



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



---

---

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE NANOESTRUCTURAS  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  PARA LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE VAPOR DE AGUA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA

PRESENTA:

M.C. MARÍA CECILIA ORTIZ DOMÍNGUEZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. JOSÉ GUADALUPE PACHECO SOSA (DACB-UJAT)

DIRECCION EXTERNA DE:

DR. JORGE NOÉ DÍAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ (CNYN-UNAM)

CUNDUACÁN, TABASCO, OCTUBRE DE 2024



## Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, Tabasco el día 18 del mes octubre del año 2024, el que suscribe M.C. María Cecilia Ortiz Domínguez alumna del Programa de Doctorado en Ciencias en Química Aplicada con número de matrícula 182A28004, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autora de la Tesis presentada para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Química Aplicada y titulada Síntesis y evaluación catalítica de nanoestructuras  $Al_2O_3-Ga_2O_3$  y  $Al_2O_3-Y_2O_3$  para la reacción de desplazamiento de vapor de agua dirigida por el Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa y el Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández.

### DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita. Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Villahermosa, Tabasco a 18 de octubre 2004.

María Cecilia Ortiz Domínguez



División Académica de Ciencias Básicas



DIRECCIÓN

07 de octubre de 2024

M.C. MARÍA CECILIA ORTIZ DOMÍNGUEZ  
EGRESADA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN  
QUÍMICA APLICADA  
PRESENTE

Por medio del presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "Síntesis y evaluación catalítica de nanoestructuras  $Al_2O_3-Ga_2O_3$  y  $Al_2O_3-Y_2O_3$  para la reacción de desplazamiento de vapor de agua", en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Doctor en Ciencias en Química Aplicada.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL  
DIRECTORA



C.c.p.- Archivo

DIR'DRAHPVUP'DRA.EAM/kol

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 88890, Cunduacán, Tab., México.  
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx



## Carta de Cesión de Derechos

Cunduacán, Tabasco a 18 de octubre de 2024

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTORES en la producción, creación y/o realización de la obra denominada Síntesis y evaluación catalítica de nanoestructuras  $Al_2O_3-Ga_2O_3$  y  $Al_2O_3-Y_2O_3$  para la reacción de desplazamiento de vapor de agua.

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un periodo de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

### COLABORADORES

M.C. Maria Cecilia Ortiz Dominguez  
EGRESADA

Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa  
DIRECTOR

Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández  
DIRECTOR EXTERNO

### TESTIGOS

Dr. Mario Alberto Guzmán Cruz

L.B. Efraín Carrillo Ricárdez



## Dedicatoria

¡Con gratitud y fe, dedico esta obra a Dios!

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.



# Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, a la División Académica de Ciencias Básicas por haberme permitido cursar los estudios de doctorado y brindarme las facilidades en el uso de laboratorios, instalaciones y trámites administrativos, en especial a todos los profesores investigadores que compartieron sus conocimientos en diversas áreas para el desarrollo de esta investigación, al comité revisor por el tiempo y observaciones señaladas para el enriquecimiento y culminación de este trabajo.

A la Secretaría de Servicios Académicos de la UJAT a través de la Dra. Dora María Frías Márquez, por haberme otorgado en su momento la beca del Programa Institucional de Superación Académica 2018-2.

A la Secretaría de Investigación, Posgrado y Vinculación por medio de su titular Dr. Wilfrido Miguel Contreras Sánchez, por brindarme su apoyo para las gestiones en la etapa final de este trabajo.

Al Sindicato de Profesores Investigadores de la UJAT, a través de su titular el M.C. Melchor Hernández Hernández por brindarme el apoyo y facilidades para la conclusión de este proyecto.

A la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez por las facilidades y el apoyo brindado para ejercer la beca PISA 2018-B, los conocimientos adquiridos en este posgrado serán valiosos para mi desempeño como profesor investigador y contribuirán al crecimiento y consolidación de nuestro grupo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo en la beca 005588.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM, ubicado en Ensenada, Baja California, por haberme permitido el uso de sus instalaciones y equipos para la culminación de la parte experimental, al proyecto DGAPA-PAPIIT IN-104122 y IV100124 por el apoyo financiero para la conclusión de este proyecto de investigación.

Mi profundo y sincero agradecimiento al Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández, director en el CNyN-UNAM por su invaluable guía y apoyo durante el desarrollo de esta investigación. Gracias por demostrar su paciencia y disposición para resolver mis inquietudes, lo que me permitió profundizar en aspectos complejos del tema de investigación. El trabajar bajo su supervisión ha sido un privilegio y una experiencia formativa que valoro profundamente. Sin duda, su dedicación a la investigación ha dejado en mi vida una huella perdurable en mi desarrollo académico, profesional y personal. Espero poder aplicar los conocimientos adquiridos bajo su tutela en mis futuros proyectos con su colaboración.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa, no solo por su papel como director de tesis, sino también por su invaluable apoyo y amistad a lo largo de este proceso. Su capacidad para escuchar, aconsejar y motivar ha hecho que este camino, a veces desafiante, se



convierta en una experiencia enriquecedora y gratificante. Agradezco su paciencia y su disposición para ayudarme a superar obstáculos, siempre con una sonrisa y un espíritu alentador. Su apoyo ha sido un pilar en esta etapa de mi vida, y me siento afortunada de haber contado con un amigo y mentor como usted.

Quiero dedicar un especial agradecimiento a todos los profesores y amigos que conocí en todas mis estancias al CNYN-UNAM, UAM-I, UJAT, que han sido parte de este enriquecedor camino, su dedicación, compromiso y pasión por el conocimiento y su capacidad para inspirar me han ayudado a superar los desafíos que se presentaron a lo largo de este proceso. Cada uno de ustedes ha dejado huella en mi formación académica y personal, este trabajo es el resultado de un esfuerzo colectivo, y estoy profundamente agradecida por haber tenido a personas tan extraordinarias a mi lado, por las largas conversaciones, las risas compartidas, los cafés, festejos fuera del laboratorio y por siempre estar dispuestos a ofrecer una mano y una cobija cuando más lo necesitaba.

Agradezco profundamente a mi familia, a mi madre, hermanos, y sobrinos por su apoyo incondicional, así como a mi padre y mis dos hermanos que se encuentran en el sueño profundo quienes cuando nos conectamos me alientan para seguir adelante.

Agradezco al circuito San Manuel por todo el apoyo y cariño brindado desde que los conocí, a las familias Carrillo Peralta, Sánchez Méndez, Carrillo Sánchez, Barajau Carrillo, Córdova Carrillo y Ulín Carrillo, Carrillo y Chávez Roa por su apoyo y comprensión en cada viaje de mis estancias.

Un especial agradecimiento a ti, por creer en mi desde el inicio de esta etapa, por los días de ausencia en los que tú esperabas pacientemente, y por cada pequeño gesto que me recordaba la importancia de seguir adelante. Tu apoyo ha sido una luz en este camino, y no podría haber alcanzado este logro sin ti. Espero celebrar juntos no solo este logro académico, sino también la fortaleza de nuestra relación, que ha crecido y se ha fortalecido a lo largo de este tiempo.



## Índice

<b>I.</b>	<b>Resumen</b>	<b>16</b>
<b>II.</b>	<b>Abstract</b>	<b>17</b>
<b>Capítulo I: Análisis Bibliográfico y Objetivos</b>		<b>18</b>
<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>22</b>
<b>2.1</b>	<b>Producción de Hidrógeno</b>	<b>22</b>
<b>2.2</b>	<b>Proceso de Transformación Mediante el Desplazamiento de Vapor de Agua</b>	<b>24</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Generalidades</b>	<b>24</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Mecanismo</b>	<b>29</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Desplazamiento del Vapor de Agua a Altas Temperaturas</b>	<b>32</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Desplazamiento del Vapor de Agua a Bajas Temperaturas</b>	<b>33</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Nanomateriales en la Reacción de Desplazamiento de Vapor de Agua</b>	<b>35</b>
<b>2.2.5.1</b>	<b>Óxido de Aluminio</b>	<b>37</b>
<b>2.2.5.2</b>	<b>Óxido de Itrio</b>	<b>38</b>
<b>2.2.5.3</b>	<b>Óxido de Galio</b>	<b>39</b>
<b>2.3</b>	<b>Métodos de Síntesis</b>	<b>41</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Síntesis Hidrotermal</b>	<b>41</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Impregnación a Humedad Incipiente</b>	<b>42</b>
<b>3</b>	<b>Justificación</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>Hipótesis</b>	<b>46</b>
<b>5</b>	<b>Objetivos</b>	<b>46</b>
<b>Capítulo II: Desarrollo Experimental</b>		<b>47</b>
<b>6</b>	<b>Metodología Experimental</b>	<b>48</b>
<b>6.1</b>	<b>Síntesis de los Materiales</b>	<b>48</b>



6.1.1	Preparación de los Soportes $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	48
6.1.2	Preparación de los Catalizadores Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ .	51
6.2	Evaluación Catalítica en Desplazamiento de Vapor de Agua	52
6.3	Medición de Actividad <i>in situ</i> en FTIR	54
6.4	Cálculos teóricos	54
6.5	Sistema Modelo y Evaluación de la Estabilidad	55
6.6	Técnicas de Caracterización de los Materiales	56
6.6.1	Propiedades Texturales por Fisorción de $\text{N}_2$ .	56
6.6.2	Difracción de Rayos X (DR-X)	56
6.6.3	Migración Electroforética Potencial Z	58
6.6.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	59
6.6.5	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	59
6.6.6	Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM)	61
6.6.7	Reducción a Temperatura Programada	61
6.6.8	Cromatografía de Gases	62
<b>Capítulo III: Resultados</b>		<b>63</b>
<b>Parte 1: Caracterización de los Soportes: Estudio de la variación de parámetros de la síntesis hidrotermal</b>		<b>64</b>
7	<b>Caracterización de los Soportes</b>	<b>65</b>
7.1	Propiedades Texturales	65
7.2	Microscopía Electrónica de Barrido	69
7.3	Difracción de Rayos X	73
7.4	Análisis Electroforético	¡Error! Marcador no definido.
<b>Parte 2: Caracterización de los Catalizadores: Efecto del Ni como fase activa en los soportes de <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3</math> y <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3</math></b>		<b>76</b>
8	<b>Caracterización de los catalizadores</b>	<b>77</b>



8.1	Espección e impregnación	77
8.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (HRTEM) y Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva (EDXS)	78
8.3	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	82
9	<i>Mediciones de actividad catalítica.</i>	86
9.1	Microreactor de flujo continuo	87
9.2	Mediciones FTIR <i>in situ</i>	92
<i>Capítulo IV: Discusión de Resultados</i>		101
10	<i>Discusión</i>	102
10.1	Cálculos teóricos adsorción e incorporación	106
10.2	Correlación de la estructura con los resultados de actividad obtenidos	108
<i>Capítulo V: Conclusiones</i>		112
11	<i>Conclusiones</i>	113
<i>Anexos 115</i>		
12	<i>Anexo 1</i>	115
13	<i>Anexo 2</i>	116
14	<i>Anexo 3</i>	117
<i>Referencias</i>		119
15	<i>Anexo 4</i>	131



## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Parámetros modificados en la síntesis hidrotérmal .....	50
<b>Tabla 2.</b> Tiempos de retención y factores de respuesta de productos y reactivos de la WSGR.....	54
<b>Tabla 3.</b> Área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro de la alúmina de referencia Al-0. ....	66
<b>Tabla 4.</b> Propiedades texturales de los materiales Al-0, AlGa-x, AlY-X.....	66
<b>Tabla 5.</b> PZC (pH) de las muestras de Al-0, AlGa-x, AlY-X .....	75
<b>Tabla 6.</b> Análisis semicuantitativo de los espectros XPS para las muestras de Ni-Al-0, Ni/AlGa-x y Ni/AlY-x. Las muestras se redujeron ex situ antes del análisis XPS....	83
<b>Tabla 7.</b> Análisis semicuantitativo de la ventana de alta resolución Ni 2p <sub>3/2</sub> .....	86



## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Producción, almacenamiento y aplicaciones del hidrógeno.....	23
<b>Figura 2.</b> Equilibrio termodinámico de la reacción de desplazamiento del vapor de agua descrito por el cambio de Energía Libre de Gibbs y la Constante de equilibrio en función de la temperatura. ....	26
<b>Figura 3.</b> Posibles rutas de reacción del desplazamiento del vapor de agua .....	31
<b>Figura 4.</b> Gráfico de la frecuencia de intercambio para el Desplazamiento del Vapor de Agua de baja temperatura vs energías de adsorción de O y CO .....	34
<b>Figura 5.</b> Polimorfos cristalinos del óxido de galio (Higashiwaki & Fujita, 2020).....	40
<b>Figura 6.</b> Esquema de un catalizador metálico soportado en un óxido mixto de aluminio y galio. Adaptado de Díaz de León et al., 2020 .....	41
<b>Figura 7.</b> Síntesis de los materiales Al-0, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mediante el método hidrotermal. Imagen creada en BioRender en 2023. ....	49
<b>Figura 8.</b> Diseño experimental para la síntesis de los soportes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mediante el método hidrotermal. ....	50
<b>Figura 9.</b> Síntesis de los catalizadores de Ni/Al-0, Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mediante el método de llenado de poro.. ....	51
<b>Figura 10.</b> Esquema del sistema de reacción del desplazamiento de vapor de agua (WSGR) y la línea del GC.....	53
<b>Figura 11.</b> Difracción de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg .....	58
<b>Figura 12.</b> Esquema del funcionamiento de un cromatógrafo de gases (GC) .....	62
<b>Figura 13.</b> a) Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de los soportes y b) distribuciones de tamaño de poro para los materiales de AlGa-x.....	67
<b>Figura 14.</b> a) Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de los soportes y b) distribuciones de tamaño de poro para los materiales de AlY-x.....	68
<b>Figura 15.</b> Micrografías SEM para A) Al-0, B) AlGa-100 (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y C) AlY-100 (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), óxidos puros calcinadas a 500 °C. ....	69
<b>Figura 16.</b> Micrografías SEM obtenidas de los materiales A) AlGa-25, B) AlGa-50 .....	70
<b>Figura 17.</b> Mapas de composición por EDS de los óxidos mixtos AlGa-25 y AlGa-50.....	71
<b>Figura 18.</b> Micrografías SEM obtenidas de los materiales C) AlY-25 y D) AlY-50.....	72



<b>Figura 19.</b> Mapas de composición por EDS de los óxidos mixtos AlY-25 y AlY.50 .....	73
<b>Figura 20.</b> Difractogramas de los soportes AlGa-x comparado con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
<b>Figura 21.</b> Difractogramas de los soportes AlY-x comparado con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
<b>Figura 22.</b> Concentración de Ni <sup>+2</sup> vs pH y los posibles componentes en los catalizadores. ..	78
<b>Figura 23.</b> Micrografías HRTEM de Ni/Al-0 (A, B (escaneo de línea EDX), C), Ni/AlGa-25 (D, E, F (composición EDX)) y Ni/AlGa-50 (G, H (HAADF ), I (escaneo de línea EDX)). .....	79
<b>Figura 24.</b> Micrografías HRTEM con escaneo de línea EDS (C y F) de los materiales Ni/AlY-25 (A, B, C) y Ni/AlY-50 (D, E, F). .....	81
<b>Figura 25.</b> Espectro XPS para las muestras Ni/AlGa-x y Ni/AlY-x en la ventana de alta resolución. ....	82
<b>Figura 26.</b> Espectros XPS para las muestras A) Ni 2p donde a) Ni/Al-0, b) Ni/AlGa-25, c) Ni/AlGa-50, d) Ni/AlY-25, y e) Ni/AlY-50, B) Ni 2p <sub>3/2</sub> para las muestras de Ni/AlGa-x y C) Ni 2p <sub>3/2</sub> para las muestras Ni/AlY-x. ....	84
<b>Figura 27.</b> Proceso de deconvolución de los espectros XPS para la muestra de Ni/Al-0 en la región de Ni 2p <sub>3/2</sub> . .....	85
<b>Figura 28.</b> TPR de la muestra de Ni/Al-0. ....	86
<b>Figura 29.</b> Conversión al estado estacionario en función del tiempo de reacción y diferentes temperaturas. ....	87
<b>Figura 30.</b> A) Velocidad de reacción en estado estacionario y B) Gráfico de Arrhenius para las muestras de Al-0, AlGa-x y AlY-x. ....	89
<b>Figura 31.</b> Conversión al estado estacionario en función del tiempo de reacción y diferentes temperaturas para las muestras de Ni/AlGa-25 y Ni/AlGa-50. ....	90
<b>Figura 32.</b> Conversión al estado estacionario en función del tiempo de reacción y diferentes temperaturas para las muestras Ni/AlY-25 y Ni/AlY-50. ....	91
<b>Figura 33.</b> (A) Caracterización FTIR de Ni/Al-0 en condiciones de reacción y (B) concentración (%v/v) de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> en los gases de salida de celda/reactor.....	92
<b>Figura 34.</b> (A) Caracterización FTIR de Ni/AlGa-25 en condiciones de reacción y (B) concentración (%v/v) de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> en los gases de salida de celda/reactor. ....	94
<b>Figura 35.</b> (A) Caracterización FTIR de Ni/AlY-25 en condiciones de reacción y (B) concentración (%v/v) de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> en los gases de salida de celda/reactor.....	96



**Figura 36.** A) Energías de formación relativas trazadas en función de la capa de adsorción para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) superficie limpia, B) Energías de formación relativas trazadas en función de la capa de adsorción para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)..... 106

**Figura 37.** Espectros FTIR *in-situ* para las muestras Ni/Al-0 reducidas después de la entrada de CO y  $\text{H}_2\text{O}$  en la región de la OH adsorbida en función de la temperatura. .... 115

**Figura 38.** Caratula de artículo científico publicado en la revista Nano-Structures & Nano-Objects 38 (2024) 101165 (<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101165>), abril de 2024. .... 116

**Figura 39.** Poster presentado en el IX Congreso Internacional y XVIII Congreso Mexicano de Catálisis en noviembre de 2023..... 118

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.



“Síntesis y evaluación  
catalítica de nanoestructuras  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$   
para la reacción de  
desplazamiento de vapor de  
agua”



## I. Resumen

El presente trabajo se enfoca al estudio de óxidos mixtos nanoestructurados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-x}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-x}$  con distintos porcentajes en peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  o  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $x=25, 50$ ), preparados mediante un método hidrotermal en presencia del tensoactivo Tritón X-100, como soportes adecuados para catalizadores con base de Ni (5 % en peso) en la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WSGR), la cual provee una vía termodinámicamente favorable para el enriquecimiento del  $\text{CO}_2$  y producción de  $\text{H}_2$ . La incorporación de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  o  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a la estructura del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue para una carga del 25 % en peso. Ambos promotores del óxido de aluminio indujeron a una mejora de la actividad catalítica en la WSGR, observándose un efecto más significativo en los catalizadores con Ga. Según los resultados estructurales y superficiales, el Ga y el Y modulan la interacción entre el níquel y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se evidenció una alta área específica ( $230 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), un volumen de poro de  $0.35 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  y una distribución unimodal de poros centrada en 6.1 nm con una menor contribución de poros con diámetros desde 4.1 hasta 7.4 nm, se encontró que hay una disminución del área específica y volumen de poro al incrementar el porcentaje de galio e itrio. La evaluación en flujo continuo de los catalizadores activados basados en Ni mostraron que todos los materiales preparados fueron activos en la WSGR. El análisis de FTIR *in situ*, demostró que el Ga y el Y inhibieron la formación de carbonilos de níquel, que se consideran precursores de la formación indeseada de metano. La presencia de Ga (III) e Y(III) redujo la basicidad de la superficie, disminuyendo la adsorción de CO y  $\text{CO}_2$ , dando lugar a bandas de absorción más débiles. La variación de los picos relacionados con el formiato y la temperatura sugiere la participación de las especies de formiato como intermediarios en el mecanismo de reacción. Por último, no se obtiene la presencia de metano en los efluentes del reactor, sugiriendo también que el Ni con bajo número de coordinación se comporta como la barrera para el rompimiento del enlace de C-O, impidiendo la formación de metano. Se observaron partículas de Ni de mayor tamaño en los materiales AlGa-50 y AlY-50 que en AlGa-25 y AlY-25 mediante la medición TEM; coincidentemente, la actividad fue mayor en los dos primeros materiales.



## II. Abstract

The present work is focused on the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-x}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-x}$  nanostructures mixed-oxides with different weight percentages of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  or  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $x=25, 50$ ) that were synthesized by hydrothermal method using Triton X-100 as surfactant. These materials were used like supports, suitable for nickel-based catalysts (5 wt %) used in the Water Gas Shift Reaction (WSGR), which provides a thermodynamic appropriate enrichment of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  production. The  $\text{Y}_2\text{O}_3$  or  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  incorporation in the alumina structure was completed for the charge of 25 wt.%. Both alumina oxide promoters lead to an improvement of the WSGR catalytic activity, noting a more critical effect in the catalysts with Ga. According to the structural and superficial results, Ga and Y adjust the interaction between nickel and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , was observed to have a high specific area ( $230 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), a pore volume of  $0.35 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  and an unimodal pore distribution centered in 6 nm with a lower pores with diameter from 4.1 to 7.4 nm, was found that there is a specific area and pore volume decrease when Gallium and Yttrium percentages increase. The test in the continuous flow reactor of the Ni-based activated catalyst showed that all samples prepared were active in the WSGR. FTIR *in situ* analysis showed that Ga and Y reduce the nickel carbonyl formation, that were considered the base of undesirable methane formation. Ga (III) and Y (III) presence reduce the basicity from the surface, decreasing the CO and  $\text{CO}_2$  adsorption and giving rise to a weak absorption band. The variation of the FTIR peaks with temperature indicates the collaboration of intermediate formate species in the reaction mechanism. Finally, the methane presence in the reactor effluents was not detected, suggesting that Ni with low coordination number showed a barrier for C-O link broken, blocking the methane formation. It was observed by TEM measurement that Ni particles are larger in AlGa-50 and AlY-50 samples than in AlGa-25 and AlY-25. Coincidentally, the activity was higher in the first two materials.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

**Capítulo I: Análisis Bibliográfico y  
Objetivos**



## 1 Introducción

En la actualidad, el cuidado del medio ambiente es uno de los temas de mayor consideración en el ámbito mundial. En una sociedad en constante avance tecnológico e industrial, donde el consumo de energía sigue dependiendo en gran medida de combustibles fósiles, surge como uno de los principales desafíos la promoción de tecnologías innovadoras. Estas deben abordar las crecientes demandas energéticas de manera sostenible y respetuosa con el medio ambiente. En este contexto, en las últimas décadas ha habido un aumento constante de las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera, como resultado de un modelo energético no sostenible centrado en combustibles fósiles. Dado que el  $\text{CO}_2$  es uno de los principales contribuyentes al efecto invernadero, es crucial buscar alternativas para reducir sus emisiones. Las vías naturales de absorción del  $\text{CO}_2$  por parte de las plantas a través de la fotosíntesis o en los océanos mediante la formación de  $\text{CaCO}_3$  no son suficientes para contrarrestar la considerable cantidad de  $\text{CO}_2$  generado por las actividades humanas (Abyzov, 2019).

Para lograr estos objetivos es esencial:

1. Centrar la investigación y desarrollo a nuevas tecnologías para procesos de postratamiento de  $\text{CO}_2$ , que abarquen métodos de captura, almacenamiento y aprovechamiento
2. Optimizar la eficiencia de los sistemas de producción y utilización de energía,
3. Adoptar fuentes de energía renovable y no contaminante.

Dentro de las opciones estudiadas, surgen dos conceptos fundamentales: uno implica la captura del gas emitido desde las fuentes contaminantes y su almacenamiento en diversas formaciones geológicas, mientras que el otro se centra en la transformación química del  $\text{CO}_2$ . Además, se reconoce otra medida, posiblemente una de las más cruciales, que es la transición gradual de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) hacia fuentes de energía renovable (eólica, solar y biomasa) (Abyzov, 2019).

Como punto de partida, se reconoce que el dióxido de carbono posee un notable potencial como materia prima debido a su abundancia y versatilidad funcional. Es utilizado en diversos procesos como reactivo, fluido de trabajo, solvente, entre otros. Por lo tanto, su conversión química en combustibles se presenta como una opción renovable interesante en comparación



con sus equivalentes fósiles. Uno de los desafíos significativos en los procesos de valorización del CO<sub>2</sub> radica en la producción de combustibles mediante su reducción a otras moléculas, como C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub> o intermedios oxigenados, que se caracterizan por tener una baja relación O/C y una alta relación H/C (Adrover et al., 2017; Águila et al., 2013).

Esta temática de investigación es uno de los grandes retos científicos relacionados con el ámbito de la energía y la ingeniería. Resulta evidente entonces que la incidencia de la catálisis debe estar en la dirección del desarrollo de sistemas y configuración del reactor para mejorar la conversión, al tiempo que se reduzcan los niveles de contaminantes (Alarcón-Flores et al., 2015). Así, el diseño de catalizadores altamente activos y selectivos para la producción de compuestos de alto valor añadido está experimentando un importante auge en las últimas décadas, gracias a la búsqueda de nuevos procesos y metodologías más eficientes y a la vez respetuosas con el medio ambiente, además se hace evidente la necesidad de mejorar los procesos químicos tanto en términos económicos como en relación con la estabilidad y actividad de los catalizadores (Alhajaili et al., 2018; Ali et al., 2021). En el desarrollo de nuevos y mejores catalizadores con propiedades potenciales para los procesos de transformación del CO<sub>2</sub>, todas las etapas en el diseño y síntesis de los materiales catalíticos, tales como la elección de la fase activa, sales precursoras, selección del soporte, métodos de síntesis y el tratamiento de activación, deben ser realizadas de forma adecuada para lograr propiedades mejoradas.

En este contexto, en los últimos años, hemos experimentado una nano-revolución científica donde la nanotecnología y las nanociencias son consideradas como una parte muy importante en el progreso tecnológico futuro, debido al enorme potencial para la manipulación de la materia a escala nanométrica (1-100 nm) (Amirabadizadeh & Momeni, 2014; Ammal & Heyden, 2013). En el área de la ciencia de los materiales, las nanopartículas (NPs) metálicas han sido usadas para la elaboración de catalizadores, observándose mejoras considerables en el comportamiento catalítico con relación a la masa (bulk) del metal. Así, en los últimos años, los avances en nanotecnología ofrecen nuevas oportunidades para ampliar la gama de catalizadores con NPs, especialmente las nanopartículas metálicas con elevada actividad, selectividad y propiedades electrónicas controlables. Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las NPs, lo



que a su vez ha permitido adaptar las propiedades de los materiales de acuerdo con una aplicación específica (Amirabadizadeh & Momeni, 2014).

Asimismo, se ha reconocido que, en los catalizadores soportados, el soporte no solo actúa como un portador inerte donde se dispersa la fase activa o mejora la estabilidad térmica del catalizador, sino que también las propiedades electrónicas de la superficie ya sean intrínsecas o inducidas por el método de preparación, determinan la extensión de las interacciones metal-soporte. Estas interacciones están directamente vinculadas con la actividad catalítica del material. Por lo tanto, se ha prestado considerable atención al desarrollo de nuevos soportes que exhiban propiedades fisicoquímicas superiores a los soportes convencionales. A pesar de la abundancia de investigaciones sobre la creación de nuevos sistemas catalíticos relacionados con la transformación del CO<sub>2</sub>, aún persiste cierta controversia sobre los factores que afectan las propiedades catalíticas. Los principales temas de atención incluyen:

- Formación de fases activas dependiendo de las concentraciones de los metales, así como la estabilidad y actividad catalítica de las mismas;
- Tratamientos térmicos para la preparación y activación del catalizador, los cuales están relacionados con las propiedades electrónicas resultantes en estos sistemas;
- Impacto del tipo de soporte y las características fisicoquímicas asociadas;
- Efecto de la fase activa y del soporte en la selectividad durante las reacciones de transformación del CO<sub>2</sub>;
- Resistencia a la desactivación (fenómenos de envenenamiento y/o inhibición).



## 2 Antecedentes

### 2.1 Producción de Hidrógeno

Los actuales sistemas energéticos están perdiendo su relevancia debido a los perjuicios que causan a la salud y a los ecosistemas. Por consiguiente, se vuelve esencial la implementación de sistemas energéticos novedosos que reduzcan las emisiones de gases de efecto invernadero. Estos nuevos sistemas no solo contribuirían a mejorar las condiciones de vida en naciones como México, sino que también posibilitarían alcanzar niveles socioeconómicos comparables a los de países desarrollados, sin comprometer la salud global del planeta (Fernández-Valverde, 2010).

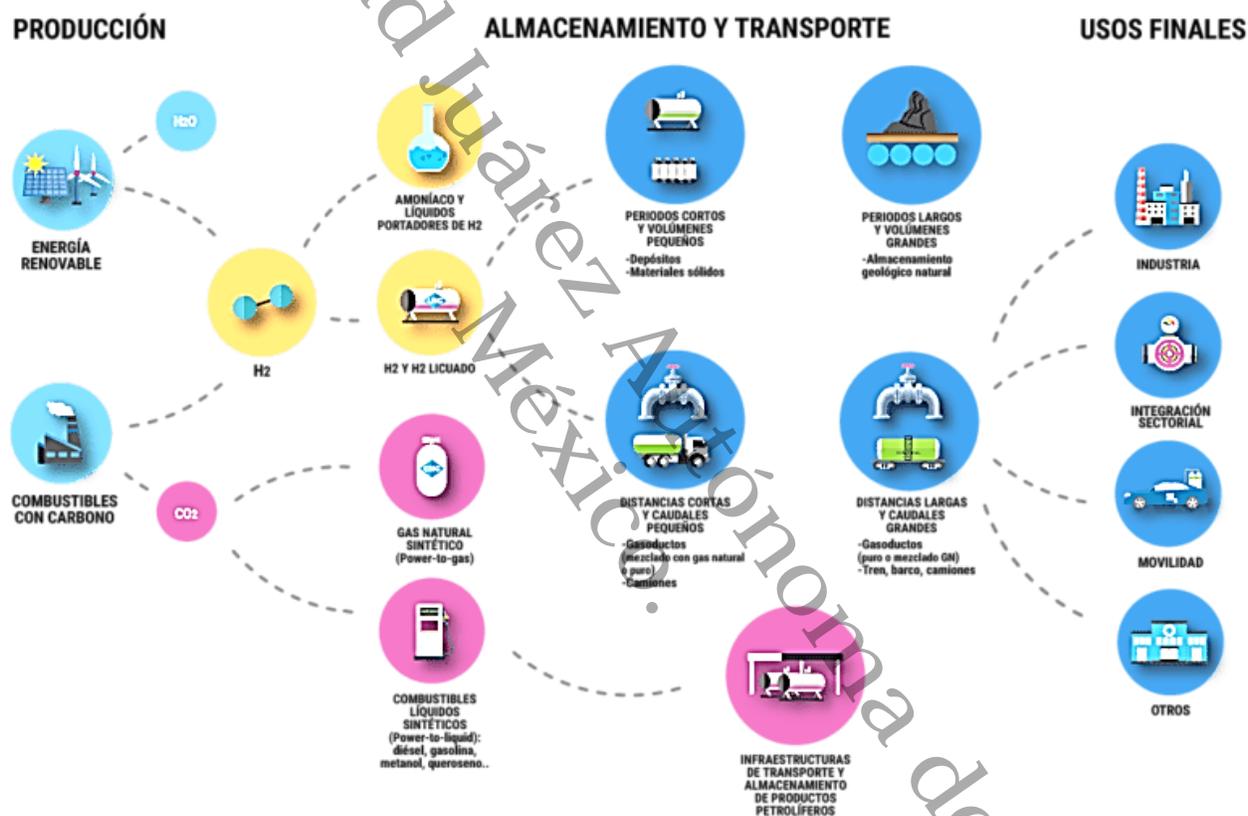
Actualmente los hidrocarburos son la principal fuente para la obtención de energía, de forma directa como en los automóviles o indirecta como el reformado para obtención de hidrógeno ( $H_2$ ). México se sitúa entre los países más dependientes de petróleo ya que el 91 % de la energía consumida es suministrada por este recurso, y es una de las principales fuentes de ingresos del país. Es por ello que las nuevas políticas en energía se están enfocando al uso de energías renovables para amortiguar el impacto de los precios del petróleo y gas natural, así como el incremento en la demanda de energía por el crecimiento de la población (Rivera, 2016).

Una posible solución a esta problemática es el uso del hidrógeno como energético, el cual es el elemento más abundante de la atmósfera, pero no se encuentra como molécula libre (Winter, 2009). Cuando el  $H_2$  se quema con aire que incluye oxígeno ( $O_2$ ) y nitrógeno ( $N_2$ ), se genera agua y una pequeña cantidad de óxidos nitrosos. En contraste, si se obtiene la energía del hidrógeno en una celda de combustible, al combinarse con el oxígeno sólo produce agua y calor (Fernández-Valverde, 2010), el cual se puede obtener a partir de recursos renovables como la biomasa y generar energía limpia. Esta explicación de la producción, almacenamiento y aplicaciones del  $H_2$  siendo considerado como un combustible limpio se aprecia de forma más visual y clara en la Figura 1.

El  $H_2$  es considerado como un combustible limpio, ya que en la combustión sólo se genera agua. Por lo tanto, el hidrógeno ha sido ampliamente reconocido como un portador de energía limpio, seguro y sostenible. Su potencial radica en su capacidad para ofrecer energía descentralizada a sectores como el transporte, la industria y la construcción, además de



complementar la actual red de distribución eléctrica. Su importancia es tal que ha surgido el concepto de la "economía del hidrógeno", una visión a largo plazo que se plantea como una alternativa a la economía basada en el petróleo. Esta visión aboga por sistemas eficientes y competitivos en la producción, almacenamiento, transporte y conversión del H<sub>2</sub>, con el objetivo de reducir significativamente las emisiones en un escenario caracterizado por una población más numerosa y una economía más extensa (Chávez, 2020).



**Figura 1.** Producción, almacenamiento y aplicaciones del hidrógeno.

La economía del H<sub>2</sub> se basa en tecnologías con una larga trayectoria. Las celdas de combustible y los electrolizadores fueron inventados en el siglo XIX, incluso antes del surgimiento del motor de combustión interna y del descubrimiento del petróleo. Otras tecnologías esenciales para la aplicación del hidrógeno fueron desarrolladas durante el programa espacial en la década de los años 60 del siglo pasado. Posteriormente, el interés en el H<sub>2</sub> como combustible para el



transporte experimentó un renacer por las crisis petroleras de la década de los 70s. Desde entonces, se han fabricado numerosos automóviles que funcionan con H<sub>2</sub>, y se ha llevado a cabo investigación en tecnologías relacionadas con la utilización almacenamiento y producción de este elemento (Berry & Aceves, 2006).

El H<sub>2</sub> está presente tanto en compuestos orgánicos como inorgánicos y para su obtención puede usarse desde agua residual hasta residuos sólidos, pasando por biomasa (Levin et al., 2006; Levin & Chahine, 2010; Winter, 2009). Desde el punto de vista energético, el H<sub>2</sub> pertenece a la tercera generación de combustibles, es decir, compuestos que son precursores de energía (Manish & Banerjee, 2008), con la peculiaridad que es el único combustible estudiado cuyo producto de combustión es un compuesto libre de carbono, el agua (Meher & Das, 2008). Y por todas estas razones la producción de H<sub>2</sub> es un tema de investigación que prevalece y del cual se continúan desarrollando investigaciones a través de diferentes procesos y materiales, para su obtención (Abdel-Basset et al., 2021; Bang et al., 2021; Cai et al., 2021; Claudio-Piedras et al., 2021; Dou et al., 2021; Fu et al., 2021; Gabrovskaya et al., 2021; Goncalves & Siahrostami, 2021; Guo et al., 2021; P. Jin et al., 2021; S. Jin et al., 2021; Kennedy et al., 2021; Kumar et al., 2021; C. H. Lee et al., 2021; Luo et al., 2021; Madeira et al., 2021; Roh, 2021; Sarkar et al., 2021; Shahsavari et al., 2021; Shiva Kumar & Himabindu, 2019; C. Wang et al., 2021; Zhang et al., 2021; Z. Zhou et al., 2021; Znad et al., 2021).

## 2.2 Proceso de Transformación Mediante el Desplazamiento de Vapor de Agua

### 2.2.1 Generalidades

Se tiene conocimiento que el proceso de transformación mediante la reacción del desplazamiento de vapor de agua (WGSR, del inglés Water Gas Shift Reaction) es importante en la generación de H<sub>2</sub> (Schumacher et al., 2005). También se utiliza para reducir la concentración de monóxido de carbono (CO) en flujos con elevados niveles de H<sub>2</sub> procedentes de gas de síntesis del reformado. La WGSR se implementa a nivel industrial para la producción masiva de hidrógeno:





Así, se ha convertido en uno de los procedimientos más empleados en la industria petroquímica y química. En la actualidad, la reacción de desplazamiento de vapor de agua tiene una gran importancia en el ámbito de las celdas de combustible, especialmente en las pilas de hidrógeno. Estas demandan  $H_2$  puro como combustible, con concentraciones extremadamente bajas de monóxido de carbono, en niveles mínimos de partes por millón (ppm).

El desplazamiento de vapor de agua (1) se trata de una reacción equilibrada exotérmica y reversible que implica la interacción entre monóxido de carbono (CO) y vapor de agua ( $H_2O$ ), generando hidrógeno ( $H_2$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ), y se caracteriza por una temperatura de reacción fácilmente controlable. La transformación del CO en equilibrio está principalmente determinada por la temperatura. Dado que esta reacción es exotérmica, se debe operar a temperaturas bajas que favorezcan la conversión de CO. Esto se debe a la continua disminución y eventual cambio de signo de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G > 0$ ) en relación con la temperatura, y la correspondiente disminución de la constante de equilibrio a medida que la temperatura aumenta, como se ilustra en la Figura 2 (Callaghan, 2006). Sin embargo, desde una perspectiva cinética, trabajar a altas temperaturas es más beneficioso (Tanaka et al., 2003b).

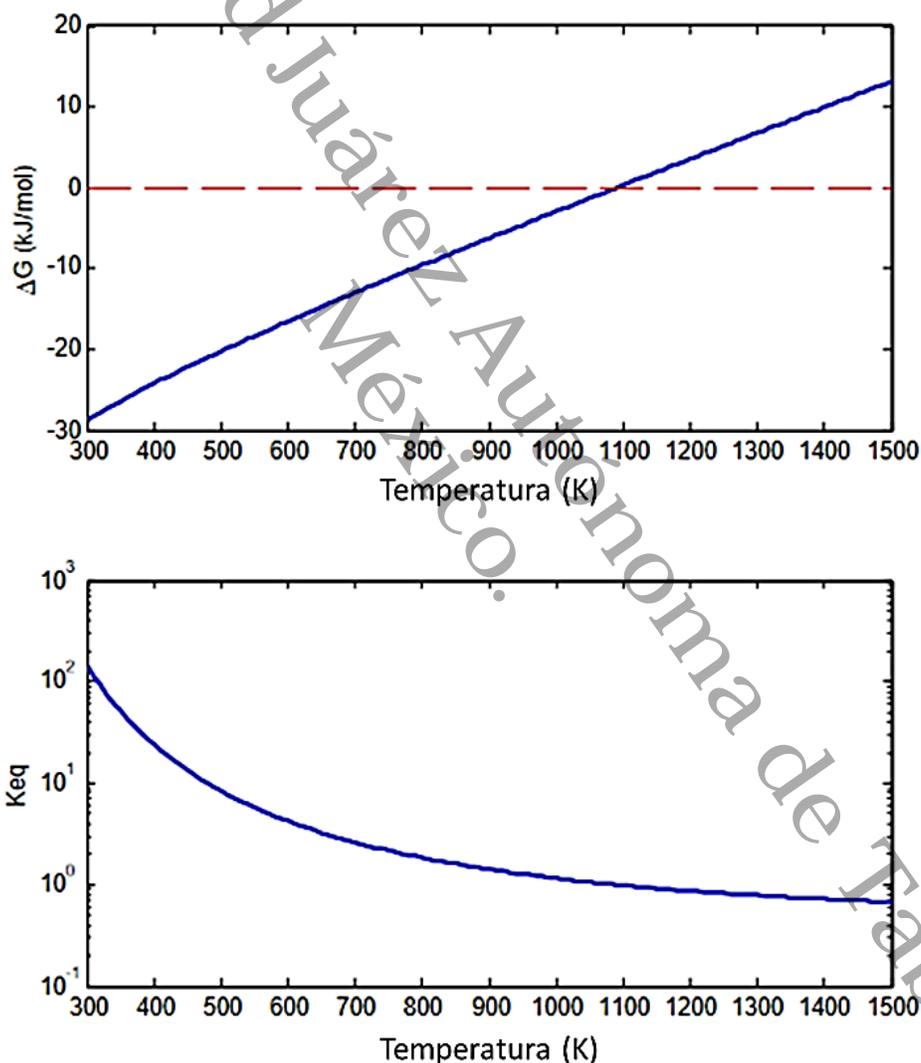
Comercialmente, el desplazamiento del vapor de agua se realiza en dos fases a distintas temperaturas para superar restricciones termodinámicas y mantener velocidades de reacción elevadas:

- a) A temperaturas bajas (LTS, del inglés low temperature shift,) operando en el rango de 150 y 300 °C.
- b) Temperaturas altas (HTS, del inglés high temperature shift), operando entre 350 y 600 °C.

En las dos etapas se emplean diferentes catalizadores (Satterfield, 1996). Por ejemplo, los catalizadores a base de hierro y a base de cobre se suelen utilizar industrialmente para las operaciones de HTS y LTS, respectivamente. La composición exacta de estos catalizadores puede variar según sus aplicaciones específicas y los soportes que los acompañan. Para el funcionamiento del HTS, el catalizador suele ser una combinación de magnetita ( $Fe_3O_4$ , se prepara normalmente mediante un proceso de precipitación en forma de  $Fe_2O_3$ ), la fase de



hierro, que permanece estable en las condiciones de reacción, se combina con cromo (Cr) para reducir al mínimo la sinterización del catalizador. Su composición típica se aproxima al 6 % en peso de Cr y 55 % en peso de Fe (Satterfield, 1996). Tras la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se obtiene la forma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  activa. Sin embargo, el catalizador activado es pirofórico. Al exponerlo al aire, el catalizador debe reducirse de nuevo y estabilizarse oxidando la superficie (aplicando un gas inerte con baja concentración de oxígeno) antes de volver a utilizarlo.



**Figura 2.** Equilibrio termodinámico de la reacción de desplazamiento del vapor de agua descrito por el cambio de Energía Libre de Gibbs y la Constante de equilibrio en función de la temperatura. (Callaghan, 2006)



Por otra parte, los catalizadores con base de cobre presentan buena actividad a baja temperatura y por lo tanto son atractivos para LTS dado que el equilibrio es más favorable a menor temperatura. Además, los catalizadores de bajas temperaturas presentan una mayor selectividad y menos reacción secundaria a altas presiones (Luengnaruemitchai et al., 2003; Tanaka et al., 2003a). Los estudios realizados sobre el desplazamiento del vapor de agua sugieren que dicha reacción puede tener lugar mediante cuatro posibles mecanismos:

1. **Mecanismo de carbonatos**, de los productos obtenidos de los mecanismos redox y asociativo se puede continuar reaccionando mediante este proceso.
2. **Mecanismo asociativo o Langmuir-Hinshelwood**, el agua se disocia igualmente en OH e hidrógeno atómico. El grupo hidroxilo se oxida reaccionando con el CO dando como producto  $\text{CO}_2$  e hidrógeno atómico que se une a otro átomo de H para formar el  $\text{H}_2$ .
3. **Mecanismo regenerativo o redox**, que se basa en la reducción de agua adsorbida, que produce el  $\text{H}_2$  y el  $\text{O}_2$ , que oxida el CO a  $\text{CO}_2$ .
4. **Mecanismo de formiatos**, que consiste en la disociación del agua en un grupo hidroxilo y en hidrógeno atómico. El grupo hidroxilo se combina con el CO dando lugar a un grupo formiato que se descompone a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .

