

Universidad Autónoma de Baja California  
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño  
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



**“Síntesis y caracterización de catalizadores de Cu/Ru/ZnO y  
WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reacciones de producción y deshidratación de  
metanol”**

Tesis para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias

PRESENTA

Ferdinanda Aguilera Molina

Director de Tesis

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Codirectora de Tesis

Dra. Amelia Olivas Sarabia

Ensenada, Baja California, agosto de 2024

**“Síntesis y caracterización de catalizadores de Cu/Ru/ZnO y WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reacciones de producción y deshidratación de metanol”**

**TESIS**

Para obtener el título de:  
**Doctor en Ciencias**

Presenta:

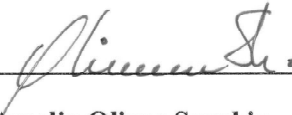
**M. en C. Ferdinanda Aguilera Molina**

Aprobada por:



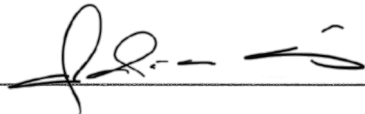
**Dr. Priscy Alfredo Luque Morales**

Director de Tesis



**Dra. Amelia Olivas Sarabia**

Codirectora de Tesis



**Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez**

Miembro del Comité



**Dr. Rubén César Villarreal Sánchez**

Miembro del Comité




**Dr. Ricardo Valdez Castro**

Miembro del Comité

**Resumen** de la tesis de Ferdinanda Aguilera Molina, presentada como requisito para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS, Ensenada, B.C. a agosto del 2024

**“Síntesis y caracterización de catalizadores de Cu/Ru/ZnO y WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reacciones de producción y deshidratación de metanol”**

Aprobado por

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Priscy Alfredo Luque Morales**  
Director de Tesis

Para el trabajo plasmado en esta tesis, se sintetizaron nanomateriales de Cu y Ru soportados en ZnO, cuya composición y características de cristalinidad y estructurales fueron confirmadas mediante técnicas como XRD con Refinamiento Rietveld y TEM de alta resolución. Los estudios revelaron que la incorporación de cobre y rutenio disminuyen el tamaño de cristal de la fase ZnO, y que la composición elemental se acerca a la nominal, corroborada mediante EDS y XPS. En términos catalíticos, se evaluó la capacidad de los nanomateriales para catalizar la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol, mostrando que el ZnO puro proporcionó las mejores propiedades catalíticas en comparación con Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO, aunque este último alcanzó conversiones similares a diferentes temperaturas y presiones.

Adicionalmente, se sintetizaron nanomateriales de óxidos de tungsteno soportados en alúmina,  $\gamma$ - $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con densidades superficiales inferiores a 5 W nm<sup>-2</sup>, resultando en un recubrimiento submonocapa. Los materiales mostraron una estructura de fases gamma y delta en la alúmina, mientras que el tungsteno se presentó en forma amorfa y dispersa. La actividad catalítica de estos materiales, en la conversión de metanol a dimetiléter, aumentó con la incorporación de tungsteno, sugiriendo una correlación con la presencia de la especie W-O-Al. No obstante, el proceso de polimerización de los óxidos de tungsteno posterior a cargas metálicas mayores a 5 W nm<sup>-2</sup> reduce la actividad, debido a la prevalencia de las especies W-O-W y a la cristalización del WO<sub>3</sub>, que obstruye los sitios activos y disminuye la acidez beneficiosa para la reacción.

**Palabras clave:** Hidrogenación, metanol, dimetiléter, cobre, tungsteno, monocapa

## **DEDICATORIA**

*Al reflexionar sobre el camino que me ha llevado a culminar esta tesis, me siento abrumada por tantas emociones, principalmente la de agradecimiento.*

*Dedico este trabajo y todo mi esfuerzo para salir adelante a todos aquellos que me han apoyado:*

*A mi familia, mi mamá Nora Liz, mis hermanos y mi sobrino Ares, que siempre están ahí como una red de seguridad si llego a caer.*

*To my future family, my soon-to-be husband Nathaniel, for keeping me from falling and looking forward to the days ahead.*

*Que esta tesis sirva como testimonio del poder de la resiliencia frente a la adversidad. Que inspire a continuar y motive la búsqueda del conocimiento y de todo aquello positivo que ofrece la vida.*

*“If you can’t fly, then run; if you can’t run, then walk; if you can’t walk, then crawl. But, whatever you do, you have to keep moving forward.”*

– Martin Luther King, Jr.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi agradecimiento a:

La Universidad Autónoma de Baja California (UABC), por brindarme la oportunidad de crecer académicamente como alumna y de entrenar profesionalmente como profesora e investigadora, en especial a la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD).

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología-Universidad Autónoma de México (CNyN-UNAM), por permitirme hacer uso de sus instalaciones y laboratorios para el desarrollo de este trabajo.

A los proyectos de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) 402/3391 y 402/3751, así como al 402/1/C/58/24.

Al Proyecto Ciencia de Frontera con número CF-2023-I-1805 del CONAHCyT.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) IG100823, por financiar este proyecto.

A mis directores de tesis, el Dr. Priscy Alfredo Luque Morales y la Dra. Amelia Olivas Sarabia, por su guía, paciencia y apoyo a lo largo de mi formación en el posgrado; sus conocimientos y palabras de aliento han sido esenciales para salir adelante estos años.

A mi comité de tesis, la Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez, el Dr. Rubén César Villarreal Sánchez y el Dr. Ricardo Valdez Castro, por brindarme su tiempo para escucharme, retroalimentar mi trabajo e iluminar puntos fuera de mi percepción.

A los técnicos y expertos, a la M. en C. Eloísa Aparicio, Dra. Angélica Garzón, Pedro Casillas, Israel Gradilla, Dr. David Domínguez, Dr. Alfredo Solís García y al Dr. M. Ávalos, por su asistencia técnica y por contribuir con su sabiduría al desarrollo de este proyecto.

A mi compañero de laboratorio, el Dr. Marcos Cota Leal, y a los muchachos que me apoyaron con otro par de manos en los procesos de experimentación, César Magaña y Jacobo Cortés, por ofrecerme su amistad, colaboración y compañía.

A todos ustedes, les expreso mi más profundo agradecimiento. Sin su apoyo este logro no habría sido posible.

## PREFACIO

Uno de los desafíos más apremiantes para la humanidad en la actualidad es hacer frente al futuro ominoso encabezado por el calentamiento global, lo que nos insta a buscar soluciones para mitigar los posibles efectos adversos. Dentro del área de la Ciencia de Materiales, la Nanotecnología se presta como una herramienta útil para ingeniar soluciones que aborden este tema urgente. Esta tesis es una contribución a tan importante consigna.

La investigación científica que se expondrá en este escrito, fue motivada por el imperativo de ayudar a combatir el cambio climático a través del desarrollo y uso de energías alternativas. Primordialmente, este texto tratará sobre el uso de **nanomateriales como catalizadores** de las reacciones clave cruciales para la producción de combustibles no convencionales.

En primera instancia, se estudiará la producción de metanol, a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono, mediada por **nanocatalizadores sintetizados a base de cobre dopados con rutenio y soportados sobre óxido de zinc** y bajo condiciones de operación variables en términos de presión.

Consecutivamente, se expondrá el estudio de la reacción de deshidratación del metanol para la producción de dimetiléter, dirigida por **nanocatalizadores sintetizados a base de tungsteno soportados sobre alúmina**, como efecto del estado químico de superficie de dichos materiales.

## LISTA DE ACRÓNIMOS

GEI	Gases de efecto invernadero
DME	Dimetiléter
RWGS	<i>Reverse water-gas shift</i>
TGA-DSC	Análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido
DRX	Difracción de rayos-X
SAED	Difracción de electrones de área selecta
HRTEM	Microscopía de transmisión de electrones de alta resolución
SEM	Microscopía de barrido de electrones
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectrometry</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
TPD-NH <sub>3</sub>	Desorción de amoniaco a temperatura programada
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos-X
BE	Energía de enlace
XANES	<i>X-Ray Absorption near Edge Structure Spectroscopy</i>
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis
OLA	Oleilamina
TOF	Trioctilfosfina
TTA	Tetratíotungstato de amonio
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
CLA	Curva Límite Ascendente
CLD	Curva Límite Descendente
WHSV	<i>Weight hourly space velocity</i>
CG	Cromatografía de gase
TCD	Detector de conductividad térmica
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
u. a.	Unidades arbitrarias
RSTD	Desviación estándar residual

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Temperatura del aire (línea roja) de la Antártica reconstruida en el Domo Fuji, utilizando modelación de isótopos y concentración de CO <sub>2</sub> atmosférico (línea azul) de corazas de hielo de la Antártica. Gráfica realizada por Carbon Brief. <a href="https://www.carbonbrief.org/explainer-how-the-rise-and-fall-of-co2-levels-influenced-the-ice-ages/">https://www.carbonbrief.org/explainer-how-the-rise-and-fall-of-co2-levels-influenced-the-ice-ages/</a> .....	15
<b>Figura 2</b> Posibles rutas de reacción y los intermediarios correspondientes durante la síntesis de metanol a partir de la termoreducción de CO <sub>2</sub> sobre Cu .....	20
<b>Figura 3</b> Mecanismo propuesto para la reacción de formación de dimetiléter mediada por catalizadores basados en alúmina [11, 25, 26].....	24
<b>Figura 4</b> Complejo de interacción superficial propuesto en la síntesis de catalizadores de Níquel-Tungsteno sobre alúmina [28]. .....	25
<b>Figura 5</b> Geometría de coordinación: tetraédrica aislada (izquierda) o dimérica (derecha) de las especies de tungsteno sobre alúmina [32]. .....	26
<b>Figura 6</b> Mecanismo propuesto para la formación de sitios ácidos temporales tipo Brønsted en el sistema WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> durante la reacción de deshidratación de 2-butanol [36].....	28
<b>Figura 7</b> Ilustración de las estructuras de óxido de tungsteno en catalizadores de W-KIT-6, resaltando las especies W–O–Si y W–O–W [39]. .....	30
<b>Figura 8</b> Esquema del proyecto de investigación. ....	36
<b>Figura 9</b> Metodología de síntesis de los nanomateriales de Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO.....	38
<b>Figura 10</b> Metodología de síntesis para los catalizadores WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> investigados en este trabajo. ....	40
<b>Figura 11</b> Termograma de la sal tetratitungstato de amonio, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WS <sub>4</sub> , obtenido bajo atmósfera de aire. ....	50
<b>Figura 12</b> Termograma de la sal precursora de alúmina, obtenido bajo atmósfera de aire. ...	51
<b>Figura 13</b> Patrones de difracción de las muestras y las referencias.....	53
<b>Figura 14</b> Refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de las muestras Cu/ZnO (izquierda) y Cu/Ru/ZnO (derecha). .....	53
<b>Figura 15</b> Micrografías TEM de campo claro y de alta resolución para las muestras a y b) ZnO, c y d) Cu/ZnO, e y f) Cu/Ru/ZnO, así como el histograma de tamaño de cristal.....	55
<b>Figura 16</b> Difractogramas de muestras de 1, 3 y 5 wt % de óxido de tungsteno soportadas sobre $\gamma$ - $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	57

<b>Figura 17</b> Micrografías TEM de campo claro de los nanomateriales, patrones SAED e histogramas de tamaño de partícula de a) $\gamma$ - $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) WA1, c) WA3 y d) WA5. ....	59
<b>Figura 18</b> Micrografías SEM de las muestras ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO de izquierda a derecha. ....	60
<b>Figura 19</b> Espectros EDS de las muestras a) ZnO, b) Cu/ZnO y c) Cu/Ru/ZnO.....	61
<b>Figura 20</b> Micrografías SEM de a) el soporte de $\gamma$ - $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> puro y b – d) los catalizadores con 1, 3 y 5 wt % óxido de tungsteno. ....	62
<b>Figura 21</b> Espectros EDS a) del soporte puro $\gamma$ - $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y b) de la muestra con mayor carga metálica de tungsteno.....	63
<b>Figura 22</b> Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de la muestra ZnO. ....	64
<b>Figura 23</b> Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de la muestra de alúmina con mayor contenido de W. ....	65
<b>Figura 24</b> Survey XPS de las muestras de ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO de izquierda a derecha. ....	66
<b>Figura 25</b> Velocidad de reacción de conversión de CO <sub>2</sub> sobre ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO a P = atm y P = 10 bar.....	68
<b>Figura 26</b> Porcentaje de conversión de CO <sub>2</sub> sobre ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO a P = atm y P = 10 bar. ....	69
<b>Figura 27</b> Energía de activación aparente de la reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub> sobre ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO a P = atm y P = 10 bar.....	70
<b>Figura 28</b> Espectros XPS a) de barrido y b – d) de alta resolución de los niveles O 1s, Al 2p y W 4f de la muestra WA5. ....	72
<b>Figura 29</b> Perfiles de desorción TPD-NH <sub>3</sub> de todos los nanomateriales. ....	73
<b>Figura 30</b> Porcentajes de conversión teórico (morado) y experimental de metanol en función de la temperatura, catalizado por los nanomateriales, WA1, WA3, WA5 y el soporte puro. .	75

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Coordenadas atómicas para Refinamiento Rietveld. ....	42
<b>Tabla 2.</b> Tiempos de retención (TR) y factores de respuesta (FR) para los.....	44
<b>Tabla 3.</b> Descomposición térmica de TTA bajo atmósfera de aire. ....	51
<b>Tabla 4</b> Parámetros cristalográficos de los nanomateriales basados en cobre y óxido de zinc. ....	55

