de 6.07 eV a 3.56 eV al incrementar el porcentaje de  $Y_2O_3$  en este intervalo.

---

### INTRODUCCIÓN

- Los óxidos mixtos metálicos (OMM) se utilizan en áreas como almacenamiento de energía, cerámicos, electrónica y catálisis [1,2].
- Los OMM permiten modular propiedades como la capacidad oxidoreductiva y la acidez/basicidad [1].
- Utilizar agentes directores de estructura (ADE) facilita obtener OMM micro y nanoestructurados cuyas propiedades pueden ser únicas [2, 3].
- La síntesis hidrotérmal posibilita la obtención de óxidos complejos en polvo con bajo costo [4].
- La adición de  $Y_2O_3$  a la  $\gamma-Al_2O_3$  ha mostrado efectos catalíticos favorables como un menor depósito de coque, aumento de la basicidad y una mayor dispersión de la fase activa metálica; asimismo, tiene efectos adversos como la disminución del área superficial [5].

### METODOLOGÍA

Se sintetizaron OMM de aluminio e itrio con 0, 25, 50, 75 y 100% en peso de  $Y_2O_3$  mediante el método hidrotérmal con Tritón X-100 como ADE. Los materiales se caracterizaron en términos de su estructura cristalina, morfología, porosidad y energía de banda prohibida.

**AIYX      X = Porcentaje en peso de óxido de itrio**

1



H<sub>2</sub>O desionizada  
Tritón X-100

2



Síntesis hidrotérmal a 120°C/24h

3



Filtrado y lavado con H<sub>2</sub>O desionizada y etanol

4



Secado a 60°C/12h y calcinación a 550°C/6h

5

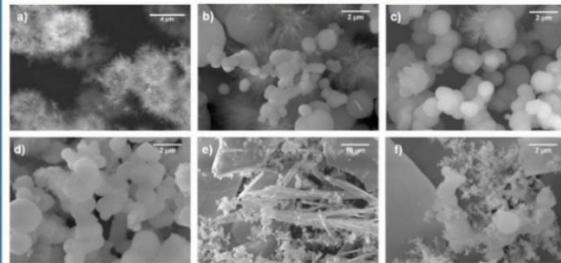


Obtención de muestras y caracterización

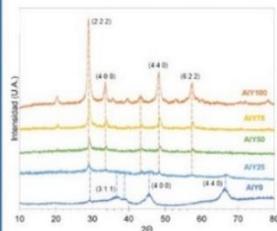
Hecho con BioRender

---

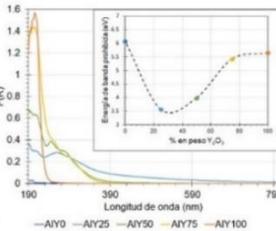
### RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Figura 1.** Microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios de las muestras (a) AIY0, (b) AIY25, (c) AIY50, (d) AIY75 y (e y f) AIY100.



**Figura 2.** Difractogramas de DRX de la serie AIY-x (patrones de difracción de referencia ICSD 023811 y ICSD 028260 para  $Al_2O_3$  y  $Y_2O_3$  respectivamente).



**Figura 3.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de la serie AIY-x con energía de banda prohibida.

### CONCLUSIONES

- El incremento de  $Y_2O_3$  propicia la formación de partículas esféricas y disminuye la cantidad de estructuras a base de varillas hasta el 50% en peso de  $Y_2O_3$ . Con un porcentaje mayor, se propició la formación de partículas semi cúbicas aglomeradas, para finalmente tener láminas y bastones con dimensiones de un orden de magnitud mayor en la muestra AIY100.
- El incremento de  $Y_2O_3$  propicia una disminución del área superficial con un decremento mayor a partir del 25% en peso.
- Existe un efecto sinérgico en la serie AIY-x que provoca la disminución de la energía de banda prohibida con un mínimo en AIY25 (3.56 eV).
- Es posible modular la estructura y propiedades del óxido mixto  $Y_2O_3-Al_2O_3$  modificando el porcentaje de cada óxido.
- La muestra AIY25 tiene potencial como soporte catalítico por conservar alta área superficial y disminuir la energía de banda prohibida.