Asimismo, se ha informado que el sistema cobre-circonio ( $\text{Cu-ZrO}_2$ ) muestra actividad en la reacción de desplazamiento de agua (Águila et al., 2013; Chen et al., 2014; Ko et al., 2005). Una característica destacada de esto es su dependencia de la actividad con la estructura cristalina del  $\text{ZrO}_2$  utilizada como soporte.

En el 2005 Rhodes y Bell demostraron que la actividad de  $\text{Cu/ZrO}_2$  monoclinica es mayor que la actividad de  $\text{Cu/ZrO}_2$  tetragonal. Se encuentra que en la actividad hay diferencias que se atribuyen a la capacidad de las dos formas del  $\text{ZrO}_2$  para adsorber especies reactivas con interacciones variables según el soporte. En particular, se observó que la adsorción de CO y  $\text{CO}_2$  es considerablemente mayor en  $\text{ZrO}_2$  monoclinica en comparación con  $\text{ZrO}_2$  tetragonal. La función del cobre en la síntesis de metanol consistiría en disociar el hidrógeno molecular. Posteriormente, el  $\text{H}_2$  disociado participa en un mecanismo de tipo *spillover*, llevando a cabo la hidrogenación de moléculas de formiato adsorbidas en la superficie de la  $\text{ZrO}_2$  y generando metanol. A partir de estos hallazgos, se deduce que para la reacción de desplazamiento de vapor



de agua es crucial desarrollar catalizadores con propiedades mejoradas, incluyendo que no sean pirofóricos, como características mencionadas previamente, y, en general, con una mayor estabilidad durante las condiciones de operación. El primer informe sobre la reacción de desplazamiento de vapor de agua en la literatura data de 1888 (C. Rhodes et al., 1995; M. D. Rhodes & Bell, 2005).

En la industria, el propósito principal de la reacción de desplazamiento del vapor de agua (WGSR) es aumentar y ajustar la proporción molar  $H_2/CO$  en el gas de síntesis, así como eliminar el CO de los gases de salida. La posición de equilibrio prácticamente no se ve afectada por la presión, y la limitación termodinámica en la reacción puede reducirse utilizando múltiples lechos catalíticos con enfriamiento intermedio. Aunque existen varios materiales que promueven la WGSR en aplicaciones industriales, ésta se lleva a cabo en dos etapas adiabáticas con dos catalizadores distintos, como se explicó anteriormente, con un intercambiador de calor, entre ellos.

La primera etapa (HTS) utiliza un catalizador basado en Fe/Cr que opera entre 300-550 °C, convirtiendo la mayor cantidad de CO. El segundo reactor (LTS) opera a temperaturas más bajas, entre 180-230 °C, utilizando un catalizador de  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ . El reactor LTS es termodinámicamente más favorable y puede lograr un nivel residual de CO del orden de 0.1-0.3 %. Cabe destacar que el reactor para la WGSR es el componente más grande y pesado. La reacción es relativamente más lenta en comparación con otras reacciones y se ve inhibida a altas temperaturas debido al equilibrio termodinámico (Zalc & Löffler, 2002).

Aplicando principios básicos de la ingeniería química y utilizando un procesador de metano, Zalc y Löffler calculan un volumen de  $226 \text{ cm}^3 \cdot \text{kW}^{-1}$ , este cálculo se realiza considerando que el reactor opera con un perfil de temperatura óptimo y logra una composición de salida de CO del 1 % molar.

En un estudio de 1970 Campbell, usando catalizadores comerciales de Cu, determina que cerca de los 200 °C la reacción está fuertemente controlada por la difusión en los poros, y también señala que estos catalizadores son propensos a perder actividad debido a la sinterización, por lo que el rango de temperatura de uso debe limitarse entre 150 y 250 °C (Campbell, 1970). Existen otras áreas de investigación que se concentran en la evaluación de reactores no



convencionales, como los micro reactores (G. Y. Kim et al., 2005; Piermartini et al., 2011; Tolley & Fronk, 2020), reactores de membrana (Adrover et al., 2017; Basile et al., 2001; Helmi et al., 2016), reactores monolíticos (García-Moncada et al., 2018; Marín et al., 2009; Pasel et al., 2005; Quiney et al., 2006), o bien, se puede aplicar el modelo heterogéneo 1D para la simulación del reactor de desplazamiento de vapor de agua usando un catalizador comercial Cu/Zn/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, según Giunta y colaboradores (Giunta et al., 2006).

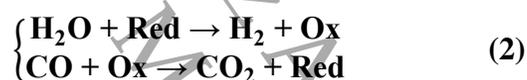
De acuerdo con sus hallazgos, sugieren que el reactor opere de manera adiabática. Para un procesador de etanol con una potencia de 10 kW, estiman un volumen de reactor de 4 L. Estos cálculos se basaron en la consideración de una operación adiabática del reactor, logrando una concentración final de 0.36 % molar de CO, con una temperatura de entrada  $T_0 = 200$  °C, una presión de 5 atm y un radio de partícula ( $R_p$ ) de 0.285 cm. Bajo condiciones similares, pero para lograr una concentración final del 0.72 % de CO, el volumen del reactor se reduce a 1.0 L (Giunta et al., 2006). Sus resultados recomiendan una operación adiabática del reactor y estiman un volumen de reactor de 4.0 L para un procesador de etanol generando una potencia de 10 kW.

### 2.2.2 Mecanismo

A pesar de la simplicidad de la reacción y de los amplios estudios realizados a lo largo de los años, el mecanismo de desplazamiento del vapor de agua sigue siendo controvertido y complicado debido a la sensibilidad de los catalizadores a los pequeños cambios en las condiciones operativas. Anteriormente se mencionaron 4 posibles mecanismos para la WGS, de los cuales dos mecanismos pueden considerarse como los principales: el mecanismo de asociación (Langmuir-Hinshelwood) y el mecanismo de regeneración (redox). En general, a altas temperaturas, se acepta que la WGS sigue el mecanismo redox, en el que la molécula de CO se adhiere a la superficie del catalizador y sustrae un oxígeno del soporte (típicamente un óxido metálico) para formar dióxido de carbono. La eliminación de oxígeno del óxido metálico resulta en la formación de una vacancia de oxígeno, la cual se repone mediante la disociación de una molécula de agua, produciendo átomos de hidrógeno y oxígeno adsorbido nuevamente. Los átomos de hidrógeno se agrupan y son liberados como gas diatómico (H<sub>2</sub>), mientras que el átomo de oxígeno se incorpora al óxido metálico con deficiencia de oxígeno (K. J. Kim et al., 2020).



El mecanismo asociativo, por otra parte, se ha explicado tanto a altas como a bajas temperaturas ya que normalmente procede por la adsorción de H<sub>2</sub>O y CO sobre la superficie del catalizador, dando lugar a un intermediario activo que a continuación podrá descomponerse para producir H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (Brenna, 2010). Sin embargo, el mecanismo redox sigue siendo el más aceptado para la WGSR. Teóricamente, se combinaron los cálculos con el análisis micro cinético de los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> para concluir que el mecanismo redox era la ruta más plausible para el desplazamiento del vapor de agua (Sun et al., 2017). En el mismo año también se llegó al mismo resultado a partir de una investigación sobre catalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub> (110), que tanto los cúmulos (clusters) de Pt como el Pt catiónico simple siguen el mecanismo redox (Ammal & Heyden, 2017). Este mecanismo implica la oxidación del CO mediante la obtención de O atómico a partir del H<sub>2</sub>O, a través de dos pasos consecutivos de sustraer H, o de una sustracción de H seguida de la desproporción de dos especies de O (Bouarab et al., 2014; Gokhale et al., 2008), como se indica en la ecuación (2):



En este mecanismo, la superficie del catalizador es sucesivamente oxidada por el H<sub>2</sub>O y luego reducida por el CO. En la Figura 3 se muestra algunas de las vías de reacción de desplazamiento del vapor de agua (WSGR) que se han utilizado ampliamente para investigar esta reacción (S. C. Huang et al., 2010; C. H. Lin et al., 2011).

Los reactivos CO y H<sub>2</sub>O se adsorben en las superficies de los catalizadores (**R1 y R2**), seguidos de la disociación del H<sub>2</sub>O (**R3 y R4**). A continuación, el CO se oxida a CO<sub>2</sub> a través de tres vías diferentes, las cuales son:

- a) Una vía redox (**R5**);
- b) Una vía carboxílica (**R6 y R7**);
- c) Una vía formílica (**R8-R10**).

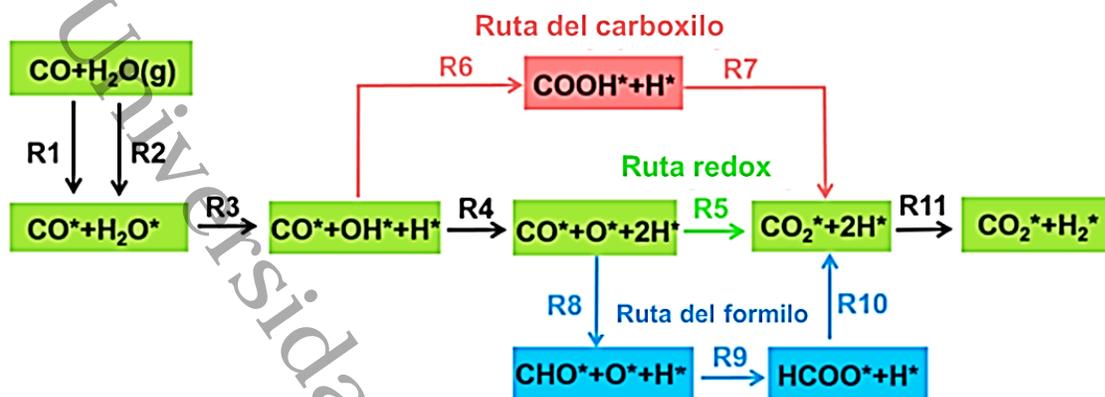
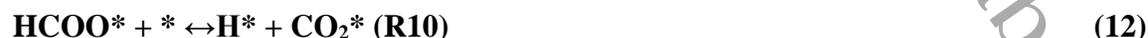


Figura 3. Posibles rutas de reacción del desplazamiento del vapor de agua. (Yin et al., 2020).

Finalmente, dos  $\text{H}^*$  se unen entre sí para formar  $\text{H}_2$  (R11) (Yin et al., 2020). Todos los pasos elementales se enumeran a continuación:



Las ecuaciones (14)-(18) son las posibles vías de reacción de ruptura del enlace C-O a C o CH intermedios, que son los posibles precursores de coque y reacciones de metanación que dificultan la producción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  (Catapan et al., 2012):



En las ecuaciones anteriores, el símbolo \* representa un sitio superficial mientras que X\* representa un sitio de adsorción.

### 2.2.3 Desplazamiento del Vapor de Agua a Altas Temperaturas

Los catalizadores HTS generalmente operan en el rango de temperatura de 310-450 °C y se denominan catalizadores de ferrocromo debido a su composición típica (Rhodes et al., 1995). La temperatura de entrada se mantiene normalmente a 350 °C para evitar un aumento excesivo de la temperatura dentro del reactor, que podría dañar el catalizador. Con esta temperatura de entrada, se observa una temperatura máxima de salida de unos 550 °C (Smith et al., 2010). El óxido de hierro-cromo se patentó por primera vez como catalizador de desplazamiento del vapor de agua en 1914 (Pal, 2018). La composición típica del catalizador HTS es, según se informa, 0.2 % MgO, 10 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 74.2 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y el resto son volátiles (Newsome, 1980). El catalizador de Fe/Cr suele prepararse mediante la coprecipitación catalizada por bases de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> utilizando Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Pal, 2018). El Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> actúa como estabilizador y evita la sinterización del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aunque el contenido óptimo de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es del 14 % (Newsome, 1980), para evitar una reducción significativa de la superficie, se utiliza industrialmente alrededor del 8 % (Rhodes et al., 2002). La concentración de salida de un reactor para la WSGR convencional de Fe/Cr puede ser tan baja como el 3 % de CO; ésta es la concentración de equilibrio a 450 °C (Smith et al., 2010).

Algunos compuestos como aceites, agua líquida, compuestos de fósforo, sales inorgánicas, boro, y compuestos de azufre en proporciones superiores a 50 ppm trabajan como sustancias perjudiciales para el catalizador de hierro-cromo. La eficacia de estos catalizadores disminuye principalmente debido al proceso de sinterización térmica de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sin embargo, durante la



operación, el aumento de la temperatura de reacción compensa en cierta medida esta disminución (Pal, 2018). Debido a la progresiva desactivación, la duración promedio de utilidad de un catalizador es de 3 a 5 años (Rhodes et al., 1995). La relación CO/vapor es un parámetro de suma importancia en las reacciones HTS, y el funcionamiento de la reacción a altas proporciones puede conducir a la formación de hierro metálico, deposición de carbono, metanación y la reacción de Fischer-Tropsch. Se sugiere un tiempo de contacto de aproximadamente 3 a 9 s para la reacción (Callaghan et al., 2003).

Los catalizadores de hierro están inicialmente presentes como  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero se reducen a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> durante la reacción, que se considera la fase activa (Yu et al., 2006). La pre-reducción del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalíticamente activo se realiza generalmente entre 315 y 460 °C utilizando el gas reactivo (gas de síntesis). Para evitar la sobre reducción continua en FeO o hierro metálico, el factor R (factor de reducción) del gas reactivo se mantiene aproximadamente en 1.0 añadiendo un exceso de vapor (J. Y. Lee et al., 2009; C. Rhodes et al., 2002). El factor R puede definirse mediante la fórmula (19) (Smith et al., 2010):

$$R = \frac{\{[CO] + [H_2]\}}{\{[CO_2] + [H_2O]\}} \quad (19)$$

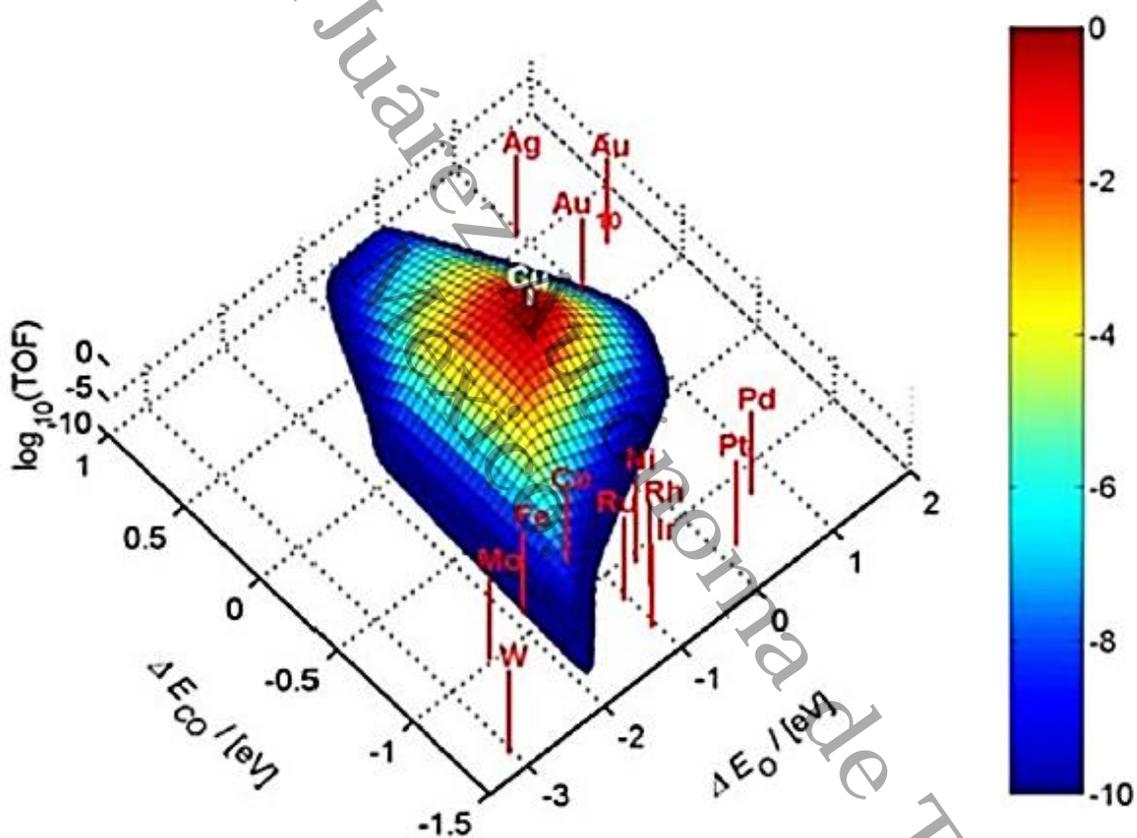
#### 2.2.4 Desplazamiento del Vapor de Agua a Bajas Temperaturas

Para facilitar el desplazamiento del vapor de agua en la producción a gran escala de hidrógeno, es importante elegir un catalizador adecuado, que tenga una función esencial en el impulso de la reacción. Un catalizador eficiente facilitaría la captura de los reactivos en la superficie del catalizador, su interacción y la liberación de los productos para restablecer los sitios activos en el ciclo continuo de adsorción-reacción-desorción con nuevas moléculas de reactivos que desempeñe un papel fundamental en la aceleración de la reacción. Un buen catalizador facilitaría la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, su reacción y la desorción de los productos para regenerar los sitios activos para el proceso cíclico de adsorción-reacción-desorción con nuevas moléculas de reactivos. Se requiere una interacción óptima entre las moléculas gaseosas y la superficie del catalizador, ya que una interacción débil daría lugar a una baja conversión debido a la rápida desorción de los reactivos, mientras que una interacción fuerte también podría dar lugar a una baja conversión y a la desactivación del



catalizador, ya que las moléculas adsorbidas están demasiado unidas a la superficie, lo que provocaría el envenenamiento del catalizador. Estas interacciones se entienden mejor en términos de diagramas de volcán que destacan las interacciones óptimas que conducen a la mayor conversión de reactivos (Ebrahimi et al., 2020).

En la Figura 4 se tiene un diagrama de volcán en 3D de la tasa de desplazamiento del vapor de agua en las superficies de los metales de transición como función de las energías de unión del oxígeno atómico y el CO, formadas en las cantidades de energía de quimisorción en los sitios de paso.



**Figura 4.** Frecuencia de intercambio para el Desplazamiento del Vapor de Agua de baja temperatura vs energías de adsorción de O y CO. (Ebrahimi et al., 2020; Schumacher et al., 2005)

El modelo presentado ofrece una buena estimación cualitativa del orden relativo de actividad de los catalizadores de metales de transición seleccionados en comparación con los



experimentos. La figura revela que el Cu es el más activo entre los catalizadores investigados, al estar en el centro con energías de adsorción óptimas para las interacciones de O y CO (Schumacher et al., 2005). La disponibilidad de vacancias de oxígeno, la actividad para la disociación del agua y la fuerza óptima para la adsorción de CO son algunas funciones características comunes de los catalizadores para la WSGR (Ammal & Heyden, 2013).

En general, un catalizador ideal utilizado para impulsar las reacciones de desplazamiento del vapor de agua a baja temperatura debe ser rentable y tolerante al CO para las operaciones ininterrumpidas a gran escala, ya que se sabe que el CO tiene un efecto venenoso en los catalizadores, incluso a concentraciones insignificamente bajas (Trimm, 2005). Además, en términos de eficiencia energética, los catalizadores adecuados deben ser térmicamente estables y activos a temperaturas inferiores a 250 °C para proporcionar velocidades de reacción razonablemente altas.

### **2.2.5 Nanomateriales en la Reacción de Desplazamiento de Vapor de Agua**

Además de la incorporación de dopantes, se ha comprobado que la producción de materiales nanoestructurados mejora de manera considerable la actividad catalítica (Ali et al., 2021; Duan et al., 2018; Konar et al., 2016; Mai et al., 2005; Nagarajan et al., 2012; Saiadian & Khorshidi, 2018; Si & Flytzani-Stephanopoulos, 2008; K. Zhou et al., 2005).

La mayoría de los estudios de investigación actuales se centran en la producción de catalizadores compuestos por nanoestructuras que incorporan soportes de cerio (Ce) junto con metales nobles o de transición. Se tiene conocimiento que, con la adición de elementos promotores adecuados los catalizadores de Ni/Fe pueden resultar eficaces para las reacciones de desplazamiento de vapor de agua a altas temperaturas. Meshkani y Rezaei en 2014 sintetizaron catalizadores HTS nanocristalinos sin cromo, mediante el método de coprecipitación, con varias relaciones Fe/Al y Fe/Ni. El catalizador poseía una elevada área específica de 177.4 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de poro promedio de 4.3 nm. Se informó que el catalizador con una relación Fe/Al=10 y Fe/Ni=5 presenta una mayor actividad y estabilidad que los demás catalizadores. Además, debido a que se forman espinelas inversas de Ni, los



catalizadores de Fe/Al/Ni mostraron una mayor actividad que los catalizadores comerciales Fe/Cr/Cu y mejoró considerablemente la conversión de CO (Meshkani & Rezaei, 2014).

Existen diversos metales de transición que tienen la capacidad de catalizar la WSGR mediante mecanismos de reacción distintos. Investigaciones indican que el cobre soportado con cerio y el níquel soportado con cerio siguen el mecanismo redox (Gawade et al., 2010; X. Wang et al., 2006). Por otra parte se ha reportado que el nanomaterial compuesto por níquel y cerio (Ni-Ce) actúa como un catalizador eficaz en la generación de H<sub>2</sub> mediante la ruta del formiato-carbonato (Barrio et al., 2010). No obstante, para comprender el mecanismo de reacción de desplazamiento de vapor de agua en el catalizador de aleación de níquel y cobre soportado en cerio, se sintetizaron catalizadores bimetalicos de Ni-Cu soportado sobre nanopartículas en polvo de CeO<sub>2</sub> para evaluar su restricción a la metanación y su actividad catalítica. Se ha reportado que el catalizador con una relación Ni/Cu de 1 (5Ni5Cu/CeO<sub>2</sub>) presenta una selectividad y mayor velocidad de reacción para la WGS (Saw et al., 2014).

Además, las investigaciones cinéticas indicaron que la principal ruta de reacción para el catalizador 5Ni5Cu/CeO<sub>2</sub> es a través del "mecanismo de carboxilo de un sitio", aunque se considera la posibilidad de otros mecanismos de reacción. En los últimos años, se ha llevado a cabo una extensa investigación sobre SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> como materiales de soporte para nanocatalizadores de Cu y Ni (Chen et al., 2014; Jeong et al., 2014; J. H. Lin & Gulians, 2012a; Saw et al., 2014).

Otras investigaciones han incluido al carbón activado (CA) como soporte de nanocatalizadores bimetalicos de Cu-Ni y monometalicos de Ni, Cu (Farzanfar & Rezvani, 2015). Estos nanomateriales Cu/CA, Ni/CA, Cu-Ni (2:1)/CA y Cu-Ni (1:2)/CA fueron sintetizados por técnica convencional de impregnación humedad y luego se evaluaron para la WGS en un intervalo de temperatura media (180-350 °C). Se evidenció un aumento en la actividad catalítica con el aumento de la temperatura de reacción en todos los catalizadores preparados. No obstante, el catalizador Cu-Ni (2:1)/CA exhibió la mayor actividad, alcanzando una conversión del 99.4 % de CO, y mostró una efectiva supresión de gasificación del carbono y las reacciones de metanación. Los autores también destacaron que el catalizador Cu-Ni(2:1)/CA mostraba resultados comparables a los catalizadores de metales nobles soportados por cerio.



sugiriendo que la disminución de la actividad de metanación se atribuye a la sinergia entre el Ni y el Cu en dichos catalizadores.

### 2.2.5.1 Óxido de Aluminio

También conocido como alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la Real Academia de la Lengua Española (RAE) la define como; óxido de aluminio que se halla en la naturaleza algunas veces puro y cristalizado, y por lo común formando, en combinación con la sílice y otros cuerpos, los feldespatos y las arcillas (RAE, 2020).

El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  posee propiedades útiles, como estabilidad química, resistencia, un alto punto de fusión, dureza y resistencia al desgaste. El zafiro y el rubí representan un corindón monocristalino con impurezas (Ti, Fe y Cr), que aportan coloración (colores azul y rojo), y se utilizan en joyería. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  policristalino es relativamente barato y es uno de los tipos de cerámica más utilizados como material refractario, aislantes eléctricos, componentes mecánicos resistentes al desgaste, material abrasivo para el mecanizado, etc. En electrónica, se utilizan sustratos dieléctricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tanto policristalinos como monocristalinos. La mayor parte del  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  producido se utiliza como producto intermedio para obtener aluminio por electrólisis de fusión. El color blanco del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizado (a diferencia del zafiro transparente) se debe a la dispersión de la luz por los poros e inclusiones de fases de impureza. El óxido de aluminio se utiliza en algunos materiales compuestos como relleno (fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o matriz (por ejemplo, reforzado con fibras de SiC). Además, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  demuestra su biocompatibilidad y se utiliza en medicina para implantes, incluidas las lentes oculares sintéticas. Debido a sus elevadas características mecánicas, su baja densidad y su disponibilidad, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es el material más utilizado en las armaduras cerámicas. La variedad de usos se debe a las diversas características útiles del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abyzov, 2019).

La conductividad térmica del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a temperatura ambiente es mucho mayor que de la mayoría de los demás no metales. Los únicos óxidos que tienen mayor conductividad térmica que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son el MgO (~60 W/(m-K)) y el BeO (230 - 370 W/(m-K)). El coeficiente térmico de dilatación lineal (TCLE) del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es superior al de otros materiales cerámicos (carburos sinterizados, nitruros, mullita, cordierita, etc.) (Abyzov, 2019).



### 2.2.5.2 Óxido de Itrio

El sesquióxido de itrio, conocido como itria, presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo con la configuración de bisbita o cúbica-C. La longitud de la celda unitaria es de 1.0604 nm, y dicha celda contiene 16 unidades de fórmula, equivalente a 80 átomos. Su densidad teórica es de 5.033 g/cm<sup>3</sup>, con un punto de fusión de 2710 K. Además, se destaca que experimenta un cambio de fase hacia una forma hexagonal a una temperatura de 2640 K (Tropf & Thomas, 1998).

El Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la forma más prevalente de este elemento, el cual ha sido objeto de investigación debido a sus propiedades cerámicas y electroópticas. Sin embargo, recientemente, se ha comenzado a informar sobre la utilización de este óxido metálico en combinación con materiales carbonosos como el óxido de grafeno para realizar modificaciones en electrodos, según lo indicado por Montiel González en 2018 (Montiel González, 2018).

Por ejemplo, los iones de itrio se distribuyen en dos ubicaciones distintas: ocho sitios octaédricos con simetría C<sub>3i</sub> y 24 sitios prismáticos con simetría C<sub>2</sub>. Cada ion de itrio está rodeado por seis iones de oxígeno. La disposición de los iones en la celda unitaria se determina mediante técnicas de difracción de rayos X y neutrones (Tropf & Thomas, 1998). Se han publicado diversos estudios sobre la síntesis de compuestos basados en itrio con diversas formas, que incluyen estructuras laminares, nanoalambres, nano agujas, nanopartículas, entre otras. Los métodos más comunes para la obtención de estos compuestos son los procesos hidrotermales, solvotermales y la síntesis sol-gel (Alarcón-Flores et al., 2015; Amirabadizadeh & Momeni, 2014; Djuričić et al., 1992; Hajizadeh-Oghaz et al., 2016; G. Huang et al., 2006; Kaya & Gürmen, 2020; N. Li & Yanagisawa, 2008; Si et al., 2005).

Los primeros, gracias a su capacidad para regular el tamaño de las partículas y obtener diversas morfologías mediante pequeñas modificaciones en los parámetros experimentales; mientras que los segundos son considerados una opción energéticamente económica, con un rendimiento cercano al 100 %, además de ser un proceso relativamente rápido.

El óxido de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es un excelente huésped para los iones dopantes de tierras raras debido a sus excelentes características como la eficiencia de la luminiscencia, la pureza del color y la estabilidad química y térmica (George et al., 2021). El Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con tierras raras siempre



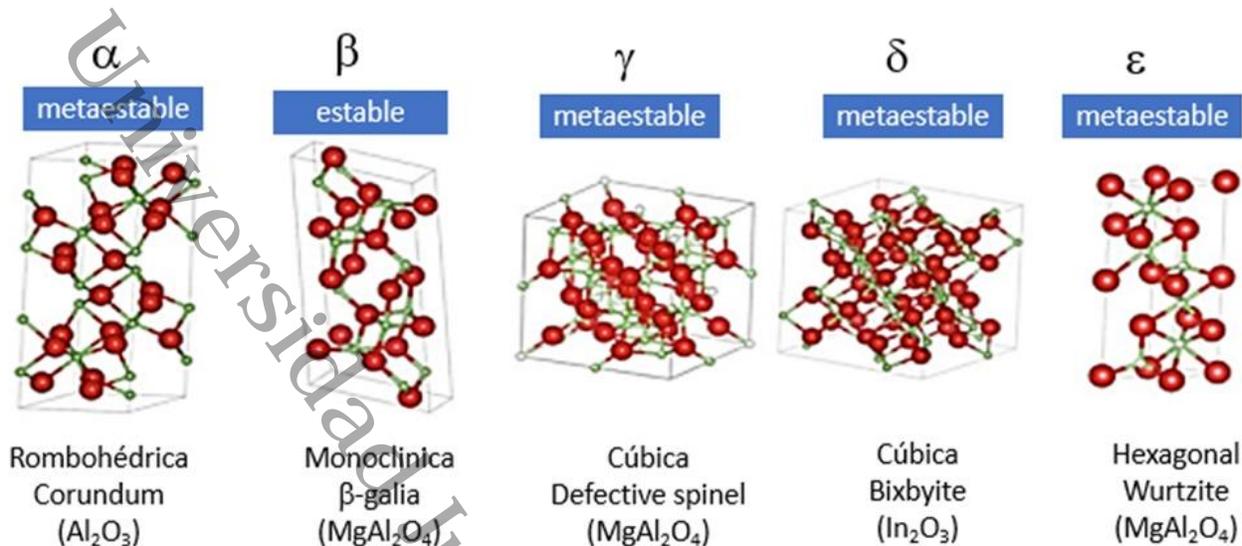
posee un significativo desplazamiento de Stokes, espectros de emisión nítidos, un largo tiempo de vida, aptitud para la excitación multifotónica y de conversión ascendente, así como las longitudes de onda de excitación más flexibilidad (X. Li et al., 2012). Para fabricar nano fibras de  $Y_2O_3$ , se puede utilizar  $PVA/Y(NO_3)_3$  como precursores. Las nano fibras de fósforo de  $Y_2O_3$  dopadas con  $Eu^{3+}$  presentan una emisión roja de fotoluminiscencia (PL) bajo una excitación de la longitud de onda de 254 nm. Las nano fibras de  $Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  muestran una emisión de conversión ascendente bajo una excitación de 980 nm de un láser de diodo de onda continua (George et al., 2021).

### 2.2.5.3 Óxido de Galio

El uso del galio como componente en sistemas catalíticos soportados en alúmina es importante ya que posee propiedades particulares interesantes. Este pertenece al cuarto periodo y al grupo 13 de la tabla periódica con número atómico 31 y símbolo Ga, compartiendo el grupo con el aluminio, lo que resulta en propiedades químicas similares. Dada la similitud en la configuración electrónica, ambos metales tienden a exhibir un estado de oxidación preferencial de +3, y, además, poseen radios atómicos cercanos.

Se han confirmado cinco polimorfos denotados por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$  para los monocristales de  $Ga_2O_3$  (Roy et al., 1952). La Figura 5 muestra los esquemas de los polimorfos cristalinos  $\alpha$ - $\epsilon$  de otros materiales semejantes a las estructuras que posee el galio. La estructura  $\beta$ -galia es la forma termodinámicamente estable que pertenece al grupo espacial  $C_{2v}^m$  con constantes de red de  $a = 12.2 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.0 \text{ \AA}$ , y  $c = 5.8 \text{ \AA}$ . Es una estructura monoclinica con un ángulo entre los ejes  $a$  y  $c$  de aproximadamente  $104^\circ$ . La celda unitaria de  $\beta$ - $Ga_2O_3$  contiene dos sitios de Ga no equivalentes y tres sitios de O no equivalentes. El Ga(I) y el Ga(II) están coordinados tetraédrica y octaédricamente con el O, respectivamente. El O(I) y el O(II) tienen una coordinación triple con el Ga, mientras que el O(III) tiene una coordinación cuádruple (Higashiwaki & Fujita, 2020).

La literatura permite conocer la síntesis de  $Ga_2O_3$  por diferentes métodos, así como también diferentes morfologías (Alhalaili et al., 2018; E. Huang et al., 2017; Reddy et al., 2015; Ryou et al., 2020; Zhao et al., 2007) y en sus diferentes fases (Li et al., 2012).



**Figura 5.** Polimorfos cristalinos del óxido de galio. (Higashiwaki & Fujita, 2020)

Estudios realizados por Díaz de León y col. reportaron el uso de galio como aditivo en catalizadores de  $\text{WS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el Ga demostró un rendimiento superior en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. En este estudio, se observó que la introducción de galio generó cambios significativos en la superficie de la alúmina, favoreciendo una interacción y dispersión más efectiva de la fase activa, sugiriendo la presencia de espinelas superficiales del tipo Ga- $\text{Al}_2\text{O}_4$  a bajas concentraciones de Ga y partículas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a concentraciones mayores (Díaz de León et al., 2010). La adición de galio a la alúmina se ha observado como un factor que incrementa de manera considerable la capacidad de reducción de la alúmina. Además, introduce acidez de tipo Lewis y facilita el proceso de disociación de moléculas de hidrógeno (Díaz De León et al., 2012; Díaz de León et al., 2020). En la Figura 6 se esquematiza la actividad de un catalizador metálico soportado en un óxido mixto de aluminio y galio para la reacción de desplazamiento de vapor de agua.



**Figura 6.** Esquema de un catalizador metálico soportado en un óxido mixto de aluminio y galio. Adaptado de Díaz de León y colaboradores en 2020 (Díaz de León et al., 2020).

## 2.3 Métodos de Síntesis

### 2.3.1 Síntesis Hidrotermal

La síntesis hidrotermal se refiere a las reacciones heterogéneas para sintetizar materiales inorgánicos en medios acuosos por encima de la temperatura y la presión ambientales (Rabenau, 1985). Este método hidrotérmico es otra ruta de preparación estándar, especialmente para nanoestructuras en forma de polvo (Ng et al., 2020). El proceso hidrotermal consiste en mezclar los precursores y los agentes adecuados en un disolvente que permita la síntesis de una nanoestructura cristalina con la proporción óptima. En este caso, una solución acuosa de precursores se calienta por arriba del punto de ebullición del agua en una autoclave de acero inoxidable sellado y, en consecuencia, la presión de la autoclave en reacción se incrementa drásticamente por encima de la presión atmosférica. Este efecto sinérgico de alta temperatura y presión proporciona un proceso de un solo paso para producir materiales altamente cristalinos sin necesidad de tratamientos posteriores. También se han desarrollado estrategias hidrotermales para sintetizar una amplia gama de nanomateriales, incluidos los magnéticos. Los parámetros de reacción, como los agentes estabilizadores, el tipo y concentración de los precursores, la temperatura, el tiempo de reacción y el disolvente, presentan efectos importantes



en los productos (G. Huang et al., 2018). La temperatura y el volumen de reacción determinan la presión interna y la cantidad total de solución añadida a la autoclave (Malekshahi et al., 2013).

En comparación con los procedimientos de coprecipitación a "baja temperatura", que suelen producir nanopartículas poco cristalinas, la síntesis hidrotérmal podría permitir la obtención de nanomateriales magnéticos con una cristalinidad muy elevada debido a las posibilidades de condiciones de reacción. Sin embargo, los métodos hidrotérmicos tienen un rendimiento relativamente bajo de productos en comparación con los métodos de coprecipitación (G. Huang et al., 2018).

### **2.3.2 Impregnación Incipiente o llenado de poro**

El método de impregnación es comúnmente utilizado en la industria para depositar la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se introducen en el soporte mediante precipitación sobre él, a partir de una solución de la sal metálica, la cual se seca evaporando el solvente. Dependiendo de la relación entre el volumen de la solución del compuesto metálico y el volumen de los poros del soporte, se habla de impregnación normal o por humedad incipiente (impregnación sin exceso de solución). En este último caso, se agrega a un soporte seco un volumen de solución del componente activo que es aproximadamente igual a su volumen de poros (Pinna, 1998). El método de impregnación por humedad incipiente se emplea cuando se busca obtener catalizadores con altas cargas metálicas. No obstante, este método suele resultar en una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal, ya que el recubrimiento del soporte con el material activo tiende a ser poco uniforme.



## Conclusiones Preliminares

La producción de  $H_2$  a través de la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WSGR) se establece como un método clave en el contexto energético actual, donde la búsqueda de alternativas sostenibles es cada vez más urgente. Uno de los principales beneficios de este método es la capacidad para producir hidrogeno a gran escala, lo que la convierte en una opción viable para satisfacer la creciente demanda de este combustible limpio. La selección de un catalizador adecuado es crucial para optimizar la producción de  $H_2$  mediante la interacción eficiente entre vapor de agua y la superficie del catalizador. Un catalizador ideal debe equilibrar la fuerza de interacción para maximizar la conversión de reactivos a productos, evitando tanto la rápida desorción de los reactivos como la desactivación por envenenamiento. Este equilibrio permitirá mantener un ciclo continuo de adsorción, reacción y desorción, para la eficiencia del proceso a gran escala. Los catalizadores nanoestructurados han demostrado que la incorporación de dopantes y la utilización de soportes como cerio, junto con metales nobles o de transición, potencian significativamente la actividad catalítica en reacciones críticas, como la WGSR. Estudios recientes han evidenciado que la adición de elementos promotores a catalizadores de Ni/Fe mejora su eficiencia a altas temperaturas, destacando la efectividad de catalizadores HTS nanocristalinos con relaciones óptimas de Fe/Al y Fe/Ni. Además, se ha observado que la sinergia entre metales de transición, como el cobre y el níquel, en configuraciones bimetalicas, puede resultar en mecanismos de reacción preferenciales que optimizan la producción de hidrógeno. La comparación de estos catalizadores con opciones comerciales revela un avance significativo en términos de actividad y estabilidad, lo que sugiere que la investigación en este campo tiene un gran potencial para el desarrollo de la obtención de catalizadores más eficientes y sostenibles con métodos de preparación idóneo como la síntesis hidrotermal que se presenta como un método eficiente para la producción de nanoestructuras inorgánicas de alta cristalinidad, aprovechando condiciones de alta temperatura y presión que favorecen la formación de materiales bien definidos en un solo paso, a diferencia de los métodos de coprecipitación a baja temperatura que generan nanopartículas menos cristalinas. Aunque el rendimiento de los productos en la síntesis hidrotermal puede ser inferior al de la coprecipitación, su capacidad para obtener nanomateriales magnéticos y otros compuestos complejos subraya su relevancia en la investigación y desarrollo de nuevos materiales. De forma complementaria, la impregnación incipiente se establece como una técnica industrial



clave para depositar fases activas en soportes, siendo especialmente útil para lograr altas cargas metálicas. En el contexto energético actual, la producción de  $H_2$  a través de la reacción de WSGR emerge como una alternativa sostenible, permitiendo la conversión de hidrocarburos en hidrógeno de manera eficiente y escalable, estableciéndose como una solución viable frente a la creciente demanda de combustibles limpios.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.



### 3 Justificación

El presente trabajo se basa en la necesidad de desarrollar catalizadores altamente eficientes para la producción de hidrógeno y dióxido de carbono mediante la utilización de catalizadores ultra dispersos de níquel soportados en óxidos mixtos nanoestructurados de aluminio-galio y aluminio-itrio con un gran potencial, debido a sus propiedades únicas que pueden mejorar significativamente la actividad catalítica y la selectividad en las reacciones de desplazamiento de vapor de agua.

El desempeño del catalizador es fundamental en esta reacción, ya que la optimización de las condiciones depende de la interacción entre el vapor de agua y la superficie catalítica. La investigación ha demostrado que los catalizadores nanoestructurados, especialmente aquellos que incorporan dopantes y soportes como el cerio, galio e itrio, pueden mejorar significativamente la actividad catalítica. Esta mejora es crucial para maximizar la conversión de reactivos a productos, logrando un equilibrio que previene la desactivación del catalizador y asegura un ciclo continuo de reacción, esencial para la viabilidad del proceso a gran escala. Además, la sinergia observada en configuraciones bimetálicas, que involucran metales de transición como el níquel, sugiere que la combinación de diferentes metales puede conducir a mecanismos de reacción más eficientes. Comparado con catalizadores comerciales, estos enfoques innovadores presentan avances significativos en términos de estabilidad y actividad, lo que resalta la importancia de continuar investigando en este ámbito.

La síntesis hidrotermal ofrece la capacidad de producir nanomateriales de alta cristalinidad, lo que es fundamental para el desarrollo de catalizadores eficientes, así como la impregnación incipiente, que permite una optimización de las cargas metálicas en los soportes, contribuyendo a la mejora de la actividad catalítica. Por lo anterior el desarrollo de nuevos catalizadores a través de métodos avanzados de síntesis no solo es prometedora, sino que se posiciona como una estrategia clave para satisfacer la creciente demanda de combustibles limpios y sostenibles en el contexto energético actual. La producción de hidrógeno mediante la WGSR, potenciada por estos avances, se vislumbra como una solución viable que podría desempeñar un papel fundamental en la transición hacia un futuro energético más sostenible.



## 4 Hipótesis

Los óxidos mixtos nanoestructurados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  como soportes de catalizadores de Ni utilizados en la reacción de desplazamiento de vapor de agua, permitirán establecer una ruta termodinámicamente favorable para la producción de  $\text{H}_2$  y enriquecimiento de  $\text{CO}_2$  mediante la optimización de los parámetros de síntesis del método hidrotermal.

## 5 Objetivos

### Objetivo General:

Evaluar las propiedades fisicoquímicas de sistemas de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , para emplearlos como soportes nanoestructurados de catalizadores de Ni en la reacción de desplazamiento de vapor de agua.

### Objetivos Específicos:

- Analizar la sensibilidad paramétrica durante la síntesis hidrotermal de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Sintetizar materiales de óxidos mixtos a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  por medio del método hidrotermal.
- Desarrollar catalizadores dispersando Ni sobre los soportes sintetizados, mediante el método de impregnación por llenado de poro.
- Analizar las propiedades texturales y estructurales de los materiales sintetizados por diversas técnicas de caracterización como: Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Migración Electroforética Potencial Z, Espectroscopía de Reflectancia Difusa por ultravioleta al visible (UV-Vis), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)
- Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados en la reacción de desplazamiento de vapor de agua.