<b>Tabla 5.</b> Parámetros cristalográficos del soporte $\gamma$ - $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> puro y los nanomateriales cargados con tungsteno. ....	58
<b>Tabla 6.</b> Composición <sup>a</sup> y propiedades texturales <sup>b</sup> de los nanomateriales a base de ZnO. ....	64
<b>Tabla 7.</b> Composición <sup>a</sup> , propiedades texturales <sup>b</sup> y densidad superficial de tungsteno <sup>c</sup> de los nanomateriales. ....	66
<b>Tabla 8.</b> Porcentaje atómico de las muestras .....	67
<b>Tabla 9.</b> Parámetros de actividad catalítica de los nanocatalizadores de ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO.....	70
<b>Tabla 10.</b> Estado químico de la superficie de los nanomateriales. ....	76

## LISTA DE SOFTWARE PARA PROCESAMIENTO DE DATOS

Edición de gráficas	OriginPro 2018 y Microsoft Excel
DRX	HighScore Plus
HR-TEM y SAED	ImageJ
XPS	CasaXPS

# ÍNDICE

## Contenido

DEDICATORIA .....	4
AGRADECIMIENTOS .....	5
PREFACIO .....	6
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	7
LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE TABLAS .....	9
LISTA DE SOFTWARE PARA PROCESAMIENTO DE DATOS.....	10
Índice.....	11
I. INTRODUCCIÓN.....	14
II. ANTECEDENTES .....	19
2.1 Producción de metanol.....	19
2.2 Catalizadores comunes para la producción de metanol.....	19
2.3 Mecanismo propuesto para la producción de metanol .....	20
2.4. Deshidratación de metanol para la producción de dimetiléter.....	21
2.5 Catalizadores comunes para la síntesis indirecta de dimetiléter .....	22
2.6 Mecanismo propuesto para la producción de dimetiléter .....	23
2.7 Química de superficie del sistema tungsteno/alúmina .....	24
III. HIPÓTESIS.....	32
IV. OBJETIVOS.....	34
Objetivo general.....	34
Objetivos específicos .....	34
V. METODOLOGÍA .....	36
5.1 Materiales y síntesis de los nanomateriales .....	36
5.1.1 Nanomateriales de Cu/Ru/ZnO.....	36
5.1.2 Nanomateriales de WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
5.2 Caracterización.....	40
5.2.1 Caracterización fisicoquímica .....	40
5.2.2 Caracterización química .....	43
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	49
6.1 Análisis termogravimétrico de las sales precursoras TTA y alúmina .....	49
6.2 Propiedades cristalográficas .....	52
6.2.1 Nanomateriales de Cu/Ru/ZnO.....	52

6.2.2 Nanomateriales de $WO_x/Al_2O_3$ .....	56
6.3 Morfología y composición elemental .....	60
6.3.1 Nanomateriales de $Cu/Ru/ZnO$ .....	60
6.3.2 Nanomateriales de $WO_x/Al_2O_3$ .....	61
6.4 Propiedades texturales .....	63
6.4.1 Nanomateriales de $Cu/Ru/ZnO$ .....	64
6.4.2 Nanomateriales de $WO_x/Al_2O_3$ .....	65
6.5 Caracterización química.....	66
6.5.1 Nanomateriales de $Cu/Ru/ZnO$ .....	66
6.5.2 Nanomateriales de $WO_x/Al_2O_3$ .....	71
VII. CONCLUSIONES.....	78
VIII. REFERENCIAS .....	82
APÉNDICE .....	86
PUBLICACIONES .....	87

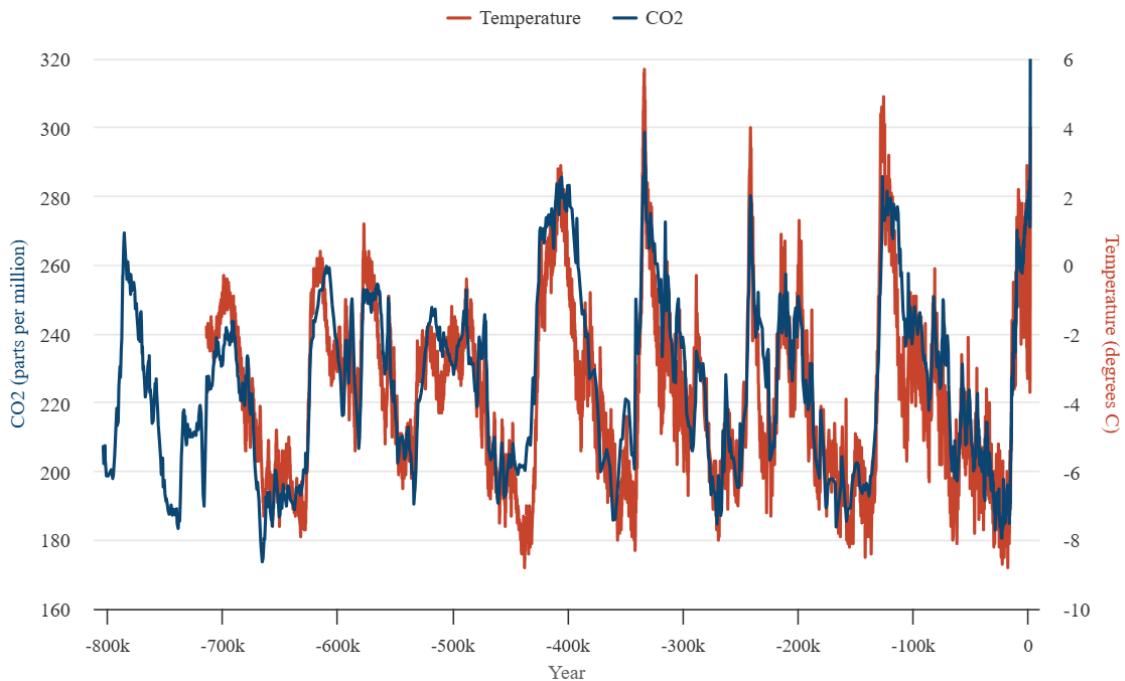
***Capítulo I.***  
***Introducción***

# I. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los últimos millones de años, el clima de la Tierra ha oscilado entre periodos glaciales largos y fríos y periodos inter-glaciales más cortos y menos fríos, de acuerdo a evidencia e información extrapolada del hielo de Groenlandia y Antártica, así como de árboles y polen antiguos y fósiles, por nombrar algunos ejemplos, *Figura 1* [1], [2]. No obstante, el periodo inter-glacial actual se ha prolongado de una manera sin precedentes como consecuencia de las condiciones instituidas a partir de la Revolución Industrial (RI) [3]. Mediante procesos de desarrollo socioeconómico, el ser humano ha *catalizado* el incremento de la temperatura atmosférica a través de actividades que generan un exceso de compuestos químicos gaseosos que tienen capacidad para impedir la rápida liberación de calor fuera de la atmósfera. Este fenómeno es conocido como el Efecto Invernadero (EI). Si bien es imposible detener ciertos ciclos naturales, es viable y una responsabilidad moral realizar modificaciones en las actividades humanas actuales para ralentizar y mitigar el calentamiento global y tomar medidas hacia una adaptación gradual al cambio climático venidero.

Los principales gases con potencial de retener energía térmica en la atmósfera, o gases de efecto invernadero (GEI), son: el metano ( $\text{CH}_4$ ), el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), los gases fluorados (HFCs, PFCs y  $\text{SF}_6$ ), el vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ); todos provenientes de distintas fuentes naturales y, mayoritariamente, antropogénicas. El gas con mayor potencial de EI es el hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ); sin embargo, el  $\text{CO}_2$  es el más abundante y de difícil destrucción, ya que es recirculado en el ciclo del carbono a tal velocidad que culmina en acumulación [4].

Hasta agosto del 2024, el  $\text{CO}_2$  alcanzó una concentración atmosférica de 425 ppm [5]. Como referencia, el punto más alto alcanzado en la historia pre-industrial es de 300 ppm y justo antes de la RI, era de aproximadamente 228 ppm, *Figura 1* [6]. Las emisiones de  $\text{CO}_2$  actuales representan aproximadamente el 75–80 % de los gases de efecto invernadero a nivel mundial y son provenientes principalmente del sector energético, ~31 %, y de transporte, ~15 % [7].



**Figura 1.** Temperatura del aire (línea roja) de la Antártica reconstruida en el Domo Fuji, utilizando modelación de isótopos [1] y concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico (línea azul) de corazas de hielo de la Antártica [2]. Gráfica realizada por Carbon Brief. <https://www.carbonbrief.org/explainer-how-the-rise-and-fall-of-co2-levels-influenced-the-ice-ages/>

Por todo lo anterior, resulta esencial preferir el uso de fuentes de energía que contribuyan a alcanzar niveles de CO<sub>2</sub> netos cercanos a cero [8]. Esta transición es más viable si se sigue una ruta de descarbonización gradual a través de una modificación progresiva de la proporción carbono:hidrógeno (C:H) en la composición de los combustibles con el objetivo eventual de la utilización de hidrógeno puro (H<sub>2</sub>) [9]. La madera es el combustible conocido más antiguo y tiene la proporción de C:H más alta (C:H, 3–10:1) seguida por el carbón (explotado a partir de la RI) compuesto por alrededor de uno a dos átomos de carbono por cada átomo de hidrógeno (C:H, 1–2:1). De ahí, el petróleo, que entró en uso en el Siglo XX, contiene un átomo de carbono por cada dos átomos de hidrógeno (C:H, 1:2); mientras que a cada átomo de carbono del gas natural (GN) le corresponden alrededor de cuatro átomos de hidrógeno (C:H, 1:3–4); similarmente, el gas licuado de petróleo (GLP), compuesto principalmente de propano, butano y alquenos, contiene alrededor de 2.5 átomos de hidrógeno por cada carbono (C:H, 1:~2.5). Entre todas las opciones anteriores, existen adicionalmente otros combustibles líquidos, como el etanol, biodiesel y metanol cuya proporción es de 1:4, y otros combustibles gaseosos tales como el propano y el dimetiléter (DME) que tiene una proporción de 1:3.

De acuerdo a esta tendencia, el metanol y DME sobresalen como buenas alternativas a los combustibles fósiles que, además, mediante estudios y simulaciones de sus ciclos de vida

(considerando el uso de hidrógeno limpio y CO<sub>2</sub> capturado), presentan un mejor desempeño en la reducción de emisiones de GEI (82–86 %) y otros contaminantes, como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, etc., así como un menor agotamiento de los combustibles fósiles en un 82–91 % por sobre los combustibles convencionales basados en petróleo [10].

El metanol (CH<sub>3</sub>OH) es el hidrocarburo oxigenado líquido más simple que resulta ser un excelente combustible con un octanaje de 100 y que puede ser mezclado con la gasolina como aditivo oxigenado [11]. Además, este compuesto puede ser utilizado en motores de combustión interna con simples modificaciones y puede generar electricidad en celdas de combustible de metanol directas o pasando por su reformación a H<sub>2</sub> y CO. De gran interés, también es el hecho de que con el metanol se puede aprovechar de manera segura la infraestructura existente de uso, almacenamiento y transporte originalmente dispuestos para los combustibles fósiles tradicionales [12].

Otra ventaja que ofrece la conversión del CO<sub>2</sub> a metanol, es que éste puede servir como materia prima para la producción de químicos básicos como el formaldehído, ácido acético, etileno, propileno, el mismo dimetiléter y una amplia variedad de otros productos, incluyendo polímeros, pinturas, adhesivos, materiales de construcción, reactivos sintéticos y fármacos. Prácticamente todos los combustibles y productos derivados de los hidrocarburos que se usan en la actualidad pueden ser obtenidos eficientemente a partir del metanol, que a su vez puede ser producido a partir del reciclaje de las emisiones de CO<sub>2</sub> [12].

Por otro lado, el dimetiléter (DME) es un gas incoloro, altamente inflamable— con un punto de ebullición de –25 °C, una presión de vapor de 0.5 MPa a 20 °C y un nivel de cetano de 55 a 60 —que se encuentra en estado gaseoso a condiciones ambientales estándar lo que lo presta a reemplazar adecuadamente al diésel convencional cuyo índice de cetano es de 48.5 [13]. Este combustible puede incluso ser utilizado en motores tipo Otto [14] [15]. El interés por el DME creció por su posible aplicación como combustible alternativo para el sector de transporte, uso doméstico y generación de energía [16] [17] [18]. Adicionalmente, es libre de azufre y genera alrededor de 90% menos emisiones NO<sub>x</sub> [19] y cerca de cero materia particulada [20]; aunque el DME, en sí, no se considera un GEI, éste se descompone en CO<sub>2</sub> y agua en la atmósfera mediante un proceso fotoquímico que dura entre 5.4 y 123 días [13].

El desafío para la producción eficiente de metanol y dimetiléter radica en definir sistemas integrales que abarquen desde la selección y diseño de catalizadores óptimos hasta la ingeniería a gran escala.