---

### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Centro de Nanociencias y Nanotecnología y al posgrado en Nanociencias del Centro de Investigación Científica e Investigación Superior de Ensenada por proveer de recursos e instalaciones; a Israel García Gradilla por la adquisición de las micrografías de SEM, a Miguel Ángel Estrada Arreola por los estudios de fisiorción de  $N_2$ ; a Carlos Eduardo Soto Arteaga por la ayuda en la obtención de espectros UV-Vis; y al proyecto SENER-CONACyT 117373 y DGAPA-PAPIIT IA104120.

### REFERENCIAS

- [1] S.V.H.S. Bhaskaruni, S. Maddila, K.K. Gangu, S.B. Jonnalagadda, Arab. J. Chem. 13 (2020) 1142–1178.
- [2] M.B. Gawande, R.K. Pandey, R. V. Jayaram, Catal. Sci. Technol. 2 (2012) 1113–1125.
- [3] J. Seidler, V. Landgraf, L. Vieira, D. Van Opendenbosch, S.R. Waldvogel, Mater. Lett. 292 (2021) 129553.
- [4] P. Cousin, R.A. Ross, Mater. Sci. Eng. A. 130 (1990) 119–125.
- [5] L. Sun, Y. Tan, Q. Zhang, H. Xie, F. Song, Y. Han, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 1892–1900.
- [6] H. Huang, L. Wang, Y. Cai, C. Zhou, Y. Yuan, X. Zhang, H. Wan, G. Guan, CrystEngComm. 17 (2015) 1318–1325.

---

**Figura 62.** Póster presentado en el VIII Congreso Internacional y XVII Congreso Mexicano de Catálisis.



**Figura 63.** Carta de aceptación de trabajo en el XXVIII Congreso Ibero-Americano De Catálise.

Adicionalmente, se presentó un póster titulado “*Palladium catalysts on alumina-ytria mixed oxides for carbon dioxide valorization*” en el Simposio de Nanociencias y Nanomateriales 2022. Este poster se muestra en la **Figura 64**.

## Palladium catalysts on alumina-yttria mixed oxides for carbon dioxide valorization

E. M. Mendoza-Núñez<sup>ab1</sup>, A. Solís-García<sup>b</sup>, S. Fuentes-Moyado<sup>b</sup>,  
J.N. Díaz de León H.<sup>b2</sup>



<sup>a</sup> Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada Baja California, Ensenada, México.

<sup>b</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Departamento de Nanocatálisis, Ensenada, México.

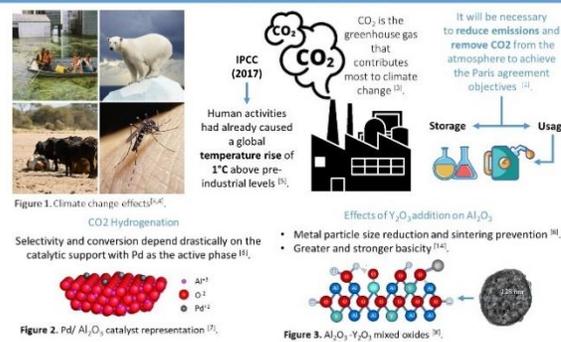
E-mail: <sup>1</sup>g6\_mend17@ens.cnym.unam.mx, <sup>2</sup>noejd@ens.cnym.unam.mx

### ABSTRACT

Climate change has inclined society to search for ways to reduce CO<sub>2</sub> emissions. However, to achieve the Paris agreement objectives, carbon removal from the atmosphere will be necessary<sup>[1]</sup>. In this quest, CO<sub>2</sub> utilization has emerged as an advantageous option, where catalysis can play a fundamental role in making CO<sub>2</sub> valorization affordable<sup>[2]</sup>. Thus, this work studied palladium catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides to hydrogenate CO<sub>2</sub>. The effect of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wt% on the support was analyzed. The yttria increase propitiated a decrease of the specific area, modification of the micro and nano morphology, basicity increment, and modification of the bulk and superficial structure. Furthermore, it resulted that the formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides increased activity and modified the selectivity of the catalysts.

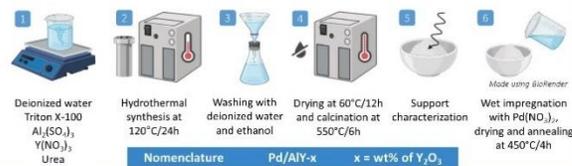
**Keywords:** CO<sub>2</sub> valorization, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides, palladium, catalysis.