---

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Capítulo II: Desarrollo Experimental



## 6 Metodología Experimental

En esta sección se presentan los métodos aplicados en la síntesis del soporte puro de referencia y los soportes modificados con diferentes porcentajes de galio e itrio, así como de los catalizadores incorporando el Ni. Se describe el procedimiento de evaluación catalítica en un reactor de flujo continuo, la medición de actividad *in situ* y las técnicas de caracterización que se utilizaron.

### 6.1 Síntesis de los Materiales

#### 6.1.1 Preparación de los Soportes $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

El óxido simple de alúmina de referencia y los óxidos mixtos de aluminio-galio y aluminio-itrio fueron preparados por el método de síntesis hidrotérmal reportado recientemente por nuestro equipo de investigación (Mendoza-Núñez et al., 2022a), Mismo que fue adaptado del reportado por H. Huang y colaboradores en 2015 para sintetizar microesferas huecas de alúmina con formas de erizo (H. Huang et al., 2015):

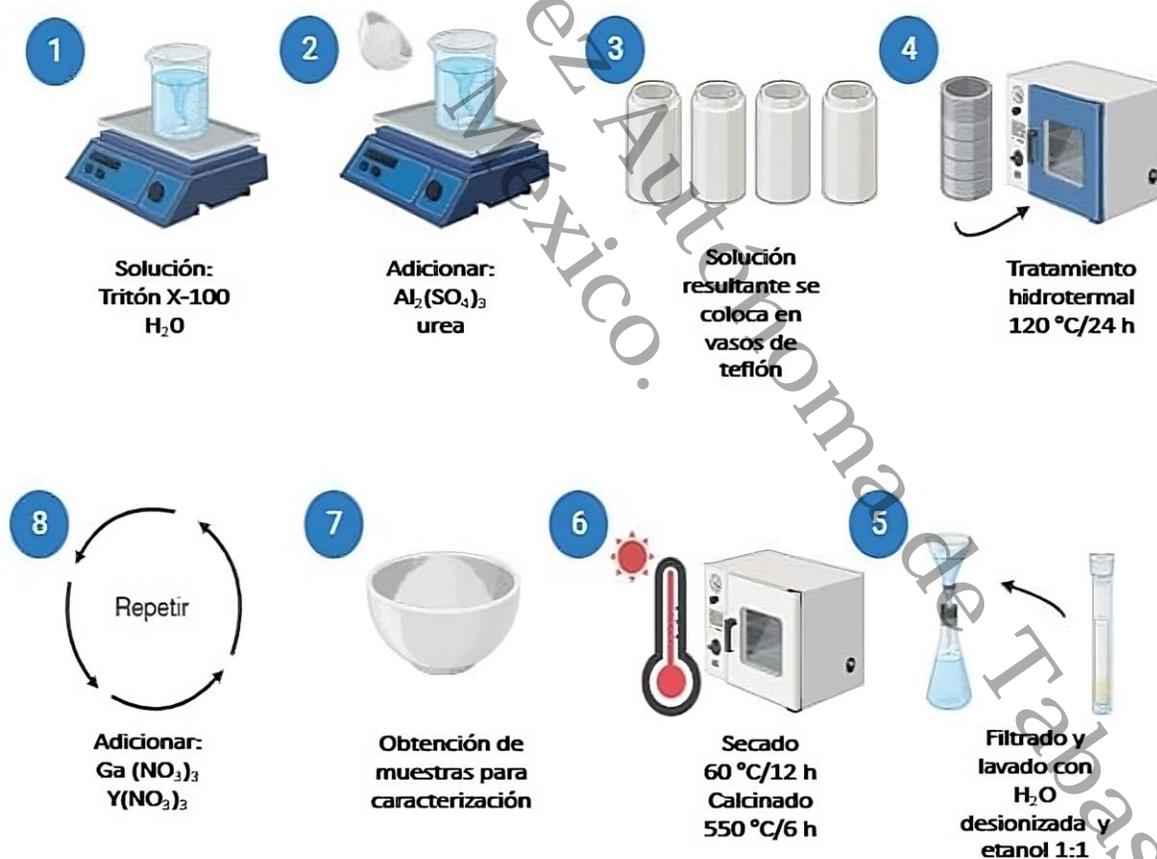
El precursor de la alúmina fue  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 97 %) e incorporando distintos porcentajes de galio e itrio a partir de las sales precursoras de Ga ( $\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99.9 %) y de Y( $\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99.8 %). El surfactante utilizado como agente director de plantilla fue el Tritón-X100 y regulador del pH la urea (Sigma Aldrich, 100 %). Se calcularon las cantidades de sales precursoras correspondiente a la variación del % en peso necesario para preparar los soportes de 0, 25, 50, 75 y 100 % en peso de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  manteniendo la concentración de 0.1 M de Tritón-X100 que asegura obtener mayor área específica de acuerdo al método reportado (Huang et al., 2015).

Se prepara la solución disolviendo en un vaso de precipitado el Tritón-X100 con  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada aplicando agitación vigorosa durante 1 h (250 r/min), posteriormente se añade el precursor de aluminio manteniendo la agitación por 30 min, a continuación, se agrega el precursor de galio continuando la agitación por 30 min. Finalmente, se agrega la urea, la cual se mantuvo en agitación durante 1.0 h adicional. La solución resultante fue transparente con  $\text{pH} = 9$ , es colocada en cuatro vasos de teflón dividiendo el volumen de forma proporcional no mayor al volumen indicado que pueden contener para efectuar la síntesis hidrotérmal. Los vasos



se colocaron en las autoclaves para someterlos a tratamiento hidrotermal en un horno de calentamiento durante 24 h a 120 °C.

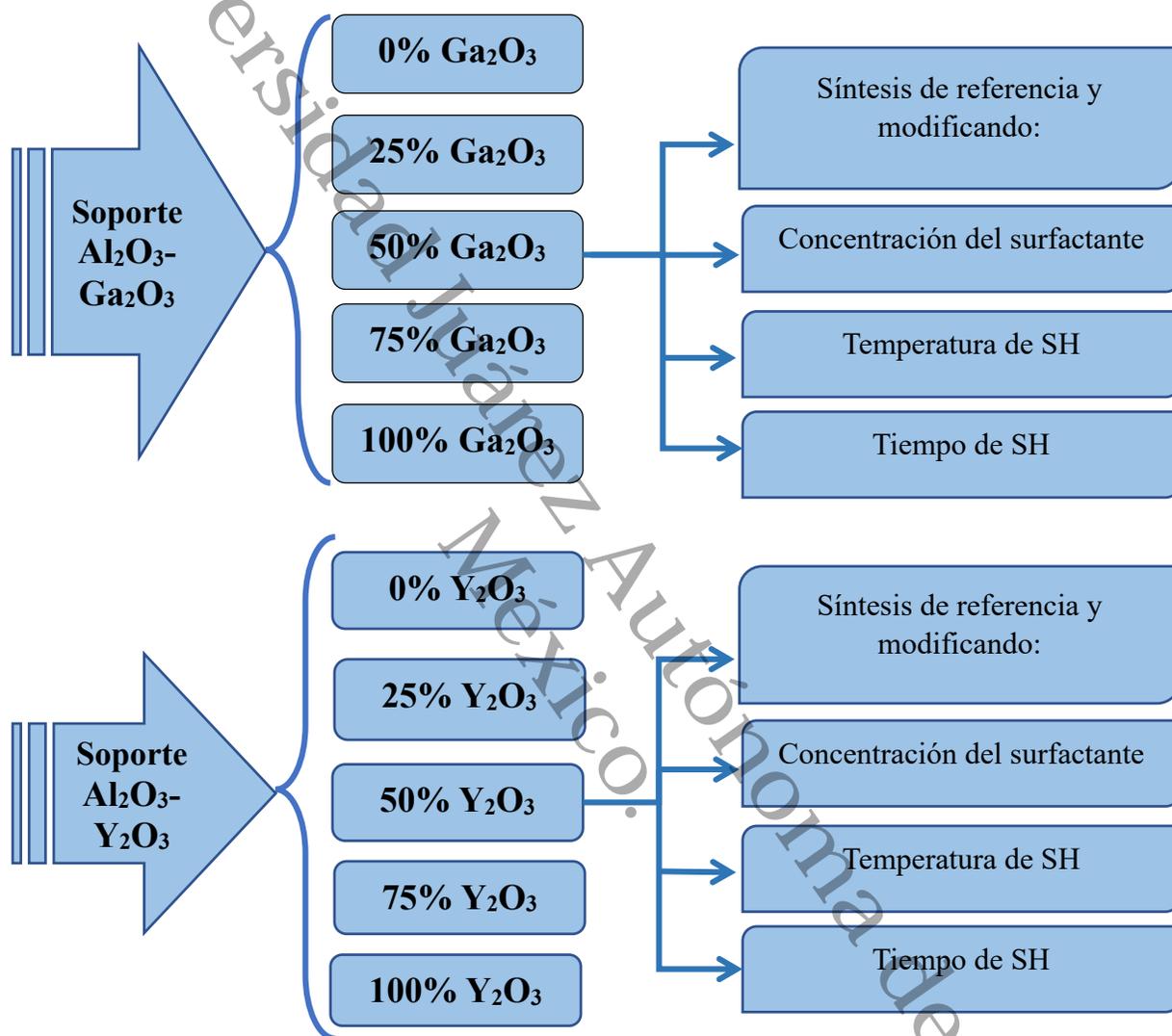
Pasado el tiempo de añejamiento la solución de color blanco resultante fue filtrada y lavada con etanol anhidrido (200 mL) y agua desionizada (200 mL) en una proporción 1/1. El sólido resultante se coloca en un crisol y es secado durante 12 h a 60 °C con una rampa de calentamiento de 1 °C min<sup>-1</sup>. Finalmente, el sólido obtenido se calcina por 6 h a 550 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Al término del tratamiento térmico se pesa el material resultante y se etiquetan para su caracterización. De forma análoga, siguiendo el mismo procedimiento se prepararon los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el precursor de itrio a las mismas condiciones de síntesis hidrotermal, secado y calcinado, el esquema de la síntesis de los soportes se presenta en la Figura 7.



**Figura 7.** Síntesis de los materiales Al-0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante el método hidrotermal. Imagen generada en BioRender en 2023.



Los soportes fueron identificados como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}(x)$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}(x)$  donde  $x$  corresponde al porcentaje en peso del galio e itrio. En la Figura 8, se indican el diseño experimental, así como los parámetros a utilizar en la síntesis hidrotérmal. En la Tabla 1 se indican los parámetros a modificar en la síntesis de los materiales.



**Figura 8.** Diseño experimental para la síntesis de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  mediante el método hidrotérmal.

**Tabla 1.** Parámetros modificados en la síntesis hidrotérmal

Parámetros a utilizar en la Síntesis Hidrotérmal (SH)					
Concentración (M)		Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )		Tiempo (h)	
0.1	0.05	120	150	24	48



### 6.1.2 Preparación de los Catalizadores Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La impregnación del níquel sobre los soportes sintetizados por método hidrotermal se realizó mediante el método de humedad incipiente o llenado de poro. Se realizan los cálculos correspondientes a las concentraciones de la sal precursora de nitrato de níquel hexahidratado (Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Aldrich, ACS), considerando los resultados obtenidos de propiedades texturales por fisisorción de N<sub>2</sub>. La solución se preparó en un crisol resolviendo la sal precursora en una cantidad de agua desionizada determinada por el tamaño de poro y agregando 1.0 g del soporte a impregnar Al-0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga(x) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y(x). Los polvos se dejaron en reposo durante 19 h, luego se secaron durante 12 h a 120 °C y posteriormente se calcinaron por 4 h a 450 °C con una rampa de temperatura programada a 5 °C·min<sup>-1</sup>, el esquema de la síntesis de los catalizadores se presenta en la Figura 9.



**Figura 9.** Síntesis de los catalizadores de Ni/Al-0, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante el método de llenado de poro. Imagen generada en BioRender en 2023.



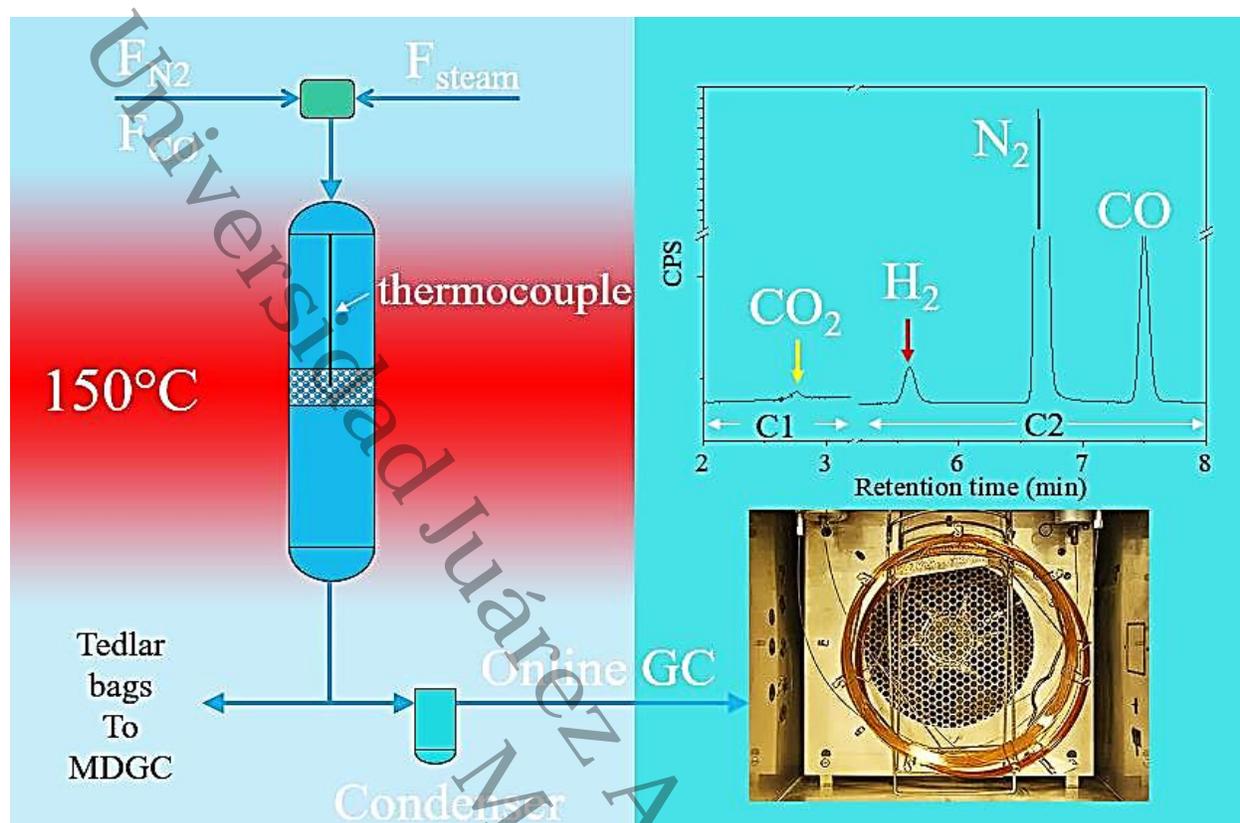
## 6.2 Evaluación Catalítica en la Reacción de Desplazamiento de Vapor de Agua

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un microreactor doble Microactivity-Effi (PID Eng & Tech) de flujo continuo con cama empacada de acero inoxidable con un diámetro interior de 0.9 cm. Los efluentes 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 llevar a cabo el procedimiento de la evaluación catalítica de las muestras se coloca en el reactor una mezcla de 30 mg de catalizador tamizado entre 80 y 400 mallas, con 2 cm<sup>3</sup> de carburo de silicio (0.13 mm) alcanzando un volumen de 2 mL, para favorecer la distribución homogénea del calor y el flujo a lo largo del lecho. El termopar se colocó cuidadosamente dentro del lecho del catalizador para controlar la temperatura de reacción. Posteriormente se llevó a cabo la reducción de las muestras *in situ* con flujo H<sub>2</sub> en 30 mL·min<sup>-1</sup> a 550 °C con una rampa de temperatura programada de 10 °C·min<sup>-1</sup> durante 2 h.

Posteriormente al método de activación, se utilizó una corriente de flujo mixto con 10 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de CO, 30 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> de vapor (agua desionizada *ex-situ* vaporizada e introducida al reactor a 150 °C), y 60 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> a presión ambiental, por lo que la velocidad espacial, referenciada al flujo total dividido por la masa del catalizador, resultó de 25000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

Las pruebas de actividad de los catalizadores en la reacción se realizaron de 160 a 360 °C con una  $\Delta = 20$  °C y se tomaron 8 mediciones a cada temperatura cada 18 min por cromatografía de gases en línea. Se descartaron los datos de la primera y última inyección para asegurar el estado estacionario. Además, se recolectaron muestras de los productos en bolsas Tedlar en un conjunto de válvulas antes del condensador para analizar el contenido total del efluente en un cromatógrafo de gases multidimensional (MDGC) Agilent GC 8120 equipado con un modulador, un HP-Innowax 5 m x 0.25 mm y un DB-5MS. Se utilizaron columnas empacadas con dimensiones de 30 m x 0.25 mm para detectar la presencia de otros componentes livianos. El conjunto de reacciones se presenta en la Figura 10. Finalmente, se calculó la actividad catalítica y se expresó en términos de conversión de CO; el balance de masa se corroboró con MDGC.



**Figura 10.** Esquema del sistema de reacción de desplazamiento de vapor de agua (WSGR) y la línea de GC.

Para el desarrollo de esta investigación, fue necesario realizar el acondicionamiento del sistema de reacción en el grupo de investigación del Dr. Díaz de León, en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM, esto se lleva a cabo en conjunto con Luis Gerardo Reyes Sánchez y Elvira Marina Mendoza Núñez, estudiantes de la Maestría en Nanociencias del CNyN-UNAM. Se implementaron los programas del microreactor gemelo Microactivity-Effi (PID Eng & Tech) y se logra la optimización de los métodos cromatográficos en un equipo Agilent Technologies 7890 equipado con dos columnas (HayeSep Q y molsieve 13x) y un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés). Se realizaron múltiples pasos para dejar en condiciones de operación dicho sistema, así como para adquirir los conocimientos del uso correcto del reactor y cromatógrafo, la manipulación y mantenimiento de las líneas de gases para implementar las pruebas de reacción y detección de los reactivos y productos posibles en el método cromatográfico ya existente del cual se derivan los factores de respuesta y tiempos de retención, reportados en la Tabla 2:



**Tabla 2.** Factores de respuesta y tiempos de retención de reactivos y productos de la WSGR.

Gas	CO	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Factor de Respuesta	20.96	30.67	384.62	56.50	263.16
Tiempo de Retención Promedio (min)	7.68	6.70	5.71	2.65	1.59

### 6.3 Medición de Actividad *in situ* en FTIR

Para conocer los intermediarios de reacción presentes en la WGSR se analizaron 3 muestras, de los catalizadores Ni/Al-0, Ni/AlGa-25 Ni/AlY-25 mediante espectroscopía FTIR *in situ*.

La caracterización FTIR en condiciones de reacción se realizó en un espectrofotómetro Agilent 660, utilizando una celda calentada por transmisión ISRI y un reactor infrarrojo de alta y baja presión *in situ* con ventanas de ZnSe. Se fabricaron pastillas de los catalizadores con un espesor de 24 mg cm<sup>-1</sup> sometiendo a presión las muestras en polvo a una presión de 10 x 10<sup>3</sup> kg cm<sup>-2</sup> durante 10 min. Posteriormente se coloca la correspondiente pastilla en un reactor *in situ* para reducir el catalizador con 40 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a 550 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C·min<sup>-1</sup> durante 1.0 h, enfriándose posteriormente a 160 °C. Después de la etapa de tratamiento térmico, se hizo pasar un flujo total de 50 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> de la mezcla CO/N<sub>2</sub> (4.2 % v/v CO, resto N<sub>2</sub>), que se saturó con agua a 20 °C. Los espectros infrarrojos se registraron con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> por cada aumento de temperatura de 20 °C y se grabaron cuando ya se había observado una estabilización en las bandas de IR, hasta llegar a 360 °C. Se recolectaron muestras en bolsas Tedlar para analizar el contenido total del efluente de la celda *in situ* en el cromatógrafo de gases Agilent GC 4020B.

### 6.4 Cálculos Teóricos

Para ayudar a determinar el efecto de la incorporación de galio e itrio en la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se llevaron a cabo una serie de cálculos utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)



implementada en el Paquete de Simulación Viena Ab Initio (Djuričić et al., 1992; Dou et al., 2021; Duan et al., 2018). Los átomos de Al, O, Ga, Y y Ni se trataron con pseudo potenciales de onda aumentada por proyector (Ebrahimi et al., 2020). Los estados electrónicos expandidos como ondas planas se optimizaron a una energía de corte de 500 eV. El nivel de teoría utilizado para aproximar las energías de intercambio y su correlación fue la gradiente generalizada en la parametrización simple y transferible propuesta por Perdew, Burke y Emzerhof (Perdew et al., 1996). Cada sistema tratado se consideró convergente en energía y fuerza una vez que cumplían los siguientes criterios: 1 meV y 0.01 eV/Å, respectivamente. Las integraciones en la zona de Brillouin se llevaron a cabo utilizando una distribución equitativa de malla de k-puntos bajo la aproximación de Farzanfar y colaboradores (Farzanfar & Rezvani, 2015). Se optimizó una malla de 4 x 4 x 4 para tratar la estructura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Después, la estructura superficial limpia/seca (0001) siguiendo el método completo reportado (Chen et al., 2022).

## 6.5 Sistema Modelo y Evaluación de la Estabilidad

Para entender la interacción de los átomos de Ga, Y y Ni con la superficie de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), como primer paso se modela una losa de periodicidad superficial 1x2 compuesta por 13 capas atómicas (7 capas de Al y 6 de O) que cumplen la estequiometría del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las relajaciones estructurales se llevaron a cabo sin restricciones utilizando una malla de 5x5x1 k-puntos. Tras la optimización completa, el primer Al se desplazó hacia la segunda capa de O, alcanzando casi la misma distancia perpendicular.

Resultados similares fueron observados por Chen y colaboradores (Chen et al., 2022). A continuación, se adsorben e incorporan átomos de Ga, Y y Ni en la superficie (0001) y subsuperficie de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se considera la adsorción superficial y un escenario en el que las especies distintas sustitúan a los átomos de Al en la primera, segunda y tercera monocapa. Dado que estamos considerando el déficit de Al porque Ga, Y, y Ni pueden estar alojados en sus sitios superficiales, las energías totales ya no son un buen parámetro para determinar sus estabildades. En su lugar, el formalismo de la energía de formación superficial es más apropiado ya que no depende del número de átomos sino de los potenciales químicos de las especies implicadas. Se trata de forma más general, como se observa en la ecuación (20),



$$E_f = E_{slab} - E_{ref} - \sum_i n_i \mu_i \quad (20)$$

Donde:

- $E_f$ : Energía de formación.
- $E_{slab}$ : Energía total de cada sistema tratado (Ga, Y, Ni y los átomos coincorporados Ga-Ni e Y-Ni).
- $E_{ref}$ : Energía del sistema de referencia (estructura limpia/seca).
- $\sum_i n_i \mu_i$ : Presencia de mayor o menor número de especies adicionales.

## 6.6 Técnicas de Caracterización de los Materiales

Para realizar el análisis de las propiedades de los soportes de alúmina de referencia y los óxidos mixtos, así como los catalizadores impregnados con níquel, se utilizaron diversas técnicas de caracterización.

### 6.6.1 Propiedades Texturales por Fisorción de N<sub>2</sub>

Para determinar las propiedades texturales como el área específica, la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro, se utilizó el equipo TriStar II 3020 (Micrometrics). Previamente a la fisorción de N<sub>2</sub>, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de desgasificación en vacío a 300 °C durante 8 h para eliminar contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros de los soportes y catalizadores. Posteriormente se sometieron a presiones crecientes de N<sub>2</sub> hasta alcanzar la saturación. De los datos tomados a presiones relativas inferiores a P/P<sub>0</sub> = 0.3 se obtuvo la superficie específica aplicando la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (método BET). Para realizar el cálculo de tamaño de poro se utilizó el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### 6.6.2 Difracción de Rayos X (DRX)

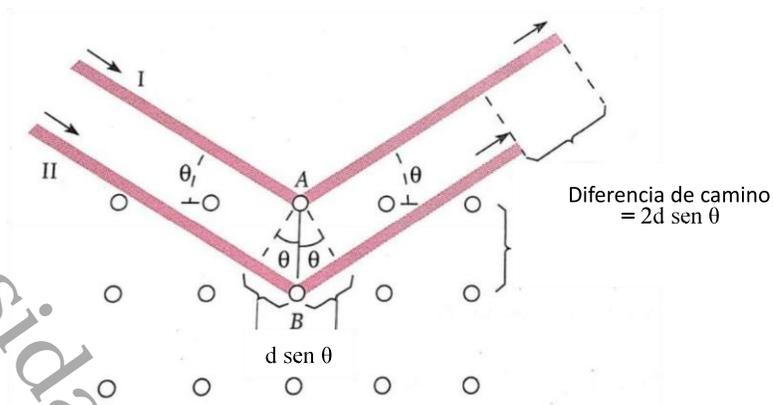
Para la identificación de las fases cristalinas fue utilizado el equipo AERIS (Malvern Panalytical) con radiación de CuK $\alpha$  1= 0.15406 nm. Los parámetros de medición fueron: velocidad de barrido de 0.02° cada 0.5 s en un intervalo de ángulos de Bragg (2 $\theta$ ) entre 10° y



80°. Esta técnica muestra los patrones de difracción de las fases conocidas, como fue el caso de la fase gamma de la alúmina, la cual presentó tres difracciones características de muy baja intensidad, pudiendo considerarla amorfa. No obstante, sí se pudieron apreciar modificaciones al interior de las estructuras cristalinas. Por ende, fue posible detectar crecimientos en la intensidad de las difracciones o ensanchamiento de los picos a media altura. En un cristal se presentó un arreglo ordenado de átomos donde su posición pudo visualizarse geométricamente como una familia de planos con un espaciamiento sistemático, los cuales son conocidos como planos de Bragg. La distancia entre los planos se conoce como distancia interplanar ( $d$ ). La DRX tiene su fundamento en la interferencia destructiva y constructiva de las ondas difractadas en ciertas direcciones en un material de acuerdo con la ley de Bragg, la cual se muestra en la ecuación (21).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{para } n = 1, 2, 3 \dots \quad (21)$$

En la Figura 11 se muestran dos rayos X (I y II) de longitud de onda  $\lambda$  incidiendo sobre la familia de los planos de Bragg en un ángulo  $\theta$ . Las ondas interfieren constructivamente sólo cuando los rayos difractados son paralelos (I y II) y sus caminos difieren en  $n\lambda$ . La primera condición para que suceda una interferencia constructiva es que el ángulo de incidencia  $\theta$  sea igual al ángulo de difracción  $\theta$ . La segunda condición es que ya que el rayo II viaja a una distancia  $2d \sin \theta$  más lejos que el rayo I. El entero  $n$  corresponde al orden del rayo difractado. Mediante esta expresión se puede relacionar  $\lambda$  y  $d$  con el ángulo de incidencia  $\theta$  del haz difractado  $\theta$ . Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es destructiva (Beisser,1995).



**Figura 11.** Difracción de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg (Beisser, 1995).

Los rayos X en un equipo de difracción son generados al aplicar una diferencia de potencial sobre un filamento de tungsteno, los electrones emitidos chocan con una placa metálica generando fotones con una longitud de onda desde 0.01 nm a 10 nm. El patrón de difracción es generado al variar el ángulo de incidencia de los rayos X, mientras que un detector es colocado de manera que registre la intensidad de los rayos que son difractados en un mismo ángulo (Aparicio & Avalos, 2001). La aplicación fundamental de la técnica de DRX fue identificar el ordenamiento estructural de las muestras cristalinas, la identificación cualitativa de la composición química y la determinación del tamaño de los cristales en el material cristalino. Debido a que un compuesto produce un patrón de difracción característico, un material puede identificarse al comparar su difractograma con los recopilados por el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICCD, por sus siglas en inglés).

### 6.6.3 Migración Electroforética

Para determinar el punto de carga cero (PCC) de los soportes se utilizó el equipo de dispersión dinámica de luz Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical). Se dispersaron 200 mg de material en 20 mL de NaCl 0.01 M. La titulación se realizó utilizando disoluciones de HCl 0.01 M y NaOH 0.01 M. Se realizó la medición de potencial Z a diversos valores de pH. El PCC de los materiales fue determinado en la intersección con la abscisa de la curva obtenida con los puntos de potencial Z vs pH.



En un experimento de movilidad electroforética se pudo calcular el PZ, ya que este fue proporcional a la velocidad de las partículas dispersas en un fluido. En este experimento fue colocado el líquido en una celda con dos electrodos a los cuales se le aplicó un potencial, la velocidad de las partículas fue medida por la técnica de velocímetro por láser Doppler. Esta técnica consiste en superponer la señal de un láser de referencia y la señal obtenida del mismo laser incidido sobre la celda a un cierto ángulo. La fluctuación de estas señales es proporcional a la velocidad de las partículas, y por lo tanto al potencial Z. El cálculo de punto isoeléctrico o punto de carga cero (PCC) se define como el pH para el cual el valor del potencial Z es 0 (Malvern, 2013).

#### **6.6.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La morfología y mapeo químico de los materiales se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500, las muestras se suspendieron en n-heptano y se depositaron sobre carbón Lacey (440 Mesh) sobre soportes de rejilla de Cu. La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis que interactúa con la muestra a una profundidad de 1  $\mu\text{m}$ . Esta técnica consiste en hacer incidir sobre un material sólido un haz fino de electrones, con voltajes de aceleración desde 0.1 kV hasta 30 kV. Mediante el uso de dos pares de bobinas electromagnéticas, el haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido XY que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. Simultáneamente, se crea un barrido similar en la pantalla de observación. La interacción del haz incidente con la muestra genera diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, emisión de rayos X característicos, que son recogidas por distintos detectores. Esto permite la caracterización morfológica y de composición superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

#### **6.6.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

Los espectros XPS de las muestras fueron registrados mediante el uso de un espectrómetro SPECS® con un analizador de energía hemisférico PHOIBOS® 150 WAL con resolución angular ( $< 0.5$  grados), equipado con un XR-50 y un monocromador de rayos X  $\mu$ -FOCUS 500



(línea de excitación de Al). Las energías de enlace (BE) se referenciaron al pico C 1 s (284.8 eV) para compensar los efectos de carga. El análisis de las muestras se llevó a cabo después de la reducción de las muestras con flujo  $H_2$  en  $40 \text{ mL min}^{-1}$  a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  durante 2 h. El reactor de vidrio en forma de U utilizado para la activación se selló con la válvula de conexión rápida y se mantuvo bajo atmósfera de  $N_2$  antes de su análisis. Posteriormente, las muestras reducidas fueron transferidas a la cámara de guantes de  $N_2$  para colocarlas en el soporte XPS equipado con una lámina de indio. El porta muestras con cuatro muestras se transfirió a la cámara móvil XPS, la cual estaba conectada a la caja de guantes de  $N_2$  a través de un conector KF, Después, fue cerrada la válvula de compuerta de la cámara móvil XPS. El BE y las intensidades para la cuantificación química se determinaron tras restar una línea base tipo Shirley de los espectros de fotoemisión utilizando el software CasaXPS. La composición se calculó a partir de las áreas experimentales y se corrigen mediante los factores de sensibilidad a la fotoionización de Scofield. Para analizar cada espectro se aplica un proceso de descomposición con curvas Gaussianas- Lorentzianas.

La técnica de XPS se encuentra fundamentada en el efecto fotoeléctrico descubierto por Hertz en 1887, posteriormente explicado por Einstein (Einstein, 1905) finalmente aplicado por Siegbahn (Siegbahn y col., 1967) en el desarrollo de la técnica de XPS durante los años 60 y por la cual se le otorgaría el premio Nobel de física de 1981. La espectroscopía de fotoelectrones permite realizar el análisis elemental, así como determinar la composición, de manera cuantitativa, de las primeras capas atómicas de una muestra. Cabe mencionar que estos fotoelectrones no pueden viajar muy lejos a través del sólido por lo que, y pese a que se producen fotoelectrones en las regiones donde el haz de rayos X logra penetrar ( $\approx 1 \text{ }\mu\text{m}$ ), únicamente aquellos que se encuentran a unos cuantos nanómetros de la superficie, menos de 8 a 10 nm, podrán escapar del sólido trayendo con ellos la información asociada al átomo y/o al orbital a nivel de núcleo de donde estos fueron extraídos, trayendo consigo una energía cinética intrínseca.

En este punto es importante indicar que la espectroscopía de electrones Auger (Auger electron spectroscopy, AES) y XPS son técnicas que se encuentran íntimamente asociadas. Lo anterior por el hecho de que ambas analizan electrones de baja energía (en el intervalo de 10-3000 eV) emitidos por la superficie.



### **6.6.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

La obtención de las micrografías se realizó en un microscopio electrónico de transmisión (STEM) modelo JEOL-2010 con cañón de electrones tipo emisión de campo-Schottky, modo barrido, adquisición digital de imágenes, análisis químico por medio de espectroscopía de dispersión de energía (EDS), mapas y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica en la que un haz de electrones se transmite a través de un espécimen ultradelgado, interactuando con la muestra a medida que pasa a través de ella. Se forma una imagen a partir de la interacción de los electrones transmitidos a través de la muestra; se amplía la imagen de la muestra y enfoca a un dispositivo de formación de imágenes para ser detectado por un sensor tal como un dispositivo de carga acoplada.

### **6.6.7 Reducción a Temperatura Programada**

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno u otro agente reductor. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de  $H_2$  sobre la muestra en las condiciones de temperatura programada. Tradicionalmente el instrumento utilizado para realizar estos experimentos es una termobalanza que permite obtener en función del tiempo o de la temperatura las variaciones de masa que sufre la muestra durante el proceso de reducción. Actualmente es más utilizado un detector de conductividad térmica (como el utilizado en cromatografía de gases), un espectrómetro de masas y/o un espectrómetro UV-visible que permite evaluar el cambio de concentración del analito en función de la temperatura.

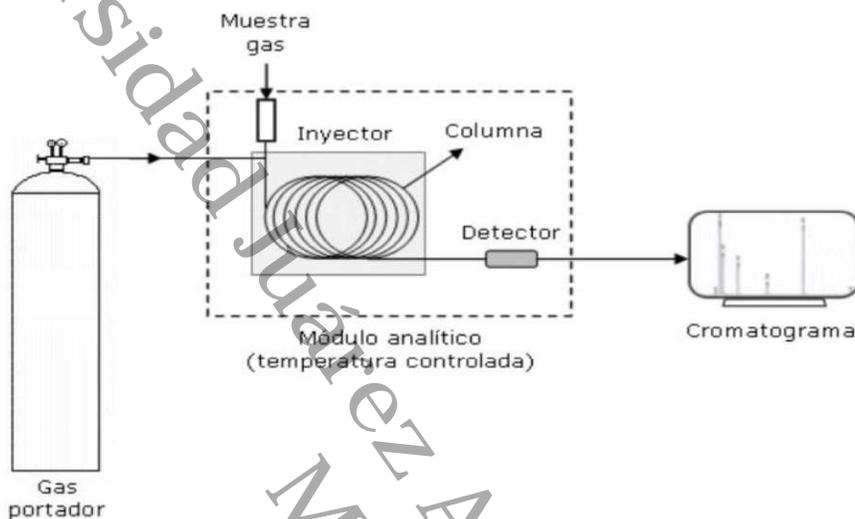
A partir del termograma se puede identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la reducción y se puede determinar el grado de reducción en función del tiempo para varias temperaturas. El grado de reducción se define como la diferencia de masa (o de composición del analito) parcial con respecto a la total.

Los perfiles de TPR- $H_2$  de los materiales de  $Al_2O_3$ ,  $AlGa-x$  y  $AlY-x$  se lograron con un equipo ICID con un flujo de 30 mL / min (20 %  $H_2/N_2$ ) a 10 °C/min (103 min) hasta 1000 °C.



### 6.6.8 Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases (CG) permite la identificación y cuantificación de los componentes presentes en una mezcla. El mecanismo general de este equipo involucra 4 componentes que se ilustran en la Figura 12: gas portador, inyector, columna y detector.



**Figura 12.** Esquema del funcionamiento de un cromatógrafo de gases (GC). (Ávila, 2016).

En esta técnica se encuentra una fase móvil y una estacionaria. La fase móvil se compone por un gas portador, generalmente un gas inerte como helio, argón o nitrógeno mientras que la fase estacionaria consiste en una columna de tipo capilar o empacada. La separación de componentes en una mezcla se lleva a cabo mediante la interacción de una muestra en estado gaseoso con la fase estacionaria. La muestra en estado gaseoso se introduce a través de un inyector, donde el gas portador servirá como un acarreador para trasladar la muestra en la columna (Ávila, 2016). La identificación de un componente se realiza mediante el tiempo de retención en una mezcla al pasar por una columna. Los detectores principales en cromatografía de gases son el detector de conductividad térmica (TCD) y el detector de ionización de flama (FID). El FID es un detector de alta sensibilidad para moléculas orgánicas por lo cual su uso es adecuado para el análisis de hidrocarburos (Sheffield Halam University).



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

## **Capítulo III: Resultados**



**Parte 1: Caracterización de los  
soportes: Estudio de la variación de  
parámetros de la síntesis hidrotermal**



## 7 Caracterización de los Soportes

### 7.1 Propiedades Texturales

Disponer de una extensa superficie donde los reactantes puedan absorberse es fundamental para un catalizador sólido. Por tal motivo se emplean comúnmente sólidos porosos que dispongan de una gran superficie por unidad de masa de sólido. La estructura de las partículas del catalizador sólido (área específica, volumen y tamaño de poro) es en consecuencia fundamental para que el catalizador opere correctamente. Por lo que es importante y determinante optimizar los parámetros de la síntesis del óxido de referencia, así como los óxidos mixtos.

Se sintetizaron óxidos puros de aluminio, así como óxidos mixtos de aluminio-galio (Al-Ga), y de aluminio-itrio (Al-Y) mediante el método hidrotermal usando Tritón X-100 (TX-100) como agente director de estructura obteniendo materiales de color blanco. La metodología previamente mencionada se desarrolló tomando como referencia la reportada recientemente por Mendoza-Núñez y colaboradores para sintetizar microsferas huecas con formas de erizo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (H. Huang et al., 2015; Mendoza-Núñez et al., 2022a). Se sintetizó la alúmina de referencia y ocho muestras de óxidos mixtos binarios de Al-Ga y Al-Y con 0, 25, 50, 75 y 100 % en peso de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Las muestras se etiquetaron como: Al-0, AlGa-25, AlGa-50, AlGa-75 y AlGa-100, así como AlY-25, AlY-50, AlY-75 y AlY-100. En esta nomenclatura “Al” se refiere a que contiene óxido de aluminio, “Ga” que contiene óxido de galio e “Y” que contiene óxido de itrio. El número siguiente del guion hace referencia al porcentaje en peso nominal de cada óxido (galio o itrio).

Para evaluar la sensibilidad paramétrica en la síntesis se llevó a cabo la primera etapa de preparación de la alúmina de referencia variando los tiempos y temperaturas de añejamiento de la síntesis hidrotermal como se muestra en la Tabla 3.

Se observa que tanto en el área específica como en el volumen del poro existen ligeros cambios al aumentar la temperatura y el tiempo de añejamiento. Al no haber diferencias significativas entre las áreas se decide continuar con la preparación de los óxidos mixtos usando la síntesis hidrotermal a 120 °C por 24 h, al ser este material el que exhibió propiedades ligeramente mayores.



**Tabla 3.** Área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro de la alúmina de referencia Al-0.

Soporte	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]
Al-0-12 h 120 °C	214	0.3	4.9
Al-0-12 h 150 °C	212	0.3	4.5
Al-0-24 h 120 °C	223	0.35	9.2
Al-0-24 h 150 °C	195	0.3	7
Al-0-36 h 120 °C	216	0.3	5.2
Al-0-36 h 150 °C	215	0.3	5.0

Las propiedades texturales de las muestras de Al-0, AlGa-x y AlY-x se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Propiedades texturales de los materiales Al-0, AlGa-x, AlY-X

Soporte	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]
Al-0	223	0.35	6.1
AlGa-25	156	0.20	4.8
AlGa-50	120	0.10	4.2
AlGa-100	24	0.03	6.8
AlY-25	190	0.25	5.7
AlY-50	142	0.18	7.4
AlY-100	20	0.06	6.1

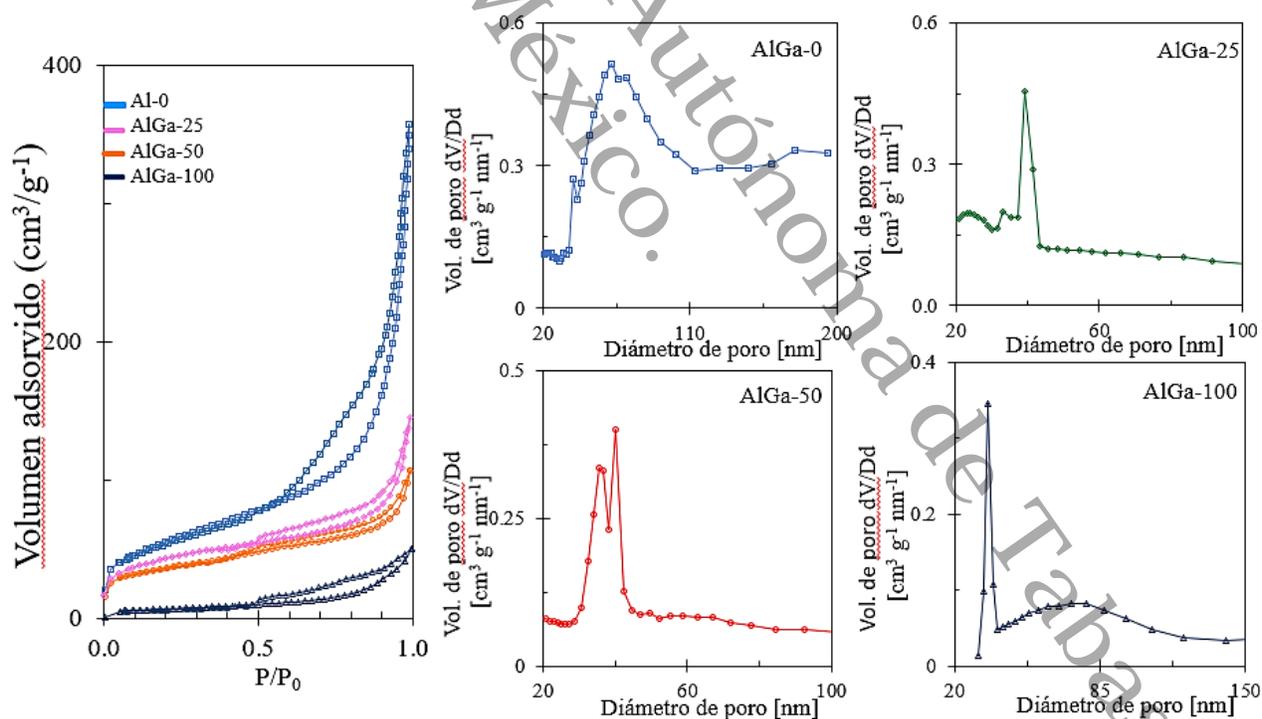
El área específica de la muestra de Al-0 resultó en 223 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>, lo cual concuerda con el valor reportado previamente para esta muestra (Chen et al., 2014; Claudio-Piedras et al., 2021). Para las series AlGa-x y AlY-x se tiene una disminución sistemática en las propiedades texturales con el aumento de óxido de galio u óxido de itrio en las muestras. La disminución en las propiedades texturales del AlY-25 fue solo del 17 % con respecto a la muestra de Al-0. Mientras tanto, en el caso del AlGa-25, la disminución fue de alrededor del 30 %.