El objetivo de este trabajo es aportar información de relevancia en el contexto de catalizadores adecuados para la producción de combustibles alternativos. Aquí se presentan los estudios realizados sobre nanomateriales basados en metales de transición con utilidad como posibles opciones para catalizar las reacciones de producción de metanol y su deshidratación para la producción de dimetiléter; específicamente, nanomateriales basados en cobre y nanomateriales basados en tungsteno, respectivamente. Los catalizadores de cobre fueron sintetizados con rutenio y soportados sobre ZnO (Cu/Ru/ZnO), y posteriormente evaluados por su actividad catalítica en la reacción de producción de metanol (a través de la hidrogenación de CO<sub>2</sub>) a presión atmosférica o bajo presión de 10 bar; asimismo, fueron caracterizados con el fin de correlacionar su desempeño con sus propiedades texturales y fisicoquímicas. Por otro lado, los materiales de tungsteno soportados sobre alúmina (WO<sub>3</sub>/γ-δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fueron estudiados por su actividad catalítica en la deshidratación de metanol (para la producción de DME) a presión atmosférica desde un punto de vista más fundamentalmente químico-estructural superficial de los nanomateriales sintetizados con un dopaje sub-monocapa de óxidos de tungsteno.

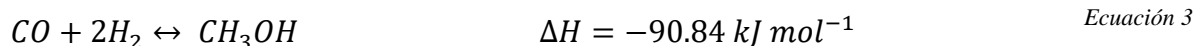
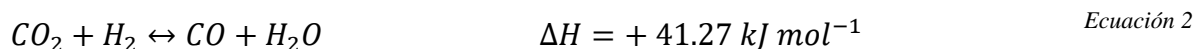
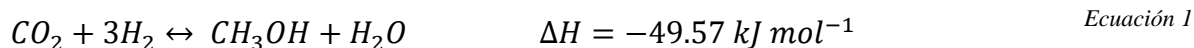
*Capítulo II.*  
*Antecedentes*

## II. ANTECEDENTES

### 2.1 Producción de metanol

En la actualidad, el metanol (MeOH) es sintetizado casi exclusivamente a partir de gas de síntesis (*syngas*, por su derivación en inglés). El *syngas* consiste en una mezcla de CO y H<sub>2</sub> obtenida a partir de la combustión incompleta y la reformación de combustibles fósiles, principalmente gas natural o carbón, con vapor y, en algunos casos, con dióxido de carbono a altas temperaturas y presión [12]. El metanol también se puede producir a partir de biomasa, *e.g.* subproductos de agricultura, desechos municipales y madera, pero esta fuente es mínimamente utilizada. De manera más importante, el MeOH se puede producir mediante la reducción de hidrógeno del CO<sub>2</sub> emitido de fuentes naturales o industriales. El H<sub>2</sub> requerido se puede generar a partir de agua utilizando cualquier fuente de energía renovable [12].

Además de la reacción de formación de MeOH (*Ecuación 1*), ocurren tanto la reacción inversa de desplazamiento agua-gas (*reverse water-gas shift reaction*, RWGS, por sus siglas en inglés) (*Ecuación 2*) como la hidrogenación de CO a MeOH (*Ecuación 3*) [21].



Aunque las reacciones de hidrogenación del CO<sub>2</sub> y CO son espontáneas, el paso de la reacción de activación del CO<sub>2</sub> en la reacción RWGS no lo es (*Ecuación 2*). Es decir, si bajo las condiciones dadas, se llega a dar la reacción 2, la siguiente reacción compensará al convertir el CO en metanol.

### 2.2 Catalizadores comunes para la producción de metanol

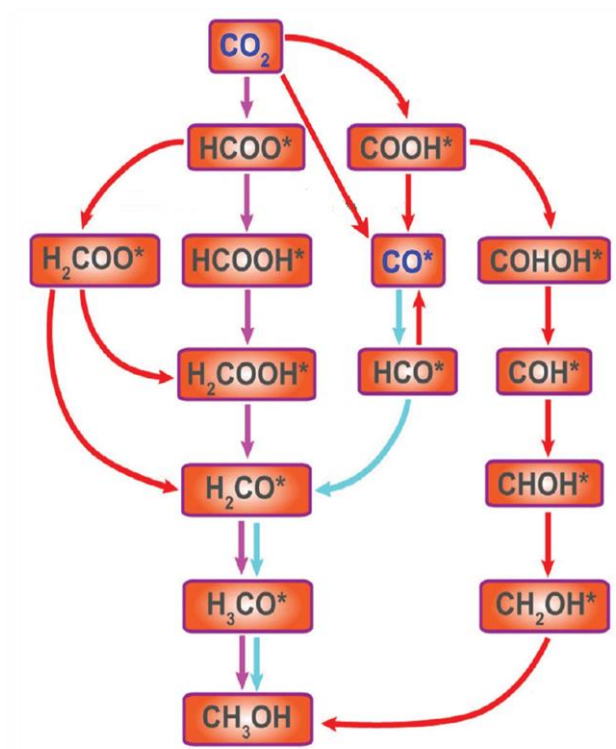
Los óxidos de metales de transición (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y el cobre Raney (Cu-Zn-Al) son catalizadores activos de RWGS a temperaturas alrededor de 300 °C [22] [23].

El CO<sub>2</sub> es una molécula muy estable debido a los dos dobles enlaces entre los átomos de carbono y oxígeno y a su linealidad (O=C=O). Por lo tanto, para hacerla reactiva y convertirla en compuestos químicos de valor, se requiere de una entrada sustancial de energía, condiciones de reacción optimizadas y catalizadores altamente estables y activos. Para convertir un mol de CO<sub>2</sub> en metanol se requiere del suministro de aproximadamente 228 kJ de energía y de seis electrones para reducir el C<sup>4+</sup> del CO<sub>2</sub> hacia el C<sup>2+</sup> del metanol [24]. En

concordancia con lo establecido por Pontzen en párrafos anteriores, Ganesh nuevamente alude al Cu como un principal catalizador activo. Se han reportado óxidos metálicos soportados en catalizadores de Cu y varios catalizadores con base en Cu-ZnO en aplicaciones industriales. Por otro lado, se ha observado que una pequeña cantidad de CO en la alimentación de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ayuda a incrementar la formación directa desde CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Se ha identificado que la superficie metálica de Cu de estos catalizadores es el principal sitio activo y que su actividad es directamente proporcional al área superficial expuesta de Cu metálico. En contraste, se encontró que la actividad catalítica de esta reacción es independiente del área superficial del CuO, y que esta depende de la cantidad de sitios de Cu<sup>+</sup> [24].

### 2.3 Mecanismo propuesto para la producción de metanol

El mecanismo para la producción de metanol se considera una reacción concertada, ya que existen distintas rutas posibles, todas observables bajo condiciones específicas. En el siguiente diagrama, **Figura 2**, se esquematizan las reacciones químicas que han sido reportadas; las flechas rosas denotan la ruta más favorable para la reducción de CO<sub>2</sub>, mientras que las flechas azules indican la ruta más favorable para la reducción de CO<sub>2</sub> [25].



**Figura 2** Posibles rutas de reacción y los intermediarios correspondientes durante la síntesis de metanol a partir de la termorreducción de CO<sub>2</sub> sobre Cu [25].

## 2.4. Deshidratación de metanol para la producción de dimetiléter

La síntesis de dimetiléter (DME) se puede llevar a cabo a través de un método directo o un método indirecto; ambos pueden utilizar singas (gas de síntesis compuesto principalmente de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) como reactivo, el cual es generado a partir del tratamiento de varias fuentes incluyendo la biomasa, gas natural y carbono.

El método directo se efectúa en un paso, en un solo reactor asistido por un catalizador híbrido que conduce dos reacciones deseables — la conversión de *syngas* a metanol (*Ecuación 4*) (mediante el componente metálico del catalizador) seguida por su deshidratación hasta la obtención de DME (*Ecuación 5*) (mediante el componente ácido del catalizador) — más la reacción secundaria conocida como *water-gas shift* (*Ecuación 6*). Las cuales se simplifican en la ecuación global presentada en la *Ecuación 7*. Este sistema podría requerir pasos adicionales de separación y purificación.



El cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) indica que la reacción es termodinámicamente espontánea en la reacción directa a condiciones estándar; mientras que valor negativo del cambio de entalpía ( $\Delta H^0$ ) indica un carácter de reacción exógeno, por lo que temperaturas demasiado altas de operación podrían favorecer el sentido inverso de la reacción. Usualmente, el método directo para la producción de DME se lleva a cabo a condiciones entre 50 y 100 bar de presión y a una temperatura de 250 °C sobre catalizadores sólidos [26].

El método indirecto de dos pasos involucra las mismas reacciones antes descritas de síntesis de metanol y su posterior deshidratación, pero en dos reactores separados [27] [28].

Adicionalmente, el DME también puede ser producido simplemente a partir de la deshidratación directa de metanol sobre catalizadores sólidos ácidos. Esta reacción, *Ecuación 5*, puede efectuarse a temperaturas más altas, en comparación con el método directo, ya que el valor de  $\Delta H^0$  es menor; industrialmente, este proceso se lleva a cabo entre 200–300 °C y, generalmente, a 1 atm de presión.

## 2.5 Catalizadores comunes para la síntesis indirecta de dimetiléter

Los catalizadores más comúnmente utilizados en la tecnología moderna para la deshidratación de metanol a través del método de síntesis indirecto incluyen materiales soportados en alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [29][30][31], zeolitas (HZSM-5 y sus variantes) [32][33][34], heteropoli ácidos (HPAs) [28][35][36][37], óxidos compositos ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) [38][39], silicoaluminofosfatos (SAPOs) [40][41], otros aluminosilicatos [42][43][44], resinas de intercambio iónico [45][46] y montmorilonita modificada [47][48]; en sus versiones puras y modificadas [27].

La gran variedad de catalizadores ha surgido en un intento por encontrar el catalizador óptimo; en conjunto, poseen ventajas como actividad catalítica de moderada a alta y buena selectividad, pero son frenados por deficiencias tales como no tener una acidez finamente ajustada, altas condiciones de operación, proclives a formación de coque o sensibles al agua y su consecuente desactivación, procesos de síntesis complejos o altos costos de producción y sostenibilidad ineficaz.

Los materiales de alúmina han permanecido uno de los catalizadores más populares por sus características ácidas, que se reflejan en un buen desempeño catalítico, y por su relativamente bajo costo de producción y abundante disponibilidad [49], colocándolos como el cimiento para catalizadores mejorados. Por lo tanto, han sido sujetos a estudios minuciosos y a modificaciones (estructurales, propiedades de superficie, dopaje, etc.) con el fin de ajustar mejor su acidez, aumentar la cinética de reacción, suavizar la temperatura y presión de operación, y reducir su susceptibilidad a la desactivación, etc. [29][30][31]. Aún falta por encontrar un catalizador que comprenda todas estas mejoras, de aquí que resulte necesario continuar abordando este objetivo.

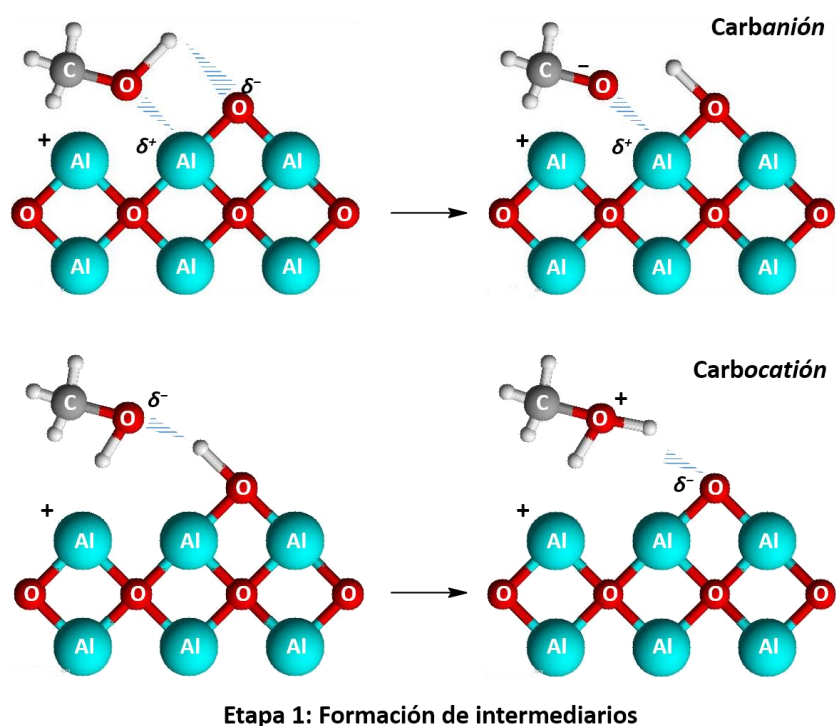
## 2.6 Mecanismo propuesto para la producción de dimetiléter

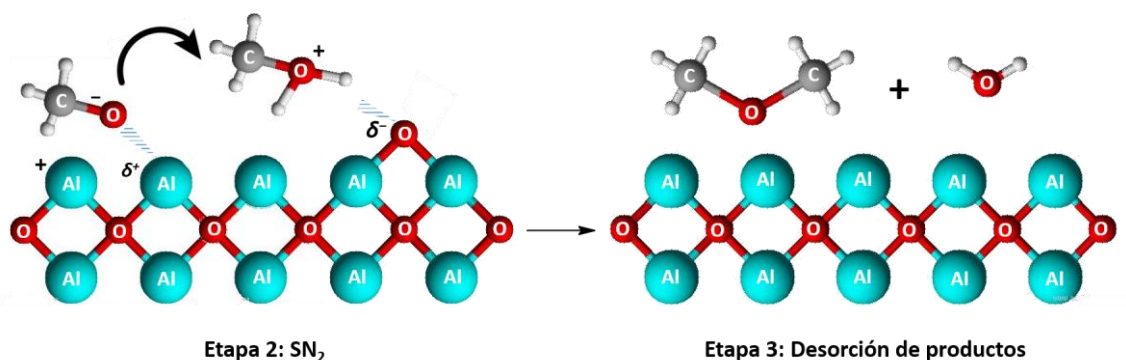
Uno de los mecanismos que se han propuesto para describir la reacción de deshidratación de metanol para la producción de dimetiléter mediada por un catalizador sigue el modelo Langmuir–Hinshelwood y se describe en tres etapas como sigue.