### INTRODUCTION



### METHODOLOGY [9]

Aluminum and yttrium metal mixed oxides (MMO) were synthesized by hydrothermal method with Triton X-100 as structure directing agent. Samples had 0, 5, 10, 15, 20, and 100 wt% of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Therefore, 1 wt% of palladium was deposited by wet impregnation.



### CONCLUSIONS

- Palladium catalysts supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed metal oxides (MMOs) with 0-20 wt% of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied. All catalysts had selectivity toward CO on the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction, and it was found that MMOs favor activity with a maximum in the AlY-10 sample. This work suggests that this is due to a compromise between increasing basicity and maintaining a relatively high specific area on the supports.
- Additionally, this work suggests that:
  - The yttrium increase in the mixed oxides favors the appearance of microspheres and an increment in their diameter, which is a possible cause of the decrease in the specific area. All the mixed samples presented the γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, and the main Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak is only observed on AlY-15 and AlY-20. It is suggested that the microspheres may be related to the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase with aluminum substitution and defects. Whereas the nanobelts are associated with the γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, with possible defects provoked by yttrium. This defective γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase may be related to the basicity increase. Thus, the isoelectric point and the acetone yield had a maximum and a further decrease with yttrium content.
  - The increase of yttrium in the mixed samples caused a smaller particle size, but further studies must be done to relate this with the activity.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by SENER-CONACYT 117373 and DGAPA-PAPIIT IA100322. We thank I. Gradilla, G. Guzmán and M. AVALOS for their expert technical assistance. E. M. Mendoza-Núñez is grateful to CONACYT for their postgraduate scholarships.

### REFERENCES



### RESULTS AND DISCUSSIONS

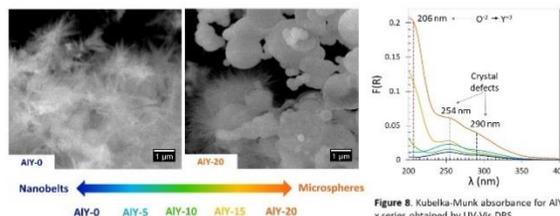
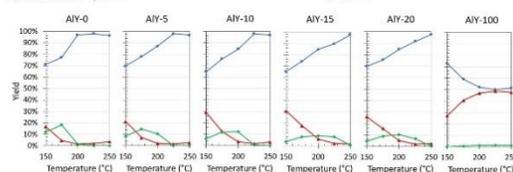
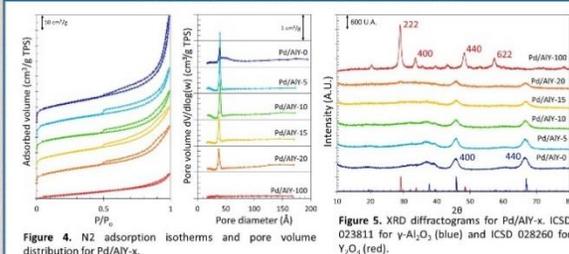


Table 1. Textural properties, cell parameter and crystallite size of Pd/AlY-x and AlY-x isoelectric points.

Sample	BET area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Cell parameter (Å)	Crystallite size (nm)	Support isoelectric point (pH)
Pd/AlY-0	216	0.27	7.954	4.835	8.54
Pd/AlY-5	204	0.22	7.932	4.699	8.93
Pd/AlY-10	176	0.21	7.927	4.568	8.92
Pd/AlY-15	178	0.23	7.921	4.716	8.80
Pd/AlY-20	161	0.21	7.932	4.566	8.65
Pd/AlY-100	61	0.07	10.643	11.786	8.59

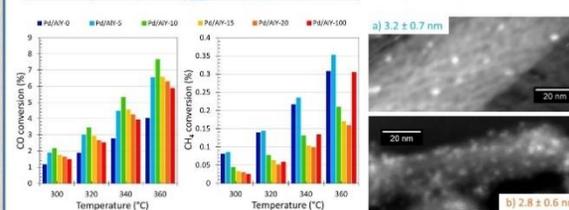


Figure 11. TEM micrographs and mean Pd particle length for a) AlY-5 and b) AlY-20.