Como se esperaba, los óxidos puros AlGa-100 y AlY-100 dieron como resultado áreas superficiales muy bajas de 24 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> y 20 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> respectivamente, siendo el valor más bajo de superficie específica obtenido entre las muestras. Estas muestras de óxido puro de AlGa-75 y AlGa-100 y AlY-75 AlY-100 no se utilizarán para la preparación de catalizadores



debido a la baja superficie de impregnación disponible, lo que provocaría una mala dispersión del Ni. En el caso del volumen de poro, la muestra de alúmina presentó el valor más alto de  $0.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  seguido de la muestra AlY-25 con  $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Estos valores tan bajos de volumen de poro observados en la Tabla 4 reflejan que las partículas observadas son más bien materiales sólidos que porosos. La porosidad encontrada mediante esta técnica probablemente esté más relacionada con los huecos generados por la interconexión de las nanoestructuras que con los poros reales, como se ha reportado para materiales similares (H. Huang et al., 2015).

Con las caracterizaciones de fisisorción de  $\text{N}_2$  se obtuvieron isothermas de adsorción/desorción de los soportes Al-0, AlGa-x y AlY-x, así como la distribución del tamaño de poro. En la Figura 13 de la izquierda se muestran los materiales de AlGa-x con 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  $\sim 40 \text{ nm}$  que causan el lazo de histéresis (Thommes et al., 2015).

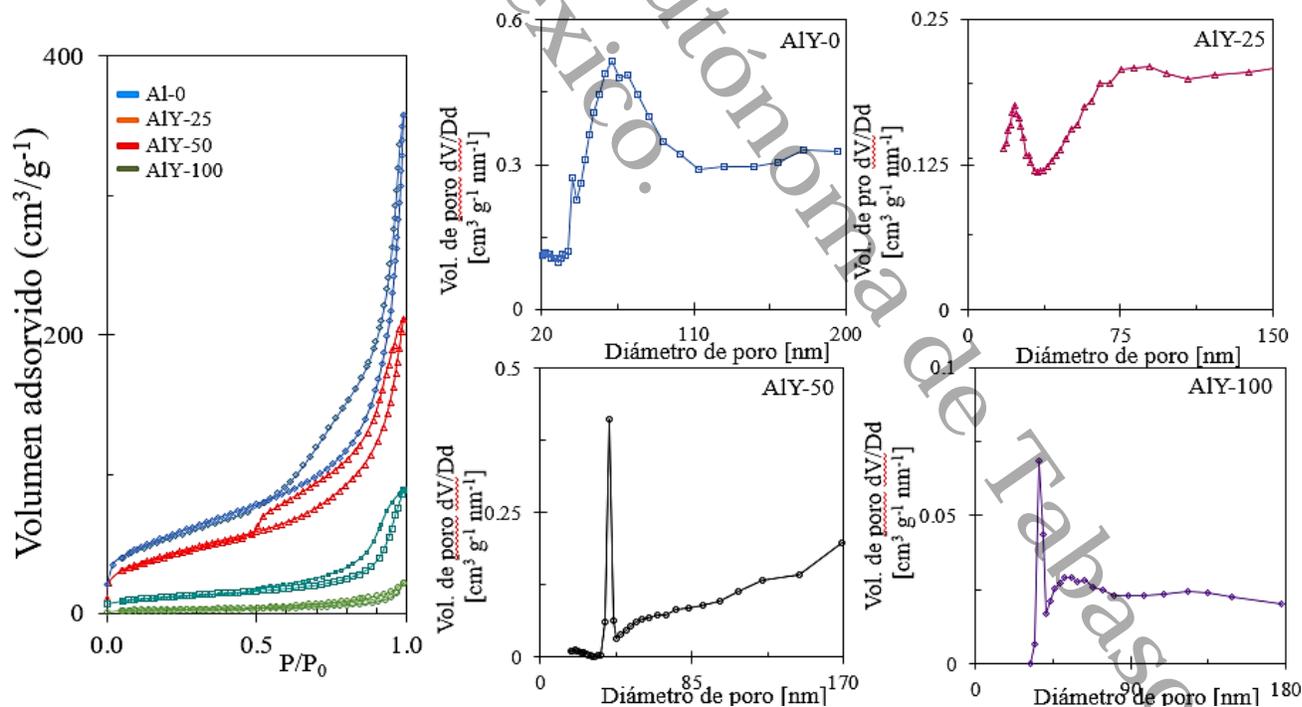


**Figura 13.** a) Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los soportes y b) distribuciones de tamaño de poro para los materiales de AlGa-x.



Para el material AlGa-100 se observa un lazo de histéresis tipo H4, en el caso del AlGa-50 se tiene una combinación de histéresis tipo H3 y H2b, y el material AlGa-25 presenta histéresis tipo H2b.

En las muestras de AIY-x presentadas en la Figura 14 de la izquierda 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 cavidades. Este límite de desorción se encuentra en una  $P/P_0$  de 0.5 para casi todas las muestras, lo cual concuerda con lo esperado de acuerdo con 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). Lo anterior indica que los soportes AIYs presentan tanto mesoporos, como agregados de partículas y/o macroporos. Asimismo, se encontró que hay una disminución del área específica y volumen de poro cuando aumenta el porcentaje de galio e itrio.

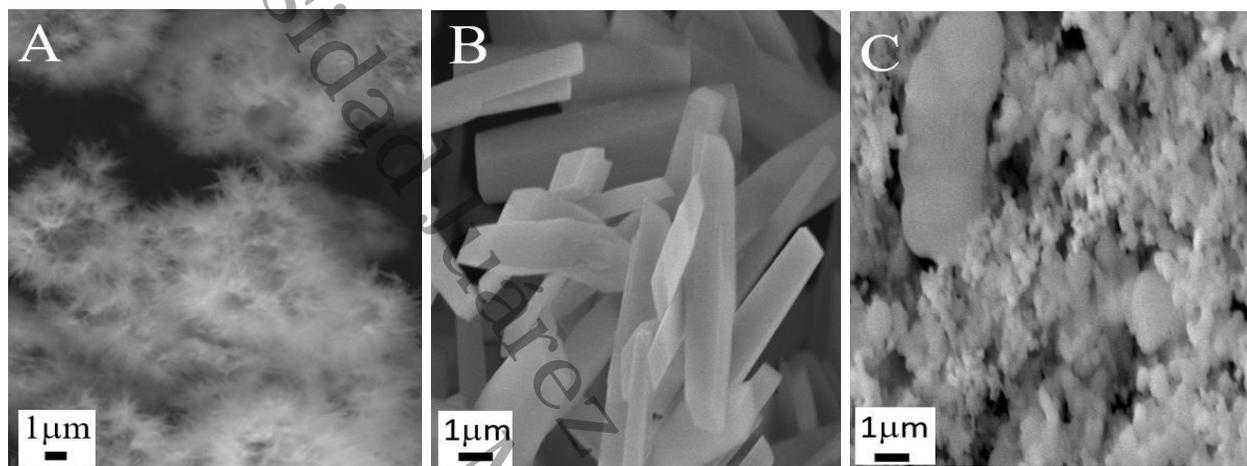


**Figura 14.** a) Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los soportes y b) distribuciones de tamaño de poro para los materiales de AIY-x.



## 7.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis de la microscopía electrónica de barrido permite identificar la morfología de los soportes Al-0, AlGa-x y AlY-x resultando ser micrométrica. La Figura 15 muestra las micrografías SEM obtenidas de los materiales Al-0 puro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), AlGa-100 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), y AlY-100 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 15.** Micrografías SEM para A) Al-0, B) AlGa-100 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) y C) AlY-100 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) muestras de óxidos puros calcinadas a 500 °C.

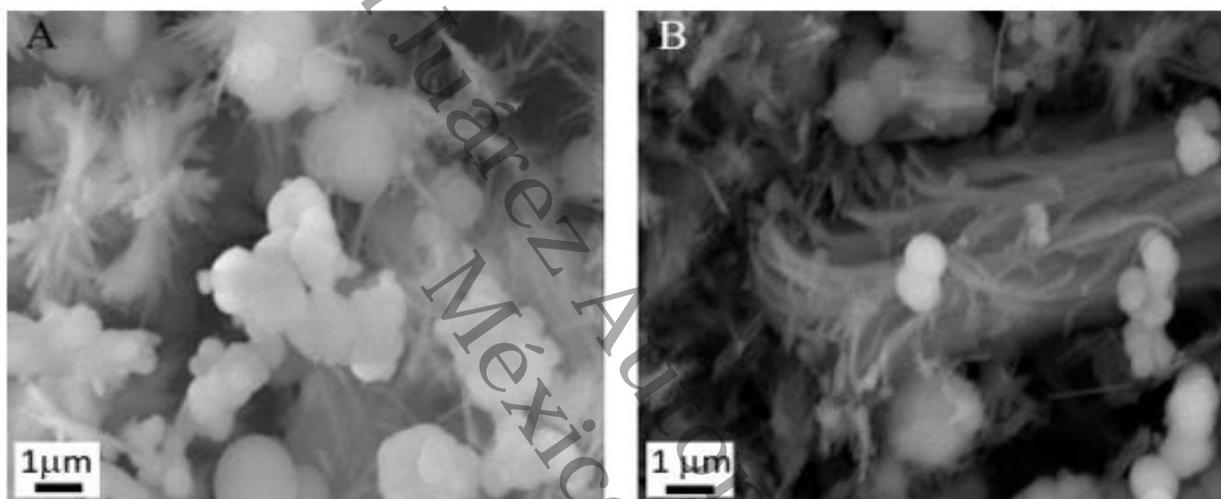
Como se observa en la Figura 15 A, en relación con la muestra de Al-0, hay múltiples microesferas huecas que tienden a formar erizos constituidas por nano barras y agujas de diferentes tamaños. Anteriormente se reportó la obtención de este tipo de morfología en materiales utilizados como catalizadores para la deshidratación de alcoholes secundarios. Mendoza-Núñez y colaboradores mencionaron que las nanopartículas parecidas a erizos resultaron con diámetros de alrededor de  $2.4 \pm 0.6 \mu\text{m}$ , los nano cinturones 2D tenían una longitud de  $1.3 \mu\text{m}$  y un ancho de  $97 \text{ nm}$ , mientras que las nano barras 1D resultaron con una longitud similar a la de los nano cinturones, pero con diámetros de  $14 \text{ nm}$  (Fernández-Valverde, 2010).

Por otro lado, el material de referencia AlGa-100 mostrado en la figura 15B, preparado utilizando las mismas condiciones de síntesis hidrotermal mostró estructuras en forma de paralelogramos octaédricos de diferentes tamaños. Los paralelogramos presentaron longitudes promedio de  $8.4 \pm 0.2 \mu\text{m}$  para las caras largas, mientras que las caras romboédricas en la base presentaron longitudes promedio anchos de  $1.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$ .



En la micrografía del material AlY-100 presentado en la Figura 15C se muestran aglomerados no uniformes y aparentemente algunas micropartículas redondeadas que asemejan esferas. Sin embargo, debido a la morfología poco clara, no se pudo obtener un análisis estadístico.

En el caso de los óxidos mixtos AlGa-x y AlY-x, su morfología presentó claras diferencias en función del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenido con respecto a las formas de óxido puro. Las micrografías obtenidas de las muestras de los óxidos mixtos AlGa-x se proporcionan en la Figura 16.



**Figura 16.** Micrografías SEM obtenidas de las muestras A) AlGa-25, B) AlGa-50

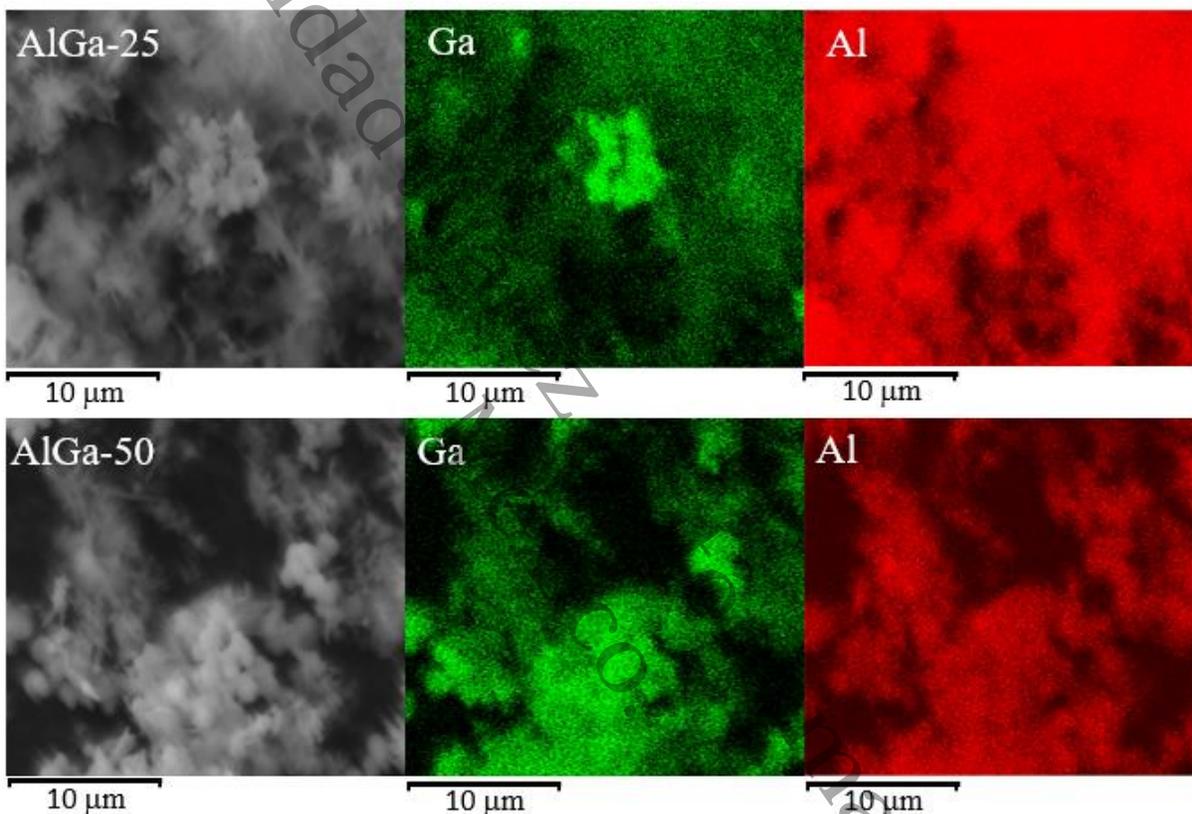
La Figura 16A corresponde al material de AlGa-25, que exhibe una morfología mixta de grandes conjuntos de varillas y microsferas de diferentes tamaños no distribuidas homogéneamente. Claramente, las microsferas huecas con morfologías tipo erizos observadas en la muestra de Al-0 desaparecieron de la vista general.

En cuanto al material AlGa-50 de la Figura 16B, este presentó una disminución considerable de microsferas. En cambio, los aglomerados similares a fibras comienzan a crecer, dando lugar a grandes partículas de forma rectangular, como se informa en un trabajo publicado (Föttinger et al., 2017a).

En la Figura 17, se exponen mapas de composición obtenidos por medio de EDS para el material AlGa-25 con morfología mixta, al igual que las micrografías anteriores. Es decir, el



aluminio (en rojo) presenta esferas en general con mayor densidad de aluminio respecto a las orillas y el galio (en verde) está presente en algunas esferas en el centro de la muestra. En el caso de la muestra de AlGa-50 tanto el aluminio como el galio muestran una distribución homogénea y mayor cantidad de puntos de Al y Ga en zonas donde las partículas están superpuestas o aglomeradas debido a que aumenta el grosor y cantidad de ambos óxidos.

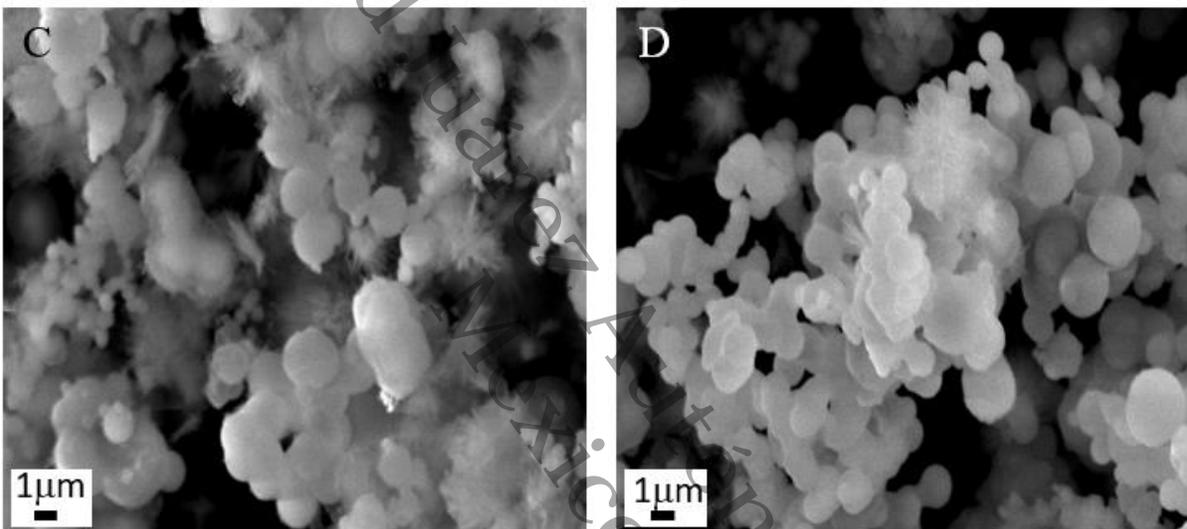


**Figura 17.** Mapas de composición obtenidos por EDS de muestras de los óxidos mixtos AlGa-25 y AlGa-50.

En el caso de serie AlY<sub>x</sub>, en la Figura 18C el material AlY-25 presentó una morfología mixta similar a la del AlGa-25, compuesta por partículas micro esféricas con diferentes diámetros y varillas con longitud similar a las de la muestra AlY-0. Con respecto a las varillas, se puede visualizar que se encuentran concéntricas, pero no forman un hueco en su interior como se observó en la muestra AlY-0.

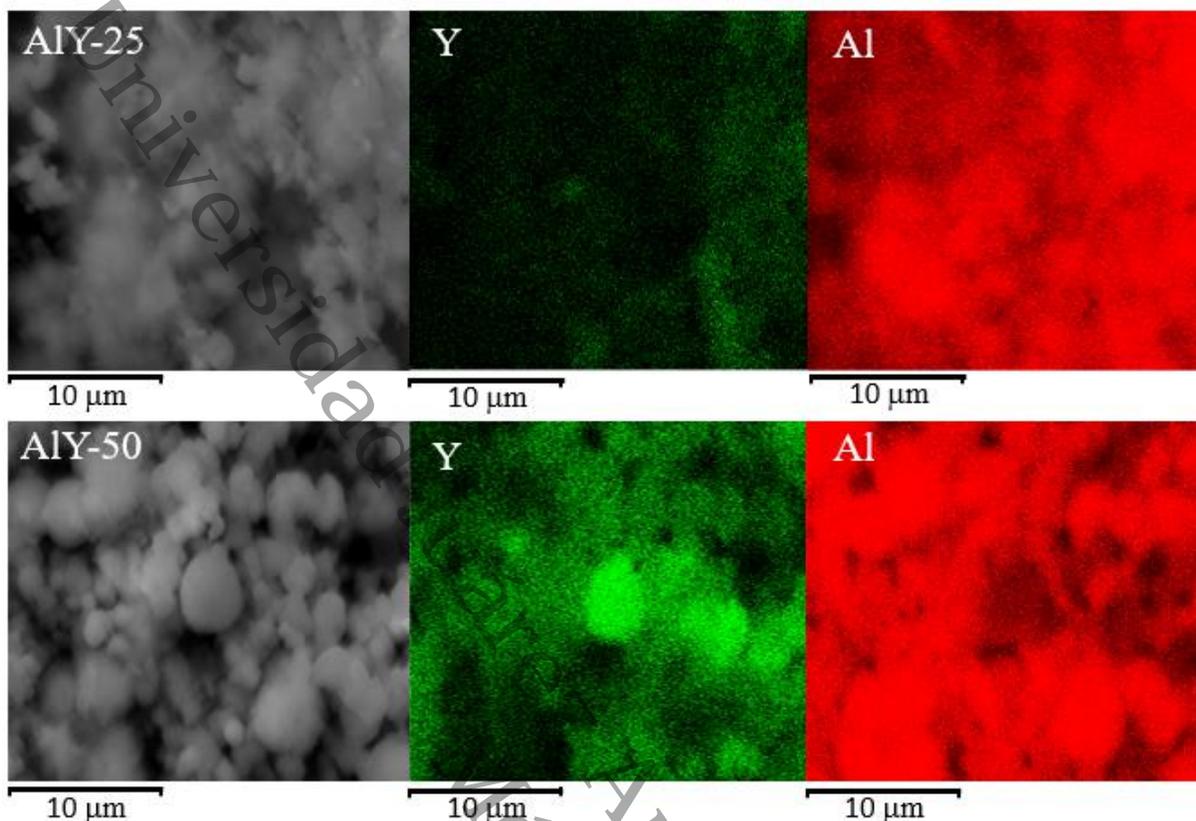


Un rápido análisis estadístico indica que las esferas del AlGa-25 eran un 22 % más grandes que las del AlY-25. En el caso de las nano barras, ambos materiales presentaron diámetros similares. Sin embargo, para la muestra AlY-50 figura 18D, los conjuntos de nano barras casi desaparecieron y las microesferas parecen tener un tamaño homogéneo. Las nano varillas desaparecieron con el aumento del contenido de  $Y_2O_3$ , resultados similares fueron reportados (Chen et al., 2014). Por tanto, parece que la disminución del contenido de aluminio favoreció la segregación del itrio.



**Figura 18.** Micrografías SEM obtenidas de las muestras C) AlY-25 y D) AlY-50.

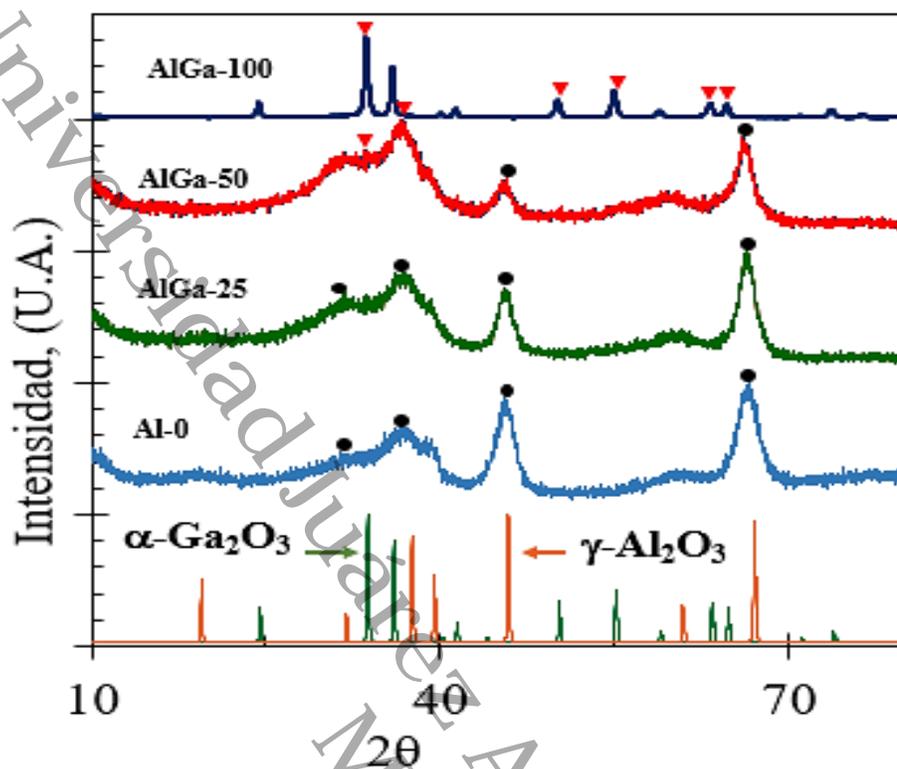
Además, en la Figura 19 se exponen mapas de composición obtenidos por EDS de los materiales de óxido mixto AlY-25, AlY-50, esa misma zona para el aluminio (en rojo) y el itrio (en verde), mostraron la presencia de aluminio en toda la sección analizada, lo que indica una distribución uniforme en las partículas. Sin embargo, la imagen correspondiente para Y mostró que este elemento disminuyó su presencia en las zonas donde se formaron las partículas con morfología tipo erizo. No obstante, se observó una clara segregación de Y únicamente en los grandes aglomerados que se encontraban presentes en la muestra AlY-50.



**Figura 19.** Mapas de composición obtenidos por EDS de muestras de los óxidos mixtos AlY-25 y AlY-50.

### 7.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas obtenidos de los sistemas Al-0, AlGa-x y AlY-x se proporcionan en las Figuras 20 y 21. En la Figura 20 se exhibe el sistema AlGa-x, es posible observar en los difractogramas de Al-0, AlGa-25 y AlGa-50 tres picos amplios alrededor de 36.7, 45.7 y 66.7 en  $2\theta$ . La hoja de datos cristalográficos JCPDS-01-077-0403 indicó que esas posiciones máximas se corresponden bien con los planos (111), (100) y (110) de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Por el contrario, la muestra de AlGa-100 presentó picos de alta intensidad a 24.5, 33.6, 35.9, 50.2, 54.9, 50.0, 63.2 y 64.6 en  $2\theta$ . Esos picos pertenecen a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  con un sistema cristalino trigonal-romboédrico y grupo espacial R-3c, tal como se indica en la hoja de datos cristalográficos JCPDS-01-085-0988. Los picos relacionados con la formación de  $\text{GaAl}_2\text{O}_4$  cúbico se observaron espinelas subsuperficiales (Claudio-Piedras et al., 2021).



**Figura 20.** Difractogramas de los soportes AlGa-x comparado con Al-0.

La figura 21 presenta los difractogramas del sistema AlY-x. En este caso, el AlY-100 mostró picos de 29.2, 33.8, 48.6 y 57.6 2θ. Los picos mencionados se refieren a los planos (222), (400), (440) y (622) relacionados con el sistema cúbico del óxido de itrio con grupo espacial Ia3 como lo indica la hoja de datos JCPDS-00-001-0831. Para el óxido mixto AlY-25, solo se observaron los picos más intensos de la fase de alúmina, aunque su intensidad disminuida indicó una pérdida en su cristalinidad de corto alcance. El AlY-50, por el contrario, presentó los picos a 29.2 y 33.8 2θ del óxido de itrio. Además, esta muestra exhibió dos picos en 30.6 y 31.7 2θ que podrían estar relacionados con el YAlO<sub>3</sub> hexagonal, según la hoja de datos cristalográficos JCPDS-01-074-1334.

#### 7.4 Análisis Electroforético

Los valores de PCC se enumeran en tabla 5. Como se observa, los valores aumentan ligeramente con la presencia de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las muestras. Sin embargo, los valores aumentan



a 9.15 y 9.18 para AIY-25 y AIY-50, respectivamente. Estos resultados implican que las muestras de AIY-x interactuarán fuertemente con las especies de Ni durante el procedimiento de impregnación, ya que normalmente los precursores de Ni generan soluciones acuosas ácidas. Además, esta mayor basicidad observada en las muestras de AIY-x podría inducir una interacción mayor o al menos mejor con el CO.

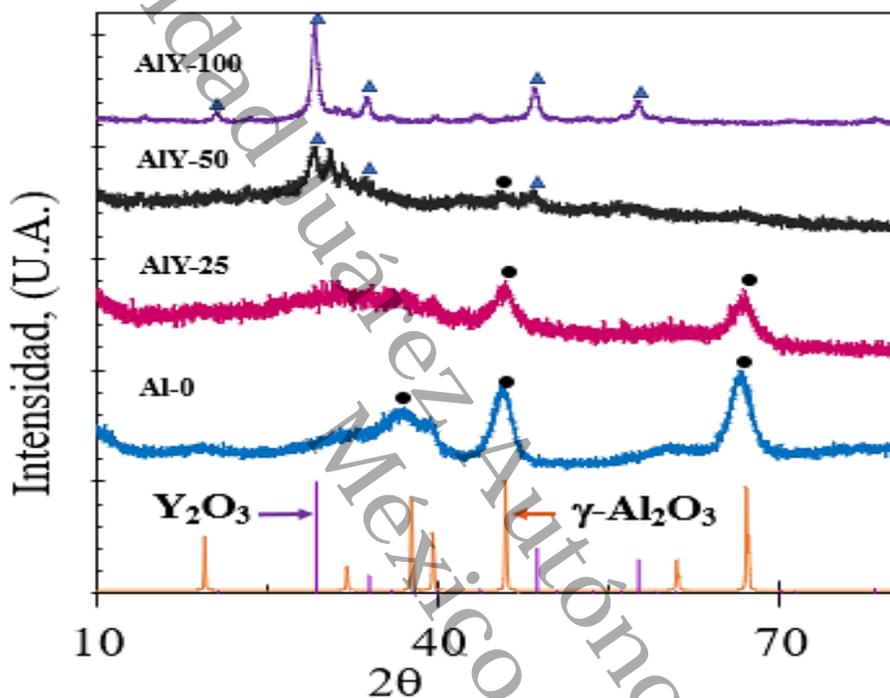


Figura 21. Difractogramas de los soportes AIY-x comparado con  $Al_2O_3$

Tabla 5. PZC (pH) de las muestras de Al-0, AlGa-x, AIY-X

Muestra	PZC pH
AlGa-0	8.03
AlGa-25	8.11
AlGa-50	8.10
AlGa-100	8.11
AIY-25	9.15
AIY-50	9.18
AIY-100	8.35



**Parte 2: Caracterización de los catalizadores: Efecto del Ni como fase activa en los soportes de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

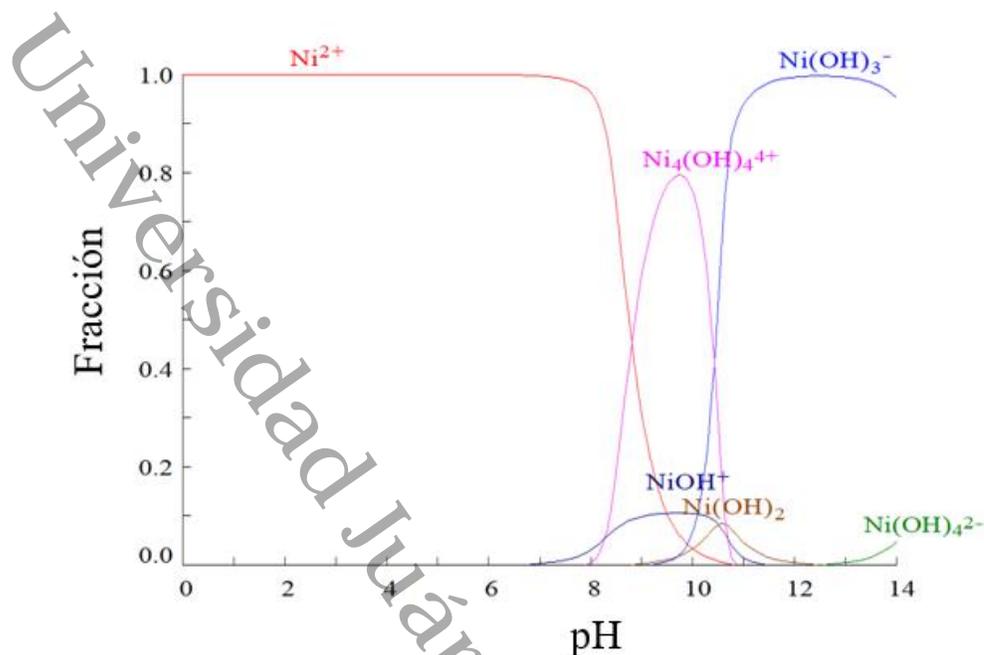


En este apartado, se estudia la influencia de los cambios superficiales generados por el níquel soportado a partir de su impregnación y calcinación. Se estudió a los catalizadores por espectroscopia de reflectancia difusa en el UV-vis (DRS), Microscopia electrónica de alta resolución (TEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La actividad catalítica se evaluó en la reacción de desplazamiento de vapor de agua y se determinaron las especies superficiales involucradas en la catálisis mediante espectroscopía infrarroja *in situ*.

## 8 Caracterización de los Catalizadores

### 8.1 Especiación e Impregnación

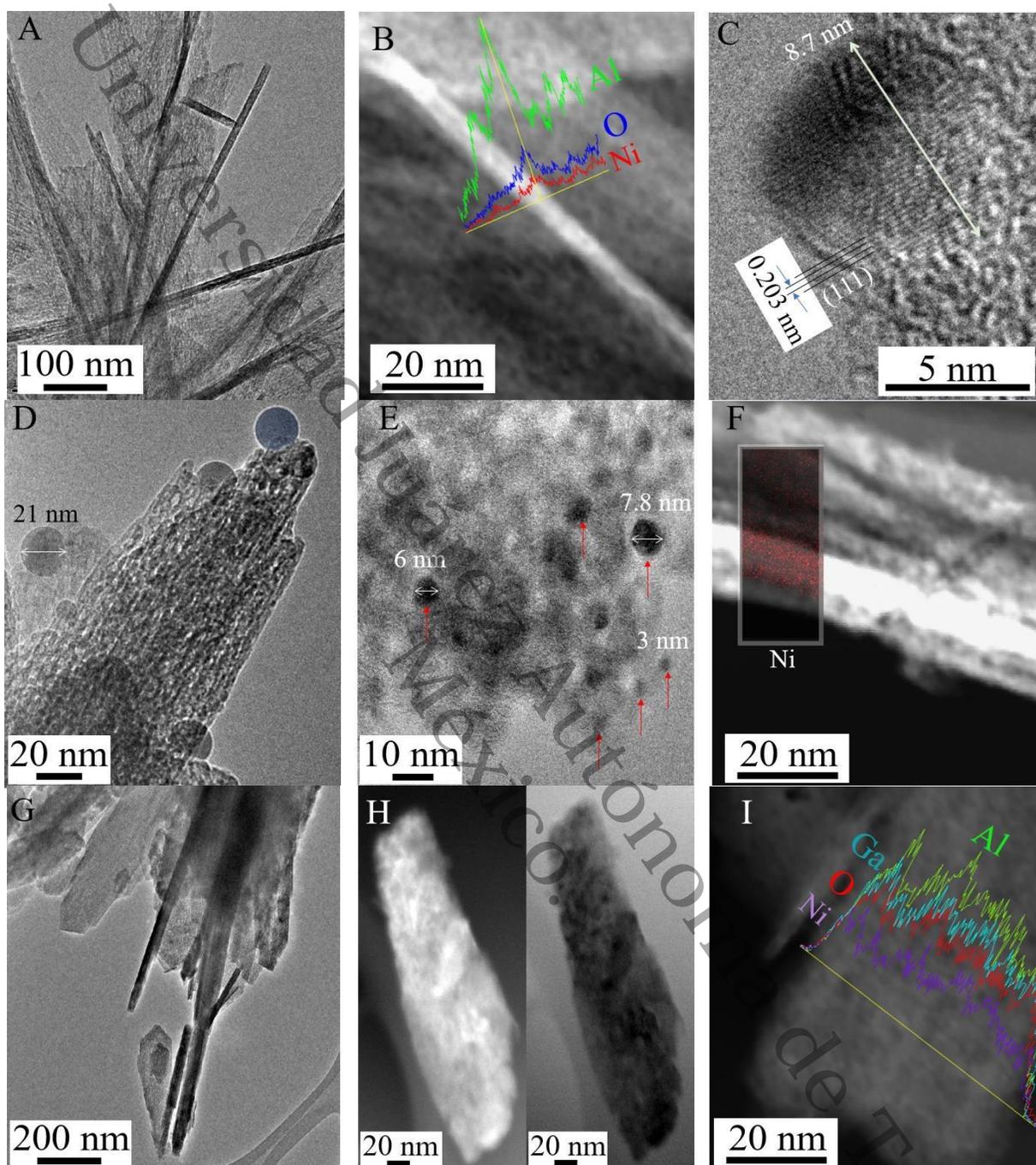
Para sintetizar los catalizadores con un 5 % de Ni, se consideraron los datos de volumen de poros obtenidos al caracterizar las propiedades texturales de los soportes (tablas 3 y 4). Aunque se ha sugerido en la literatura que las interacciones entre la superficie del soporte y las especies en la solución de impregnación no tienen un impacto directo en la estructura final del material, lo que nos lleva a la idea de que el catalizador no tiene memoria cómo fue preparado debido a la rápida difusión y al equilibrio alcanzado por los óxidos superficiales, también se han presentado diversos análisis que indican que factores como la concentración, el pH, y el punto isoeléctrico pueden afectar al catalizador final. En nuestro caso, este estudio químico cobra importancia ya que el punto isoeléctrico se vio alterado por las diferentes cantidades de Ga e Y impregnadas. Por lo que esto probablemente introduzca una variación en la interacción de las especies aniónicas ( $\text{HW}\sim\text{O}\sim\text{:}$ ) con el soporte dependiendo de la cantidad de galio e itrio impregnado. Se puede apreciar de forma más detallada en la figura 22.



**Figura 22.** Gráfico concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  vs pH y los posibles componentes que se encuentran en los catalizadores.

## 8.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (HRTEM) y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXS)

En la Figura 23 Se presentan las micrografías HRTEM relacionadas con el Ni/Al-0 (A-C), Ni/AlGa-25 (D-F) y Ni/ AlGa-50 (G-I). La morfología de estos catalizadores coincide con sus respectivos soportes, en los que presentan varillas afiladas, junto con la presencia de nano cinturones formando las nano esferas huecas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 23A). La figura 23B presenta el análisis de la línea de exploración EDX de una nano barra donde se detectaron los átomos de Al, O y Ni. En esta línea de escaneo, es posible observar que los átomos de Ni están presentes en la nano barra, pero también, el cinturón al fondo presentó pequeños picos de átomos de Ni, lo que indica la presencia de nanopartículas de Ni.



**Figura 23.** Micrografías HRTEM de Ni/Al-0 (A, B (escaneo de línea EDX), C), Ni/AlGa-25 (D, E, F (composición EDX)) y Ni/AlGa-50 (G, H (HAADF), I (escaneo de línea EDX)).

De hecho, el análisis del tamaño de partículas presenta partículas de Ni en un amplio rango, con tamaños por debajo de 1 nm hasta partículas grandes de alrededor de 10 nm, se presenta un ejemplo de las nanopartículas mayores de Ni detectadas en este catalizador en la figura

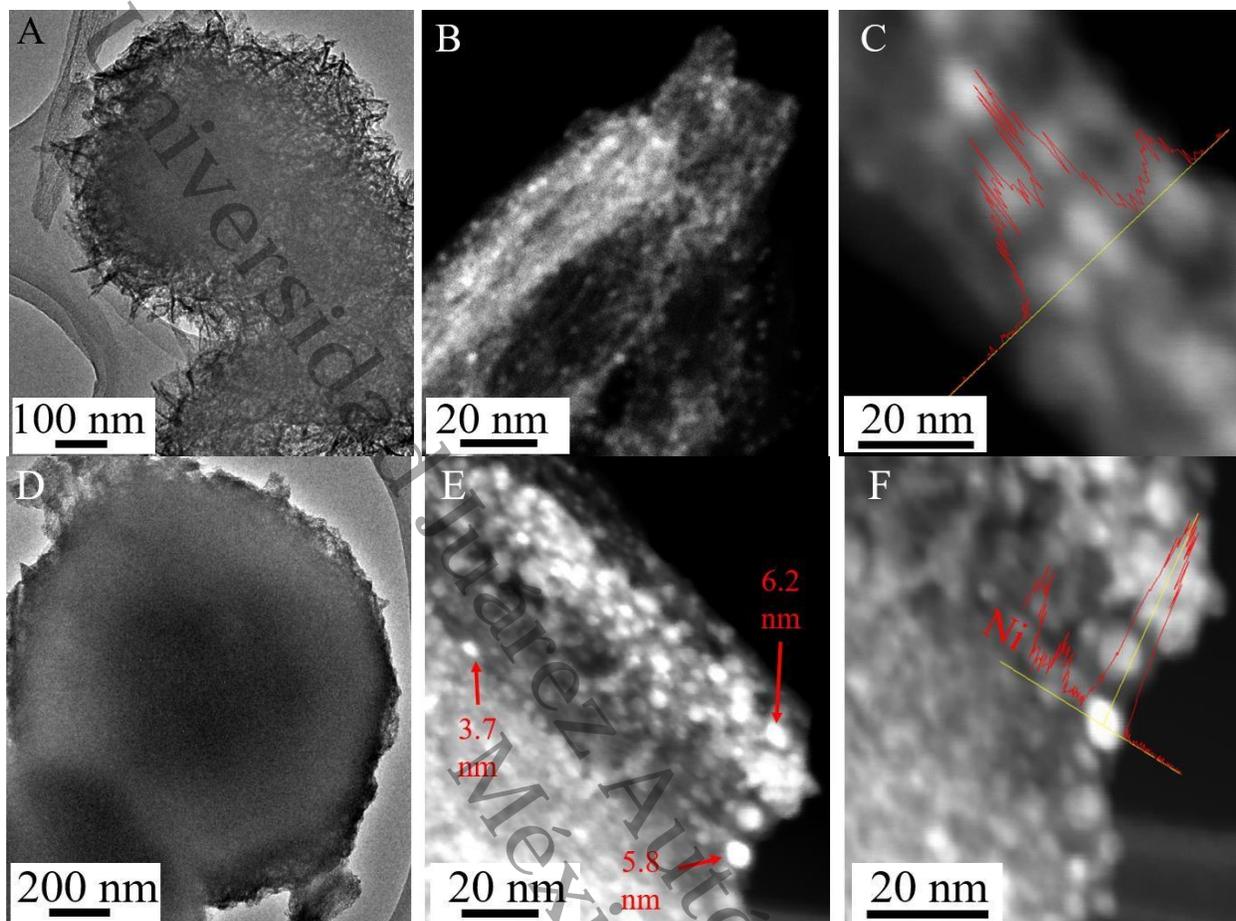


23C, en el cual el diámetro ronda los 9 nm y presenta claramente los planos (111) de la fase metálica de Ni siguiendo las distancias interplanares (0.203 nm) reportadas para estos planos en la tarjeta JCPDS 00-001-1258. En la figura 23 D se presenta la vista general del Ni/AlGa-25; Esta micrografía confirma la presencia de nano esferas de alrededor de 20 nm de diámetro inducidas por la presencia de galio. La Figura 23E presenta las nanopartículas de Ni observadas en esta muestra. Claramente, el diámetro de las nanopartículas de Ni resultó inferior a 8 nm, e incluso se detectaron partículas de 2 nm y 3 nm. La figura 23F presenta la micrografía de un nano cinturón de fondo con una nano barra, en ambas estructuras, los átomos de Ni fueron claramente observados por el mapa de composición EDX.