En la Etapa 1, una molécula de metanol reacciona a través del hidrógeno de su grupo O–H con la superficie del catalizador, dando lugar a la formación de un *carbanión*,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ . Asimismo, otra molécula de metanol reacciona con el hidrógeno previamente disociado sobre la superficie del catalizador para formar un *carbocación*, una especie de carbono con carga positiva,  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ .

En la siguiente etapa, ambas especies químicas formadas en la etapa anterior, fisisorbidas en sitios activos vecinos, reaccionan mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular ( $\text{S}_\text{N}2$ ), es decir, mediante una reacción concertada donde el *carbanión* ataca al grupo metilo del *carbocación* simultáneamente que sucede la liberación de una molécula de agua,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Por último, los productos formados son desorbidos de la superficie y difundidos hacia el medio gaseoso circundante. La **Figura 3** ilustra este mecanismo propuesto [36][50][51].





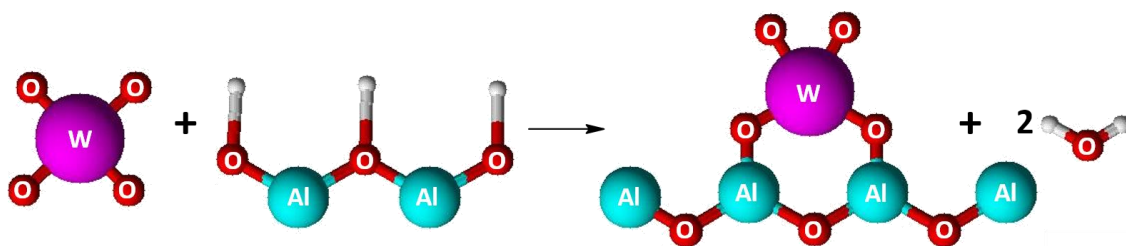
**Figura 3** Mecanismo propuesto para la reacción de formación de dimetiléter mediada por catalizadores basados en alúmina [36, 50, 51].

## 2.7 Química de superficie del sistema tungsteno/alúmina

El conocimiento integral del sistema de óxido de tungsteno soportado sobre alúmina ( $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ha sido un proceso de larga historia llevado a cabo por varios grupos de investigación y mediante diversas técnicas de caracterización, con particular interés en las características químicas de superficie.

Uno de los primeros estudios, basados en espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos-X (XPS), se remonta a 1973, donde Biloen y Pott concluyeron que se da una reacción de estado sólido entre  $\text{WO}_3$  y el soporte de alúmina para formar una estructura de tungstato de aluminio,  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ , (con energía de enlace de 36.5 eV, para el pico W  $4f_{7/2}$ , calibrado a 285.0 eV del carbono, C 1s) pobremente cristalina y con defectos, basándose en el hecho de que el ion tungstato,  $\text{WO}_4^{2-}$ , es muy estable y difícilmente reducible [52].

Posteriormente, Ng y colaboradores refutaron esta afirmación mediante experimentos donde sometieron  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  puro a un proceso de reducción a 550 °C por 6 horas, y observaron que éste se redujo de tungstato hexavalente a  $\text{W}^{4+}$  y  $\text{W}^0$  (con energías de enlace de ca. 32.7 y 30.7 eV, respectivamente, para el pico W  $4f_{7/2}$ , con referencia a 83.8 eV del oro, Au  $4f_{7/2}$ ). Por otro lado, al repetir el experimento sobre su sistema catalizador de Níquel-Tungsteno sobre alúmina (y al compararlo con el mismo catalizador antes de reducción), no se encontraron las especies de tungsteno reducido, llegando a la conclusión de no se forma  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ , y que el  $\text{W}^{6+}$  (35.4 eV) es la especie presente por ser más estable a la reducción. Así, propusieron un complejo de interacción superficial que probablemente se forme durante el proceso de calcinación como se muestra a continuación en la **Figura 4** [53]:



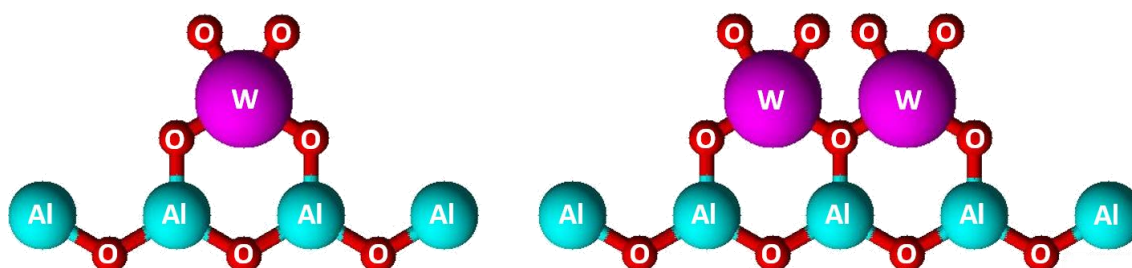
**Figura 4** Complejo de interacción superficial propuesto en la síntesis de catalizadores de Níquel-Tungsteno sobre alúmina [28].

Asimismo, Thomas *et al.* publicaron una nota para corroborar, mediante análisis RAMAN, la conclusión de Ng: debido a que el límite detectable de tungstato de aluminio es del 1 %, éste no puede ser un componente principal en los catalizadores de óxido de tungsteno sobre  $\gamma$ -alúmina calcinados a 550 °C, incluso en catalizadores con un relativamente alto contenido de tungsteno (4–5 W m<sup>-2</sup>). Sin embargo, esto no descarta la posibilidad de su presencia en cantidades mínimas, de que sea parte de los sitios catalíticamente activos o de que sea un precursor de los sitios activos incluso en cantidades por debajo del límite de detección. Más aún, atribuyeron la banda RAMAN en 973 cm<sup>-1</sup> a la presencia de una especie polimérica de tungsteno octaédricamente coordinada [54].

Esta última aseveración resultó ser demasiado reduccionista para Salvati y colaboradores, quienes concluyeron que, en muestras con un contenido menor al 15 % en peso de WO<sub>3</sub> (< 2.4 × 10<sup>18</sup> átomos de W m<sup>-2</sup>), esta banda (973 cm<sup>-1</sup>), en conjunto con otra en 333 cm<sup>-1</sup>, más bien sugieren que la superficie consiste de un complejo de interacción de especies WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tetraédricamente coordinadas. Además, atribuyeron el desplazamiento (~4 %) de las bandas hacia una frecuencia más alta a la presencia de una interacción fuerte entre el metal y el soporte, W–Al, que estabiliza la fase de W, evitando que ésta pueda ser reducida a temperaturas de hasta 900 °C bajo un flujo de H<sub>2</sub> [55][56]. Nuevamente, la formación de Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en cantidades significativas fue rechazada debido a la ausencia de la banda correspondiente en 1046 cm<sup>-1</sup>. Por encima del 15 % en peso de WO<sub>3</sub>, aparecieron adicionalmente frecuencias de bandas que fueron asignadas a WO<sub>3</sub> disperso con poca cristalinidad; estas especies se identificaron con una interacción tipo octaédrica. Mediante pruebas complementarias de XPS, corroboraron que un recubrimiento en monocapa sucede a ~24 % en peso de WO<sub>3</sub> (4.3 × 10<sup>18</sup> átomos de W m<sup>-2</sup>), en congruencia con el recubrimiento máximo teórico calculado del 95 % con base en una densidad superficial de la  $\gamma$ -alúmina de 9.1 × 10<sup>18</sup> iones de O<sup>2-</sup> m<sup>-2</sup>, considerando que un átomo de W se enlaza a dos sitios de O<sup>2-</sup>. Al aumentar el porcentaje de carga más allá del 24 %, se da la formación de WO<sub>3</sub> más cristalino,

evidenciado por la intensidad de la banda que representa la red cristalina (*lattice*); éste  $\text{WO}_3$  en bulto es susceptible a la reducción hasta W metálico [55].

Yendo un paso más allá, Horsley y su grupo de investigación incluyeron, adicionalmente al nivel de recubrimiento, la presencia de agua en la elucidación del tipo de sistema de coordinación del tungsteno en la superficie de la alúmina. Cuando el recubrimiento es 1/3 por debajo de monocapa y en presencia de agua coordinada a una fracción de sitios (por la simple exposición al aire a temperatura ambiente), los espectros de XANES (por sus siglas en inglés, *X-Ray Absorption near Edge Structure Spectroscopy*) indican sitios de simetría octaédrica. Posterior a la remoción del agua a 500 °C, y para muestras originalmente con ausencia de moléculas de agua, el óxido de tungsteno superficial en alúmina está presente como tetraedros aislados o diméricos (tetraedros distorsionados) con enlaces  $\text{W}=\text{O}$  y  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ , **Figura 5**. Cerca de monocapa, la remoción del agua, no altera la estructura octaédrica de simetría muy significativamente; y por encima de monocapa, hay un ambiente de octaedros distorsionados formados por cadenas infinitas de unidades de  $\text{WO}_4$  y  $\text{WO}_6$  [57].



**Figura 5** Geometría de coordinación: tetraédrica aislada (izquierda) o dimérica (derecha) de las especies de tungsteno sobre alúmina [57].

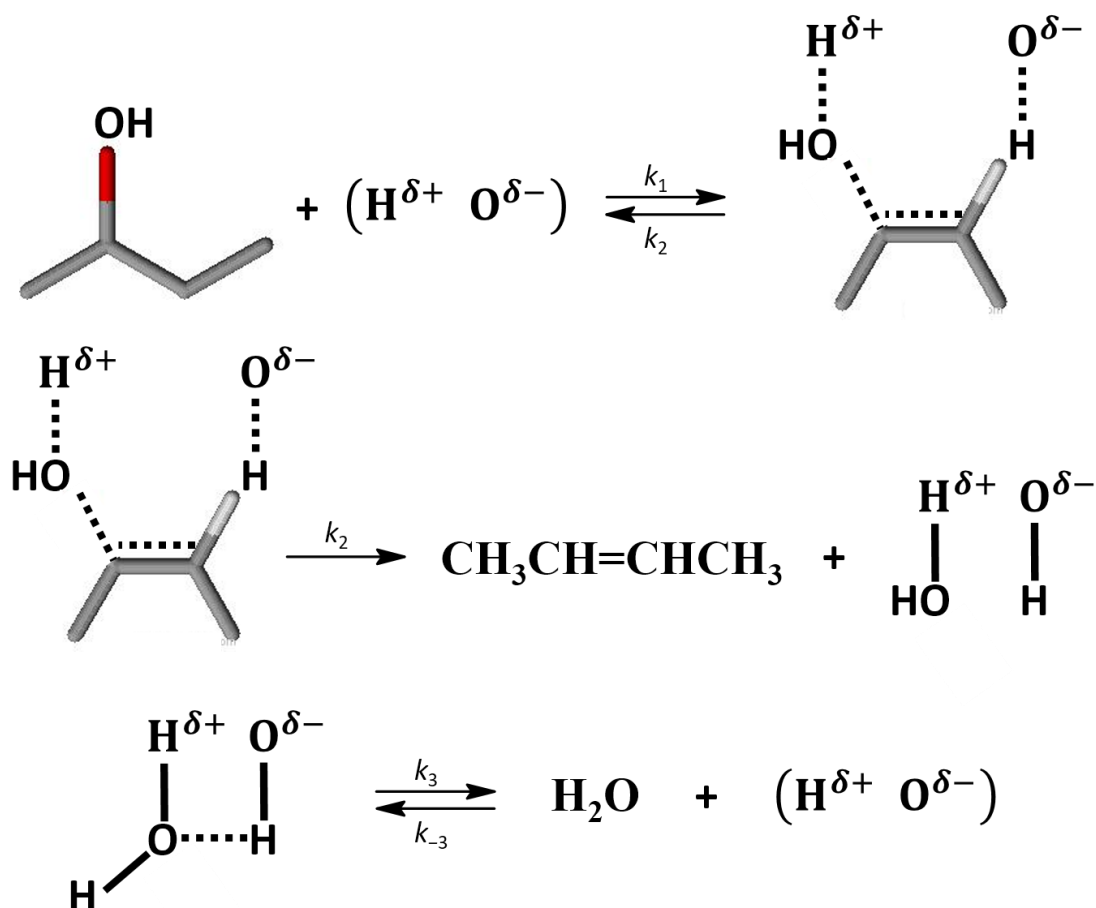
Los resultados anteriores son válidos incluso al variar el soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{MgO}$ ), según lo publicado por Du Soung Kim *et. al.* Con un alto recubrimiento de superficie, las especies de óxido de tungsteno presentan coordinación octaédrica altamente distorsionada con un enlace corto  $\text{W}=\text{O}$  (especies de óxido de tungsteno mono-oxo), a excepción de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{MgO}$ . La extensión de polimerización depende fuertemente del nivel de recubrimiento y del tipo de soporte. Por debajo de monocapa, siguen predominando las especies de superficie de óxido de tungsteno con coordinación aislada, tetraédrica; sin embargo,  $\text{WO}_3$  cristalino es la fase presente en  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  [58].