En la figura 23G en relación con el Ni/AlGa-50, se observó que las estructuras aumentan ligeramente de tamaño; de hecho, con el aumento en el contenido de óxido de galio, las estructuras comienzan a ser planas y algunos cristales grandes parecieron formar nano almohadas de óxido mixto como se describió anteriormente en Claudio-Piedras y colaboradores en 2021 (Claudio-Piedras et al., 2021). Estas estructuras se presentan en la figura 23H en micrografías en modo de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF).

Generalmente, la presencia de grandes concentraciones de óxido de galio en la muestra dificultaba este tipo de análisis. Esta afirmación se confirmó con el escaneo de línea EDX presentado en la figura 23I, en el que la intensidad del aluminio y el galio resultó casi similar a sus concentraciones nominales. En el caso del Ni, su intensidad a lo largo de la línea de exploración parece ser casi constante, lo que indica una distribución homogénea. El análisis estadístico de las nanopartículas de Ni para obtener el tamaño promedio resultó en  $2.5 \pm 0.8$  nm,  $3.6 \pm 0.9$  nm y  $4.4 \pm 1.1$  nm para el Ni/Al-0, Ni/AlGa-25 y Ni/ AlGa-50 respectivamente.

En el caso del sistema Ni/AlY-x, en la figura 24 presenta las micrografías relacionadas con el Ni/AlY-25 (A, B, C) y Ni/AlY-50 (D, E, F).



**Figura 24.** Micrografías HRTEM con escaneo de línea EDS (C y F) de los materiales Ni/AlY-25 (A, B, C) y Ni/AlY-50 (D, E, F).

En la figura 24A, es posible observar la presencia de una nano esfera de gran tamaño (600 nm) formada principalmente por nano barras. En la figura 24B se muestra una micrografía de la punta de una nano varilla en modo HAADF. Claramente, las nanopartículas de Ni están bien dispersas sobre la nanoestructura. Las nanopartículas, en este caso, dieron como resultado alrededor de  $7.8 \pm 0.3$  nm, como se corroboró con el análisis de escaneo lineal EDX presentado en la figura 24C. En el caso de la figura 24D En relación con la Ni/AlY-50 la microsfera 3D resultó alrededor de 1270 nm, sin embargo, la distribución de Ni sobre la superficie parece ser homogénea presentando nanopartículas de Ni de tamaños pequeños como 3.7 nm, 5.8 nm o 6.2 nm como se indica en la figura 24E. Usando un escaneo lineal EDX, se corroboró que la nanopartícula de tamaño 5.8 nm estaba compuesta de níquel y no de itrio, como se observa en la figura 24F.



### 8.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis de superficie de los catalizadores de Ni soportados en las muestras AlGa-x y AlY-x mostró la presencia de picos de fotoelectrones típicos relacionados con átomos de Ni, Al, Ga, Y, O y C. Los estudios mostraron las regiones de líneas de emisión centrales para esos átomos dependiendo de su composición. La figura 25 presenta los espectros de alta resolución de las líneas de emisión del Ga 2p (A) e Y 3p (B) para las muestras de AlGa-x y AlY-x. Se puede observar que las muestras Ni/AlGa-25 (Figura 25A-a) y Ni/AlGa-50 (Figura 25A-b) se caracterizaron por el espectro de fotoelectrones Ga 2p con los componentes de desdoblamiento de espín-órbita Ga 2p<sub>3/2</sub> y Ga 2p<sub>1/2</sub>. El Ga 2p<sub>3/2</sub> se observó en las muestras de Ni/AlGa-25 (Figura 25A-a). El Ga 2p<sub>3/2</sub> se observó en 1117.6 eV con un desplazamiento ( $\Delta$ ) de 26.9 eV para el Ga 2p<sub>1/2</sub>. En el caso del AlY-25 (Figura 25A-c) y AlY-50 (Figura 25A-d) presentados en la Figura 25B, la región de fotoelectrones Y 3d apareció como un único pico amplio centrado en 157.6 eV. Los dos componentes Y 3d<sub>3/2</sub> y el Y 3d<sub>5/2</sub> no eran discernibles debido al pequeño desdoblamiento espín-órbita  $\Delta$  de 2.05 eV. Como era de esperar, los picos de fotoelectrones observados aumentan en intensidad en ambas regiones a medida que aumenta el contenido de óxido de galio u óxido de itrio.

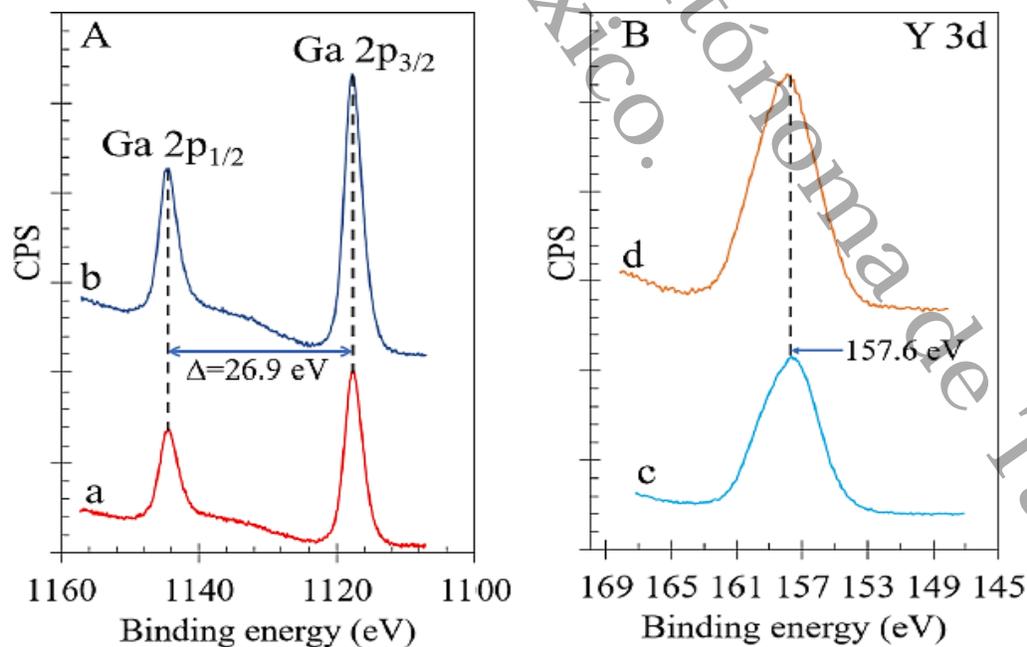


Figura 25. Espectro XPS para las muestras Ni/AlGa-x y Ni/AlY-x en la ventana de alta resolución.



El análisis químico semicuantitativo se presenta en la Tabla 6. En la muestra Ni/Al-0, el % en peso (wt.%) para los átomos de Al y O resultaron alrededor de los valores nominales esperados, aunque la presencia de 7.4 % en peso de carbono podría explicar sus valores ligeramente inferiores.

**Tabla 6.** Análisis semicuantitativo de los espectros XPS para las muestras de Ni-Al-0, Ni/AlGa-x y Ni/AlY-x. Las muestras se redujeron ex situ antes del análisis XPS.

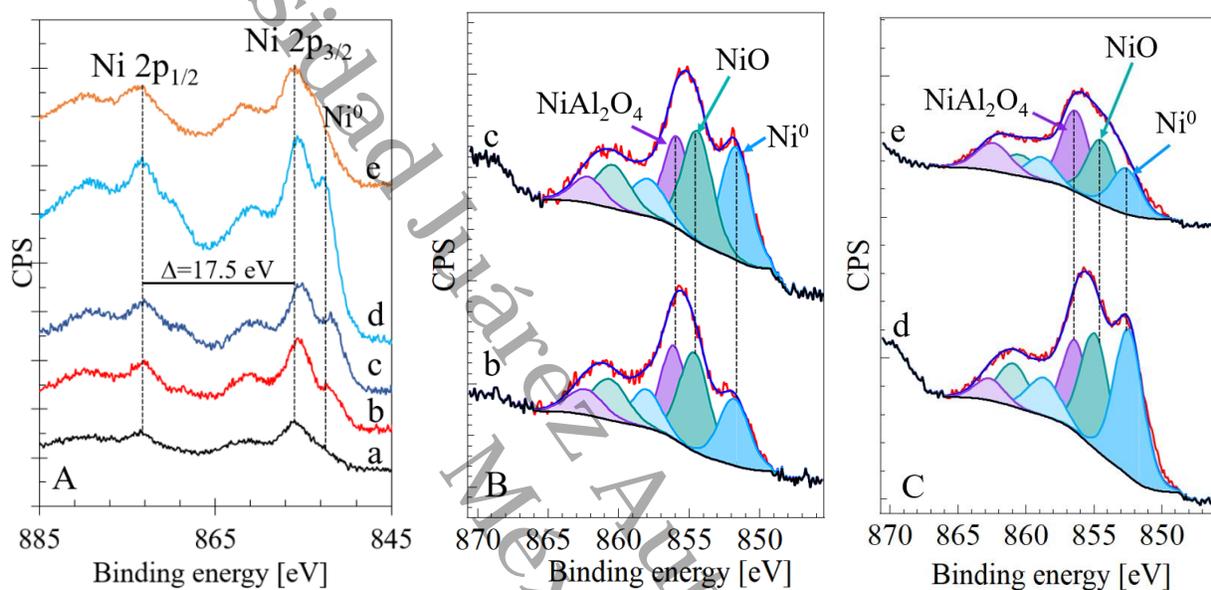
Muestras	Ni Wt.%	Al Wt.%	Ga Wt.%	Y Wt.%	C Wt.%	O Wt.%
Ni-Al-0	2.0	47.8	0.0	0.0	7.4	42.9
Ni-AlGa-25	3.3	38.5	12.6	0.0	7.9	37.8
Ni-AlGa-50	4.7	30.4	25.0	0.0	6.7	33.3
Ni-AlY-25	5.6	14.5	0.0	55.8	6.3	17.9
Ni-AlY-50	4.8	17.5	0.0	47.0	6.4	24.3

En el caso del Ni, no se obtuvo el valor esperado de 5.0 % en peso, lo que indica que el 60 % del Ni impregnado entra en el material. Ni impregnado entra en las capas subsuperficiales por migración y posiblemente formando espinelas  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  como informaron Topsoe et al. En el caso de las muestras Ni-AlGa-25 y Ni/AlGa-50 el contenido en Ni resultó ser de 3.3 wt.% y 4.7 wt.%, respectivamente. Estos resultados sugieren que el Ni incrementa en la superficie a medida que aumenta el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en el soporte. Para las muestras Ni-AlY-25 y Ni/AlY-50 el contenido de Ni resultó en 5.6 wt.% y 4.8 wt.%, respectivamente. En este caso, el contenido de Ni está en torno al valor nominal en ambas muestras que contienen  $\text{Y}_2\text{O}_3$  lo que sugiere que esta preparación permite que el Ni se impregne y se distribuya homogéneamente en el soporte. Sin embargo, se llevó a cabo un proceso de descomposición en la ventana de alta resolución del Ni 2p para arrojar luz sobre las especies de Ni que participan en la reacción catalítica.

La figura 26 muestra los espectros de alta resolución de la región de emisión Ni 2p para las muestras Ni/Al-0, Ni/AlGa-x y Ni/AlY-x. En la Ni/Al-0 (Figura 26A-a), se observaron cuatro picos a 855.8 eV, 861.8 eV, 873.6 eV y 878.6 eV. Los fotopicos a 855.8 eV y 873.6 eV están relacionados con el desdoblamiento espín-órbita del Ni 2p con un desplazamiento de 17.8 eV. El desplazamiento típico del espín-órbita es de 17.5 eV, aunque este valor se observa cuando



sólo un único entorno químico rodea al átomo de Ni. En nuestro caso, la posibilidad de tener más de una especie es evidente, ya que las muestras Ni/AlGa-x y Ni/AlY-x presentaron claramente un pico extra en torno a 851.3 eV. Los otros picos amplios a 861.8 eV y 878.6 eV están comúnmente asociados con picos satélites. Cabe destacar que las muestras fueron reducidas ex-situ antes del análisis con el método descrito en la sección 6.2.

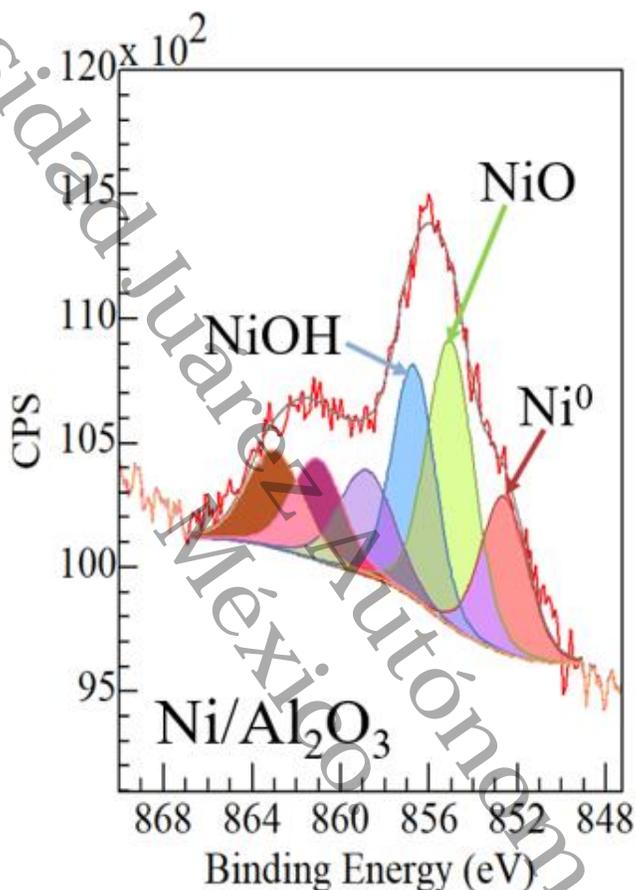


**Figura 26.** Espectros XPS para las muestras A) Ni 2p donde a) Ni/Al-0, b) Ni/AlGa-25, c) Ni/AlGa-50, d) Ni/AlY-25, y e) Ni/AlY-50, B) Ni 2p<sub>3/2</sub> para las correspondientes muestras de Ni/AlGa-x y C) Ni 2p<sub>3/2</sub> para las correspondientes muestras Ni/AlY-x.

La Figura 26B muestra el ajuste en la región de emisión Ni 2p<sub>3/2</sub> para el (B) Ni/AlGa-25 y (C) Ni/AlGa-50. Como se ve, los tres fotopicos antes mencionados permitieron un ajuste perfecto de la envolvente, aunque se observa claramente que la intensidad de las especies y su % difieren entre sí. En el Ni/AlGa-25, el fotópico asignado a la especie Ni<sup>0</sup> resultó menor en términos generales que los fotopicos NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En el Ni/AlGa-50, la especie Ni<sup>0</sup> resultó mayor, encontrando que las otras dos especies mantienen su relación de aspecto. En el caso de las muestras Ni/AlGa-x presentadas en la figura 26C el comportamiento fue precisamente inverso al del sistema Ni/AlGa-x. En este caso, el Ni/AlY-25 presentó el fotópico de mayor área relacionado con la especie Ni<sup>0</sup>. Además, el pico relacionado con el NiO en el Ni/AlY-50 disminuye considerablemente con respecto a la especie NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en todas las muestras.



Realizamos un proceso de descomposición en esta región, considerando la posible presencia de  $\text{Ni}^0$  a 852.6 eV,  $\text{NiO}$  a 855.0 eV, y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  a 856.7 eV (G. Huang et al., 2018), junto con su respectivo pico satélite para cada especie el ajuste realizado se puede observar en la Fig. 27 para el caso de la muestra  $\text{Ni}/\text{Al}-0$ .



**Figura 27.** Proceso de descomposición de los espectros XPS para la muestra de  $\text{Ni}/\text{Al}-0$  en la región de  $\text{Ni } 2p_{3/2}$ .

El análisis semicuantitativo se presenta en la Tabla 7. La muestra  $\text{Ni}/\text{Al}-0$  presentó alrededor del 24 % del Ni total en la superficie transformado en especies  $\text{Ni}^0$ . Como era de esperar, el 32.5 % del Ni detectable resultó en la especie espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . El Ni restante en esta muestra se encontró formando  $\text{NiO}$  que no se redujo durante el tratamiento de activación. En las muestras de  $\text{Ni}/\text{AlGa}-x$ , el  $\text{Ni}^0$  aumenta con el incremento del contenido de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  del 27.1 % al 36.4 % en las muestras de  $\text{Ni}/\text{AlGa}-25$  y  $\text{Ni}/\text{AlGa}-50$ , respectivamente.



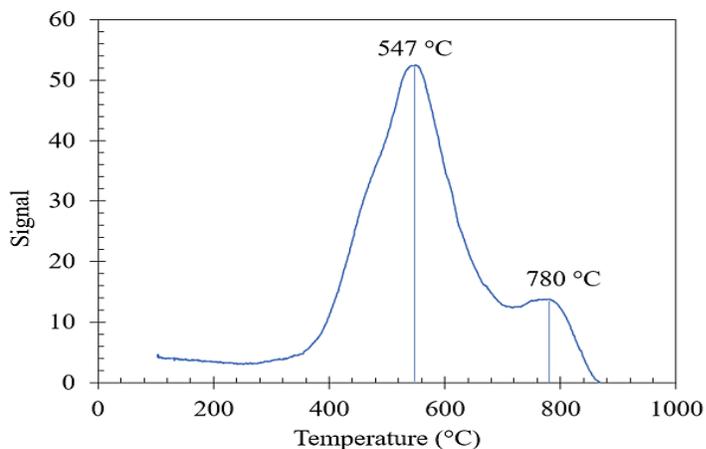
**Tabla 7.** Análisis semicuantitativo de la ventana de alta resolución Ni 2p<sub>3/2</sub>.

<i>Muestras</i>	Ni <sup>0</sup> %	NiO %	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> %
<i>Ni/Al-0</i>	23.9	43.6	32.5
<i>Ni/AlGa-25</i>	27.1	39.8	33.1
<i>Ni/AlGa-50</i>	36.4	36.2	27.4
<i>Ni/AlY-25</i>	42.2	33.1	24.7
<i>Ni/AlY-50</i>	23.7	33.6	42.7

Mientras tanto, en las muestras Ni/AlY-x, la cantidad más significativa de especies Ni<sup>0</sup> se observó en la muestra Ni/AlY-25, junto con el menor % de especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de la serie. Además, las muestras de Ni/AlY-50 presentaron sólo un 23.7 % de especies Ni<sup>0</sup>, que es un % similar al observado en las de Ni/Al-0.

## 9 Mediciones de Actividad Catalítica

Las mediciones de la actividad del catalizador requieren que los catalizadores estén en un estado reducido. En la literatura se encontró que la reducción de Ni comienza alrededor de 400 °C con máximos alrededor de 490 °C a 530 °C y el final de la reducción de Ni alrededor de 540 °C dependiendo del soporte (Fu et al., 2021). Nuestros resultados del TPR confirmaron los resultados descritos anteriormente para Ni/Al-0 como se observa en la figura 28. Por lo tanto, todas las muestras se redujeron a 550 °C para garantizar que los catalizadores de Ni se activaran con éxito independientemente del soporte.



**Figura 28.** TPR de la muestra de Ni/Al-0.



### 9.1 Microreactor de Flujo Continuo

Las evaluaciones se realizaron bajo un régimen diferencial utilizando una velocidad espacial del gas (GHSV) de  $30.000 \text{ h}^{-1}$ ; por lo tanto, las conversiones obtenidas estuvieron por debajo del 10 % incluso en la temperatura más alta analizada. Además, cabe mencionar que la primera temperatura analizada fue la más alta ( $360 \text{ }^\circ\text{C}$ ), como sugirió Carberry para la evaluación de catalizadores en laboratorio (Gabrovska et al., 2021). La conversión promedio en cada temperatura se obtuvo en condiciones de estado estacionario. La muestra Ni/Al-0 presentó alrededor del 6 % de conversión a  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  durante la estabilización lo que se corrobora con la Figura 29.

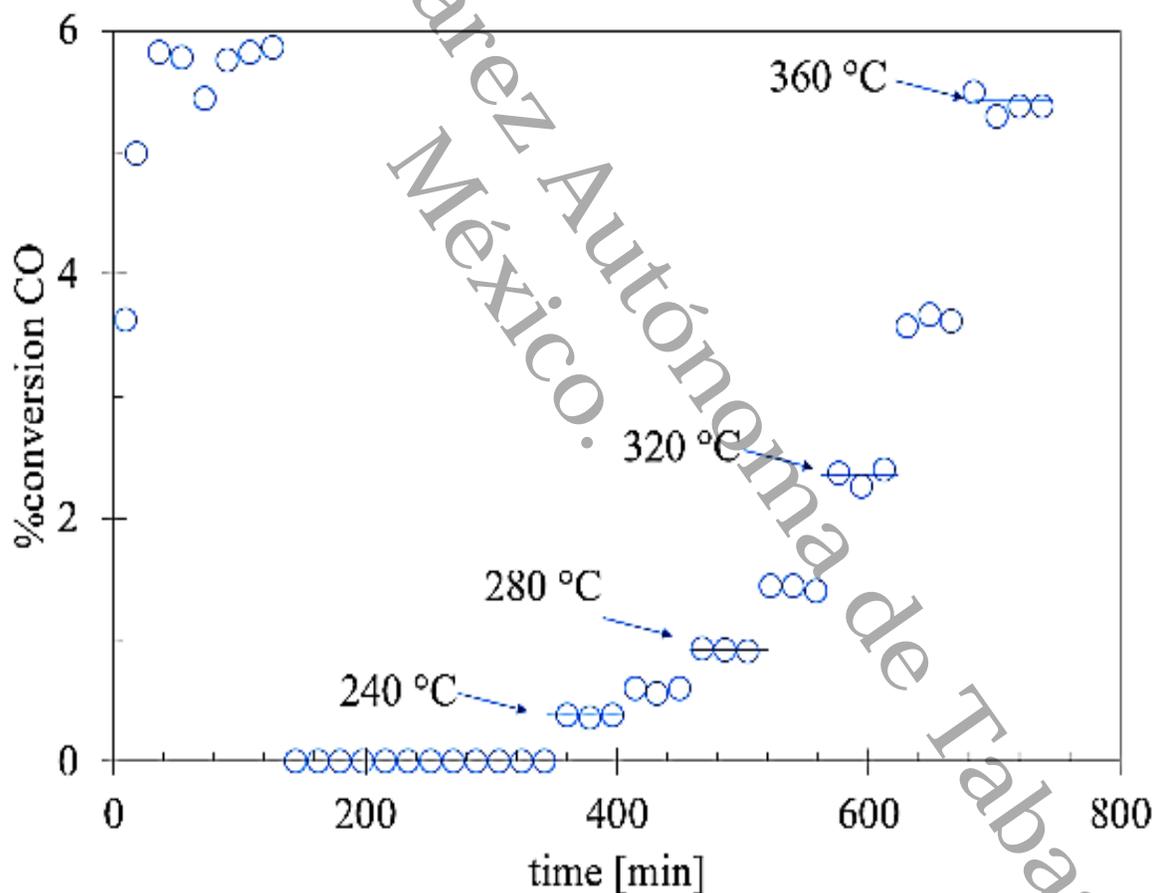
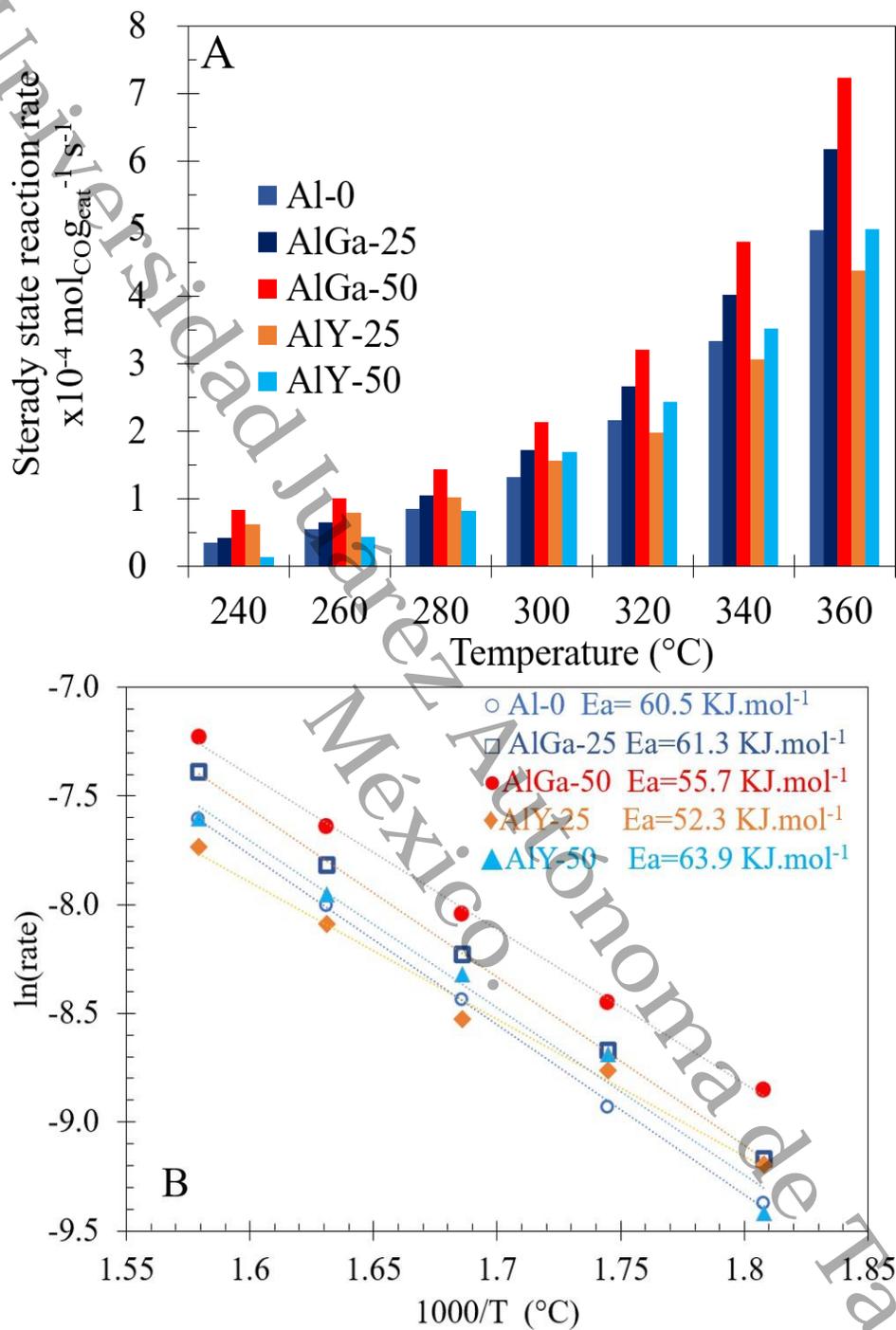


Figura 29. Conversión al estado estacionario en función del tiempo de reacción y diferentes temperaturas.



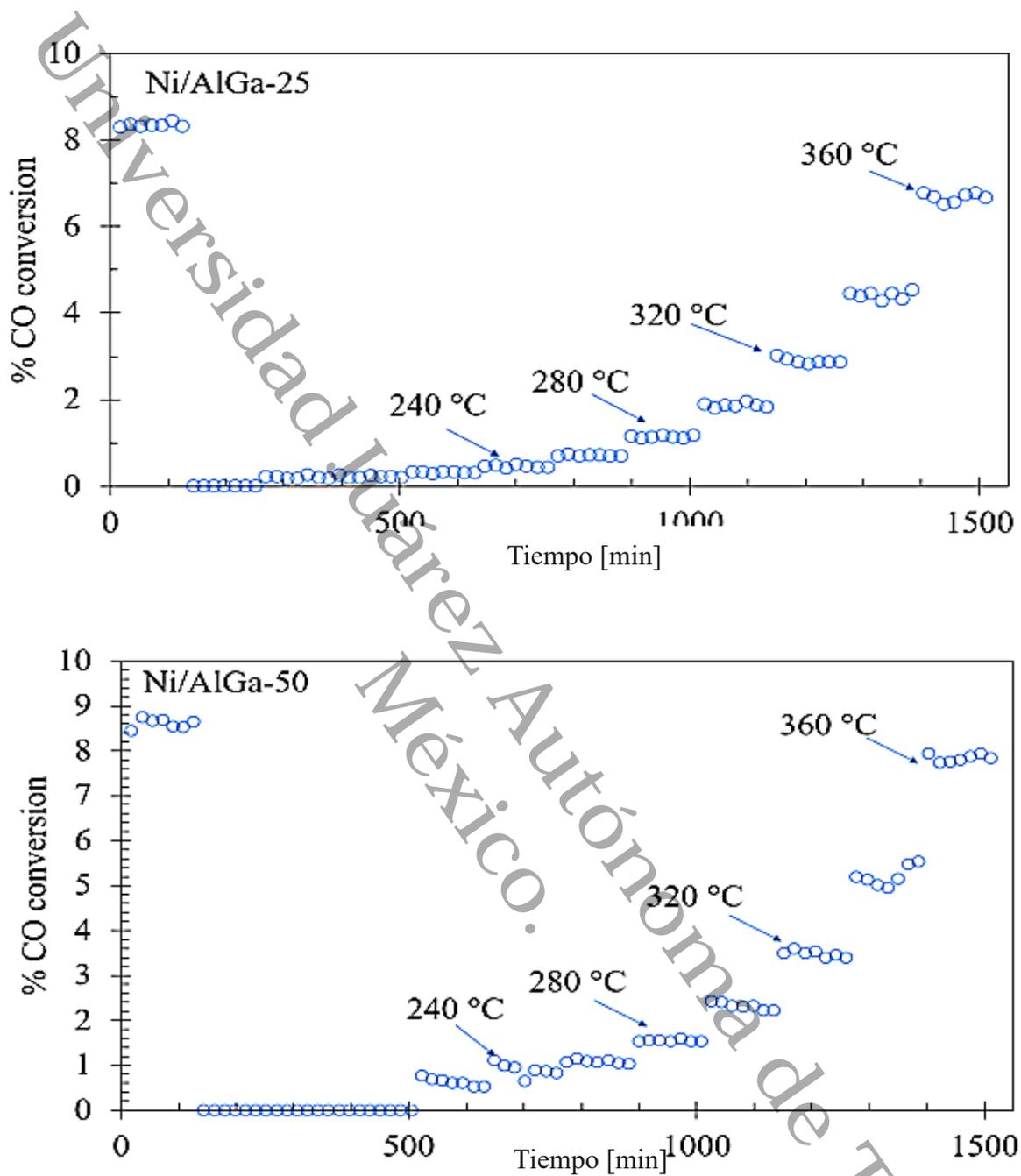
La muestra se enfrió a 160 °C y se estabilizó a esta temperatura durante 3-8 muestras; luego, la temperatura se aumentó nuevamente a 180 °C. Se realizó el mismo procedimiento hasta que la temperatura alcanzó nuevamente los 360 °C. La muestra comenzó a convertir el CO alrededor de los 240 °C y continuó aumentando su conversión hasta alcanzar los mismos valores que al inicio (360 °C). No se observó metano en el efluente del reactor. Este método garantiza que todos los datos de la reacción podrían usarse para obtener parámetros cinéticos como la energía de activación, como los obtenidos en la figura 30.

La figura 30A presenta la velocidad de reacción en condiciones de estado estacionario, y la figura 30B muestra el gráfico de Arrhenius de donde obtuvo la energía de activación para todas las muestras. Como se ve, la actividad para las muestras de Ni/AlGa-x resultó mayor entre las series, especialmente Ni/AlGa-50 presentó un 45 %, 17 %, 65 % y 45 % mayor actividad que Ni/Al-0, Ni/AlGa-25, Ni/AlY-25 y Ni/AlY-50 respectivamente. Adicionalmente, se puede observar que en el caso de la serie AlY-x, la muestra con 50 % de óxido de itrio coincidentemente proporciona mejor actividad. En el caso de la energía de activación aparente ( $E_a$ ) todas las muestras presentaron valores en el rango de valores reportados para otros catalizadores para desplazamiento del vapor de agua (ver la figura 30B) (Alarcón-Flores et al., 2015; García-Moncada et al., 2018). De ellos, los valores más bajos de  $E_a$  se observaron en el AlY-25 con 52.3 KJ.mol<sup>-1</sup>.

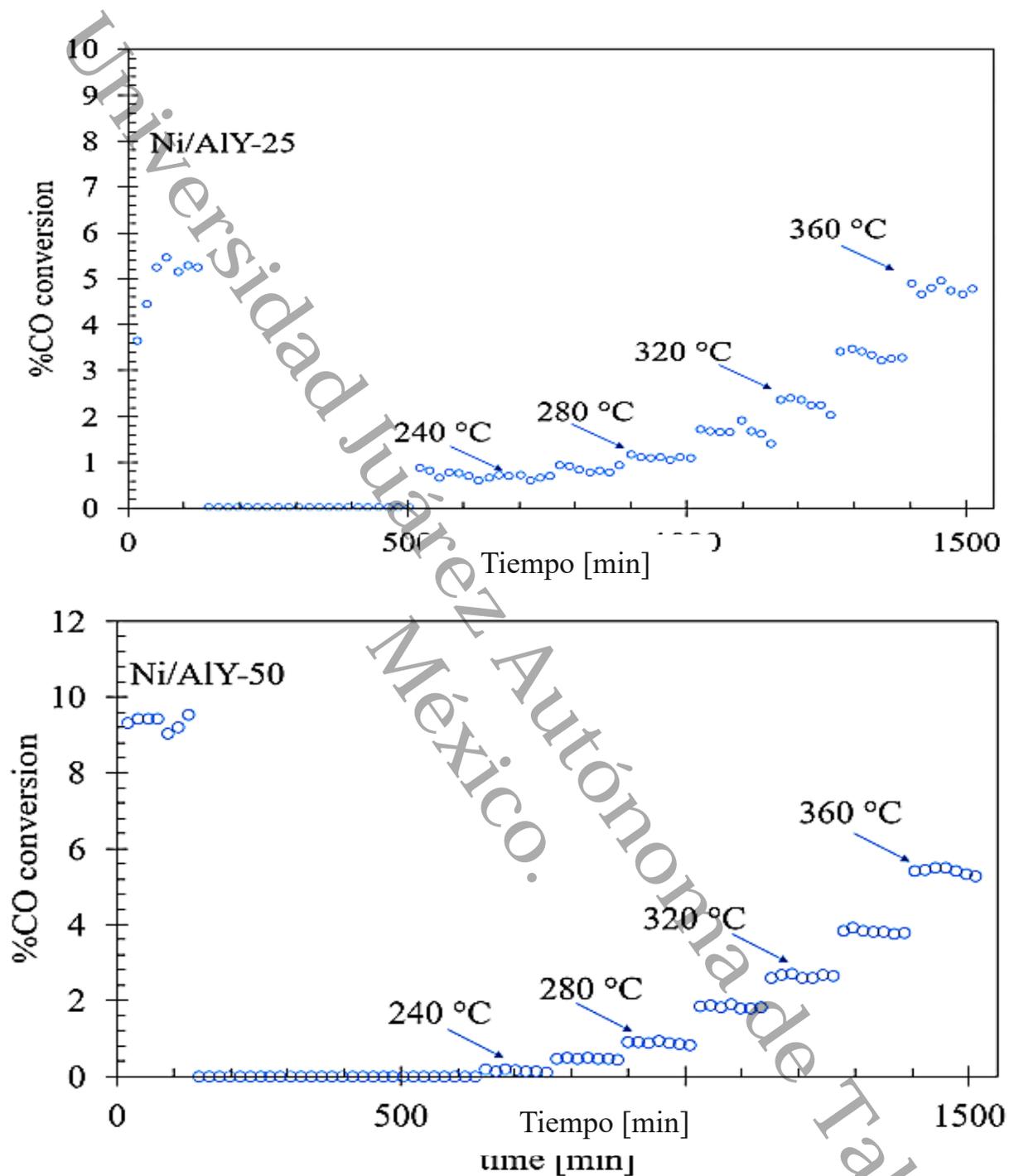


**Figura 30.** A) Velocidad de reacción en estado estacionario y B) Gráfico de Arrhenius para las muestras de Al-0, AlGa-x y AlY-x.

Los gráficos de conversión de % de CO relacionados con los catalizadores Ni/AlGa-x y Ni/AlY-x se pueden observar en las figuras 31 y 32 respectivamente.



**Figura 31.** Conversión al estado estacionario en función del tiempo de reacción y diferentes temperaturas para las muestras de Ni/AlGa-25 y Ni/AlGa-50.



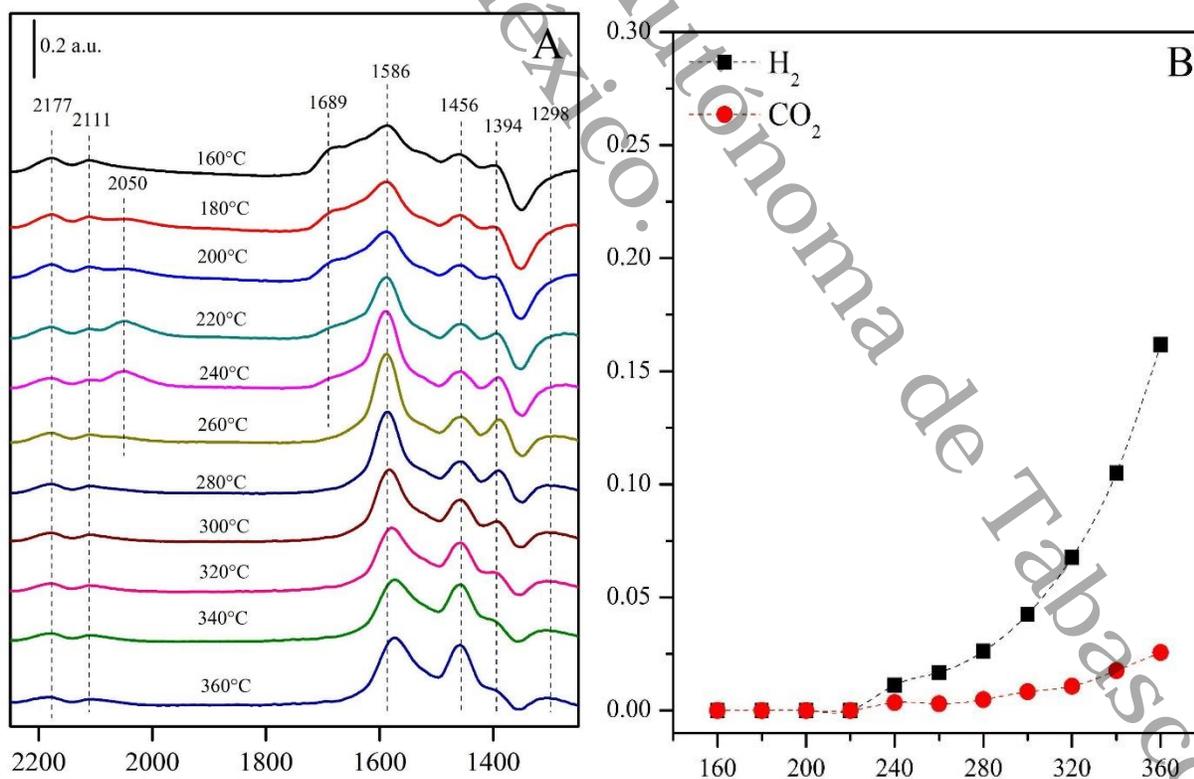
**Figura 32.** Conversión al estado estacionario en función del tiempo de reacción y diferentes temperaturas para las muestras Ni/AlY-25 y Ni/AlY-50.



## 9.2 Mediciones FTIR *in situ*

Para comprender cómo la incorporación de óxidos de itrio y galio al soporte induce cambios en la actividad catalítica de los catalizadores de Ni, se evaluaron las muestras de Ni/Al-0, Ni/AlGa-25 y Ni/AlY-50 ya que mostraron comportamiento de actividad diferente en todos los rangos de temperaturas analizados en condiciones de estado estacionario. Las muestras se caracterizaron *in situ* mediante espectroscopía infrarroja para determinar las especies superficiales involucradas en la catálisis. Estos experimentos se realizaron en condiciones de reacción similares a las pruebas de actividad catalítica de la sección 6.2 Simultáneamente, la composición de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en los gases de salida fue analizado por Cromatografía de Gases (GC).

La entrada de la mezcla reactiva en el reactor de flujo/celda FTIR a 160 °C generó varias bandas en el espectro IR de la muestra de Ni/Al-0, como se observa en la Figura 33A.



**Figura 33.** (A) Caracterización FTIR de la muestra de Ni/Al-0 en condiciones de reacción y (B), concentración (en %v/v) de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en los gases de salida de celda/reactor FTIR.



El doblete de 2177 y 2111  $\text{cm}^{-1}$  puede asignarse al monóxido de carbono en fase gaseosa (Paredes-Núñez et al., 2015a). Las bandas a 1586 y 1394  $\text{cm}^{-1}$  pueden asignarse a los modos de vibración  $\nu_{\text{a}}(\text{CO}_2)$  y  $\delta_{\text{(CH)}}$  de especies superficiales de formiato enlazadas sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en configuración bidentada, respectivamente (Hu et al., 2021). Algunos autores han propuesto que estas especies pueden originarse por la interacción entre  $\text{CO}_{\text{gas}}$  y grupos hidroxilo superficiales a temperaturas superiores a 100 °C (Föttinger et al., 2017b).

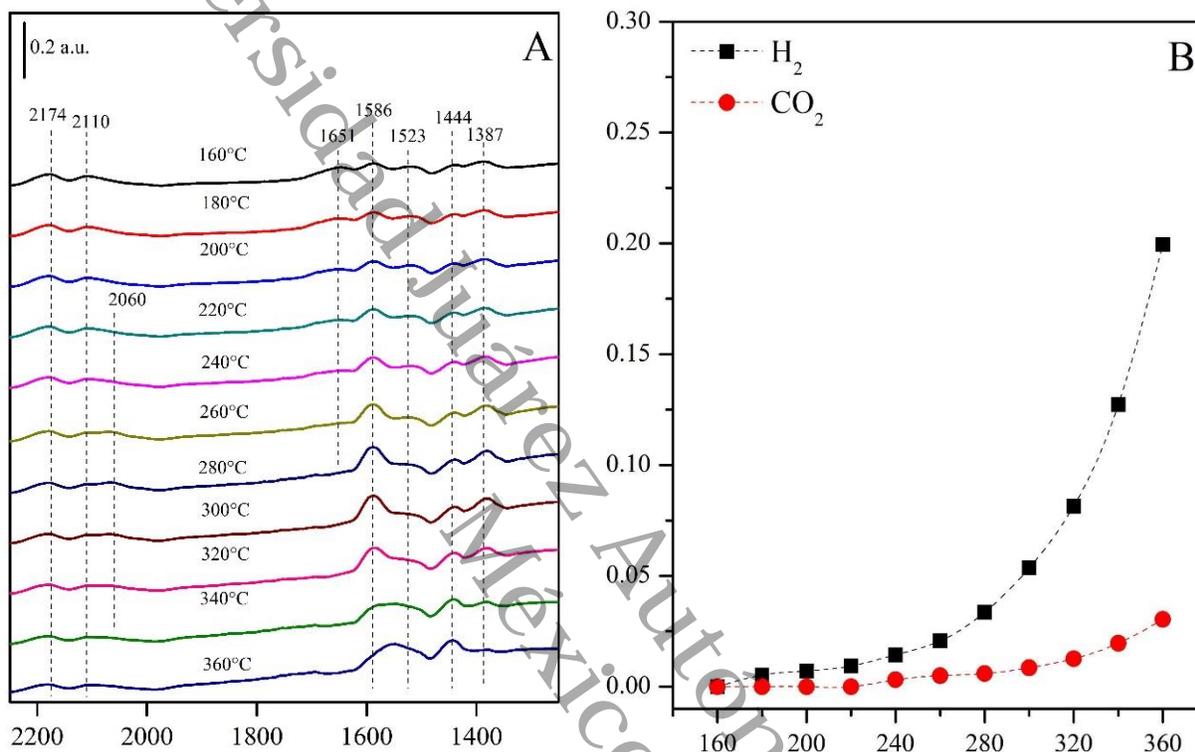
La banda a 1695  $\text{cm}^{-1}$  puede asignarse al estiramiento asimétrico de especies de carbonato puenteadas (br-carbonato) sobre el soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Las bandas a 1456  $\text{cm}^{-1}$  y 1298  $\text{cm}^{-1}$  pueden deberse al  $\nu_{\text{a}}(\text{CO}_3)$  del carbonato iónico (i-carbonato) y  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$  del carbonato en forma bidentada (b-carbonato) sobre la alúmina (Cárdenas-Arenas et al., 2020a).

Las especies de carbonato en la superficie podrían deberse a la adsorción de  $\text{CO}_2$  o a la oxidación de especies de formiato. Dado que a esta temperatura no se detectó dióxido de carbono en los gases de salida (Figura 33B), se supone que una parte de las especies de formiato es responsable de la formación de especies de carbonato. No se observaron evidencias de carbonilos de níquel a esta temperatura, lo que demuestra que el monóxido de carbono se adsorbe en la superficie del soporte, principalmente en grupos hidroxilo, que pueden generarse por la adsorción disociativa de agua en A aproximadamente 240 °C. Es probable que esta especie se desorba por efecto del aumento de temperatura (Goncalves & Siahrostami, 2021).

Por encima de 240 °C, las características de banda de las especies de formiato, tanto las del gas CO, disminuyen gradualmente; paralelamente, la concentración de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  en los gases de salida aumenta continuamente. Como ambos fenómenos ocurren simultáneamente, se supone que las especies de formiato se transforman en  $\text{CO}_2$  durante la catálisis. Algunos autores han propuesto que, debido a la descomposición de las especies de formiato, pueden formarse átomos de  $\text{CO}_2$  y H, que pueden combinarse para formar  $\text{H}_2$  en la superficie de los sitios de Ni (Giunta et al., 2006). En el experimento, las bandas de carbonato iónico (1456  $\text{cm}^{-1}$ ) y bidentado (1298  $\text{cm}^{-1}$ ) permanecieron constantes o disminuyeron ligeramente sus intensidades. Este comportamiento sugiere que ambas especies actúan como espectadores que no participan en la catálisis y posiblemente pueden bloquear los sitios activos. Por su parte, la disminución en la intensidad de la banda de los carbonilos de níquel puede estar asociada a la desorción térmica del gas CO.



La caracterización FTIR de la muestra de Ni/AlGa-25 en condiciones de reacción y la composición de los gases de salida se muestran en la figura 34.



**Figura 34.** (A) Caracterización FTIR de la muestra de Ni/AlGa-25 en condiciones de reacción y (B) concentración (en %v/v) de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en los gases de salida de celda/reactor FTIR.

Cuando el gas CO y el vapor estuvieron en contacto con la muestra, aparecieron bandas diferentes a las observadas en la muestra de Ni/Al-0. Las bandas a 2174 y 2120 cm<sup>-1</sup> están asociadas al gas CO (Azzolina-Jury & Thibault-Starzyk, 2017; Paredes-Núñez et al., 2015b). Mientras que las bandas a 1586 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_a(\text{CO}_2)$ ) y 1387 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{CH}}$ ) pueden atribuirse a especies de formiato (Figura 34A). Cuyo origen puede deberse a la adsorción del gas CO en los grupos OH superficiales, como se ha mencionado anteriormente. No obstante, la intensidad de las bandas era menor en los espectros del material con Ga (Figura 34A) que en la muestra de Ni soportada por Al-0 (Figura 33A), probablemente porque la incorporación de galio modifica las propiedades ácido/básicas superficiales del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

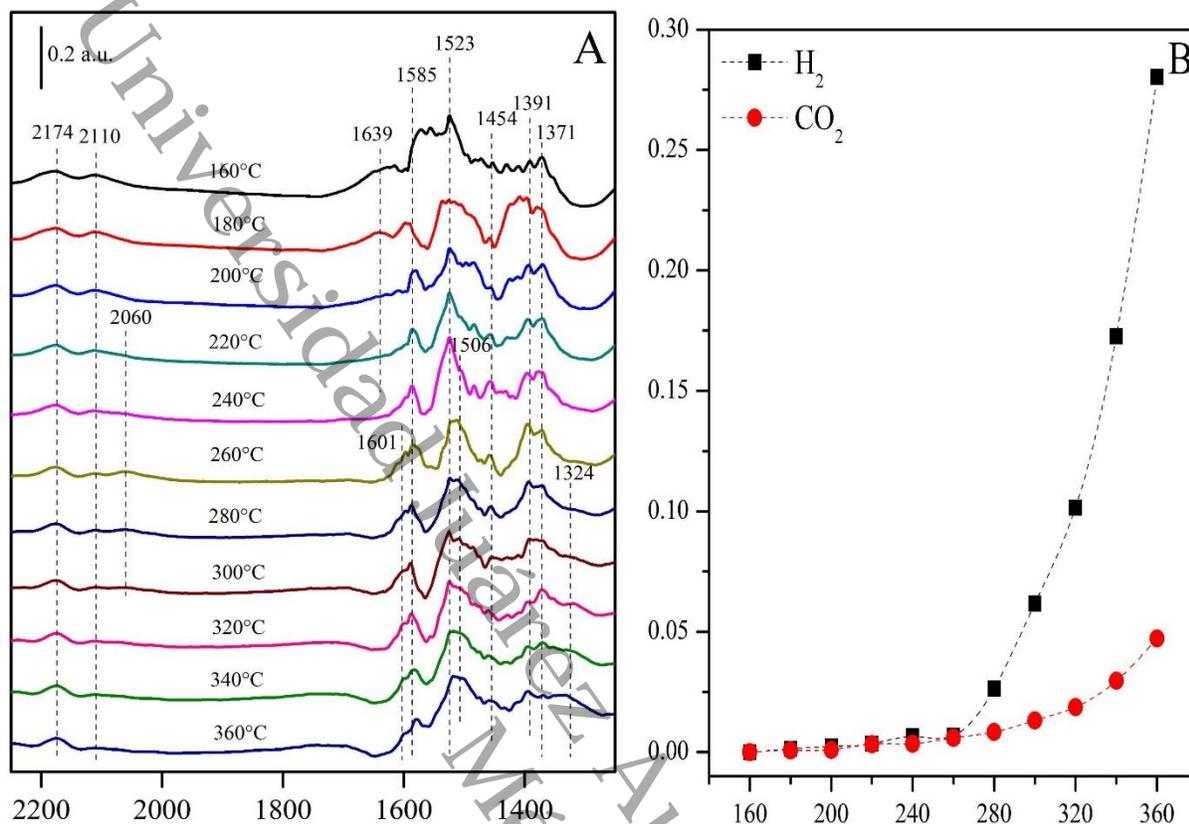


La banda a  $1651\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse al modo de vibración  $\nu_a(\text{CO}_3)$  de las especies de bicarbonato sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Cárdenas-Arenas et al., 2020b; Collins et al., 2011; Wijnja & Schulthess, 1999). Mientras que las bandas a  $1523$  y  $1444\text{ cm}^{-1}$  pueden deberse al modo de vibración  $\nu_a(\text{CO}_3)$  del carbonato monodentado e iónico (Cárdenas-Arenas et al., 2020b; Wijnja & Schulthess, 1999). De nuevo, como en el caso de la muestra de Ni/Al-0, el origen de las especies carbonadas podría ser por la oxidación de una porción de especies de formiato.

Al aumentar la temperatura, las bandas de las especies de formiato también aumentaron, alcanzando su máxima intensidad a  $260\text{ }^\circ\text{C}$ . Por encima de esta temperatura, estas bandas comenzaron a disminuir progresivamente. Concomitantemente, la producción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  también aumentó, como se evidenció por la concentración en los gases de salida (Figura 34B). Al mismo tiempo, las bandas del gas  $\text{CO}$  disminuyeron (Figura 34B). Ambos hechos sugieren que las especies de formiato participan activamente en la reacción de desplazamiento de vapor de agua, mediante su descomposición en gas  $\text{CO}_2$  y un átomo de H en la superficie de los catalizadores, cuya reacción con otro átomo de H (promovida en la superficie de Ni) puede formar  $\text{H}_2$ .

De forma similar en la muestra Ni/Al-0, también aparecieron carbonilos de níquel, posiblemente debido a la deshidroxilación de especies de formiato en la interfase metal-soporte. Además, las bandas de las especies de carbonato permanecen constantes incluso a  $360\text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de esta observación, se determina que no participan en la catálisis; por el contrario, bloquean los sitios activos. Sin embargo, a diferencia de Ni/Al-0, la cantidad superficial era menor, lo que puede explicar el incremento en la actividad catalítica de las muestras que contienen Ga.

Los espectros de la Ni/AlY-25 obtenidos en las condiciones de reacción se muestran en la figura 35A. La admisión de la mezcla reactiva en la célula FTIR originó la aparición de varias bandas en el espectro IR de  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . También se observaron especies de formiato al igual que en las otras dos muestras, lo que se evidenció por la presencia de las bandas a  $1585$  ( $\nu_a(\text{CO}_2)$ ),  $1391$  ( $\delta(\text{CH})$ ), y  $1371\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{CO}_2)$ ). De nuevo, su origen podría deberse a la reacción del gas  $\text{CO}$  con grupos hidroxilo generados por la adsorción disociativa de vapor de agua.



**Figura 35.** (A) Caracterización FTIR de la muestra de Ni/AlY-25 en condiciones de reacción y (B) concentración (en %v/v) de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en los gases de salida de celda/reactor FTIR.

También se detectaron especies carbonadas en el espectro IR según las bandas a 1639, 1523 y 1454 cm<sup>-1</sup> asignadas al modo de vibración  $\nu_a(\text{CO}_3)$  de especies de bicarbonato y carbonato monodentado e iónico, respectivamente (Cárdenas-Arenas et al., 2020b; Wijnja & Schulthess, 1999). Cuya formación puede explicarse por la oxidación de especies de formiato. Las dos bandas adicionales a 2174 y 2110 cm<sup>-1</sup> se asignan al monóxido de carbono en fase gaseosa.

Con el aumento de temperatura, la banda de las especies de bicarbonato (1639 cm<sup>-1</sup>) disminuyó hasta desaparecer a 220 °C. Como no se detectó CO<sub>2</sub> en el intervalo entre 160 y 220 °C en los gases de salida (Figura 35B), se infiere que los bicarbonatos no se desorben, sino que se transforman en otra especie superficial. El calentamiento de la muestra bajo el flujo de la mezcla reactiva generó un incremento en la intensidad de las bandas de las especies de formiato (1585 ( $\nu_a(\text{CO}_2)$ ), 1391( $\delta(\text{CH})$ ), y 1371 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_s(\text{CO}_2)$ )) hasta alcanzar



la máxima intensidad a 260 °C (Figura 35B). Por encima de esta temperatura, el valor de estas bandas comenzó a disminuir. Al mismo tiempo, la concentración de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en los gases de salida aumentó gradualmente (Figura 35B). Ambas observaciones sugieren que las especies de formiato participan en la catálisis de la reacción de desplazamiento de vapor de agua, lo que se vio reforzado por la disminución de las bandas de gas de CO por encima de 260 °C. Como se ha mencionado anteriormente, es probable que las especies de formiato se desorban como CO<sub>2</sub>, generando, como resultado, átomos de H superficiales que reaccionan con ellos para formar H<sub>2</sub>, que podría ser promovido por los átomos de Ni.

Durante el experimento, se observaron carbonilos de níquel entre 220 y 300 °C en los espectros IR (Figura 35A). Es posible que una parte de las especies de formiato se hidroxilen para formar estas especies (y grupos OH) en la interfaz metal-soporte. Por encima de 260 °C, surgieron dos nuevas bandas en 1601 y 1324 cm<sup>-1</sup> atribuibles a la  $\nu_a(\text{CO}_3)$  y  $\nu_s(\text{CO}_3)$  de especies de carbonato puenteadas unidas a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (posiblemente originadas por la oxidación de especies de formiato) (Köck et al., 2013).

La intensidad de estas señales alcanzó máximos entre 300-320 °C y luego disminuyó. Es probable que se desorban como CO<sub>2</sub>. Esta ruta adicional a altas temperaturas puede explicar el incremento en la producción de CO<sub>2</sub> (y H<sub>2</sub>) en esta muestra en comparación con el catalizador de Ni/Al-0.

La banda a 1695 cm<sup>-1</sup> se puede asignar al estiramiento asimétrico de especies de carbonato puenteadas (br-carbonato) en el soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{OH}_3$ ) (Gokhale et al., 2008). Las bandas a 1456 cm<sup>-1</sup> y 1298 cm<sup>-1</sup> puede deberse a la  $\nu_a(\text{CO}_3)$  de carbonato iónico (i-carbonato) y  $\nu_s(\text{CO}_3)$  de carbonato en forma bidentada (b-carbonato) sobre alúmina (Gokhale et al., 2008). Las especies de carbonatos en la superficie podrían deberse a la adsorción de CO<sub>2</sub> o la oxidación de especies de formiatos. Dado que, a esta temperatura (160 °C), no se detectó dióxido de carbono en los gases de salida (Figura 35A), se supone que una parte de las especies de formiatos es responsable de la formación de especies carbonato. No se observó evidencia de carbonilos de níquel a esta temperatura, lo que demuestra que el monóxido de carbono se adsorbe en la superficie del soporte, principalmente en grupos hidroxilo, que pueden generarse por la adsorción disociativa de agua sobre Al<sub>2</sub>OH<sub>3</sub>(Al<sup>+3</sup>-OH y O<sup>-2</sup>-H) (Goncalves & Siahrostami, 2021).



Con el aumento de temperatura se observaron cambios en los espectros IR (Figura 35A). Las bandas de especies formiato ( $1586$  y  $1394\text{ cm}^{-1}$ ) aumentaron sus intensidades hasta alcanzar su valor máximo entre  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Simultáneamente, una nueva banda a  $2050\text{ cm}^{-1}$  emergió a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo que puede atribuirse al estiramiento del enlace CO ( $\nu(\text{CO})$ ) de especies carbonilo unidas a  $\text{Ni}^0$  linealmente (Guo et al., 2021). Su máxima intensidad se alcanzó aproximadamente a  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Su origen podría deberse al proceso de deshidroxilación de especies de formiatos ( $\text{HCO}_2^-$ ) en  $\text{Al}_2\text{OH}_3$  alrededor de sitios  $\text{Ni}^0$  (Hajizadeh-Oghaz et al., 2016).

Además, la banda atribuible al br-carbonato disminuyó hasta desaparecer aproximadamente a  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta especie desapareció probablemente por el efecto de desorción térmica provocado por el aumento de temperatura. Por encima de  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , las bandas características de las especies de formiatos, ambas relacionadas con el gas CO, disminuyeron gradualmente; en paralelo, la concentración de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  en los gases de salida aumentó continuamente con la temperatura (Figura 35A). Como ambos fenómenos ocurren simultáneamente, se supone que las especies de formiatos se convierten en  $\text{CO}_2$  durante la etapa de transformación de catálisis. Algunos autores han propuesto que, debido a la descomposición de las especies de formiatos, el  $\text{CO}_2$  se puede formar gas y átomos de H, que se pueden combinar para formar  $\text{H}_2$  en la superficie de nanopartículas de Ni (Helmi et al., 2016).

En el experimento, las bandas del carbonato iónico ( $1456\text{ cm}^{-1}$ ) aumentaron de manera simultánea con la temperatura. Mientras tanto, la banda asignada al carbonato bidentado ( $1298\text{ cm}^{-1}$ ) permaneció constante o apenas disminuyó en intensidad en función de la temperatura. Este comportamiento sugiere que ambas especies actúan como espectadores y no participan en el proceso de la catálisis. Por el contrario, la presencia de estas especies sobre la superficie del catalizador obstruye los sitios activos, lo que induce a la disminución considerable de la actividad. Por su parte la disminución de la intensidad de la banda de los carbonilos de níquel puede estar asociada a la desorción térmica del  $\text{CO}_{\text{gas}}$ .

En el caso del experimento de reacción *in situ* utilizando la muestra de Ni/AlGa-25 (ver la figura 34), cuando  $\text{CO}_{\text{gas}}$  y vapor se pusieron en contacto con la muestra, se observaron los mismos modos de vibración, aunque la posición de las bandas apareció ligeramente



desplazada en comparación con la observada para la muestra de Ni/Al-0. Sin embargo, la intensidad de estas bandas fue menor en el espectro del material que contiene Ga que en la muestra de Ni/Al-0 (Figura 33A). Esto está relacionado con la incorporación de galio que modifica las propiedades ácido/base de la superficie en comparación con el soporte Al-0 como lo indican los valores de ZPC presentados anteriormente. La banda a  $1651\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a la  $\nu_a(\text{CO}_3)$  modo de vibración de especies de bicarbonato en  $\text{Al}_2\text{OH}_3/\text{Ga}_2\text{OH}_3$  (Gokhale et al., 2008; Higashiwaki y Fujita 2020). Al mismo tiempo, las bandas de  $1523$  y  $1444\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la  $\nu_a(\text{CO}_3)$  modo de vibración del carbonato monodentado e iónico (Gokhale et al., 2008; Higashiwaki y Fujita 2020, s/f). Nuevamente, el origen de las especies carbonosas podría ser la oxidación de una porción de especies de formiato, como en el caso de la muestra Ni/Al-0. Cuando la temperatura aumentó, las bandas de especies de formiatos también aumentaron, alcanzando su máxima intensidad a  $260\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 33A). Por encima de esta temperatura, estas bandas comenzaron a disminuir progresivamente. Al mismo tiempo, la producción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  también aumentó, como lo demuestra la concentración en los gases de salida (Figura 33B).

Al mismo tiempo, las bandas de gas CO disminuyeron (Figura 33B). Ambos eventos confirman la suposición de que las especies de formiatos participan activamente en la producción de  $\text{CO}_2$  junto con un átomo de H en la superficie del metal activo, cuya reacción con otro átomo de H (promovido en la superficie de Ni) forma  $\text{H}_2$ . En comparación con lo observado para la muestra Ni/Al-0, la banda de carbonilo de níquel, posiblemente debido a la deshidroxilación de especies de formiato en la interfaz metal-soporte, fue menos intensa, especialmente a temperaturas más bajas (Hajizadeh-Oghaz et al., 2016). Además, las bandas de especies carbonatadas permanecen constantes incluso a  $360\text{ }^\circ\text{C}$ . Con base en esta observación se determina que no participan en la catálisis; por el contrario, pueden bloquear los sitios activos. Sin embargo, a diferencia del Ni/Al-0, la intensidad de esta banda fue menor, lo que puede explicar el incremento en la actividad catalítica de las muestras que contienen Ga.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.



## **Capítulo IV: Discusión de Resultados**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.



## 10 Discusión

En este trabajo, preparamos Al-0, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y óxidos mixtos binarios con éxito utilizando un método hidrotermal modificado del estudio realizado por Huang y colaboradores en 2018 (G. Huang et al., 2018). Los materiales puros utilizados como referencia fueron Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dichos materiales presentaron morfologías muy diferentes entre sí. A gran escala, el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraba partículas (1 μm aproximadamente) con morfología micro esféricas huecas con forma de erizo; estas estructuras estaban claramente formadas por aglomerados de nano cinturones y nano varillas. Mientras que el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaba partículas con morfología de barras rectangulares con planos bien definidos de aspecto rómbico en la base. El Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro mostró algunas partículas redondeadas poco definidas, como se observa en la figura 15. Sin embargo, los óxidos mixtos binarios, tanto de AlGa-x como de AlY-x solamente presentaron aglomerados de nanopartículas con morfología de esferas y varillas. Parece que parte de la estructura en forma de erizo del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permanece en las muestras con bajo porcentaje en masa de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dicho porcentaje es del 25 % en masa. Mientras tanto, en las muestras con alto contenido de óxido mixto, específicamente 50 % en masa, parecen predominar las esferas, especialmente en la muestra AlY-50. Es decir, que con los óxidos mixtos con 50% en masa de itrio, la morfología de las partículas es más definida. Huang y colaboradores en el estudio publicado en 2018, informaron de la formación de microesferas de α-AlOOH utilizando Tritón X-100 como agente director y urea como precursor del amoníaco, que a su vez proporciona iones de OH<sup>-</sup> a partir de su hidrólisis (G. Huang et al., 2018). Los autores mencionaron que, durante la síntesis, Tritón X-100 forma micelas esféricas con tamaño de 51 Å que interactúan con partículas de hidróxido de aluminio amorfo para formar nano esferas tan grandes como 1 o 2 μm. Aparentemente, cuando se forman las estructuras base de las nano esferas, el siguiente paso es el crecimiento a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie esférica (G. Huang et al., 2018).

De hecho, en nuestro grupo de trabajo, hemos publicado sobre la síntesis de muestras de AlY-x mediante el método hidrotermal. Un ejemplo es el trabajo realizado por Díaz de León y colaboradores en 2016 (Díaz de León, 2016). En dichos trabajos, se pudo observar que las nano esferas obtenidas con tamaños de 75 a 130 nm estaban formadas a partir de partículas con



tamaños más pequeños, como en este caso del estudio publicado en 2014 de Chen y colaboradores (Chen et al., 2014).

Con los resultados de TEM de AlGa-x presentados en la figura 23 y para las muestras de AlY-x, que se encuentran también en la figura 24, y con el proceso descrito anteriormente por Huang y colaboradores, se podrían proponer dos razones plausibles. La primera es que la presencia de átomos de Ga e Y inhibe el crecimiento perpendicular debido a sus diferencias en el tamaño de los átomos en comparación con el aluminio. La segunda razón es que, para obtener estas nano esferas sólidas, puede estar relacionada con la mejora en la estabilidad de la partícula. Es decir, la fase bohemita forma este tipo de estructura durante la etapa de condensación interactuando con tritón X-100. Sin embargo, en lugar de seguir creciendo por la dirección perpendicular, el sistema forma aglomerados esféricos de varias nano esferas-semilla. Dichos aglomerados esféricos, al aplicarles tratamientos térmicos se solidifican y estabilizan, además de conservar definida la morfología de las partículas. Aunque ambas propuestas parecen correctas, varios informes mencionan el efecto de estabilización térmica del galio (G. Huang et al., 2006) y del itrio (S. C. Huang et al., 2010; Jeong et al., 2014). Sin embargo, verificar el efecto estabilizador proporcionado por estos dos átomos en los óxidos mixtos sintetizados en este trabajo no se consideró en la elaboración de este trabajo.

Las muestras AlGa-x presentaron patrones de difracción de rayos X similares a los observados en la muestra pura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el caso de las muestras AlY-x, sólo la AlY-25 presentaba un patrón similar al de la muestra Al-0, ya que la AlY-50 exhibía claramente picos de baja intensidad relacionados con el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Mientras que los picos de los planos (1 1 1), (1 0 0) y (1 1 0) del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no se observaron cómo se puede apreciar en la Figura 20. Estos resultados sugieren una buena integración del galio y el aluminio para formar un nuevo óxido mixto binario con concentraciones variables del 25 al 50% en masa. Por el contrario, parece que el itrio y el aluminio presentan cierta resistencia a formar un óxido mixto por encima del 25 % en peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . No obstante, el análisis semicuantitativo XPS de las muestras presentadas en la Tabla 6 reveló que hay más Y que Ga en la superficie en las mismas muestras de contenido en wt.% respectivo.



El cálculo de la relación nominal entre Ga wt.% o Y wt.% y Al wt.% derivó en valores de 0.47, 1.41, 0.5 y 1.49 para las muestras AlGa-25, AlGa-50, AlY-25 y AlY-50, respectivamente.

Ahora, con los valores indicados en la Tabla 6 las mismas relaciones Ga/Al e Y/Al wt.% condujeron a los siguientes valores 0.33, 0.82, 3.86 y 2.69 para las muestras AlGa-25, AlGa-50, AlY-25 y AlY-50, respectivamente. Estos valores confirman que el contenido de Ga es ligeramente inferior en la superficie de lo que tiene que ser y forma parte del material de óxido mixto a puro. Mientras tanto, los grandes valores de la relación Y/Al demuestran un claro enriquecimiento de la superficie con itrio tanto en las muestras AlY-25 como AlY-50. Esto concuerda con las observaciones de DRX en las que se observan los picos de la fase cristalina  $Y_2O_3$ . No obstante, las propiedades texturales de las muestras AlGa-x y AlY-x presentaban valores aceptables para la aplicación prevista.

Sin embargo, el aumento de Ga o Y en las muestras disminuyó considerablemente el área superficial y el volumen de poros. Sin embargo, la incorporación de Ni en los soportes sólo supuso una disminución media del 10 % en el área superficial debido a su bajo contenido incorporado.

Los resultados teóricos que fueron obtenidos en este trabajo muestran que cuando el  $Al_2O_3$  tiene Y incorporado en los sitios de Al de la primera capa, la adsorción e incorporación de Ni son aún más estables; véanse las esferas de color azul marino en la Figura 36B. Aunque sería interesante medir la estabilidad del Ni en las capas internas, los sistemas tratados son más estables que el  $Al_2O_3$  prístino (0001), lo que demuestra que, efectivamente, el Ga y el Y inducen al Ni a permanecer como especie superficial. Otro análisis interesante aparece cuando el itrio y el Ga se incorporan al  $Al_2O_3$  prístino. Aquí, el Y tiende a ser más estable en la superficie, mientras que el Ga es estable en la superficie y en las capas subsuperficiales.

Esto significa que los átomos de Ga podrían ir más profundamente desde la superficie a las capas internas, permitiendo que el Ni migre a más subcapas que cuando está presente el Y, generando así posiblemente más cavidades para que haya mayor reactividad.

Así mismo, como indicaban los resultados de XPS, el contenido de Ni en la alúmina resultó ser de 2.0 wt.%; en el caso de los materiales con Ga incorporado, el contenido de Ni aumentó al aumentar también el contenido de Ga (3.3 y 4.7 wt.%) para AlGa-25 y AlGa-50



respectivamente. En el caso de los materiales con itrio, el efecto mencionado fue más evidente, ya que casi todos los resultados impregnados de Ni se encontraban en la superficie.

Teniendo esto en cuenta, sugerimos que la mejor dispersión de Ni fue observada en el sistema Ga-incorporado, debido a la menor cantidad de átomos de Ga en la superficie, en comparación con el sistema Y-incorporado. Esto evita que el níquel migre a la capa subsuperficial y se transforme en espinelas  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Por el contrario, el Y se estabiliza más en la superficie, generando una aglomeración más importante de Ni y, en consecuencia, una peor dispersión. Por lo anterior se asume que habrá menos cavidades disponibles, además de inducir a la reducción de la eficiencia del catalizador, disminuyendo la actividad de la fase activa. Estos resultados están directamente relacionados con el rendimiento catalítico observado en el análisis de estos sistemas, donde las muestras de Ni/AlGa-x presentan la mayor actividad catalítica.

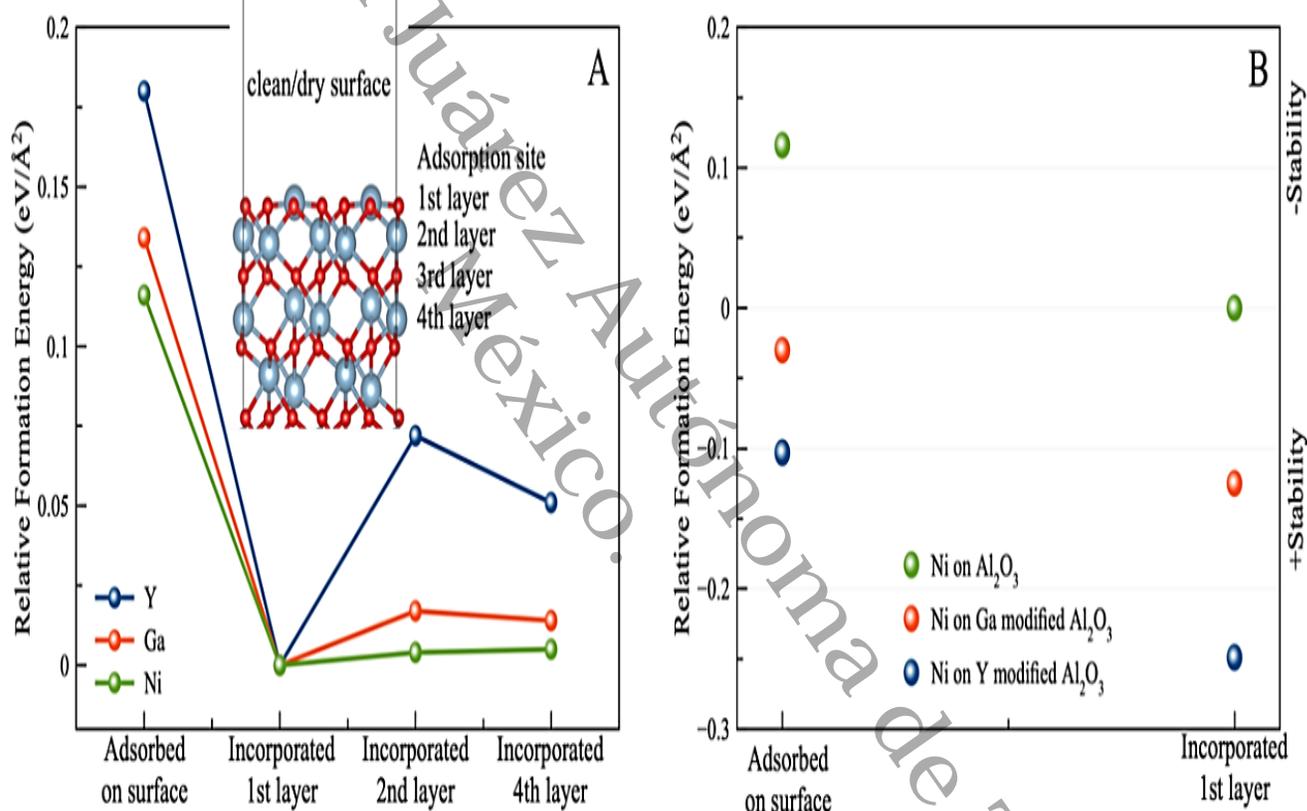
Aunque el Y induce más especies superficiales de Ni, parece existir un efecto colectivo en el que las especies superficiales de Ni y la dispersión son esenciales para conseguir más sitios activos para la reacción.

La evaluación en flujo continuo de los catalizadores activados basados en Ni demostró que todas las muestras preparadas eran activas en la reacción de desplazamiento de vapor de agua. En analogía con todos los materiales, la serie Ni/AlGa-x demostró ser más activa que la homóloga Ni/AlY-x. Al comparar la actividad del Ni/AlGa-50 con la del Ni/Al-0, la diferencia se situó en torno al 50 % en todo el intervalo de temperaturas ensayado. Por otra parte, en el caso de la serie Ni/AlY-x, el catalizador con un 50 % en masa de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  presentó la mayor actividad a temperaturas superiores a 300 °C. Esto da a entender, que la serie Ni/AlY-x es más activa a temperaturas altas, por lo que se puede decir que la reacción que lleva a cabo es la de desplazamiento del vapor de agua a altas temperaturas. El itrio es activo a temperaturas mayores de 300 °C. Arriba del 50 % en masa de itrio y más, más activo. Por el contrario, la serie Ni/AlGa-x, en especial la de 50 % en masa de galio, aumenta la conversión a distintas temperaturas, en comparación con la alúmina que no tiene galio.



## 10.1 Cálculos Teóricos de Adsorción e Incorporación

Con base en la literatura y los resultados obtenidos de nuestros hallazgos experimentales, se observa que el Ni y el Ga se incorporan principalmente en las capas justo debajo de la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Al mismo tiempo, el Y parece formar preferentemente especies superficiales que se adsorbieron e incorporan al Ga, Y y Ni en la superficie limpia/seca de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), como se observa en el recuadro de la figura 36, inciso A.



**Figura 36.** A) Energías de formación relativas trazadas en función de la capa de adsorción para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) superficie limpia, B) Energías de formación relativas trazadas en función de la capa de adsorción para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001).

Además, parece que el Y tiende a formar especies superficiales preferentemente, mientras que el Ga, Y y Ni se adsorben e incorporan tanto en la superficie limpia/seca de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), como se muestra en el recuadro de la figura 36A. Se trataron varios sitios de alta simetría, y los que



generaron las energías de formación más estables por capa se representan en la figura 36A. Como se observa, las energías de formación relativas ( $\text{eV}/\text{\AA}^2$ ) para el Ni sobre alúmina desnuda resultaron de  $0.115 \text{ eV}/\text{\AA}^2$  para el Ni,  $0.135 \text{ eV}/\text{\AA}^2$  para el Ga y  $0.18 \text{ eV}/\text{\AA}^2$  para el itrio (Y), cuando se simuló su adsorción en la superficie exterior.

Esto significa que estos cationes migrarán fácilmente a las capas internas subsuperficiales. Los valores menos estables obtenidos entre ellos fueron para los del Y. Claramente, la incorporación del catión en la primera capa presentó valores similares para los átomos ensayados. Los resultados indicaron que el Ni podía incorporarse con la misma energía de formación relativa incluso en la 4ª capa. Asimismo, la figura 36A revela que el Ga y el Ni se incorporan fácilmente en la subsuperficie, mostrando energías de formación similares para los átomos de Ga y Ni en los sitios de Al para su incorporación en las capas 1ª, 2ª y 4ª. Obsérvese que Ni y Ga son los sistemas más estables en la primera capa superficial. Volviendo nuestra atención a la adsorción e incorporación del Y, observamos que el Y debe localizarse principalmente en la 1ª capa superficial. La incorporación en capas internas puede ser posible, pero con una probabilidad menor. Además, la adsorción como átomo en la superficie es aún menos estable. Así pues, los átomos de Y sustituirán a los de Al únicamente en la primera capa superficial. Estos resultados confirman nuestra observación experimental.

Incorporamos además átomos de Ni una vez que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha incorporado átomos de Ga e Y, ya que nuestras pruebas experimentales sugieren que el Ga y el Y favorecen su adsorción e incorporación superficial. Primero adsorbimos e incorporamos Ni en la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) modificada con Ga (los átomos de Ga se incorporan en la primera capa de Al). Los resultados se muestran en la figura 36B; aquí podemos ver la adsorción e incorporación de Ni en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prístino como esferas de color verde. Obsérvese que cuando el Ga está presente en la superficie, los átomos de Ni se estabilizan en la parte superior de la superficie y también toman sitios de Al en la primera capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ambas estructuras son más estables que en el caso de la superficie prístina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y explican los resultados experimentales en los que el Y aumenta la probabilidad de encontrar especies superficiales de Ni (véanse las esferas de color rojo en la figura 36B).

Para determinar el papel de la incorporación de Ga e Y en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se llevaron a cabo una serie de cálculos de primeros principios -utilizando el marco de la Teoría del Funcional de la

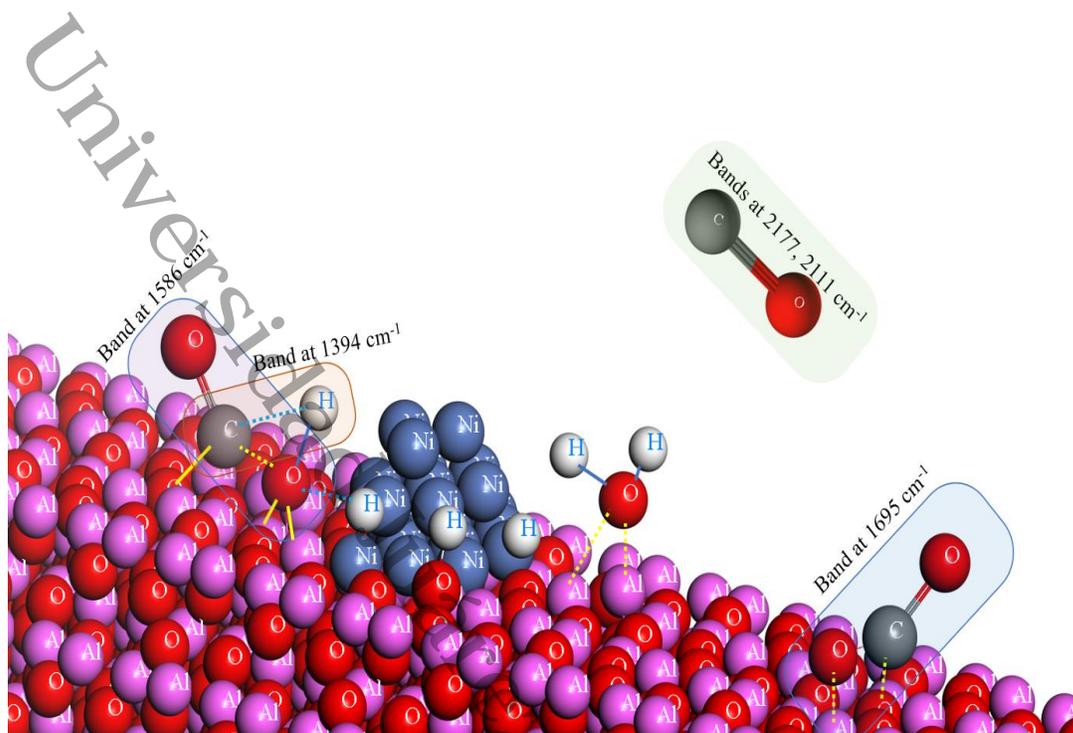


Densidad- implementado en el Paquete de Simulación Ab Initio de Viena (Higashiwaki y Fujita 2020 ; Kresse, et al.,1996) Los átomos de Al, O, Ga, Y y Ni se trataron con pseudopotenciales de onda aumentada por proyector (Kresse, et al.,1996; Kresse y Furthmüller, 1996) Los estados electrónicos expandidos como ondas planas se optimizaron a una energía de corte de 500 eV. El nivel de teoría utilizado para aproximar las energías de intercambio y correlación fue la aproximación de gradiente generalizada en la parametrización simple y transferible propuesta por Perdew, Burke y Ernzerof (Perdew et al., 1996). Se optimizó una malla de 4 x 4 x 4 puntos k para tratar la estructura en bloque del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A continuación, se modeló la estructura de superficie limpia/seca (0001) más estable siguiendo el método completo descrito en (Chen et al., 2022).

## 10.2 Correlación de la Estructura con los Resultados de Actividad Obtenidos

El análisis de FTIR de la muestra reducida de Ni/Al-0 mostraron bandas de gran intensidad relacionadas con los modos de vibración del CO, los formiatos y los carbonatos unidos al soporte como se muestra en la Figura 38 en los anexos. Estos resultados y la ausencia de CO<sub>2</sub> en el efluente *in situ* de la celda nos permitieron proponer un Esquema que se muestra en la figura 37 para la adsorción de CO y H<sub>2</sub>O en el soporte reducido de Al-0. Al aumentar la temperatura, los carbonatos puenteados a 1695 cm<sup>-1</sup> desaparecen, y al mismo tiempo, las vibraciones  $\nu_{CO_2}$  y  $\nu_{CH}$  de los formiatos aumentan, alcanzando una intensidad máxima c.a. 260 °C. Mientras tanto, los carbonatos iónicos (CO<sub>3</sub>) también aumentaron con la temperatura. Los espectros FTIR relacionados con las mediciones de reacción *in situ* de Ni/AlGa-25 y Ni/AlY-25 mostraron las mismas vibraciones con pequeños desplazamientos que no intervienen en la asignación de los modos vibracionales. Sin embargo, el perfil general de los espectros obtenidos en los tres casos era totalmente diferente entre sí.

Por un lado, se observa que los espectros relacionados con la reacción de desplazamiento de vapor de agua *in situ* con el catalizador Ni/Al-0 indica que los formiatos participan activamente en el mecanismo de reacción. Sin embargo, las pruebas obtenidas con el Ni/AlGa-25 indican que la menor intensidad de las vibraciones de los formiatos condujo a un aumento de la velocidad de reacción y a una mayor conversión de CO que en su homólogo Ni/AlGa-25. Por lo que se presenta un inconveniente de estos catalizadores Ni/Al-0 y Ni/AlY-25 que está relacionado con el modo vibracional relacionado con los carbonatos en ambos casos.



**Figura 37.** Modelo simulado para la adsorción de moléculas de CO y H<sub>2</sub>O sobre la superficie del catalizador Ni/Al-0 reducido (los átomos no están a escala), las líneas discontinuas indican la interacción entre átomos.

Coincidentemente, Finos et al. (Finos et al., 2012) informaron de que la presencia de Ga en materiales mixtos con ceria podía inhibir la formación de carbonatos bidentados y este efecto aumentaba con el incremento del contenido de óxido de galio en la muestra. Los autores afirmaron que la formación de especies de carbonatos más lábiles podría considerarse una señal de un catalizador adecuado para la reacción de desplazamiento de vapor de agua. Como ya se ha mencionado, los catalizadores Ni/AlGa-25 dieron lugar a una vibración de menor intensidad para los carbonatos y, al mismo tiempo, con una elevada actividad. La tendencia mencionada por Finos et al. (Finos et al., 2012) coincide también con la tendencia observada para la actividad catalítica en condiciones estacionarias, como se observa en la Figura 31, en la que los catalizadores preparados sobre las muestras de AlGa-x mostraron la mayor actividad entre los materiales. Por tanto, la interacción de CO y H<sub>2</sub>O con la superficie del catalizador podría modularse con la presencia de galio o itrio. En este punto, cabe mencionar que la superficie de las muestras AlY-x, con mayor basicidad que las muestras AlGa-x, como indicados por los valores de PZC, han demostrado previamente formar carbonatos estables que no se desorben en condiciones de reacción a alta temperatura (Mendoza-Núñez et al., 2022b). Esto podría



significar que la superficie de las muestras de AlY-x conserva y mantiene, hasta cierto punto, el CO adsorbido en lugar de ayudar a transformarlo.

Además, los resultados XPS indicaron que la composición del soporte se aproxima mucho a los valores nominales, como se ve en la Tabla 6. Sin embargo, el 5 % en peso de Ni impregnado en las muestras varía en la superficie debido al fenómeno de migración. Claramente, el Ni/Al-0 pierde la gran cantidad de Ni por migración a la masa, seguido de Ni/AlGa-25 con sólo un 3.3 % en peso de Ni en la superficie. De hecho, podemos establecer una tendencia en la que el Ni disponible en la superficie de los materiales sigue el orden: Ni/AlY-25>Ni/AlY-50>Ni/AlGa-50>Ni/AlGa-25>Ni/Al-0.