Muy similarmente al trabajo anterior, Taejin Kim y colaboradores (ambos grupos liderados por el Dr. Israel E. Wachs, quien incursionó su larga trayectoria en este tema *ca.* 1985) sintetizaron catalizadores de  $\text{WO}_3$  soportado sobre los mismos soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>) y llegaron — a través de estudios *in situ* RAMAN y de espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS, por sus siglas en inglés de *UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy*), respectivamente— a la misma conclusión en cuanto a la estructura molecular y electrónica: las estructuras de óxido de tungsteno soportadas son iguales en todos los soportes en función del nivel de recubrimiento, es decir, de la densidad superficial de óxido de tungsteno ( $W\ m^{-2}$ ). Por debajo de monocapa ( $<5\ W\ m^{-2}$ ) y bajo condiciones libres de humedad, hay tanto especies de superficie monotungstato y politungstato de WO<sub>x</sub>, y la proporción politungstato:monotungstato incrementa al aumentar el recubrimiento superficial. Por encima de monocapa ( $>5\ W\ m^{-2}$ ), residen nanopartículas cristalinas de WO<sub>3</sub> sobre la superficie. Arriba de  $\sim 10\ W\ m^{-2}$ , predominan cristales de WO<sub>3</sub> tipo bulto [59].

Por otra parte, la presencia de una u otra especie de tungsteno carece de mayor importancia a menos que se correlacione con un efecto observable y deseable. Por esto, complementariamente a la investigación con respecto a la estructura molecular y electrónica de este sistema, Taejin Kim *et al.* estudiaron el número de sitios ácidos catalíticamente activos y la química de superficie a través de TPSR (por sus siglas en inglés correspondientes a *Temperature-Programmed Surface Reaction*) con espectroscopía de masas en función de la reacción modelo de deshidratación de metanol hacia dimetiléter ( $CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3$ ). Observaron que no existe una relación general entre las estructuras moleculares/electrónicas o el tamaño de dominio y la acidez catalítica específica de las fases de óxido de tungsteno presentes en los catalizadores; sino que, determinaron que el soporte específico tuvo mayor influencia sobre la acidez catalítica relativa de la siguiente manera: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\gg$  TiO<sub>2</sub>  $>$  Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  $>$  ZrO<sub>2</sub>, en comparación con nanopartículas de WO<sub>3</sub> sin soporte. Es decir, las especies de superficie WO<sub>x</sub> en recubrimiento monocapa sobre alúmina, son más ácidas que las nanopartículas de WO<sub>3</sub>, pero es lo contrario con los otros soportes. Más aún, la acidez de las especies de superficie aumenta al incrementar la electronegatividad de catión del soporte (electronegatividad de catión: Zr  $<$  Nb  $\sim$  Ti  $<$  Al) debido a que mientras mayor sea la electronegatividad de catión, menos densidad electrónica radica en el puente de enlace del W–O con el soporte (menos básico y más ácido), la cual se ve reflejada en la habilidad del soporte para afinar el carácter ácido de las especies WO<sub>x</sub> de superficie en relación con las nanopartículas de WO<sub>3</sub> [60]. En pocas palabras, el soporte de alúmina provee mejor acidez catalítica en la deshidratación de metanol, la cual puede ser potenciada aún más en presencia de especies politungstato en monocapa que con especies monotungstato en nivel sub-monocapa [61].

Ahora bien, profundizando un poco más sobre el tema de acidez, en uno de los primeros estudios hecho por Macht *et al.*, se propuso que se formaban sitios ácidos “temporales” tipo Brønsted en el sistema  $WO_x/Al_2O_3$  durante la reducción de precursores de  $WO_x$  en la reacción de deshidratación de butanol, **Figura 6** [62].

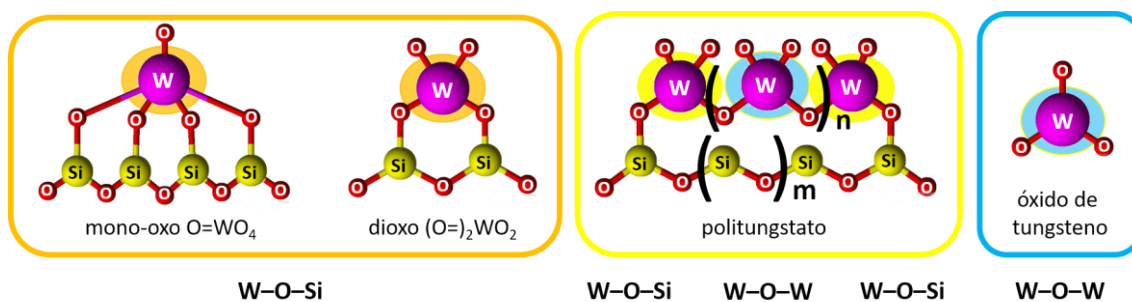


**Figura 6** Mecanismo propuesto para la formación de sitios ácidos temporales tipo Brønsted en el sistema  $WO_x/Al_2O_3$  durante la reacción de deshidratación de 2-butanol [62].

Lo cual fue puesto en duda y escudriñado por Chen y colaboradores. A través de TPSR con 2,6-dimetilpiridina (lutidina) y CO como moléculas de ensayo, caracterizaron la acidez de catalizadores de  $WO_x/Al_2O_3$  sintetizados con distintos niveles de recubrimiento del soporte. Concluyeron que se requiere un mínimo de densidad superficial de W sobre alúmina de  $1.4 W m^{-2}$  (ca. 9.3 % en peso) para la aparición de sitios ácidos relativamente fuertes tipo Brønsted. Con densidades mayores, se observó un incremento lineal de estos sitios ácidos debido a que después de  $1.4 W m^{-2}$ , se da la formación de especies poliméricas de tungsteno (dilucidado a través de DRX y espectroscopia Raman) [63].

Asimismo, Said y colaboradores profundizaron el estudio del tema para discernir si la acidez tipo Brønsted o Lewis en catalizadores de  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene mayor efecto en la reacción de deshidratación de metanol para la formación de dimetiléter. Para tomar como base de contraste, estudiaron la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura y determinaron que los sitios ácidos tipo Lewis son los que predominan por sobre los tipo Brønsted. Al repetir el análisis sobre alúmina cargada con 5 % en peso de tungsteno, observaron que el número de ambos tipos de sitios ácidos aumentó y que siguen predominando los tipo Lewis en la actividad catalítica. Finalmente, concluyeron que la presencia de los dos es necesaria para la reacción de deshidratación de metanol, pero que el aumento de acidez Brønsted realza la actividad catalítica en la deshidratación de metanol; además, atribuyeron el aumento de los sitios ácidos tipo Brønsted a la fase polimérica del  $\text{WO}_x$  [63].

Como se puede ver en las investigaciones previas, éstas se han enfocado en asociar la actividad catalítica con la acidez de los sistemas de óxidos metálicos a través de la estructura molecular y electrónica de las especies de tungsteno presentes en la superficie del soporte. Sin embargo, en un cambio drástico de perspectiva, Wu y colaboradores dividieron las especies de tungsteno en porciones de acuerdo a las especies de superficie  $\text{W-O-W}$  y  $\text{W-O-Si}$  en materiales de tungsteno soportados sobre  $\text{SiO}_2$ . Ellos correlacionaron estas especies con la actividad catalítica en la reacción de metátesis de buteno y etileno en la producción de propeno. En primera instancia, mediante estudios XANES y EPR (por sus siglas en inglés, *Electron Paramagnetic Resonance*), establecieron que el tungsteno siempre se encuentra en estado de oxidación de +6, independientemente de la estructura tetraédrica, polimérica u octaédrica del W, contrario a lo reportado extensamente en la literatura, **Figura 7**. Habiendo establecido esta aseveración, discernieron las especies  $\text{W-O-W}$  y  $\text{W-O-Si}$  de sus materiales mediante XPS y atribuyeron la actividad catalítica a las especies  $\text{W-O-Si}$ , independientemente de la carga de W. Más aún, complementaron y corroboraron sus resultados con estudios computacionales DFT (por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) y espectroscopía de RMN de estado sólido (*solid-state NMR spectroscopy*) [64].



**Figura 7** Ilustración de las estructuras de óxido de tungsteno en catalizadores de *W-KIT-6*, resaltando las especies *W-O-Si* y *W-O-W* [64].

Hasta donde tenemos conocimiento, no existe un estudio realizado desde una perspectiva similar al trabajo de Wu *et al.* enfocado en sistemas catalíticos de óxidos de tungsteno soportados sobre alúmina. En este trabajo se investigó la relación entre las especies *W-O-W* y *W-O-Al* y la actividad catalítica en la reacción de deshidratación de metanol para la producción de dimetiléter en sistemas  $WO_x/Al_2O_3$  con carga de tungsteno por debajo de monocapa ( $<5 \text{ W m}^{-2}$ ).

# *Capítulo III.*

## *Hipótesis*

### III. HIPÓTESIS

Es posible producir metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), así como de deshidratar metanol para la producción de dimetiléter ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), mediante reacciones químicas catalizadas por nanomateriales de metales de transición soportados sobre óxido de zinc y sobre alúmina, respectivamente. Y, que estos nanomateriales sean mejores, en términos de actividad catalítica, que su contraparte de soporte puro.

Además, es posible que, al modificar las condiciones de reacción del sistema catalítico, en función de la presión, los parámetros de actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  se vean mejorados aún más.

Asimismo, es posible asociar las especies químicas de superficie de los nanomateriales con la actividad catalítica en la reacción de deshidratación de metanol para la producción de dimetiléter.

# *Capítulo IV.*

## *Objetivos*

## IV. OBJETIVOS

### Objetivo general

Sintetizar nanomateriales de óxido de zinc modificados con cobre y rutenio (Cu/Ru/ZnO) y nanomateriales de alúmina con recubrimiento de tungsteno a nivel sub-monocapa ( $WO_x/Al_2O_3$ ) para fungir como catalizadores en la reacción de producción de metanol a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono y en la reacción de deshidratación de metanol para la producción de dimetiléter, respectivamente.

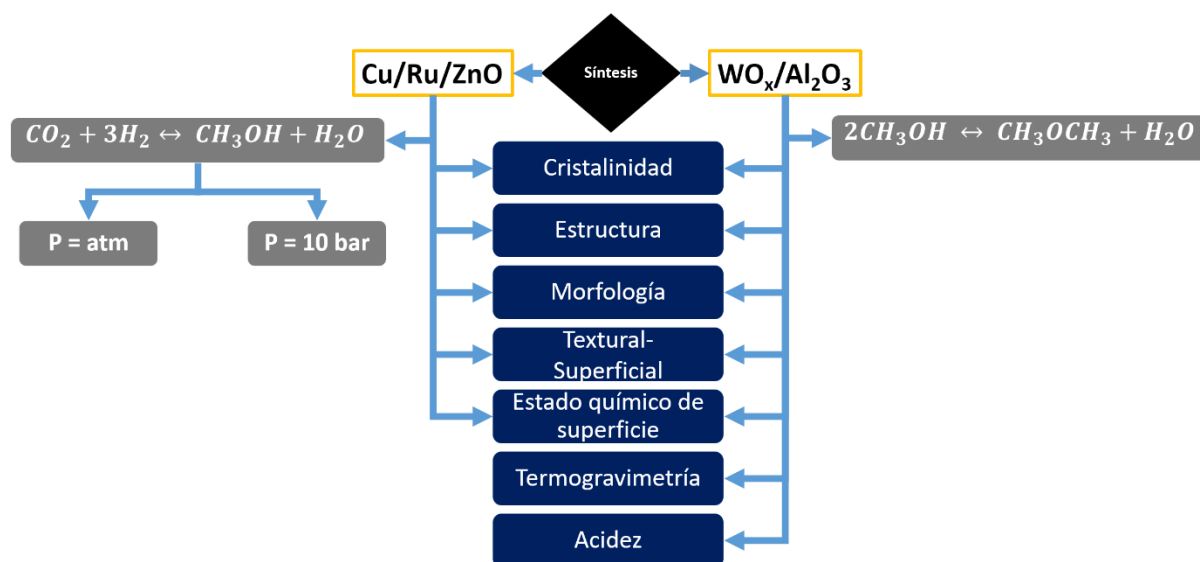
### Objetivos específicos

- Sintetizar nanomateriales de cobre, rutenio y zinc y nanomateriales de óxido de tungsteno y alúmina, sin que el W llegue o sobrepase el nivel de monocapa.
- Caracterizar los materiales obtenidos mediante técnicas termogravimétricas y técnicas con base en difracción de rayos-X y de electrones en área selecta, transmisión y barrido de electrones, adsorción-desorción de nitrógeno y de amoníaco, y en fotoelectrones inducidos por rayos-X.
- Evaluar la actividad catalítica, tanto a presión atmosférica como a 10 bar de presión, de los nanomateriales a base de cobre y óxido de zinc en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono para la producción de metanol.
- Evaluar la actividad catalítica a presión atmosférica de los nanomateriales a base de óxido de tungsteno y alúmina en la reacción de deshidratación de metanol para la producción de dimetiléter.
- Correlacionar las características fisicoquímicas de los nanomateriales con la actividad catalítica en su reacción respectiva.