Este efecto estaba relacionado con la formación de espinelas subsuperficiales de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  causada por la afinidad de los átomos de Ni a los sitios tetraédricos libres del catión  $\text{Al}^{3+}$ . La Tabla 7 apoya esta suposición, ya que la descomposición de los espectros indica que las especies  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  están presentes en todos los catalizadores. Estos valores presentados en la Tabla 7 podrían combinarse con el peso atómico % observado en todas las muestras (Tabla 6) para proporcionar una tendencia adecuada sobre el  $\text{Ni}^0$  real obtenido en cada muestra. Siguiendo esta idea, multiplicando el % de  $\text{Ni}^0$  de las especies por el % en peso de Ni en la superficie se obtiene el  $\text{Ni}^0$  total por gramo de catalizador para cada muestra. Los valores obtenidos fueron los siguientes: 5 mg, 9 mg, 17 mg, 24 mg y 11 mg para las muestras Ni/Al-0, Ni/AlGa-25, Ni/AlGa-50, Ni/AlY-25 y Ni/AlY-50, respectivamente. A partir de estos valores, cabe suponer que los catalizadores más activos serían los de Ni/AlY-25, ya que esta muestra presentaba la mayor cantidad de  $\text{Ni}^0$  en la superficie entre los materiales.

Es importante recordar que los átomos metálicos catalíticamente activos para la reacción de desplazamiento de vapor de agua, se consideran sólo los situados en la periferia de las nanopartículas (Díaz de León et al., 2020),(Flytzani-Stephanopoulos, 2017). Por lo tanto, la dispersión del níquel sobre la superficie de los soportes también desempeña un papel esencial en la actividad catalítica. Recientemente, en el grupo de investigación de los resultados obtenidos informo que el metal noble interactúa con el soporte AlGa-25 en diferentes grados, afectando a su dispersión y generando nanopartículas metálicas de óxido con diferentes tamaños medios independientemente de que la cantidad de metales impregnados sea la misma en todos los casos (Díaz de León et al., 2020). No obstante, estos análisis demuestran que la



muestra con el menor tamaño medio de partícula no era el catalizador más activo entre los materiales estudiados. En este caso, observamos partículas de Ni de mayor tamaño en las muestras AlGa-50 y AlY-50 que en AlGa-25 y AlY-25 mediante la medición TEM; Coincidentemente, la actividad fue mayor en las dos primeras muestras. Por otra parte, se debe mencionar que es bien sabido que el Ni forma metano en condiciones de la reacción de desplazamiento de vapor de agua, lo que reduce su eficacia, a pesar de que este producto secundario también podría utilizarse como fuente de energía (Ashok et al., 2018).

Además, el principal objetivo de la reacción de desplazamiento de vapor de agua es la producción de hidrógeno, por lo que debe minimizarse la presencia de metano en el efluente del reactor. En este sentido, el papel del Ni en esta reacción es adsorber CO y transformarlo en CO<sub>2</sub> (J. H. Lin & Gulians, 2012b). La observación de carbonilos de níquel de 2 100 cm<sup>-1</sup> a 2 050 cm<sup>-1</sup> en las mediciones FTIR presentadas en la Sección 9.2 indica que la interfase Ni-soporte está adsorbiendo CO. Con la presencia de otras nanopartículas de níquel en las proximidades, la formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> es directa (Ashok et al., 2018). Sin embargo, en estas circunstancias, los formiatos observados sólo serían espectadores durante la reacción de los carbonilos. Además, la bibliografía suele relacionar la adsorción de CO directamente sobre la especie Ni<sup>0</sup> con estos modos vibracionales (Belykh et al., 2019, Zarfl et al., 2015). Observamos en las muestras Ni/Al-0 y Ni/AlY-25 que la presencia de esta depende de la temperatura, aumentando primero y disminuyendo después con el aumento de la conversión (ver Figuras 31 y 32), evitando la formación de metano. Por lo tanto, los productos de la WSGR podrían ser el resultado del mecanismo carbonílico a bajas temperaturas (< 300 °C) y del mecanismo del formiato a altas temperaturas (> 300 °C).



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## **Capítulo V: Conclusiones**



## 11 Conclusiones

Se lograron sintetizar los materiales propuestos como el óxido de aluminio nanoestructurado y los óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  mediante un método hidrotermal en presencia del tensoactivo Tritón X-100, como soportes adecuados para catalizadores de Ni en la WGSR.

Los análisis de fisisorción de  $\text{N}_2$  revelaron una alta área específica ( $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), un volumen de poro de  $0.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  y una distribución unimodal de poros centrada en 6.1 nm con una menor contribución de poros con diámetros desde 4.1 hasta 7.4 nm, se encontró que hay una disminución del área específica y volumen de poro cuando aumenta el porcentaje de galio e itrio.

La incorporación de los dos óxidos a la estructura de alúmina fue completa para la carga del 25 % en peso. Ambos promotores de óxido de alúmina indujeron a una mejora de la actividad catalítica de WSGR, observándose un efecto más significativo en los catalizadores con Ga. Según los resultados estructurales y superficiales, el Ga y el Y modulan la interacción entre el níquel y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , afectando a la cantidad de superficie y al tamaño de las partículas de níquel. Estas dos propiedades determinaron el número de átomos de níquel en la frontera níquel-soporte considerados los sitios activos en la WSGR. La evaluación en flujo continuo de los catalizadores activados basados en Ni demostró que todas las muestras preparadas eran activas en la reacción.

Los resultados de FTIR *in situ*, demostraron que el Ga y el Y inhibieron la formación de carbonilos de níquel, que se consideran precursores de la formación indeseada de metano. La presencia de Ga (III) e Y(III) puede reducir la basicidad de la superficie, disminuyendo la adsorción de CO y  $\text{CO}_2$ , dando lugar a bandas de absorción más débiles. La variación de los picos relacionados con el formiato y la temperatura sugiere la participación de especies de formiato como intermediarios en el mecanismo de reacción.

Se continúan las investigaciones sobre cálculos DFT para arrojar los resultados sobre el mecanismo que se produce en nuestros materiales basados en Ni. Por último, no se obtiene la presencia de metano en los efluentes del reactor, lo que indica que estos soportes podrían actuar como supresores de metano en nuestras condiciones de reacción ya que otros autores también informaron de la baja producción de metano utilizando catalizadores basados en Ni en la



WSGR, sugiriendo también que el Ni con bajo número de coordinación se muestra como la barrera para el rompimiento del enlace de C-O, impidiendo la formación de metano como en nuestro caso.

Finalmente, se propone hacer un estudio profundo del contenido de Ni en los catalizadores más activos para esta reacción novedosa con un enfoque de estudio teórico considerando los sitios de adsorción de Ni en las superficies Ni (111) y Ni (211) para explicar plenamente nuestros resultados, como indican Yin et al para corroborar nuestros hallazgos y propuestas anteriores como base de conocimiento para avanzar en la investigación sobre catalizadores que promuevan la formación de productos de valor agregado con la finalidad de contribuir a las propuestas de alternativas de energéticos más limpios para el medio ambiente.

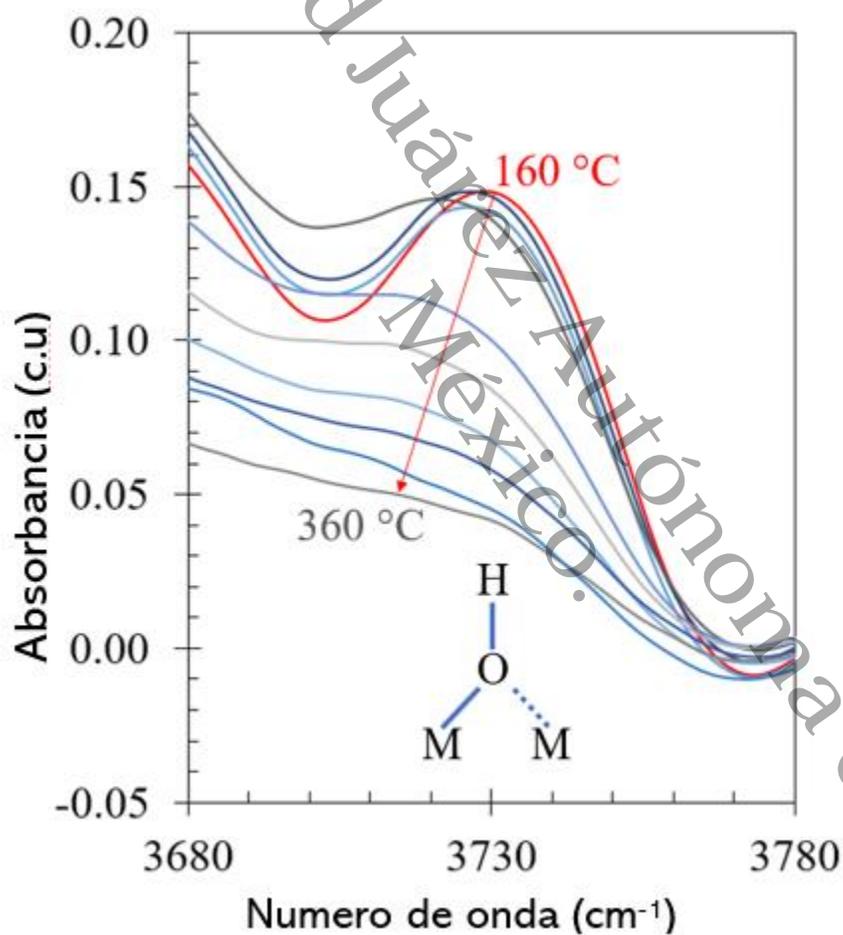
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.



## Anexos

### 12 Anexo I

Como se hace mención en la sección 7.4.4. en la figura 38 se puede observar el análisis de FTIR de la muestra reducida de Ni/Al-0 donde se muestran bandas de gran intensidad relacionadas con los modos de vibración del CO, los formiatos y los carbonatos unidos al soporte.

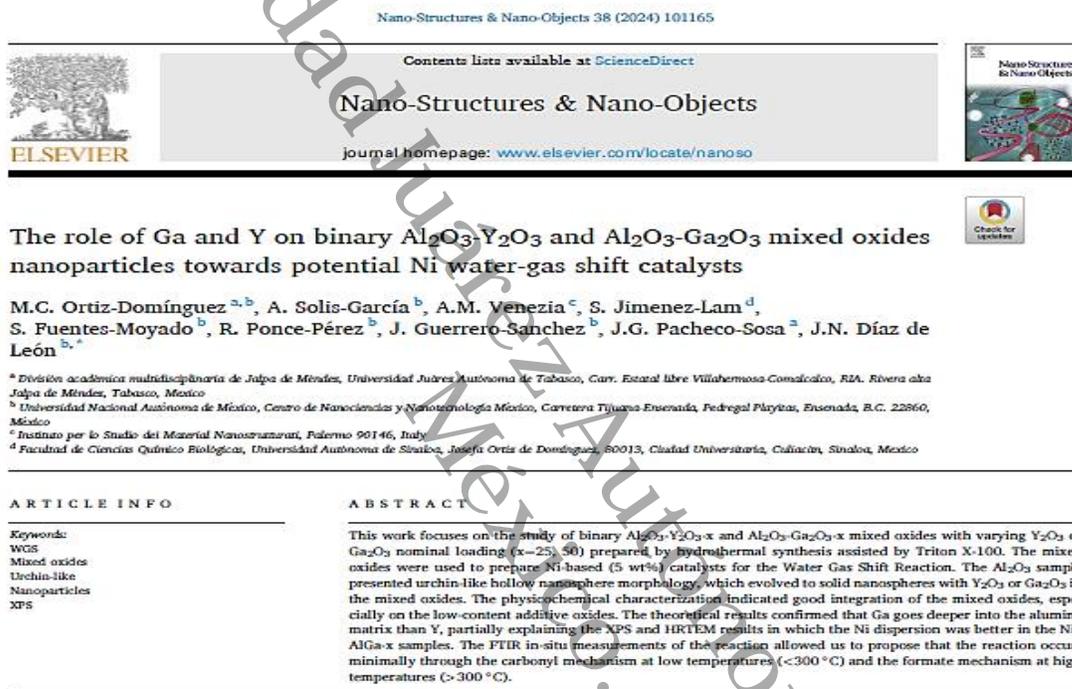


**Figura 38.** Espectros FTIR in-situ para las muestras Ni/Al-0 reducidas después de la entrada de CO y H<sub>2</sub>O en la región de la OH adsorbido como función de la temperatura.



## 13 Anexo 2

A partir de los resultados experimentales obtenidos en esta tesis se deriva el artículo científico de la figura 40 “*The role of Ga and Y on binary  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  and  $Al_2O_3$ - $Ga_2O_3$  mixed oxides nanoparticles towards potential Ni water-gas shift catalysts*”, publicado el 16 de abril de 2024 en Nano-Structures & Nano-Objects 38 (2024) 101165 (<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101165>).



### 1. Introduction

Greenhouse gases (GHG) like  $CO_2$ ,  $CO$ , and methane could be used as raw materials to produce hydrocarbons sustainably. Besides this, the three GHG coexist in many industrial applications, i.e., the industrial hydrogen production from the water gas shift (WGS) reaction [1]. The carbon monoxide with steam is sent to the reformer along with some hydrocarbon in this process. When the  $C_nH_m$  hydrocarbon comes into contact with water in the presence of catalysts and high temperatures ( $\sim 800^\circ C$ ), it forms  $CO$  and  $H_2$ , which also, depending on the contact time, can derive in methane [2]. Then, the reformer effluent is sent to the WGS reactors, which operate under lower temperature ( $400^\circ C$ - $500^\circ C$ ) conditions to thermodynamically shift the equilibrium to hydrogen production [2,3]. It is well known that several supported metals and metal oxides could catalyze this reaction. Early reports presented periodic trends of alumina-supported metals for the WGS reaction. Several metals of groups VIII, VIII, and IB were analyzed, and

the highest activity was presented by the  $Cu/Al_2O_3$  sample [2]; this was explained in terms of the heat of adsorption for the carbon monoxide over Cu.

Materials with higher activities and compositions are industrially classified into four general groups: high and low-temperature WGS catalysts [3]. The high-temperature WGS (HTS) catalysts typically comprise around 74% of  $Fe_2O_3$ , 14% of  $Cr_2O_3$ , and 0.2% of  $MgO$  balance with volatile compounds [4]. These ferrocchrome catalysts can operate in the range of  $300^\circ C$  to  $450^\circ C$ . Meanwhile, the low-temperature WGS (LTS) catalysts are prepared mainly with copper-zinc oxides and work between  $190^\circ C$  and  $250^\circ C$  [5]. The third type is sulfides based on cobalt and molybdenum, which are principally used when the stream carries some sulfur content, and they are called sour gas shift catalysts [5]. The fourth type is the middle-temperature WGS (MTS) catalysts, which in real terms are LTS or HTS catalysts modified with promoters or additives to work under these conditions. In this direction, the MTS catalysts are extensively studied using alumina as support and metals like Pt [6,7], Pd

\* Corresponding author.  
E-mail address: noejd@ens.cyn.unam.mx (J.N. Díaz de León).

<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101165>

Received 29 December 2023; Received in revised form 20 March 2024; Accepted 16 April 2024  
2352-507X/© 2024 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

**Figura 39.** Caratula de artículo científico publicado en la revista Nano-Structures & Nano-Objects 38 (2024) 101165 (<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101165>), abril de 2024.



## 14 Anexo 3

### Participación en congresos

- I. Participación con el trabajo: **“Síntesis de materiales catalíticos de  $WO_x/ZrO_2$  y su evaluación en la eliminación de compuestos azufrados”**, presentado en el II Foro de Procesos de Transformación de Hidrocarburos, por María Cecilia Ortiz Domínguez, Enelio Torres García, José Guadalupe Pacheco Sosa, Dora María Frías Márquez, Mario Alberto Guzmán Cruz y Jorge Ulises Reyes López. Villahermosa, Tabasco, 4 al 6 de septiembre 2019.
- II. Participación con el trabajo: **“Evaluación del efecto del soporte en catalizadores trimetálicos de NiMoW, en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno”**, presentado en el XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis por Mario Alberto Guzmán Cruz, María Cecilia Ortiz Domínguez, Francisco Alejandro De la Rosa Priego, José Guadalupe Pacheco Sosa, Dora María Frías Márquez, Maritza Echeverría, Andrea Paola Toro Chalen, Gildardo Torres Otañez, Sergio Fuentes Moyado y Noé Díaz. Modalidad virtual del 26 al 28 de octubre de 2020.
- III. Participación con el trabajo: **“Deshidratación y deshidrogenación de isopropanol sobre nanopartículas de  $Al_2O_3-Y_2O_3$ ”**, presentado por Elvira Marina Mendoza Núñez, Alfredo Solís-García, David Domínguez Vargas, Oscar Edel, Contreras-López, María Cecilia Ortiz-Domínguez, Carlos Eduardo Soto Arteaga, Sergio Fuentes-Moyado, Jorge Noé Díaz de León, del 18 al 23 de septiembre de 2022.
- IV. Participación con el trabajo: **“Síntesis y caracterización de óxidos mixtos nanoestructurados de AlGa-x Y AlY-x con potencial aplicación como soportes de catalizadores para la reacción de desplazamiento de vapor de agua”** presentado en el IX Congreso Internacional y XVIII Congreso Mexicano de Catálisis, María Cecilia Ortiz Domínguez, Guadalupe Pacheco Sosa, Dora María Frías Márquez, y Jorge Noé Díaz de León, del 11 al 16 de noviembre de 2023.
- V. Participación con el trabajo: **“Óxidos mixtos nanoestructurados de AlGa-x y AlY-x con potencial aplicación como soportes de catalizadores para la WGS”**, presentado en 4to. Congreso Internacional de Química, Sustentabilidad Energética y Ambiental, por María Cecilia Ortiz Domínguez, Jorge Ulises Reyes López, Mario Alberto Guzmán Cruz, José Guadalupe Pacheco Sosa y Jorge Noé Díaz de León. Modalidad virtual, del 27 de noviembre al 01 de diciembre de 2023.
- VI. Participación con el trabajo: **“Evaluación catalítica de Ni soportado en óxidos mixtos de Al con Ga e Y, en la reacción de desplazamiento de vapor de agua”**, presentación oral en el XXIX Congreso Iberoamericano de Catálisis por María Cecilia Ortiz Domínguez, José Guadalupe Pacheco Sosa, Alfredo Solís García, Dora María Frías Márquez y Jorge Noé Díaz de León, Bilbao, España del 23 al 27 de septiembre de 2024.



### Síntesis y Caracterización de óxidos mixtos Nanoestructurados de AlGa-x y AlY-x con potencial aplicación como soportes de catalizadores para la reacción de Desplazamiento de Vapor de Agua

M.C. Ortiz-Domínguez<sup>1</sup>, J.G. Pacheco-Sosa<sup>1</sup>, A. Solís-García<sup>2</sup>, D.M. Frías-Márquez<sup>1</sup>



Se sintetizaron óxidos mixtos nanoestructurados de AlGa-x y AlY-x con propiedades modificadas respecto a sus óxidos puros, siendo evaluados en la reacción de desplazamiento de vapor de agua. La cual presenta una nanoestructura favorable para el desplazamiento de H<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub> se caracterizó la morfología, propiedades texturales, estructura y propiedades ópticas. Se observó la gran actividad del sustrato con los óxidos modificados para formar los óxidos mixtos y visualizar el efecto del soporte directo de catalizadores nanoestructurados mixtos y nanoestructurados. Se encontró que ambos sistemas de óxidos de Ga y de Y, presentan altas áreas específicas (> 223 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y determinaron que estos gran potencial para utilizarlos como soportes para disponer la fase activa de la WGS.



Figura 1. Síntesis de los soportes AlGa-x y AlY-x por el método hidrotérmico.

Soporte	SBBT m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Por mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Por mm <sup>3</sup>
AlG	223	0.20	0.1
AlGa-25	216	0.2	0.8
AlGa-50	128	0.3	0.2
AlGa-100	24	0.03	0.8
AlY-25	196	0.25	0.7
AlY-50	142	0.18	0.4
AlY-100	20	0.06	0.1

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales AlGa-x y AlY-x. Área específica (SA), volumen de poro (Vp) y diámetro de poro (Dp).

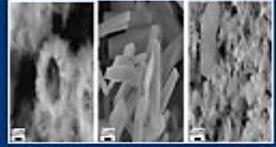


Figura 3. Micrografías SEM para Al-G, B), AlGa-100 (Ga-G) y C) AlY-100 (Y-G) de las muestras de los óxidos puros calcinados a 500 °C.

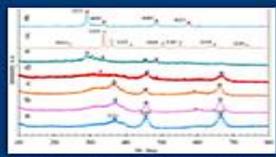


Figura 2. Espectrogramas EDS de las muestras AlGa-25 (AlGa-25) y AlY-25 (AlY-25) de las muestras de los óxidos puros calcinados a 500 °C.

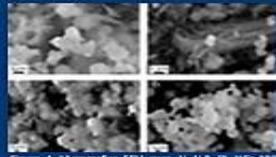
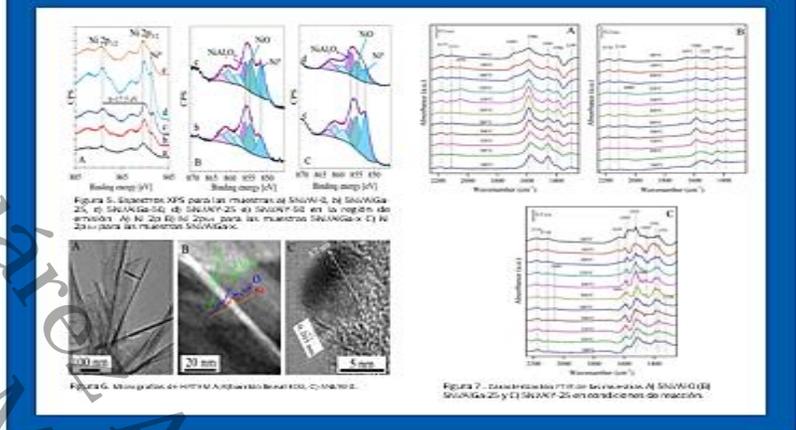


Figura 4. Micrografías SEM para Al-G, B) AlGa-25 (Ga-G) y C) AlY-25 (Y-G) de las muestras de los óxidos puros calcinados a 500 °C.

## Obtención de H<sub>2</sub> en el desplazamiento de vapor de agua a partir de materiales con Ni con gran potencial para incrementar la actividad catalítica



- o Determinando la estructura, morfología y propiedades texturales se observa una fuerte dependencia de la composición de cada sistema y diferencia entre ellos al aumentar la concentración de los óxidos modificadores.
- o Existe una gran afinidad de los metales Al, Ga e Y para modificar los materiales formando óxidos mixtos.
- o Se encontró la presencia de diversas morfologías para las muestras con Ga un conjunto de varillas y para las muestras con Y microesferas de diferentes tamaños en ambos sistemas.
- o La muestra AlY-25 tiene gran potencial como soporte catalítico ya que conserva el alta área superficial.
- o La incorporación del metal al soporte incrementa la actividad catalítica.

Los autores desean reconocer el apoyo financiero proporcionado por DGAPA-PAPIIT IA-100322. Finalmente, queremos agradecer a E. Aparicio, I. Gradilla, D. Domínguez, F. Ruíz, E. Flores, J.A. Díaz y P. Casillas, R. Yocupicio, L. Pérez, C. Soto, por su experta asistencia técnica.

Figura 40. Poster presentado en el IX Congreso Internacional y XVIII Congreso Mexicano de Catálisis en noviembre de 2023.



## Referencias

- , A., Chakraborty, R. K., & Ryan, M. J. (2021). Evaluation of sustainable hydrogen production options using an advanced hybrid MCDM approach: A case study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 4567–4591. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.232>
- Abyzov, A. M. (2019). Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Commercial Production of Dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Refractories and Industrial Ceramics*, 60(1), 24–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>
- Adrover, M. E., Borio, D., & Pedernera, M. (2017). Comparison between WGS membrane reactors operating with and without sweep gas: Limiting conditions for co-current flow. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(8), 5139–5149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.075>
- Aguila, G., Valenzuela, A., Guerrero, S., & Araya, P. (2013). WGS activity of a novel Cu-ZrO<sub>2</sub> catalyst prepared by a reflux method. Comparison with a conventional impregnation method. *Catalysis Communications*, 39, 82–85. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.05.007>
- Alarcón-Flores, G., García-Hipolito, M., Aguilar-Frutis, M., Zaleta-Alejandre, E., Chacón, C., Ramos-Brito, F., Carmona-Téllez, S., Guzmán-Mendoza, J., & Falcony, C. (2015). Synthesis and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> phosphor powders by simple solvent evaporation. *Ceramics International*, 41(1), 743–748. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.133>
- Alhalaili, B., Mao, H., & Islam, S. (2018). Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire Synthesis and Device Applications. En *Novel Nanomaterials - Synthesis and Applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72464>
- Ali, W. A., Bharath, G., Morajkar, P. P., Salkar, A. V., Haija, M. A., & Banat, F. (2021). Morphology-dependent catalytic activity of tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) nanostructures for hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(30), 305502. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abfad6>
- Amirabadizadeh, A., & Momeni Larimi, Z. (2014). Synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by modified transient morphology method. *Applied Mechanics and Materials*, 446–447, 62–67. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.446-447.62>
- Ammal, S. C., & Heyden, A. (2013). Origin of the unique activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for the water-gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, 306, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.014>
- Ammal, S. C., & Heyden, A. (2017). Water-Gas Shift Activity of Atomically Dispersed Cationic Platinum versus Metallic Platinum Clusters on Titania Supports. *ACS Catalysis*, 7(1), 301–309. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02764>
- Azzolina-Jury, F., & Thibault-Starzyk, F. (2017). Mechanism of Low-Pressure Plasma-Assisted CO<sub>2</sub> Hydrogenation Over Ni-USY by Microsecond Time-resolved FTIR Spectroscopy. *Topics in Catalysis*, 60(19–20), 1709–1721. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0849-2>
- Bang, G., Moon, D. K., Kang, J. H., Han, Y. J., Kim, K. M., & Lee, C. H. (2021). High-purity hydrogen production via a water-gas-shift reaction in a palladium-copper catalytic membrane reactor integrated with pressure swing adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 411, 128473. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128473>



- Barrio, L., Kubacka, A., Zhou, G., Estrella, M., Martínez-Arias, A., Hanson, J. C., Fernández-García, M., & Rodríguez, J. A. (2010). Unusual physical and chemical properties of ni in ce1-xni xo2-y oxides: Structural characterization and catalytic activity for the water gas shift reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(29), 12689–12697. <https://doi.org/10.1021/jp103958u>
- Basile, A., Chiappetta, G., Tosti, S., & Violante, V. (2001). Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor. *Separation and Purification Technology*, 25(1–3), 549–571. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00168-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00168-X)
- Berry, G. D., & Aceves, S. M. (2006). La Economía del Hidrógeno como Solución al Problema de la Estabilización del Clima Mundial\*. *Acta Universitaria*, 16(1), 5–14.
- Bouarab, R., Bennici, S., Mirodatos, C., & Auroux, A. (2014). Hydrogen Production from the Water-Gas Shift Reaction on Iron Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis*, 2014, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2014/612575>
- Brenna, G. (2010). *New catalyst for the H2 production by water-gas shift reaction processes*.
- Cai, G., He, Y., Ren, H., Zhan, Y., Chen, C., Luo, Y., & Jiang, L. (2021). Hydrogen production via water-gas shift reaction by Cu/SiO2 catalyst: A case study of CeO2 doping. *Energy and Fuels*, 35(4), 3521–3528. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04192>
- Callaghan, C. A. (2006). *Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach*.
- Callaghan, C., Fishtik, I., Datta, R., Carpenter, M., Chmielewski, M., & Lugo, A. (2003). An improved microkinetic model for the water gas shift reaction on copper. *Surface Science*, 541(1–3), 21–30. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00953-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00953-1)
- Campbell, J. S. (1970). Influences of Catalyst Formulation and Poisoning on the Activity and Die-Off of Low Temperature Shift Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 9(4), 588–595. <https://doi.org/10.1021/i260036a016>
- Cárdenas-Arenas, A., Quindimil, A., Davó-Quiñonero, A., Bailón-García, E., Lozano-Castelló, D., De-La-Torre, U., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A., González-Velasco, J. R., & Bueno-López, A. (2020a). Isotopic and *in situ* DRIFTS study of the CO2 methanation mechanism using Ni/CeO2 and Ni/Al2O3 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118538. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118538>
- Cárdenas-Arenas, A., Quindimil, A., Davó-Quiñonero, A., Bailón-García, E., Lozano-Castelló, D., De-La-Torre, U., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A., González-Velasco, J. R., & Bueno-López, A. (2020b). Isotopic and *in situ* DRIFTS study of the CO2 methanation mechanism using Ni/CeO2 and Ni/Al2O3 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118538. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118538>
- Catapan, R. C., Oliveira, A. A. M., Chen, Y., & Vlachos, D. G. (2012). DFT study of the water-gas shift reaction and coke formation on Ni (111) and Ni (211) surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(38), 20281–20291. <https://doi.org/10.1021/jp302488f>
- Chávez Ramírez, A. U. (2020). *México y su transición a un sistema energético basado en el hidrógeno*. Sistema de Centros Públicos de Investigación CONACYT.



- Chen, C., Ruan, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., & Wei, K. (2014). The significant role of oxygen vacancy in Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst for enhancing water-gas-shift performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.074>
- Claudio-Piedras, A., Ramírez-Zamora, R. M., Alcántar-Vázquez, B. C., Gutiérrez-Martínez, A., Mondragón-Galicia, G., Morales-Anzures, F., & Pérez-Hernández, R. (2021). One dimensional Pt/CeO<sub>2</sub>-NR catalysts for hydrogen production by steam reforming of methanol: Effect of Pt precursor. *Catalysis Today*, 360, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.013>
- Collins, S. E., Delgado, J. J., Bernal, S., Bonivardi, A. L., & Baltanás, M. A. (2011). *Estudio in-situ del rol de las partículas bimetálicas Pd-Ga en el mecanismo bifuncional de hidrogenación de CO 2 a metanol sobre un catalizador de Pd / β-Ga 2 O 3*. 217(1994), 2011.
- 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., Loera-Serna, S., Zepeda, T. A., Domínguez, D., Pawelec, B., Venezia, A. M., & Fuentes-Moyado, S. (2020). Noble metals supported on binary  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide as potential low-temperature water-gas shift catalysts. *Fuel*, 266, 117031. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.117031>
- Díaz De León, J. N., Picquart, M., Massin, L., Vrinat, M., & De Los Reyes, J. A. (2012). Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364, 311–321. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2012.07.006>
- 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>
- Djuričić, B., Kolar, D., & Memić, M. (1992). Synthesis and properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder obtained by different methods. *Journal of the European Ceramic Society*, 9(1), 75–82. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90080-W](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90080-W)
- Dou, B., Zhao, L., Zhang, H., Wu, K., & Zhang, H. (2021). Renewable hydrogen production from chemical looping steam reforming of biodiesel byproduct glycerol by mesoporous oxygen carriers. *Chemical Engineering Journal*, 416, 127612. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127612>
- Duan, S., Du, Z., Fan, H., & Wang, R. (2018). Nanostructure optimization of platinum-based nanomaterials for catalytic applications. En *Nanomaterials* (Vol. 8, Número 11). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/nano8110949>
- Ebrahimi, P., Kumar, A., & Khraisheh, M. (2020). A review of recent advances in water-gas shift catalysis for hydrogen production. En *Emergent Materials* (Vol. 3, Número 6, pp. 881–917). Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00116-y>
- Farzanfar, J., & Rezvani, A. R. (2015). Study of a Mn-Cr/TiO<sub>2</sub> mixed oxide nanocatalyst prepared via an inorganic precursor complex for high-temperature water-gas shift reaction. *Comptes Rendus Chimie*, 18(2), 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.007>



- Fernández-Valverde, S. M. (2010). *Hidrógeno como energético y materiales para celdas de combustible*.
- Föttinger, K., Emhofer, W., Lennon, D., & Rupprechter, G. (2017a). Adsorption and Reaction of CO on (Pd-) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Pd-) ZrO<sub>2</sub>: Vibrational Spectroscopy of Carbonate Formation. *Topics in Catalysis*, 60(19–20), 1722–1734. <https://doi.org/10.1007/S11244-017-0852-7/TABLES/3>
- Föttinger, K., Emhofer, W., Lennon, D., & Rupprechter, G. (2017b). Adsorption and Reaction of CO on (Pd-) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Pd-) ZrO<sub>2</sub>: Vibrational Spectroscopy of Carbonate Formation. *Topics in Catalysis*, 60(19–20), 1722–1734. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0852-7>
- Fu, Q., Wang, D., Li, X., Yang, Q., Xu, Q., Ni, B. J., Wang, Q., & Liu, X. (2021). Towards hydrogen production from waste activated sludge: Principles, challenges and perspectives. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 135, p. 110283). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110283>
- Gabrovska, M., Ivanov, I., Nikolova, D., Kovacheva, D., & Tabakova, T. (2021). Hydrogen production via water-gas shift reaction over gold supported on Ni-based layered double hydroxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 458–473. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.214>
- García-Moncada, N., Groppi, G., Beretta, A., Romero-Sarria, F., & Odriozola, J. A. (2018). Metal micro-monoliths for the kinetic study and the intensification of the water gas shift reaction. *Catalysts*, 8(12), 594. <https://doi.org/10.3390/catal8120594>
- Gawade, P., Mirkelamoglu, B., Tan, B., & Ozkan, U. S. (2010). Cr-free Fe-based water-gas shift catalysts prepared through propylene oxide-assisted sol-gel technique. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 321(1–2), 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.02.002>
- George, G., Senthil, T., Luo, Z., & Anandhan, S. (2021). Sol-gel electrospinning of diverse ceramic nanofibers and their potential applications. En *Electrospun Polymers and Composites* (pp. 689–764). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819611-3.00022-4>
- Giunta, P., Amadeo, N., & Laborde, M. (2006). Simulation of a low temperature water gas shift reactor using the heterogeneous model/application to a pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 156(2), 489–496. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.036>
- Gokhale, A. A., Dumesic, J. A., & Mavrikakis, M. (2008). On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper. *Journal of the American Chemical Society*, 130(4), 1402–1414. <https://doi.org/10.1021/ja0768237>
- Goncalves, T. J., & Siahrostami, S. (2021). The role of Pt in  $\alpha$ -MoC on the water-gas shift reaction at low temperatures. *Joule*, 5(3), 521–523. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.03.003>
- Guo, S., Li, X., Li, J., & Wei, B. (2021). Boosting photocatalytic hydrogen production from water by photothermally induced biphasic systems. *Nature Communications*, 12(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21526-4>
- Hajizadeh-Oghaz, M., Razavi, R. S., Barekat, M., Naderi, M., Malekzadeh, S., & Rezazadeh, M. (2016). Synthesis and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by sol-gel process for transparent ceramics applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78(3), 682–691. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-3986-3>



- Helmi, A., Fernandez, E., Melendez, J., Tanaka, D. A. P., Gallucci, F., & Van Sint Annaland, M. (2016). Fluidized bed membrane reactors for ultra-pure H<sub>2</sub> production - A step forward towards commercialization. *Molecules*, *21*(3), 376. <https://doi.org/10.3390/molecules21030376>
- Hu, J., Li, Y., Zhen, Y., Chen, M., & Wan, H. (2021). *In situ* FTIR and ex situ XPS/HS-LEIS study of supported Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/ZnO catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Chinese Journal of Catalysis*, *42*(3), 367–375. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63672-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63672-5)
- Huang, E., Li, J., Wu, G., Dai, W., Guan, N., & Li, L. (2017). A simple synthesis of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GaN nanocrystals. *RSC Advances*, *7*(76), 47898–47903. <https://doi.org/10.1039/c7ra10639d>
- Huang, G., Lu, C. H., & Yang, H. H. (2018). Magnetic Nanomaterials for Magnetic Bioanalysis. En *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications* (pp. 89–109). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814497-8.00003-5>
- Huang, G., Zhanglian, H., Shizhu, Z., Pengyue, Z., & Xianping, F. (2006). Synthesis of Yttrium Oxide Nanocrystal via Solvothermal Process. *Journal of Rare Earths*, *24*(1 SUPPL. 1), 47–50. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60319-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60319-6)
- 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>
- Huang, S. C., Lin, C. H., & Wang, J. H. (2010). Trends of water gas shift reaction on close-packed transition metal surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, *114*(21), 9826–9834. <https://doi.org/10.1021/jp1005814>
- Jeong, D. W., Jang, W. J., Shim, J. O., Han, W. B., Roh, H. S., Jung, U. H., & Yoon, W. L. (2014). Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts. *Renewable Energy*, *65*, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.035>
- Jin, P., Wang, L., Ma, X., Lian, R., Huang, J., She, H., Zhang, M., & Wang, Q. (2021). Construction of hierarchical ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@PCN-224 heterojunction for boosting photocatalytic performance in hydrogen production and degradation of tetracycline hydrochloride. *Applied Catalysis B: Environmental*, *284*, 119762. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119762>
- Jin, S., Park, Y., Bang, G., Vo, N. D., & Lee, C. H. (2021). Revisiting magnesium oxide to boost hydrogen production via water-gas shift reaction: Mechanistic study to economic evaluation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *284*, 119701. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119701>
- Kaya, E. E., & Gürmen, S. (2020). A straightforward approach for the synthesis of nanostructured Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles: Synthesis, morphology, microstructure and crystal imperfection. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, *115*, 113668. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113668>
- Kennedy, J., Hayward, J., Davies, P. R., & Bowker, M. (2021). Hydrogen production by the photoreforming of methanol and the photocatalytic water-gas shift reaction. *JPhys Energy*, *3*(2), 24007. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abdd82>



- Kim, G. Y., Mayor, J. R., & Ni, J. (2005). Parametric study of microreactor design for water gas shift reactor using an integrated reaction and heat exchange model. *Chemical Engineering Journal*, *110*(1–3), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.05.015>
- Kim, K. J., Lee, Y. L., Na, H. S., Ahn, S. Y., Shim, J. O., Jeon, B. H., & Roh, H. S. (2020). Efficient waste to energy conversion based on Co CeO<sub>2</sub> catalyzed water-gas shift. *Catalysts*, *10*(4), 420. <https://doi.org/10.3390/catal10040420>
- Ko, J. B., Bae, C. M., Jung, Y. S., & Kim, D. H. (2005). Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures. *Catalysis Letters*, *105*(3–4), 157–161. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-8685-6>
- 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 yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, *117*(34), 17666–17673. [https://doi.org/10.1021/JP405625X/SUPPL\\_FILE/JP405625X\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JP405625X/SUPPL_FILE/JP405625X_SI_001.PDF)
- Konar, S., Kalita, H., Puvvada, N., Tantubay, S., Mahto, M. K., Biswas, S., & Pathak, A. (2016). Shape-dependent catalytic activity of CuO nanostructures. *Journal of Catalysis*, *336*, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.017>
- Kumar, A., Sharma, G., Kumari, A., Guo, C., Naushad, M., Vo, D. V. N., Iqbal, J., & Stadler, F. J. (2021). Construction of dual Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> heterojunction for visible and solar powered coupled photocatalytic antibiotic degradation and hydrogen production: Boosting via I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> and Bi<sup>3+</sup>/Bi<sup>5+</sup> redox mediators. *Applied Catalysis B: Environmental*, *284*, 119808. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119808>
- Lee, C. H., Kim, S., Yoon, H. J., Yoon, C. W., & Lee, K. B. (2021). Water gas shift and sorption-enhanced water gas shift reactions using hydrothermally synthesized novel Cu–Mg–Al hydrotalcite-based catalysts for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *145*, 111064. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111064>
- Lee, J. Y., Lee, D. W., Lee, K. Y., & Wang, Y. (2009). Cr-free Fe-based metal oxide catalysts for high temperature water gas shift reaction of fuel processor using LPG. *Catalysis Today*, *146*(1–2), 260–264. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.041>
- Levin, D. B., & Chahine, R. (2010). Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*(10), 4962–4969. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.067>
- Levin, D. B., Islam, R., Cicek, N., & Sparling, R. (2006). Hydrogen production by *Clostridium thermocellum* 27405 from cellulosic biomass substrates. *International Journal of Hydrogen Energy*, *31*(11), 1496–1503. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.015>
- Li, L., Wei, W., & Behrens, M. (2012). Synthesis and characterization of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared from aqueous solutions by controlled precipitation. *Solid State Sciences*, *14*(7), 971–981. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.04.037>
- Li, N., & Yanagisawa, K. (2008). Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method. *Journal of Solid-State Chemistry*, *181*(8), 1738–1743. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.03.031>



- Li, X., Chen, Y., Qian, Q., Liu, X., Xiao, L., & Chen, Q. (2012). Preparation and photoluminescence characteristics of Tb-, Sm- and Dy-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers by electrospinning. *Journal of Luminescence*, 132(1), 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.07.003>
- Lin, C. H., Chen, C. L., & Wang, J. H. (2011). Mechanistic studies of water-gas-shift reaction on transition metals. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(38), 18582–18588. <https://doi.org/10.1021/jp2034467>
- Lin, J. H., & Gulians, V. V. (2012). Alumina-supported Cu@Ni and Ni@Cu core-shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic activity in water-gas-shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, 445–446, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.013>
- Luengnaruemitchai, A., Osuwan, S., & Gulari, E. (2003). Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>, and Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Communications*, 4(5), 215–221. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00036-0)
- Luo, L., Gong, Z., Ma, J., Wang, K., Zhu, H., Li, K., Xiong, L., Guo, X., & Tang, J. (2021). Ultrathin sulfur-doped holey carbon nitride nanosheets with superior photocatalytic hydrogen production from water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 284, 119742. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119742>
- Madeira, J. G. F., Oliveira, E. M., Springer, M. V., Cabral, H. L., Barbeito, D. F. do C., Souza, A. P. G., Moura, D. A. da S., & Delgado, A. R. S. (2021). Hydrogen production from swine manure biogas via steam reforming of methane (SRM) and water gas shift (WGS): An ecological, technical, and economic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(13), 8961–8971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.015>
- Mai, H. X., Sun, L. D., Zhang, Y. W., Si, R., Feng, W., Zhang, H. P., Liu, H. C., & Yan, C. H. (2005). Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(51), 24380–24385. <https://doi.org/10.1021/jp055584b>
- Malekshahi Byranvand, M., Nemati Kharat, A., Fatholahi, L., & Malekshahi Beiranvand, Z. (2013). A Review on Synthesis of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods. *Journal of Nanostructures*, 3(1), 1–9. <https://doi.org/10.7508/jns.2013.01.001>
- Manish, S., & Banerjee, R. (2008). Comparison of biohydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.026>
- Marín, P., Ordóñez, S., & Díez, F. V. (2009). Performance of reverse flow monolithic reactor for water-gas shift reaction. *Catalysis Today*, 147(SUPPL.), S185–S190. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.004>
- Meher Kotay, S., & Das, D. (2008). Biohydrogen as a renewable energy resource-Prospects and potentials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.031>
- 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>



- Meshkani, F., & Rezaei, M. (2014). A highly active and stable chromium free iron-based catalyst for H<sub>2</sub> purification in high temperature water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(32), 18302–18311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.092>
- Montiel González, F. (2018). *Estudio teórico experimental de compositos de Y2O3 -GO*.
- Nagarajan, S., Ran, P., Shanmugavelan, P., Sathishkumar, M., Ponnuswamy, A., Suk Nahm, K., & Gnana Kumar, G. (2012). The catalytic activity of titania nanostructures in the synthesis of amides under solvent-free conditions. *New Journal of Chemistry*, 36(6), 1312–1319. <https://doi.org/10.1039/c2nj40119c>
- Newsome, D. S. (1980). The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 21(2), 275–318. <https://doi.org/10.1080/03602458008067535>
- Ng, J. J., Leong, K. H., Sim, L. C., Oh, W. Da, Dai, C., & Saravanan, P. (2020). Environmental remediation using nano-photocatalyst under visible light irradiation: The case of bismuth phosphate. En *Nanomaterials for Air Remediation* (pp. 193–207). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818821-7.00010-5>
- Pal, D. (2018). Performance of water gas shift reaction catalysts: a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 93, 549–565.
- Paredes-Nunez, A., Jbir, I., Bianchi, D., & Meunier, F. C. (2015a). Spectrum baseline artefacts and correction of gas-phase species signal during diffuse reflectance FT-IR analyses of catalysts at variable temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 495, 17–22. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.01.042>
- Paredes-Nunez, A., Jbir, I., Bianchi, D., & Meunier, F. C. (2015b). Spectrum baseline artefacts and correction of gas-phase species signal during diffuse reflectance FT-IR analyses of catalysts at variable temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 495, 17–22. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.01.042>
- Pasel, J., Samsun, R. C., Schmitt, D., Peters, R., & Stolten, D. (2005). Test of a water-gas-shift reactor on a 3 kWe-scale - Design points for high- and low-temperature shift reaction. *Journal of Power Sources*, 152(1–2), 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.051>
- Piermartini, P., Schuhmann, T., Pfeifer, P., & Schaub, G. (2011). Water gas shift in microreactors at elevated pressure: Platinum-based catalyst systems and pressure effects. *Topics in Catalysis*, 54(13–15), 967–976. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9717-7>
- Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, 41(1–3), 129–137. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00043-1)
- Quiney, A. S., Germani, G., & Schuurman, Y. (2006). Optimization of a water-gas shift reactor over a Pt/ceria/alumina monolith. *Journal of Power Sources*, 160(2 SPEC. ISS.), 1163–1169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.019>
- Rabenau, A. (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. En *Angewandte Chemie International Edition in English* (Vol. 24, Número 12, pp. 1026–1040). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/anie.198510261>
- RAE. (2020). *alúmina*. Real Academia Española.



- Reddy, L. S., Ko, Y. H., & Yu, J. S. (2015). Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Property of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1070-5>
- Rhodes, C., Hutchings, G. J., & Ward, A. M. (1995). Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. *Catalysis Today*, 23(1), 43–58. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)00135-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)00135-0)
- Rhodes, C., Williams, B. P., King, F., & Hutchings, G. J. (2002). Promotion of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> high temperature water gas shift catalyst. *Catalysis Communications*, 3(8), 381–384. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00156-5](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00156-5)
- Rhodes, M. D., & Bell, A. T. (2005). The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H<sub>2</sub> over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Part I. Steady-state studies. *Journal of Catalysis*, 233(1), 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.04.026>
- Rivera Vargas, G. A. (2016). *Análisis para la obtención de hidrógeno a partir de biogás proveniente de la fermentación de bebidas naturales*. Ingeniería. Investigación y Tecnología.
- Roh, H. S. (2021). Nanocatalysts for hydrogen production. En *Catalysts* (Vol. 11, Número 2, pp. 1–2). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/catal11020288>
- Roy, R., Hill, V. G., & Osborn, E. F. (1952). Polymorphism of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O. *Journal of the American Chemical Society*, 74(3), 719–722. <https://doi.org/10.1021/ja01123a039>
- Ryou, H., Yoo, T. H., Yoon, Y., Lee, I. G., Shin, M., Cho, J., Cho, B. J., & Hwang, W. S. (2020). Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Property of Sn-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructure. *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*, 9(4), 045009. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab8b4b>
- Saiadian, S., & Khorshidi, A. (2018). Comparison of the catalytic activity of copper nanostructures in friedel-crafts-type condensation reactions. *ChemistrySelect*, 3(1), 142–146. <https://doi.org/10.1002/slct.201702438>
- Sarkar, O., Katakjwala, R., & Venkata Mohan, S. (2021). Low carbon hydrogen production from a waste-based biorefinery system and environmental sustainability assessment. *Green Chemistry*, 23(1), 561–574. <https://doi.org/10.1039/d0gc03063e>
- Satterfield, C. N. (1996). *Heterogeneous catalysis in industrial practice* (2nd.). Krieger Publishing Company.
- Saw, E. T., Oemar, U., Tan, X. R., Du, Y., Borgna, A., Hidajat, K., & Kawi, S. (2014). Bimetallic Ni-Cu catalyst supported on CeO<sub>2</sub> for high-temperature water-gas shift reaction: Methane suppression via enhanced CO adsorption. *Journal of Catalysis*, 314, 32–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.015>
- Schumacher, N., Boisen, A., Dahl, S., Gokhale, A. A., Kandoi, S., Grabow, L. C., Dumesic, J. A., Mavrikakis, M., & Chorkendorff, I. (2005). Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals. *Journal of Catalysis*, 229(2), 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.025>
- Shahsavari, H., Taghizadeh, M., & Kiadehi, A. D. (2021). Effects of catalyst preparation route and promoters (Ce and Zr) on catalytic activity of CuZn/CNTs catalysts for hydrogen production



- from methanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(13), 8906–8921. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.010>
- Shiva Kumar, S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
- Si, R., & Flytzani-Stephanopoulos, M. (2008). Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for the water-gas shift reaction. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(15), 2884–2887. <https://doi.org/10.1002/anie.200705828>
- Si, R., Zhang, Y. W., You, L. P., & Yan, C. H. (2005). Rare-earth oxide nanopolyhedra, nanoplates, and nanodisks. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(21), 3256–3260. <https://doi.org/10.1002/anie.200462573>
- Smith R J, B., Loganathan, M., & Shantha, M. S. (2010). A review of the water gas shift reaction kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Sun, K., Kohyama, M., Tanaka, S., & Takeda, S. (2017). Reaction Mechanism of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(22), 12178–12187. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02400>
- Tanaka, Y., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., & Eguchi, K. (2003a). CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods. *Applied Catalysis A: General*, 238(1), 11–18. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00095-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00095-9)
- Tanaka, Y., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., & Eguchi, K. (2003b). Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels. *Applied Catalysis A: General*, 242(2), 287–295. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00529-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00529-X)
- 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/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Tolley, T. E., & Fronk, B. M. (2020). Investigation of the benefits of diabatic microreactors for process intensification of the water-gas shift reaction within the steam reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(56), 31507–31522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.282>
- Trimm, D. L. (2005). Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application. En *Applied Catalysis A: General* (Vol. 296, Número 1, pp. 1–11). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.011>
- Tropf, W. J., & Thomas, M. E. (1998). Yttrium Oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En *Handbook of Optical Constants of Solids* (pp. 1079–1096). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-055630-7.50065-1>
- Wang, C., Zhu, C., Cao, W., Wei, W., & Jin, H. (2021). Catalytic mechanism study on the gasification of depolymerizing slag in supercritical water for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(3), 2917–2926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.061>



- Wang, X., Rodriguez, J. A., Hanson, J. C., Gamarra, D., Martínez-Arias, A., & Fernández-García, M. (2006). *In situ* studies of the active sites for the water gas shift reaction over Cu-CeO<sub>2</sub> catalysts: Complex interaction between metallic copper and oxygen vacancies of ceria. *Journal of Physical Chemistry B*, *110*(1), 428–434. <https://doi.org/10.1021/jp055467g>
- Wijnja, H., & Schulthess, C. P. (1999). ATR–FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water interface. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *55*(4), 861–872. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00236-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00236-4)
- Winter, C. J. (2009). Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(14 SUPPL. 1), S1–S52. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.063>
- Yin, P., Yang, Y., Sen, Chen, L. F., Xu, M., Chen, C. Y., Zhao, X. J., Zhang, X., Yan, H., & Wei, M. (2020). DFT Study on the Mechanism of the Water Gas Shift Reaction over Ni<sub>3</sub>Py Catalysts: The Role of P. *Journal of Physical Chemistry C*, *124*(12), 6598–6610. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11142>
- Yu, J., Tian, F. J., Mckenzie, L. J., & Li, C. Z. (2006). Char-supported nano iron catalyst for water-gas-shift reaction hydrogen production from coal/biomass gasification. *Process Safety and Environmental Protection*, *84*(2 B), 125–130. <https://doi.org/10.1205/psep.05045>
- Zalc, J. M., & Löffler, D. G. (2002). Fuel processing for PEM fuel cells: Transport and kinetic issues of system design. *Journal of Power Sources*, *11*(1), 58–64. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00269-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00269-0)
- Zhang, X., Zhang, M., Deng, Y., Xu, M., Artiglia, L., Wen, W., Gao, R., Chen, B., Yao, S., Zhang, X., Peng, M., Yan, J., Li, A., Jiang, Z., Gao, X., Cao, S., Yang, C., Kropf, A. J., Shi, J., ... Ma, D. (2021). A stable low-temperature H<sub>2</sub>-production catalyst by crowding Pt on  $\alpha$ -MoC. *Nature*, *589*(7842), 396–401. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-03130-6>
- Zhao, Y., Frost, R. L., & Martens, W. N. (2007). Synthesis and characterization of gallium oxide nanostructures via a soft-chemistry route. *Journal of Physical Chemistry C*, *111*(44), 16290–16299. <https://doi.org/10.1021/jp075575y>
- Zhou, K., Xu, R., Sun, X., Chen, H., Tian, Q., Shen, D., & Li, Y. (2005). Favorable synergetic effects between CuO and the reactive planes of ceria nanorods. *Catalysis Letters*, *101*(3–4), 169–173. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-4885-3>
- Zhou, Z., Xie, Y. N., Zhu, W., Zhao, H., Yang, N., & Zhao, G. (2021). Selective photoelectrocatalytic tuning of benzyl alcohol to benzaldehyde for enhanced hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, *286*, 119868. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119868>
- Znad, H., Al-Mohammedawi, H., & Awual, M. R. (2021). Integrated pre-treatment stage of biosorbent – sonication for mixed brewery and restaurant effluents to enhance the photo-fermentative hydrogen production. *Biomass and Bioenergy*, *144*, 105899. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105899>



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.



## 15 Anexo 4

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de la Tesis:	Síntesis y evaluación catalítica de nanoestructuras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ para la reacción de desplazamiento de vapor de agua
Autores de la Tesis:	M.C. María Cecilia Ortiz Domínguez Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández
ORCID:	0009-0002-3295-5373 0000-0001-8074-9705 0000-0002-5828-8583
Resumen de la Tesis:	<p>El presente trabajo se enfoca al estudio de óxidos mixtos nanoestructurados de <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-x}</math> y <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-x}</math> con distintos porcentajes en peso de <math>\text{Y}_2\text{O}_3</math> o <math>\text{Ga}_2\text{O}_3</math> (<math>x=25, 50</math>), preparados mediante un método hidrotermal en presencia del tensoactivo Tritón X-100, como soportes adecuados para catalizadores con base de Ni (5 % en peso) en la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WSGR), la cual provee una vía termodinámicamente favorable para el enriquecimiento del <math>\text{CO}_2</math> y producción de <math>\text{H}_2</math>. La incorporación de <math>\text{Y}_2\text{O}_3</math> o <math>\text{Ga}_2\text{O}_3</math> a la estructura de alúmina fue completa para la carga del 25 % en peso. Ambos promotores de óxido de alúmina indujeron a una mejora de la actividad catalítica en la WSGR, observándose un efecto más significativo en los catalizadores con Ga. Según los resultados estructurales y superficiales, el Ga y el Y modulan la interacción entre el níquel y el <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, se evidenció una alta área específica (<math>230 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}</math>), un volumen de poro de <math>0.35 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}</math> y una distribución unimodal de poros centrada en 6.1 nm con una menor contribución de poros</p>



	<p>con diámetros desde 4.1 hasta 7.4 nm, se encontró que hay una disminución del área específica y volumen de poro cuando aumenta el porcentaje de galio e itrio. La evaluación en flujo continuo de los catalizadores activados basados en Ni mostraron que todas las muestras preparadas eran activas en la WSGR. El análisis de FTIR <i>in situ</i>, demostró que el Ga y el Y inhibieron la formación de carbonilos de níquel, que se consideran precursores de la formación indeseada de metano. La presencia de Ga (III) e Y(III) puede reducir la basicidad de la superficie, disminuyendo la adsorción de CO y CO<sub>2</sub>, dando lugar a bandas de absorción más débiles. La variación de los picos relacionados con el formiato con la temperatura sugiere la participación de las especies de formiato como intermediarios en el mecanismo de reacción. Por último, no se obtiene la presencia de metano en los efluentes del reactor, lo que indica que estos otros autores también informaron de la baja producción de metano utilizando catalizadores basados en Ni en reacciones de desplazamiento de vapor de agua, sugiriendo también que el Ni con bajo número de coordinación se muestra como la barrera para el rompimiento del enlace de C-O, impidiendo la formación de metano. Se observaron partículas de Ni de mayor tamaño en las muestras AlGa-50 y AlY-50 que en AlGa-25 y AlY-25 mediante la medición TEM; coincidentemente, la actividad fue mayor en las dos primeras muestras.</p>
Palabras claves de la Tesis:	Óxidos mixtos, nanoestructurados, desplazamiento de vapor de agua, hidrotermal y agente director de estructura.



#### Referencias citadas:

- Abdel-Basset, M., Gamal, A., Chakraborty, R. K., & Ryan, M. J. (2021). Evaluation of sustainable hydrogen production options using an advanced hybrid MCDM approach: A case study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 4567–4591. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.232>
- Abyzov, A. M. (2019). Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Commercial Production of Dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Refractories and Industrial Ceramics*, 60(1), 24–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>
- Abdel-Basset, M., Gamal, A., Chakraborty, R. K., & Ryan, M. J. (2021). Evaluation of sustainable hydrogen production options using an advanced hybrid MCDM approach: A case study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 4567–4591. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.232>
- Abyzov, A. M. (2019). Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Commercial Production of Dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Refractories and Industrial Ceramics*, 60(1), 24–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>
- Adrover, M. E., Borio, D., & Pedernera, M. (2017). Comparison between WGS membrane reactors operating with and without sweep gas: Limiting conditions for co-current flow. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(8), 5139–5149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.075>
- Aguila, G., Valenzuela, A., Guerrero, S., & Araya, P. (2013). WGS activity of a novel Cu-ZrO<sub>2</sub> catalyst prepared by a reflux method. Comparison with a conventional impregnation method. *Catalysis Communications*, 39, 82–85. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.05.007>
- Alarcón-Flores, G., García-Hipolito, M., Aguilar-Frutis, M., Zaleta-Alejandre, E., Chacón, C., Ramos-Brito, F., Carmona-Téllez, S., Guzmán-Mendoza, J., & Falcony, C. (2015). Synthesis and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> phosphor powders by simple solvent evaporation. *Ceramics International*, 41(1), 743–748. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.133>
- Alhalaili, B., Mao, H., & Islam, S. (2018). Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire Synthesis and Device Applications. En *Novel Nanomaterials - Synthesis and Applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72464>
- Ali, W. A., Bharath, G., Morajkar, P. P., Salkar, A. V., Haija, M. A., & Banat, F. (2021). Morphology-dependent catalytic activity of tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) nanostructures for hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(30), 305502. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abfad6>
- Amirabadizadeh, A., & Momeni Larimi, Z. (2014). Synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by modified transient morphology method. *Applied Mechanics and Materials*, 446–447, 62–67. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.446-447.62>
- Ammal, S. C., & Heyden, A. (2013). Origin of the unique activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for the water-gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, 306, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.014>
- Ammal, S. C., & Heyden, A. (2017). Water-Gas Shift Activity of Atomically Dispersed Cationic Platinum versus Metallic Platinum Clusters on Titania Supports. *ACS Catalysis*, 7(1), 301–309. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02764>
- Azzolina-Jury, F., & Thibault-Starzyk, F. (2017). Mechanism of Low-Pressure Plasma-Assisted CO<sub>2</sub> Hydrogenation Over Ni-USY by Microsecond Time-resolved FTIR.



Spectroscopy. *Topics in Catalysis*, 60(19–20), 1709–1721. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0849-2>

Bang, G., Moon, D. K., Kang, J. H., Han, Y. J., Kim, K. M., & Lee, C. H. (2021). High-purity hydrogen production via a water-gas-shift reaction in a palladium-copper catalytic membrane reactor integrated with pressure swing adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 411, 128473. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128473>

Barrio, L., Kubacka, A., Zhou, G., Estrella, M., Martínez-Arias, A., Hanson, J. C., Fernández-García, M., & Rodríguez, J. A. (2010). Unusual physical and chemical properties of ni in ce1-xni xo2-y oxides: Structural characterization and catalytic activity for the water gas shift reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(29), 12689–12697. <https://doi.org/10.1021/jp103958u>

Basile, A., Chiappetta, G., Tosti, S., & Violante, V. (2001). Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor. *Separation and Purification Technology*, 25(1–3), 549–571. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00168-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00168-X)

Berry, G. D., & Aceves, S. M. (2006). La Economía del Hidrógeno como Solución al Problema de la Estabilización del Clima Mundial\*. *Acta Universitaria*, 16(1), 5–14.

Bouarab, R., Bennici, S., Mirodatos, C., & Auroux, A. (2014). Hydrogen Production from the Water-Gas Shift Reaction on Iron Oxide Catalysts. *Journal of Catalysts*, 2014, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2014/612575>

Brenna, G. (2010). *New catalyst for the H2 production by water-gas shift reaction processes*.

Cai, G., He, Y., Ren, H., Zhan, Y., Chen, C., Luo, Y., & Jiang, L. (2021). Hydrogen production via water-gas shift reaction by Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst: A case study of CeO<sub>2</sub> doping. *Energy and Fuels*, 35(4), 3521–3528. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04192>

Callaghan, C. A. (2006). *Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach*.

Callaghan, C., Fishtik, I., Datta, R., Carpenter, M., Chmielewski, M., & Lugo, A. (2003). An improved microkinetic model for the water gas shift reaction on copper. *Surface Science*, 541(1–3), 21–30. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00953-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00953-1)

Campbell, J. S. (1970). Influences of Catalyst Formulation and Poisoning on the Activity and Die-Off of Low Temperature Shift Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 9(4), 588–595. <https://doi.org/10.1021/i260036a016>

Cárdenas-Arenas, A., Quindimil, A., Davó-Quiñonero, A., Bailón-García, E., Lozano-Castelló, D., De-La-Torre, U., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A., González-Velasco, J. R., & Bueno-López, A. (2020a). Isotopic and *in situ* DRIFTS study of the CO<sub>2</sub> methanation mechanism using Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118538. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118538>

Cárdenas-Arenas, A., Quindimil, A., Davó-Quiñonero, A., Bailón-García, E., Lozano-Castelló, D., De-La-Torre, U., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A., González-Velasco, J. R., & Bueno-López, A. (2020b). Isotopic and *in situ* DRIFTS study of the CO<sub>2</sub> methanation mechanism using Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118538. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118538>

Catapan, R. C., Oliveira, A. A. M., Chen, Y., & Vlachos, D. G. (2012). DFT study of the water-gas shift reaction and coke formation on Ni (111) and Ni (211) surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(38), 20281–20291. <https://doi.org/10.1021/jp302488f>

Chávez Ramírez, A. U. (2020). *México y su transición a un sistema energético basado en el hidrógeno*. Sistema de Centros Públicos de Investigación CONACYT.



- Chen, C., Ruan, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., & Wei, K. (2014). The significant role of oxygen vacancy in Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst for enhancing water-gas-shift performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.074>
- Claudio-Piedras, A., Ramírez-Zamora, R. M., Alcántar-Vázquez, B. C., Gutiérrez-Martínez, A., Mondragón-Galicia, G., Morales-Anzures, F., & Pérez-Hernández, R. (2021). One dimensional Pt/CeO<sub>2</sub>-NR catalysts for hydrogen production by steam reforming of methanol: Effect of Pt precursor. *Catalysis Today*, 360, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.013>
- Collins, S. E., Delgado, J. J., Bernal, S., Bonivardi, A. L., & Baltanás, M. A. (2011). *Estudio in-situ del rol de las partículas bimetálicas Pd-Ga en el mecanismo bifuncional de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol sobre un catalizador de Pd/β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. 217(1994), 2011.
- Díaz de León, J. N. (2016). Binary γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α-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., Loera-Serna, S., Zepeda, T. A., Domínguez, D., Pawelec, B., Venezia, A. M., & Fuentes-Moyado, S. (2020). Noble metals supported on binary γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide as potential low-temperature water-gas shift catalysts. *Fuel*, 266, 117031. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.117031>
- Díaz De León, J. N., Picquart, M., Massin, L., Vrinat, M., & De Los Reyes, J. A. (2012). Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364, 311–321. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2012.07.006>
- 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>/γ-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>
- Djuričić, B., Kolar, D., & Memić, M. (1992). Synthesis and properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder obtained by different methods. *Journal of the European Ceramic Society*, 9(1), 75–82. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90080-W](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90080-W)
- Dou, B., Zhao, L., Zhang, H., Wu, K., & Zhang, H. (2021). Renewable hydrogen production from chemical looping steam reforming of biodiesel byproduct glycerol by mesoporous oxygen carriers. *Chemical Engineering Journal*, 416, 127612. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127612>
- Duan, S., Du, Z., Fan, H., & Wang, R. (2018). Nanostructure optimization of platinum-based nanomaterials for catalytic applications. En *Nanomaterials* (Vol. 8, Número 11). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/nano8110949>
- Ebrahimi, P., Kumar, A., & Khraisheh, M. (2020). A review of recent advances in water-gas shift catalysis for hydrogen production. En *Emergent Materials* (Vol. 3, Número 6, pp. 881–917). Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00116-y>
- El hidrógeno verde, cómo se produce y qué usos tiene - Eman Ingeniería.* (2020). Eman Ingeniería.
- Farzanfar, J., & Rezvani, A. R. (2015). Study of a Mn-Cr/TiO<sub>2</sub> mixed oxide nanocatalyst prepared via an inorganic precursor complex for high-temperature water-gas shift reaction. *Comptes Rendus Chimie*, 18(2), 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.007>



Fernández-Valverde, S. M. (2010). *Hidrógeno como energético y materiales para celdas de combustible*.

Föttinger, K., Emhofer, W., Lennon, D., & Rupprechter, G. (2017a). Adsorption and Reaction of CO on (Pd-) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Pd-) ZrO<sub>2</sub>: Vibrational Spectroscopy of Carbonate Formation. *Topics in Catalysis*, 60(19–20), 1722–1734. <https://doi.org/10.1007/S11244-017-0852-7/TABLES/3>

Föttinger, K., Emhofer, W., Lennon, D., & Rupprechter, G. (2017b). Adsorption and Reaction of CO on (Pd-) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Pd-) ZrO<sub>2</sub>: Vibrational Spectroscopy of Carbonate Formation. *Topics in Catalysis*, 60(19–20), 1722–1734. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0852-7>

Fu, Q., Wang, D., Li, X., Yang, Q., Xu, Q., Ni, B. J., Wang, Q., & Liu, X. (2021). Towards hydrogen production from waste activated sludge: Principles, challenges and perspectives. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 135, p. 110283). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110283>

Gabrovska, M., Ivanov, I., Nikolova, D., Kovacheva, D., & Tabakova, T. (2021). Hydrogen production via water-gas shift reaction over gold supported on Ni-based layered double hydroxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 458–473. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.214>

García-Moncada, N., Groppi, G., Beretta, A., Romero-Sarria, F., & Odriozola, J. A. (2018). Metal micro-monoliths for the kinetic study and the intensification of the water gas shift reaction. *Catalysts*, 8(12), 594. <https://doi.org/10.3390/catal8120594>

Gawade, P., Mirkelamoglu, B., Tan, B., & Ozkan, U. S. (2010). Cr-free Fe-based water-gas shift catalysts prepared through propylene oxide-assisted sol-gel technique. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 321(1–2), 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.02.002>

George, G., Senthil, T., Luo, Z., & Anandhan, S. (2021). Sol-gel electrospinning of diverse ceramic nanofibers and their potential applications. En *Electrospun Polymers and Composites* (pp. 689–764). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819611-3.00022-4>

Giunta, P., Amadeo, N., & Laborde, M. (2006). Simulation of a low temperature water gas shift reactor using the heterogeneous model/application to a pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 156(2), 489–496. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.036>

Gokhale, A. A., Dumesic, J. A., & Mavrikakis, M. (2008). On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper. *Journal of the American Chemical Society*, 130(4), 1402–1414. <https://doi.org/10.1021/ja0768237>

Goncalves, T. J., & Siahrostami, S. (2021). The role of Pt in  $\alpha$ -MoC on the water-gas shift reaction at low temperatures. *Joule*, 5(3), 521–523. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.03.003>

Guo, S., Li, X., Li, J., & Wei, B. (2021). Boosting photocatalytic hydrogen production from water by photothermally induced biphasic systems. *Nature Communications*, 12(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21526-4>

Hajizadeh-Oghaz, M., Razavi, R. S., Barekat, M., Naderi, M., Malekzadeh, S., & Rezazadeh, M. (2016). Synthesis and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by sol-gel process for transparent ceramics applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78(3), 682–691. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-3986-3>

Helmi, A., Fernandez, E., Melendez, J., Tanaka, D. A. P., Gallucci, F., & Van Sint Annaland, M. (2016). Fluidized bed membrane reactors for ultra-pure H<sub>2</sub> production - A step forward



- towards commercialization. *Molecules*, *21*(3), 376. <https://doi.org/10.3390/molecules21030376>
- Hu, J., Li, Y., Zhen, Y., Chen, M., & Wan, H. (2021). *In situ* FTIR and ex situ XPS/HS-LEIS study of supported Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/ZnO catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Chinese Journal of Catalysis*, *42*(3), 367–375. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63672-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63672-5)
- Huang, E., Li, J., Wu, G., Dai, W., Guan, N., & Li, L. (2017). A simple synthesis of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GaN nanocrystals. *RSC Advances*, *7*(76), 47898–47903. <https://doi.org/10.1039/c7ra10639d>
- Huang, G., Lu, C. H., & Yang, H. H. (2018). Magnetic Nanomaterials for Magnetic Bioanalysis. En *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications* (pp. 89–109). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814497-8.00003-5>
- Huang, G., Zhanglian, H., Shizhu, Z., Pengyue, Z., & Xianping, F. (2006). Synthesis of Yttrium Oxide Nanocrystal via Solvothermal Process. *Journal of Rare Earths*, *24*(1 SUPPL. 1), 47–50. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60319-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60319-6)
- 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>
- Huang, S. C., Lin, C. H., & Wang, J. H. (2010). Trends of water gas shift reaction on close-packed transition metal surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, *114*(21), 9826–9834. <https://doi.org/10.1021/jp1005814>
- Jeong, D. W., Jang, W. J., Shim, J. O., Han, W. B., Roh, H. S., Jung, U. H., & Yoon, W. L. (2014). Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts. *Renewable Energy*, *65*, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.035>
- Jin, P., Wang, L., Ma, X., Lian, R., Huang, J., She, H., Zhang, M., & Wang, Q. (2021). Construction of hierarchical ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@PCN-224 heterojunction for boosting photocatalytic performance in hydrogen production and degradation of tetracycline hydrochloride. *Applied Catalysis B: Environmental*, *284*, 119762. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119762>
- Jin, S., Park, Y., Bang, G., Vo, N. D., & Lee, C. H. (2021). Revisiting magnesium oxide to boost hydrogen production via water-gas shift reaction: Mechanistic study to economic evaluation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *284*, 119701. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119701>
- Kaya, E. E., & Gürmen, S. (2020). A straightforward approach for the synthesis of nanostructured Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles: Synthesis, morphology, microstructure and crystal imperfection. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, *115*, 113668. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113668>
- Kennedy, J., Hayward, J., Davies, P. R., & Bowker, M. (2021). Hydrogen production by the photoreforming of methanol and the photocatalytic water-gas shift reaction. *JPhys Energy*, *3*(2), 24007. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abdd82>
- Kim, G. Y., Mayor, J. R., & Ni, J. (2005). Parametric study of microreactor design for water gas shift reactor using an integrated reaction and heat exchange model. *Chemical Engineering Journal*, *110*(1–3), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.05.015>
- Kim, K. J., Lee, Y. L., Na, H. S., Ahn, S. Y., Shim, J. O., Jeon, B. H., & Roh, H. S. (2020). Efficient waste to energy conversion based on Co CeO<sub>2</sub> catalyzed water-gas shift. *Catalysts*, *10*(4), 420. <https://doi.org/10.3390/catal10040420>



- Ko, J. B., Bae, C. M., Jung, Y. S., & Kim, D. H. (2005). Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures. *Catalysis Letters*, 105(3–4), 157–161. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-8685-6>
- 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 yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(34), 17666–17673. [https://doi.org/10.1021/JP405625X/SUPPL\\_FILE/JP405625X\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JP405625X/SUPPL_FILE/JP405625X_SI_001.PDF)
- Konar, S., Kalita, H., Puvvada, N., Tantubay, S., Mahto, M. K., Biswas, S., & Pathak, A. (2016). Shape-dependent catalytic activity of CuO nanostructures. *Journal of Catalysis*, 336, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.017>
- Kumar, A., Sharma, G., Kumari, A., Guo, C., Naushad, M., Vo, D. V. N., Iqbal, J., & Stadler, F. J. (2021). Construction of dual Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> heterojunction for visible and solar powered coupled photocatalytic antibiotic degradation and hydrogen production: Boosting via I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> and Bi<sup>3+</sup>/Bi<sup>5+</sup> redox mediators. *Applied Catalysis B: Environmental*, 284, 119808. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119808>
- Lee, C. H., Kim, S., Yoon, H. J., Yoon, C. W., & Lee, K. B. (2021). Water gas shift and sorption-enhanced water gas shift reactions using hydrothermally synthesized novel Cu–Mg–Al hydrotalcite-based catalysts for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145, 111064. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111064>
- Lee, J. Y., Lee, D. W., Lee, K. Y., & Wang, Y. (2009). Cr-free Fe-based metal oxide catalysts for high temperature water gas shift reaction of fuel processor using LPG. *Catalysis Today*, 146(1–2), 260–264. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.041>
- Levin, D. B., & Chahine, R. (2010). Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4962–4969. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.067>
- Levin, D. B., Islam, R., Cicek, N., & Sparling, R. (2006). Hydrogen production by *Clostridium thermocellum* 27405 from cellulosic biomass substrates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(11), 1496–1503. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.015>
- Li, L., Wei, W., & Behrens, M. (2012). Synthesis and characterization of α-, β-, and γ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared from aqueous solutions by controlled precipitation. *Solid State Sciences*, 14(7), 971–981. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.04.037>
- Li, N., & Yanagisawa, K. (2008). Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method. *Journal of Solid-State Chemistry*, 181(8), 1738–1743. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.03.031>
- Li, X., Chen, Y., Qian, Q., Liu, X., Xiao, L., & Chen, Q. (2012). Preparation and photoluminescence characteristics of Tb-, Sm- and Dy-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers by electrospinning. *Journal of Luminescence*, 132(1), 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.07.003>
- Lin, C. H., Chen, C. L., & Wang, J. H. (2011). Mechanistic studies of water-gas-shift reaction on transition metals. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(38), 18582–18588. <https://doi.org/10.1021/jp2034467>
- Lin, J. H., & Gulians, V. V. (2012). Alumina-supported Cu@Ni and Ni@Cu core-shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic activity in water-gas-shift reaction. *Applied Catalysis A: Applied General*, 445–446, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.013>



- Luengnaruemitchai, A., Osuwan, S., & Gulari, E. (2003). Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>, and Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Communications*, 4(5), 215–221. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00036-0)
- Luo, L., Gong, Z., Ma, J., Wang, K., Zhu, H., Li, K., Xiong, L., Guo, X., & Tang, J. (2021). Ultrathin sulfur-doped holey carbon nitride nanosheets with superior photocatalytic hydrogen production from water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 284, 119742. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119742>
- Madeira, J. G. F., Oliveira, E. M., Springer, M. V., Cabral, H. L., Barbeito, D. F. do C., Souza, A. P. G., Moura, D. A. da S., & Delgado, A. R. S. (2021). Hydrogen production from swine manure biogas via steam reforming of methane (SRM) and water gas shift (WGS): An ecological, technical, and economic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(13), 8961–8971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.015>
- Mai, H. X., Sun, L. D., Zhang, Y. W., Si, R., Feng, W., Zhang, H. P., Liu, H. C., & Yan, C. H. (2005). Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(51), 24380–24385. <https://doi.org/10.1021/jp055584b>
- Malekshahi Byranvand, M., Nemati Kharat, A., Fatholahi, L., & Malekshahi Beiranvand, Z. (2013). A Review on Synthesis of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods. *Journal of Nanostructures*, 3(1), 1–9. <https://doi.org/10.7508/jns.2013.01.001>
- Manish, S., & Banerjee, R. (2008). Comparison of biohydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.026>
- Marín, P., Ordóñez, S., & Díez, F. V. (2009). Performance of reverse flow monolithic reactor for water-gas shift reaction. *Catalysis Today*, 147(SUPPL.), S185–S190. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.004>
- Meher Kotay, S., & Das, D. (2008). Biohydrogen as a renewable energy resource-Prospects and potentials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.031>
- 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>
- Meshkani, F., & Rezaei, M. (2014). A highly active and stable chromium free iron-based catalyst for H<sub>2</sub> purification in high temperature water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(32), 18302–18311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.092>
- Montiel González, F. (2018). *Estudio teórico experimental de compósitos de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -GO*.
- Nagarajan, S., Ran, P., Shanmugavelan, P., Sathishkumar, M., Ponnuswamy, A., Suk Nahm, K., & Gnana Kumar, G. (2012). The catalytic activity of titania nanostructures in the synthesis of amides under solvent-free conditions. *New Journal of Chemistry*, 36(6), 1312–1319. <https://doi.org/10.1039/c2nj40119c>
- Newsome, D. S. (1980). The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 21(2), 275–318. <https://doi.org/10.1080/03602458008067535>
- Ng, J. J., Leong, K. H., Sim, L. C., Oh, W. Da, Dai, C., & Saravanan, P. (2020). Environmental remediation using nano-photocatalyst under visible light irradiation: The case of bismuth phosphate. En *Nanomaterials for Air Remediation* (pp. 193–207). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818821-7.00010-5>



- Pal, D. (2018). Performance of water gas shift reaction catalysts: a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 93, 549–565.
- Paredes-Núñez, A., Jbir, I., Bianchi, D., & Meunier, F. C. (2015a). Spectrum baseline artefacts and correction of gas-phase species signal during diffuse reflectance FT-IR analyses of catalysts at variable temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 495, 17–22. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.01.042>
- Paredes-Núñez, A., Jbir, I., Bianchi, D., & Meunier, F. C. (2015b). Spectrum baseline artefacts and correction of gas-phase species signal during diffuse reflectance FT-IR analyses of catalysts at variable temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 495, 17–22. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.01.042>
- Pasel, J., Samsun, R. C., Schmitt, D., Peters, R., & Stolten, D. (2005). Test of a water-gas-shift reactor on a 3 kWe-scale - Design points for high- and low-temperature shift reaction. *Journal of Power Sources*, 152(1–2), 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.051>
- Piermartini, P., Schuhmann, T., Pfeifer, P., & Schaub, G. (2011). Water gas shift in microreactors at elevated pressure: Platinum-based catalyst systems and pressure effects. *Topics in Catalysis*, 54(13–15), 967–976. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9717-7>
- Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, 41(1–3), 129–137. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00043-1)
- Quiney, A. S., Germani, G., & Schuurman, Y. (2006). Optimization of a water-gas shift reactor over a Pt/ceria/alumina monolith. *Journal of Power Sources*, 160(2 SPEC. ISS.), 1163–1169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.019>
- Rabenau, A. (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. En *Angewandte Chemie International Edition in English* (Vol. 24, Número 12, pp. 1026–1040). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/anie.198510261>
- RAE. (2020). *alúmina*. Real Academia Española.
- Reddy, L. S., Ko, Y. H., & Yu, J. S. (2015). Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Property of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1070-5>
- Rhodes, C., Hutchings, G. J., & Ward, A. M. (1995). Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. *Catalysis Today*, 23(1), 43–58. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)00135-O](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)00135-O)
- Rhodes, C., Williams, B. P., King, F., & Hutchings, G. J. (2002). Promotion of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> high temperature water gas shift catalyst. *Catalysis Communications*, 3(8), 381–384. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00156-5](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00156-5)
- Rhodes, M. D., & Bell, A. T. (2005). The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H<sub>2</sub> over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Part I. Steady-state studies. *Journal of Catalysis*, 233(1), 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.04.026>
- Rivera Vargas, G. A. (2016). *Análisis para la obtención de hidrógeno a partir de biogás proveniente de la fermentación de bebidas naturales*. Ingeniería. Investigación y Tecnología.
- Roh, H. S. (2021). Nanocatalysts for hydrogen production. En *Catalysts* (Vol. 11, Número 2, pp. 1–2). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/catal11020288>
- Roy, R., Hill, V. G., & Osborn, E. F. (1952). Polymorphism of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. *Journal of the American Chemical Society*, 74(3), 719–722. <https://doi.org/10.1021/ja01123a039>



- Ryou, H., Yoo, T. H., Yoon, Y., Lee, I. G., Shin, M., Cho, J., Cho, B. J., & Hwang, W. S. (2020). Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Property of Sn-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructure. *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*, 9(4), 045009. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab8b4b>
- Saiadian, S., & Khorshidi, A. (2018). Comparison of the catalytic activity of copper nanostructures in friedel-crafts-type condensation reactions. *ChemistrySelect*, 3(1), 142–146. <https://doi.org/10.1002/slct.201702438>
- Sarkar, O., Katakajwala, R., & Venkata Mohan, S. (2021). Low carbon hydrogen production from a waste-based biorefinery system and environmental sustainability assessment. *Green Chemistry*, 23(1), 561–574. <https://doi.org/10.1039/d0gc03063e>
- Satterfield, C. N. (1996). *Heterogeneous catalysis in industrial practice* (2nd.). Krieger Publishing Company.
- Saw, E. T., Oemar, U., Tan, X. R., Du, Y., Borgna, A., Hidajat, K., & Kawi, S. (2014). Bimetallic Ni-Cu catalyst supported on CeO<sub>2</sub> for high-temperature water-gas shift reaction: Methane suppression via enhanced CO adsorption. *Journal of Catalysis*, 314, 32–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.015>
- Schumacher, N., Boisen, A., Dahl, S., Gokhale, A. A., Kandoi, S., Grabow, L. C., Dumesic, J. A., Mavrikakis, M., & Chorkendorff, I. (2005). Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals. *Journal of Catalysis*, 229(2), 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.025>
- Shahsavari, H., Taghizadeh, M., & Kiadehi, A. D. (2021). Effects of catalyst preparation route and promoters (Ce and Zr) on catalytic activity of CuZn/CNTs catalysts for hydrogen production from methanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(13), 8906–8921. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.010>
- Shiva Kumar, S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
- Si, R., & Flytzani-Stephanopoulos, M. (2008). Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for the water-gas shift reaction. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(15), 2884–2887. <https://doi.org/10.1002/anie.200705828>
- Si, R., Zhang, Y. W., You, L. P., & Yan, C. H. (2005). Rare-earth oxide nanopolyhedra, nanoplates, and nanodisks. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(21), 3256–3260. <https://doi.org/10.1002/anie.200462573>
- Smith R J, B., Loganathan, M., & Shantha, M. S. (2010). A review of the water gas shift reaction kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Sun, K., Kohyama, M., Tanaka, S., & Takeda, S. (2017). Reaction Mechanism of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(22), 12178–12187. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02400>
- Tanaka, Y., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., & Eguchi, K. (2003a). CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods. *Applied Catalysis A: General*, 238(1), 11–18. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00095-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00095-9)
- Tanaka, Y., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., & Eguchi, K. (2003b). Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels. *Applied Catalysis A: General*, 242(2), 287–295. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00529-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00529-X)



- 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/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Tolley, T. E., & Fronk, B. M. (2020). Investigation of the benefits of diabatic microreactors for process intensification of the water-gas shift reaction within the steam reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(56), 31507–31522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.282>
- Trimm, D. L. (2005). Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application. En *Applied Catalysis A: General* (Vol. 296, Número 1, pp. 1–11). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.011>
- Tropf, W. J., & Thomas, M. E. (1998). Yttrium Oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En *Handbook of Optical Constants of Solids* (pp. 1079–1096). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-055630-7.50065-1>
- Wang, C., Zhu, C., Cao, W., Wei, W., & Jin, H. (2021). Catalytic mechanism study on the gasification of depolymerizing slag in supercritical water for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(3), 2917–2926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.061>
- Wang, X., Rodriguez, J. A., Hanson, J. C., Gamarra, D., Martínez-Arias, A., & Fernández-García, M. (2006). *In situ* studies of the active sites for the water gas shift reaction over Cu-CeO<sub>2</sub> catalysts: Complex interaction between metallic copper and oxygen vacancies of ceria. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(1), 428–434. <https://doi.org/10.1021/jp055467g>
- Wijnja, H., & Schulthess, C. P. (1999). ATR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water interface. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(4), 861–872. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00236-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00236-4)
- Winter, C. J. (2009). Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(14 SUPPL. 1), S1–S52. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.063>
- Yin, P., Yang, Y., Sen, Chen, L. F., Xu, M., Chen, C. Y., Zhao, X. J., Zhang, X., Yan, H., & Wei, M. (2020). DFT Study on the Mechanism of the Water Gas Shift Reaction over Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub> Catalysts: The Role of P. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(12), 6598–6610. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11142>
- Yu, J., Tian, F. J., McKenzie, L. J., & Li, C. Z. (2006). Char-supported nano iron catalyst for water-gas-shift reaction hydrogen production from coal/biomass gasification. *Process Safety and Environmental Protection*, 84(2 B), 125–130. <https://doi.org/10.1205/psep.05045>
- Zalc, J. M., & Löffler, D. G. (2002). Fuel processing for PEM fuel cells: Transport and kinetic issues of system design. *Journal of Power Sources*, 111(1), 58–64. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00269-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00269-0)
- Zhang, X., Zhang, M., Deng, Y., Xu, M., Artiglia, L., Wen, W., Gao, R., Chen, B., Yao, S., Zhang, X., Peng, M., Yan, J., Li, A., Jiang, Z., Gao, X., Cao, S., Yang, C., Kropf, A. J., Shi, J., Ma, D. (2021). A stable low-temperature H<sub>2</sub>-production catalyst by crowding Pt on  $\alpha$ -MoC. *Nature*, 589(7842), 396–401. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-03130-6>



- Zhao, Y., Frost, R. L., & Martens, W. N. (2007). Synthesis and characterization of gallium oxide nanostructures via a soft-chemistry route. *Journal of Physical Chemistry C*, *111*(44), 16290–16299. <https://doi.org/10.1021/jp075575y>
- Zhou, K., Xu, R., Sun, X., Chen, H., Tian, Q., Shen, D., & Li, Y. (2005). Favorable synergetic effects between CuO and the reactive planes of ceria nanorods. *Catalysis Letters*, *101*(3–4), 169–173. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-4885-3>
- Zhou, Z., Xie, Y. N., Zhu, W., Zhao, H., Yang, N., & Zhao, G. (2021). Selective photoelectrocatalytic tuning of benzyl alcohol to benzaldehyde for enhanced hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, *286*, 119868. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119868>
- Znad, H., Al-Mohammedawi, H., & Awual, M. R. (2021). Integrated pre-treatment stage of biosorbent – sonication for mixed brewery and restaurant effluents to enhance the photo-fermentative hydrogen production. *Biomass and Bioenergy*, *144*, 105899. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105899>