*Capítulo V.*  
*Metodología*

## V. METODOLOGÍA

En la **Figura 8**, se *esquematizan* a detalle todas las actividades experimentales realizadas en laboratorio, incluyendo la síntesis de los nanomateriales (NMs) y su concomitante caracterización con el fin de cumplir con los objetivos delineados en el Capítulo anterior.



**Figura 8** Esquema del proyecto de investigación.

### 5.1 Materiales y síntesis de los nanomateriales

#### 5.1.1 Nanomateriales de Cu/Ru/ZnO

##### Materiales

Los reactivos, que se enlistan a continuación, fueron utilizados tal cual se recibieron y no fueron sometidos a ningún tratamiento de purificación adicional.

- Cloruro cuproso (CuCl), pureza > 99.9 %, de la marca Sigma-Aldrich
- Trioctilfosfina ( $[CH_3(CH_2)_7]_3P$ ), pureza > 97 %, Sigma-Aldrich
- Oleilamina ( $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_2NH_2$ ), grado técnico 70 %, Sigma-Aldrich
- Cloruro de rutenio (III) hidratado, ( $RuCl_3 \cdot xH_2O$ ), ReagentPlus®, Sigma-Aldrich
- Tolueno anhidro ( $C_6H_5CH_3$ ), pureza 99.8%, Sigma-Aldrich
- Agua, desionizada en las propias instalaciones

El equipo utilizado fue el siguiente:

- Material de laboratorio de cristal
- Balanza analítica
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética, Thermo Scientific, Cimarec
- Campana de extracción
- Tanque de gas Argón
- Centrífuga, Hermle-Z36HK
- Mufla

## Síntesis

La metodología para la síntesis de los nanomateriales se basa en un proceso de calentamiento alto y rápido (*hot flash*) [65], como se describe en los siguientes pasos:

Se colocan 9 mL Oleilamina (OLA) en un matraz bola de 3 bocas y se inyecta gas Argón, durante mínimo 45 min, para lograr una atmósfera libre de agentes oxidantes, a la vez que se aplica agitación continua y sin calor. Después de 45 minutos de purga, se incrementa la temperatura hasta alcanzar 335 °C en un baño de arena. Esta solución tiene un color amarillo verdoso brillante.

Mientras tanto, se disuelve la sal precursora de CuCl en Trioctilfosfina (TOF) y se calienta a 200 °C durante aproximadamente 2 h, con agitación y bajo atmósfera de Argón. Se etiqueta como Sol. A.

El paso No. 2 se repite, para dispersar los nanomateriales de ZnO preparados previamente. Se etiqueta como Sol. B.

Una vez que la OLA del paso No. 1 alcance la temperatura de 335 °C, se incorporan las soluciones A y B. Se mantienen con agitación y bajo gas Argón durante mínimo 35 min o hasta que alcance una coloración púrpura, indicativa de la formación de nanopartículas de cobre.

Una vez terminado el proceso de formación de los nanomateriales, se retira el matraz bola de 3 bocas del baño de arena y se deja enfriar y reposar durante la noche.

Al día siguiente, se realizan los lavados con tolueno para la remoción de los disolventes/agentes direccionadores y otras impurezas. En este caso la OLA y TOF juegan ambos papeles. Se centrifuga y repite el proceso 3 veces.

Posteriormente, se calcinan los materiales a 500 °C durante 3 h, llegando a esta temperatura con una rampa de 2 °C min<sup>-1</sup>.

Para los nanomateriales que incluyen Rutenio, se repiten todos los pasos anteriores y se prepara una solución adicional C. Ésta se prepara como el paso No. 2, pero con Cloruro de rutenio (III) como sal precursora.

Finalmente se obtuvieron tres materiales; ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO, etiquetados de la misma manera.

El procedimiento de síntesis se ilustra en la *Figura 9*.



*Figura 9* Metodología de síntesis de los nanomateriales de Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO.

## 5.1.2 Nanomateriales de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

### Materiales

Los materiales fueron sintetizados mediante el método de impregnación; asimismo, los materiales y equipo necesarios fueron pocos y sencillos.

Los reactivos, que se enlistan a continuación, fueron utilizados tal cual se recibieron y no fueron sometidos a ningún tratamiento de purificación adicional.

- Alúmina comercial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en polvo de 50–200 micras, súper activada, ácida, de la marca Alfa Aesar
- Tetratíotungstato de amonio, TTA,  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  con pureza de 99.9 % de la marca Sigma-Aldrich
- Agua desionizada en las propias instalaciones
- El equipo utilizado fue el siguiente:
- Material de laboratorio de cristal
- Balanza analítica
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética, Thermo Scientific, Cimarec
- Centrífuga, Hermle-Z36HK
- Cámara de vacío
- Mufla

### Síntesis

Los materiales se sintetizaron como se describe a continuación y como se ilustra en la **Figura 10**.

Se disolvieron 2 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y (0.0690, 0.2112 y 0.3595) g de TTA, respectivamente, en 10 mL de agua desionizada y se etiquetaron como WA1, WA3 y WA5 para lograr 1, 3 y 5 % en peso (*wt* %), respectivamente. Se homogeneizaron las soluciones con un imán agitador durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se lavaron las soluciones con agua desionizada, se centrifugaron a 4,000 rpm durante 20 min y decantaron 3 veces para remover cualquier exceso de reactivo e impurezas. Los precipitados obtenidos se secaron al vacío también a temperatura ambiente durante 24 h para después ser calcinados a 650 °C con una rampa de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  durante 6 h. Finalmente, los polvos resultantes se almacenaron en una cámara de vacío para evitar la contaminación por partículas extrañas y humedad.

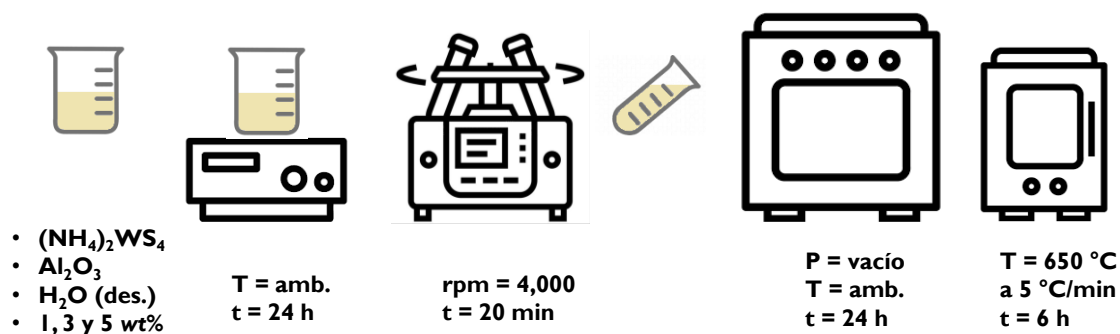


Figura 10 Metodología de síntesis para los catalizadores  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  investigados en este trabajo.

## 5.2 Caracterización

### 5.2.1 Caracterización fisicoquímica

Las sales precursoras, TTA y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de los nanomateriales de  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  se monitorearon en un estudio preliminar termo-gravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC, por sus siglas en inglés, *Thermo-gravimetric Analysis-Differential Scanning Calorimetry*) para obtener información sobre las posibles fases de transición resultantes del incremento gradual de temperatura. Esto se realizó con la finalidad de tratar de predecir la cristalinidad que se podría esperar después de ser sometidas a calcinación durante el proceso de síntesis de los materiales. Otro motivo fue para delimitar la temperatura de operación del reactor catalítico y evitar temperaturas que quizá podrían inducir modificaciones inesperadas en los catalizadores como, por ejemplo, sinterización o degradación.

Para el análisis TGA-DSC de los materiales, se dio seguimiento a los cambios de peso y de flujo de calor en respuesta a un incremento lineal de temperatura de 30 a 800 °C bajo un flujo de aire de 100 mL  $\text{min}^{-1}$ . El equipo utilizado fue una termobalanza de la marca TA Instruments, modelo SDT-Q600.

Cabe mencionar que, para conocer la fase cristalina o amorfa exacta en cada punto de transición a una determinada temperatura, se requieren estudios adicionales complementarios como difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) o difracción de electrones de área selecta (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*), por mencionar algunos.

En este trabajo, no se llevaron a cabo dichos estudios complementarios de cada una de las transiciones individuales observadas a lo largo del barrido de temperatura del análisis TGA-

DSC, pero se correlacionaron los resultados obtenidos en cada punto con datos teóricos y publicados en literatura. Sin embargo, sí se estudió a fondo la cristalinidad de los materiales finales.

En primera instancia, para estudiar la estructura y fases cristalinas de todos los materiales, tanto los de cobre y óxido de zinc como los de tungsteno y alúmina, fueron sometidos a un tratamiento final de calcinación y se adquirieron patrones de difracción de rayos-X mediante un difractómetro marca Philips X'Pert operado a 45 kV y 30 mA en la configuración Bragg-Brentano. Radiación de cobre, Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), fue incidida entre los 20 y 80 grados  $2\theta$  con un paso de  $0.02^\circ \text{ min}^{-1}$ . Los datos obtenidos, de posición e intensidad de las señales y las distancias interplanares calculadas, fueron comparados con fichas cristalográficas o bases de datos oficiales hasta encontrar la mejor correspondencia o empate. Las distancias interplanares fueron calculadas a partir de los datos experimentales con la ecuación de Bragg (*Ecuación. 8*).

$$n\lambda = 2d \text{ sen}(\theta) \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde  $n$  es un número entero que indica el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo-X incidente en nm,  $d$  es la distancia interplanar en nm y  $\theta$  es el ángulo de incidencia (igual al ángulo de difracción) en radianes.

Además, los mismos patrones DRX fueron la base para estimar el tamaño de cristal promedio de las fases presentes en las muestras implementando la fórmula de Scherrer (*Ecuación 9*). Los difractogramas fueron previamente ajustados bajo la función pseudo-Voigt (FPV) con el software X'Pert Highscore Plus.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde  $t$  es el tamaño de cristal promedio en nm,  $K$  es una constante adimensional dependiente de la forma del cristal (0.8–0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo-X incidente en nm y  $\beta$  es el ancho a la mitad de la altura máxima en radianes (FWHM, *full width at half maximum* en inglés) del pico de difracción mejor definido y  $\theta$  es el ángulo de incidencia en radianes.

Sin embargo, para determinar la composición de las fases y el tamaño de cristal por dominio de los nanomateriales a base de cobre, los patrones de difracción completos fueron

sujetos a Refinamiento Rietveld con las coordenadas atómicas que se muestran en la **Tabla 1** y echando mano del software HighScore Plus.

**Tabla 1.** Coordenadas atómicas para Refinamiento Rietveld.

Compuesto	Átomo	Coordenadas Atómicas		
		x	y	z
ZnO <sup>a</sup>	Zn	1/3	2/3	0
	O	1/3	2/3	0.345
CuO <sup>b</sup>	Cu	1/4	1/4	0
	O	0	0.0719	1/4
RuO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Ru	0	0	0
	O	0.3511	0.3511	0.3511

<sup>a</sup> Zn y O 2b Wyckoff, ICDD 36-1451

<sup>b</sup> Cu 4c y O 4e Wyckoff, ICDD 48-1548

<sup>c</sup> Ru 4<sup>a</sup> y O 8c Wyckoff, COD 1540048

Suplementariamente, la cristalinidad de los materiales fue corroborada mediante SAED y la estructura fue observada a través de microscopía electrónica de transmisión en campo claro (*Bright-field Transmission Electron Microscopy*). El equipo utilizado fue un JEOL JEM-200 con voltaje de aceleración de 200 kV. La distribución de tamaño de cristal fue medida directamente sobre las micrografías TEM. Para sustentar los hallazgos sobre cristalinidad, los anillos y puntos brillantes observados debido a la difracción de electrones también fueron utilizados para calcular las distancias interplanares asociadas a puntos de difracción descritos con índices de Miller.

La morfología, topología y distribución de tamaño de los aglomerados de los catalizadores fueron observadas a través de microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*). El microscopio utilizado fue de la marca JEOL, modelo JSM-5300 que además está acoplado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos-X (EDS, *energy-dispersive X-ray spectrometry*) de la marca Oxford Instruments para analizar, a grandes rasgos, la composición elemental y descartar posible contaminación de los materiales durante el proceso de síntesis.

Por último, pero no por ello menos importante; de hecho, de manera muy importante, se estudiaron las propiedades texturales de los materiales. Se determinó el área superficial específica, diámetro de poro y volumen de poro mediante métodos de fisisorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>). Los análisis se realizaron con un equipo Micromeritics Tristar 3000, bajo condiciones de

operación de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  de temperatura y presión relativa ( $P/P_0$ ) en el intervalo de 0.0–1.0. El área superficial específica ( $S_{BET}$ ) se calculó con base en el modelo Brunauer-Emmett-Teller a partir de los datos de adsorción de  $\text{N}_2$  (Curva Límite Ascendente, CLA). El volumen de poro y la distribución de tamaño de poro fue estimada de acuerdo al modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir del camino de desorción del  $\text{N}_2$  de las isothermas (Curva Límite Descendente, CLD) representativas de los catalizadores frescos. Previo a las mediciones, 200 mg de muestra fueron sometidas a un pretratamiento que consistió en desgasificación al vacío a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 min seguida de otras 3 horas a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 5.2.2 Caracterización química

### Estado químico de superficie de los nanomateriales

El estado químico de los materiales fue investigado con mayor precisión mediante espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos-X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Con esta técnica, se estudió la composición elemental (de ambos tipos de nanomateriales) y los estados de oxidación de los componentes en superficie (de las muestras a base de tungsteno y alúmina) a una profundidad no mayor a  $\sim 8\text{--}10\text{ nm}$ . El espectrómetro utilizado fue un SPECS Phoibos (DLD, HSA3500). Un ánodo de aluminio fue la fuente de rayos-X con energía de  $K\alpha = 1486.6\text{ eV}$ . El espectro de inspección o general (*survey*) se obtuvo para la región de energía entre 0 y 1300 eV con una energía de paso de 150 eV hacia el analizador. La fuerza de trabajo del equipo fue de 4.48 eV. Adicionalmente, para los nanomateriales a base de tungsteno y alumina, se obtuvieron espectros de alta resolución para observar con mayor calidad la región asociada específicamente a los elementos de interés. La señal de tungsteno (W) fue deconvolucionada para identificar las especies químicas W–O–W y W–O–Al con base en la energía de enlace asociada al ambiente electrónico específico de cada especie. El espectro fue calibrado de acuerdo a la energía de enlace del carbono a 284.5 eV para corregir desplazamientos inducidos por cargas eléctricas en todas las muestras.

### Actividad catalítica de los nanomateriales de Cu/Ru/ZnO

La actividad catalítica de los nanomateriales a base de cobre fue evaluada sobre la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para la formación de metanol. Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor de flujo dinámico Microactivity-Effi (de la marca PID Eng & Tech) tanto a presión atmosférica como a 10 bar.

El reactor se encuentra acoplado a un Cromatógrafo de Gases (CG) Agilent Technologies 7890 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés, *Thermal Conductivity Detector*) y dos columnas capilares: 1) HayeSEPQ con dimensiones de 1.83 m de longitud y 2 mm de diámetro interno, y 2) MolSieve 13x con dimensiones de 3.05 m de longitud y 2 mm de diámetro interno. Ambas de la marca Agilent Technologies® capaces de detectar CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, con tiempos de retención y factores de sensibilidad presentados en la **Tabla 2**. Sin embargo, para analizar la formación de metanol u otros productos secundarios de mayor peso molecular, fue necesario tomar alícuotas en bolsas Tedlar para ser trasladadas a un segundo Cromatógrafo de Gases Multidimensional (CGMD) de la marca Agilent GC 8120 equipado con un modulador y dos columnas capilares: HP-Innowax 5mx0.25 mm, and a DB-5MS 30mx0.25 mm.

**Tabla 2.** Tiempos de retención (*TR*) y factores de respuesta (*FR*) para los reactivos y posibles productos detectables por el sistema cromatográfico.\*

<b>Molécula</b>	<b>TR [min]</b>	<b>FR [u.a.% mol<sup>-1</sup>]</b>
CH <sub>4</sub>	1.59	263.16
CO <sub>2</sub>	2.65	56.50
H <sub>2</sub>	5.71	384.62
N <sub>2</sub>	6.70	30.67
CO	7.68	20.96

\*Datos estandarizados por el laboratorio.

El lecho fijo se preparó aforando 144 mg de muestra (previamente cernida entre mallas No. 80 y 400) hasta 2 mL con carburo de silicio (SiC) y colocando el material total en un tubo de acero inoxidable con diámetro interno de 9.1 mm y longitud mucho mayor que éste. Como pretratamiento, se realizó la reducción de los nanomateriales bajo un flujo de H<sub>2</sub> a 12 mL min<sup>-1</sup> por 3 horas a 400 °C con una rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>. Para realizar la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, el flujo volumétrico total de alimentación CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se fijó en 12 mL min<sup>-1</sup> (1:3 CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>) para alcanzar una velocidad espacial por hora por g de catalizador, *WHSV* (por sus siglas en inglés, *Weight Hourly Space Velocity*), de 5,000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

Para realizar los cálculos de los parámetros de actividad catalítica —velocidad de reacción, conversión, selectividad, rendimiento y energía de activación— se realizaron los cálculos respectivos de acuerdo a las ecuaciones que se definen a continuación, *Ecuaciones 11–17*.

Considerando la reacción química:



La velocidad de reacción (*Ecuación 11*) se definió con base en la desaparición de  $CO_2$ ,  $-r_{CO_2}$ , de acuerdo a las condiciones de reactores diferenciales, ya que no se observó la presencia de productos secundarios a base de carbono que pudieran modificar el balance de masas.

$$-r_{CO_2} = \frac{\overline{F_{CO_2e}} \times \overline{X_{CO_2}}}{Cat} [=] \frac{mol\ s^{-1}}{g} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde *Cat* es el peso del catalizador en gramos y  $\overline{X_{CO_2}}$  se definió como la conversión de  $CO_2$  de acuerdo a los flujos molares de entrada y salida del reactor, *Ecuación 12*.

$$\overline{X_{CO_2}} = \frac{\overline{X_{CO_2e}} - \overline{X_{CO_2s}}}{\overline{X_{CO_2s}}} \quad \text{Ecuación 12}$$

Y, donde,  $\overline{F_{CO_2e}}$  es el flujo molar promedio de  $CO_2$  a la entrada del reactor, definido por la *Ecuación 13*:

$$\overline{F_{CO_2e}} = \frac{\overline{A_{CO_2}}}{FR_{CO_2}} \times \frac{F_T}{\text{Factor de conversión}} [=] mol\ s^{-1} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde  $\overline{A_{CO_2}}$  es el área cromatográfica,  $FR_{CO_2}$  es el factor de respuesta,  $F_T$  es el flujo volumétrico total (con unidades de segundos) de alimentación al reactor establecido en 12 mL  $min^{-1}$  y el factor de conversión de volumen a moles para gases ideales es 24,050 mL  $mol^{-1}$ .

Adicionalmente, la energía de activación aparente,  $E_a$ , se calculó gráficamente con base en la ecuación de Arrhenius linealizada, *Ecuación 14*:

$$\ln(-r_{CO_2}) = \ln(A \cdot C) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde  $A$  es el factor pre-exponencial,  $R$  es la constante de gases ideales (8.314 J  $mol^{-1} K^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura en unidades K y  $C$  se consideró como una concentración constante de reactivos a la entrada que se relaciona con la velocidad de reacción de acuerdo a la ley de velocidad definida por la *Ecuación 15*:

$$-r_{CO_2} = k_{CO_2} C_{CO_2}^a C_{H_2}^b \quad \text{Ecuación 15}$$

Por último, la selectividad,  $\overline{S}_P$ , y el rendimiento,  $\overline{Y}_P$ , de producto se calcularon con base en los flujos volumétricos y en las siguientes respectivas *Ecuaciones 16–17*:

$$\overline{S}_{CH_3OH} = \frac{\overline{F}_{CH_3OH}}{\overline{F}_{Productos}} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\overline{Y}_{CH_3OH} = \frac{\overline{F}_{CH_3OH}}{\overline{F}_{CO_2}} \quad \text{Ecuación 17}$$

### Actividad catalítica de los nanomateriales de $WO_x/Al_2O_3$

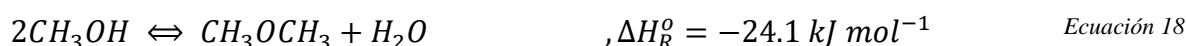
La evaluación de la actividad catalítica de los materiales en la reacción de deshidratación de metanol por la formación de dimetiléter (*Ecuación 5*) se llevó a cabo en un reactor de flujo dinámico a presión atmosférica.

Se preparó el lecho fijo depositando 0.2 g de material en polvo sobre fibra de vidrio empacada en la columna tubular vertical, cuya longitud es mucho mayor que el diámetro interno. Éste último, a su vez, es mucho mayor (por lo menos, 30 veces mayor) que el diámetro de partícula del catalizador para evitar problemas de transferencia de masa y calor.

Una vez estabilizado el flujo volumétrico de  $N_2$  a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  en el reactor, se realizó un pretratamiento del catalizador a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  para remover moléculas de agua fisisorbidas y otras impurezas, hasta alcanzar nuevamente el flujo de nitrógeno y permanecer estable durante, por lo menos, 1 hora. A partir de aquí, se elevó la temperatura hasta  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y permaneció durante otra hora como proceso de activación del catalizador. Posteriormente, se bajó la temperatura a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Subsecuentemente, se dio inicio al proceso de reacción catalítica. Se alimentó el reactor con metanol como reactivo a  $0.33 \text{ mL min}^{-1}$  con nitrógeno como gas de arrastre a  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , resultando en un WHSV (por sus siglas en inglés, *Weight Hourly Space Velocity*) de  $6,099 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .

Los productos de la reacción fueron cuantificados mediante Cromatografía de Gases (CG) en un cromatógrafo HP 6890 Series I equipado con un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés, *Thermal Conductivity Detector*), que, utilizó nitrógeno como gas de referencia. La columna capilar Supelcowax-10 fue de silicio fundido empacada con polietilenglicol con dimensiones: 30 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno y 0.5 mm de grosor de película; se utilizó también nitrógeno como gas de arrastre.

Se tomaron mediciones cada 25 °C de 200 a 300 °C, permaneciendo 3 horas en cada temperatura. Sin embargo, se seleccionó 275 °C como la temperatura de interés para evaluar las especies activas de tungsteno, al ser éste un punto por debajo de la temperatura de umbral (300 °C) que resulta contraproducente para la exotermicidad de la reacción. La conversión de metanol, selectividad de dimetiléter (DME) y rendimiento de DME fueron calculadas mediante las *Ecuaciones 18–21*, respectivamente.



$$\text{Conversión}_{\text{CH}_3\text{OH}} (\%) = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_0 - [\text{CH}_3\text{OH}]_i}{[\text{CH}_3\text{OH}]_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 19}$$

$$\text{Selectividad}_{\text{DME}} (\%) = \frac{[\text{DME}]}{[\text{DME}] + [\text{Subproductos}]} \times 100 \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\text{Rendimiento}_{\text{DME}} (\%) = \text{Conversión}_{\text{CH}_3\text{OH}} \times \text{Selectividad}_{\text{DME}} \quad \text{Ecuación 21}$$

### Acidez de los los nanomateriales de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

La acidez de los nanomateriales a base de tungsteno fue determinada a través de desorción de amoníaco,  $\text{NH}_3$ , a temperatura programada (TPD, por sus siglas en inglés, *Temperature-programmed desorption*) en un equipo ChemBET Pulsar TPR/TPD. 100 mg de muestra fueron pretratados para remover agua y moléculas orgánicas fisisorbidas sobre una rampa de calentamiento a  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo un flujo de Helio de  $120 \text{ mL min}^{-1}$ . Posteriormente, se bajó la temperatura hasta  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  con el mismo flujo durante 10 min. El exceso de  $\text{NH}_3$  fue removido a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera de Helio durante 40 min. Finalmente, los perfiles TPD fueron registrados dentro del intervalo de 100 a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  con Helio como gas de arrastre.

## *Capítulo VI.*

### *Resultados y Discusión*

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección, se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada sobre los materiales obtenidos y se discute su interpretación, así como su relación con la evaluación catalítica. Asimismo, se menciona la congruencia con los antecedentes científicos disponibles.

### 6.1 Análisis termogravimétrico de las sales precursoras TTA y alúmina

El análisis termogravimétrico de la sal tetratungstato de amonio  $((\text{NH}_4)_2\text{WS}_4, \text{TTA})$ , utilizada como precursor en la síntesis de los catalizadores basados en tungsteno, se traza en tres escalones, aparte de la típica deshidratación, como se observa en la *Figura 11*. En primera instancia, de 30 a 150 °C, hay una reducción de peso de 2.29 %, que se puede atribuir a la desorción de agua sorbida físicamente; este cambio está acompañado de un pequeño pico endotérmico que se observa en el termograma de calorimetría diferencial, DSC, en aproximadamente 100 °C.

El primer escalón ocurre dentro del intervalo de temperatura de 190 a 285 °C como un proceso endotérmico con una pérdida de peso de 15.90 % en la forma de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) a partir de la descomposición parcial del TTA hacia disulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ); ligeramente desigual al valor teórico de 19.6 % [66][67][68]. Éste último fue calculado con base en la reacción química de descomposición de TTA en aire (considerando 79 %  $\text{N}_2$  y ~ 21 %  $\text{O}_2$ ), en la cual se da la liberación  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  y la formación de  $\text{WS}_2$  amorfo, como se muestra en la *Ecuación 22*, recordando que sucede una descomposición parcial. Además, de acuerdo a análisis de espectrometría de masas realizados por Hunyadi *et al.*, en este mismo escalón, una parte del  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  se queman para generar  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}$ . Hasta este punto, sumando las pérdidas de peso de los procesos anteriores, hay una reducción de peso hasta tener un remanente del 81.8 %.



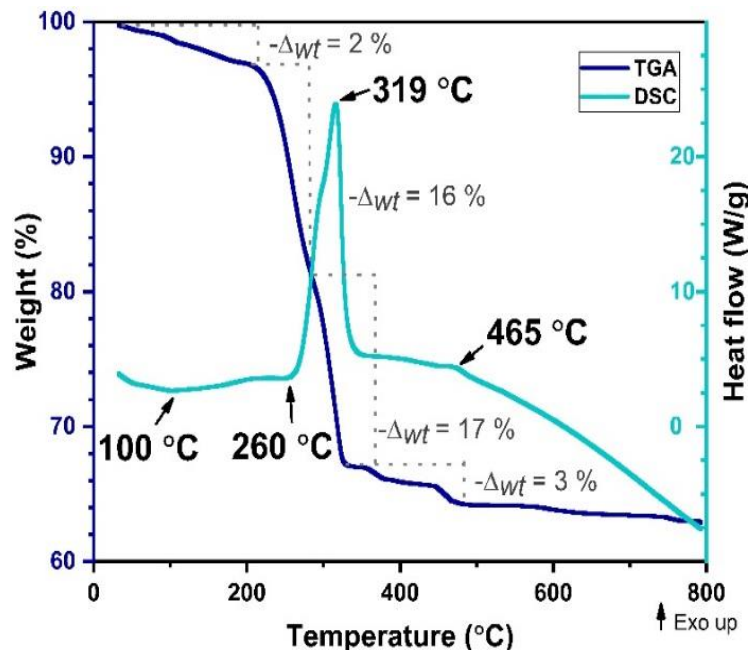
*Ecuación 22*

De acuerdo a la literatura, a mayor temperatura, entre 345 y 500 °C, el  $\text{WS}_2$  intermediario se convierte en su totalidad en óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) en dos pasos, en congruencia con lo observado en el termograma obtenido experimentalmente en nuestro estudio. Así, inferimos que el pico exotérmico intenso a 319 °C representa el cambio de fase

hacia  $\text{WO}_3$  ligeramente cristalino, e involucra la evolución adicional del azufre hacia  $\text{SO}$  y  $\text{SO}_2$ ; en conjunto, representan una disminución adicional de peso del 14.1 % en el segundo escalón.

Por último, en el tercer escalón, se observa un pequeño pico exotérmico en  $465^\circ\text{C}$  que simboliza un cambio del  $\text{WO}_3$  ligeramente cristalino a más cristalino que constituye una pérdida de peso del 2.8 % hasta alcanzar un porcentaje final de peso residual del 64.9 %, en comparación con el 66.6 % teórico. Todos los escalones y sus valores se resumen en la **Tabla 3**.

En conclusión, se esperaría que después de calcinados los materiales a  $650^\circ\text{C}$ , la fase resultante sea un óxido de tungsteno cristalino, y que no haya presencia significativa de azufre. Y que, además, no haya cambios de fase adicionales durante el proceso de catálisis, ya que esta se realizará muy por debajo de la temperatura de calcinación de síntesis.



**Figura 11** Termograma de la sal tetratungstato de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ , obtenido bajo atmósfera de aire.

**Tabla 3.** Descomposición térmica de TTA bajo atmósfera de aire.

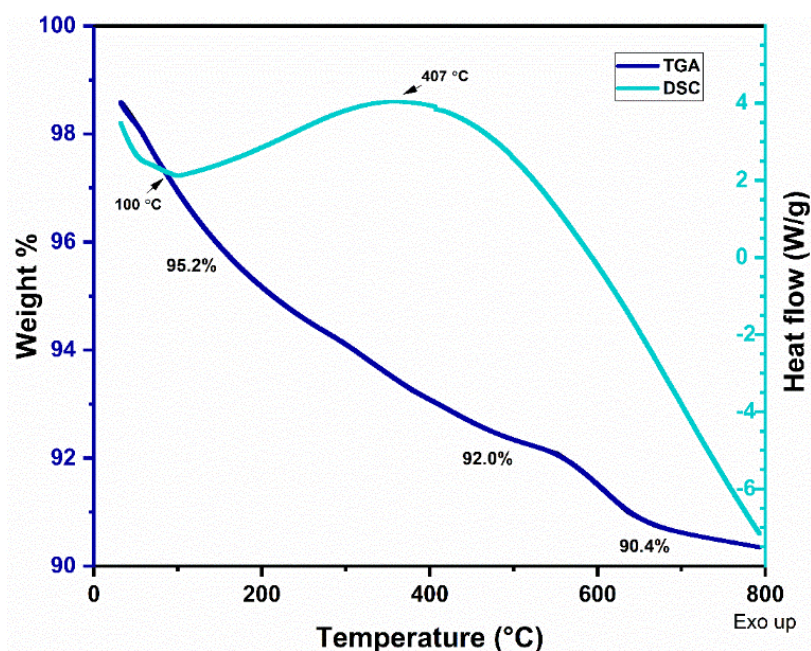
Proceso [66–68]	$\Delta H$	Intervalo Temp. [°C]	Temp. Máx. [°C]	$\Delta wt\%$ (exp.)	$\Delta wt\%$ (teórico)
Desorción de H <sub>2</sub> O	Endo.*	30–150	100	2.29	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WS <sub>4</sub> → WS <sub>2</sub> + 2NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> S	Endo.	190–285	260	15.90	19.6
WS <sub>2</sub> → WO <sub>3</sub>	Exo.**	285–345	319	14.11	—
WO <sub>3</sub> → m-WO <sub>3</sub> cristalino y evolución de SO y SO <sub>2</sub>	Exo.	345–500	465	2.80	—
Residuo				64.9	66.6

\* Endo. = Endotérmico

\*\*Exo. = Exotérmico

El análisis termogravimétrico de alúmina, que se presenta en la **Figura 12**, muestra un termograma, de porcentaje de peso con respecto a la temperatura, con pendiente decreciente debido a la disipación de moléculas de agua físicamente adsorbidas (3.4 %). La única curva DSC exotérmica presente, con flujo de calor máximo en 407 °C, se asocia con dos posibles transiciones de fase y se acompaña de una pérdida adicional de peso del 4.6 %. Esto en perfecta concordancia con los resultados obtenidos y publicados por Gondal y su equipo de investigación, cuyas fases finales de alúmina fueron gamma ( $\gamma$ ) y alfa ( $\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [69].

De aquí que, haya una alta probabilidad de que la temperatura de calcinación utilizada durante la síntesis de los materiales objeto de este trabajo, sea conducente a la fase gamma.

**Figura 12** Termograma de la sal precursora de alúmina, obtenido bajo atmósfera de aire.

## 6.2 Propiedades cristalográficas

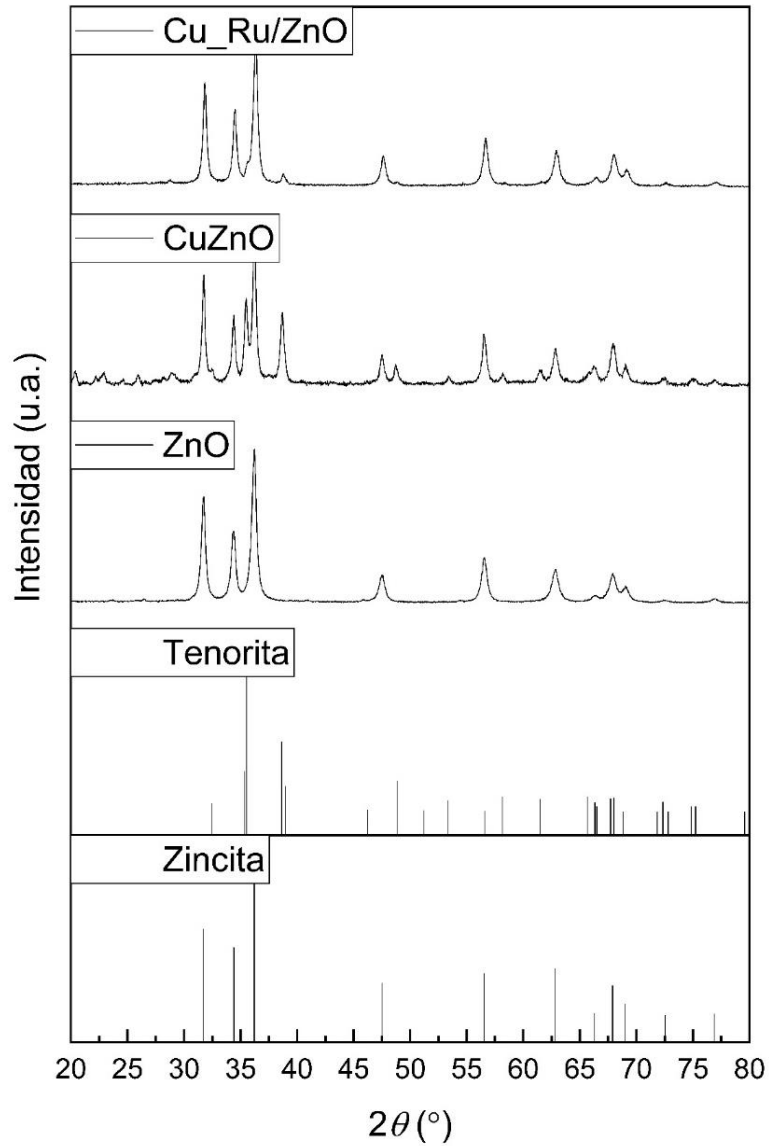
### 6.2.1 Nanomateriales de Cu/Ru/ZnO

En la **Figura 13**, se muestran los patrones de difracción adquiridos para las muestras de ZnO puro, Cu depositado sobre ZnO, y Cu y Ru depositados sobre ZnO.

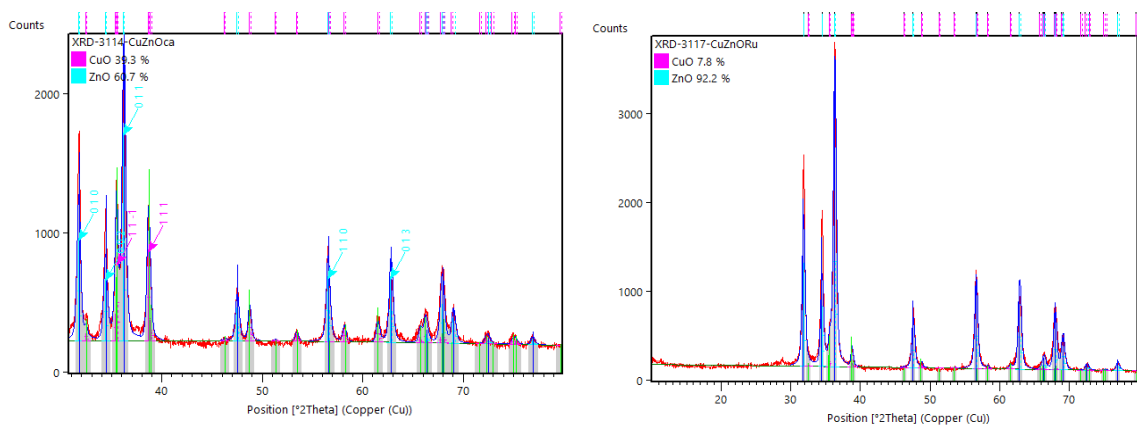
Las señales más intensas presentes en todas las muestras se encontraron en las posiciones  $2\theta$  31.7 ( $d$ -spacing = 2.8 Å), 34.5 y 36.3°, indexadas a los planos (100), (002), (101) y con parámetros de red  $a = b = 3.2$  Å y  $c = 5.2$  Å de la fase de ZnO; resultando ser equivalente al estándar Zincita hexagonal de acuerdo a la carta cristalográfica ICDD 36-1451. La misma fase se observó en todas las muestras. En la muestra del soporte de ZnO puro, el valor del  $FWHM$  en  $2\theta$  31.7° fue de 0.2814°, reflejado en un tamaño de cristal de 29.4 nm.

Por otro lado, en las muestras con cobre, se observaron adicionalmente señales en las posiciones  $2\theta$  35.4, 35.5, 38.6° correspondientes a los planos (002), (11 $\bar{1}$ ) y (111) del componente CuO, que se identificó como la fase Tenorita monoclinica de acuerdo a la carta cristalográfica ICDD 48-1548. Además, se observó que el valor del  $FWHM$  en  $2\theta$  31.7° de la fase Zincita se ensanchó hasta 0.4163°, lo cual se interpreta como una reducción del tamaño de cristal hasta 20.5 nm, en contraste con la muestra de ZnO puro. Asimismo, el tamaño de cristal del componente CuO fue de 24.4 nm. La composición de las fases resultó ser 39.3 % CuO y 60.7 % ZnO (con 4.47 de figura de bondad y 12.3 de perfil R ponderado) para la muestra Cu/ZnO después de realizar Refinamiento Rietveld, **Figura 14**, a los patrones de difracción; muy similar al valor nominal del 40 y 60 % de CuO y ZnO.

Las muestras que incluyeron rutenio (Ru) en su síntesis, Cu/Ru/ZnO, no manifestaron señales características de alguna fase cristalina correspondiente a Ru. Además, se puede observar en el difractograma que las señales del CuO se vieron atenuadas, en contraste con la muestra Cu/ZnO, ya sea debido a que se enmascararon con la incorporación del componente Rutenio, a que el tamaño de cristal disminuyó o que se redujo su cristalinidad y se encuentra más disperso. Después de realizar Refinamiento Rietveld a estas muestras considerando únicamente los componentes cristalinos CuO y ZnO, se estimó que la composición consiste del 7.8 % CuO y 92.2 % ZnO (con 4.74 de figura de bondad y 13.58 de perfil R ponderado), siendo que la composición nominal fue definida en 37 % CuO, 3 % RuO<sub>2</sub> y 60 % ZnO. A partir de los patrones refinados, se estimó que el tamaño de cristal de la fase CuO fue de 22.0 nm y del ZnO de 16.4 nm (con  $FWHM$  en  $2\theta$  31.7° de 0.5044°).



**Figura 13** Patrones de difracción de las muestras y las referencias.



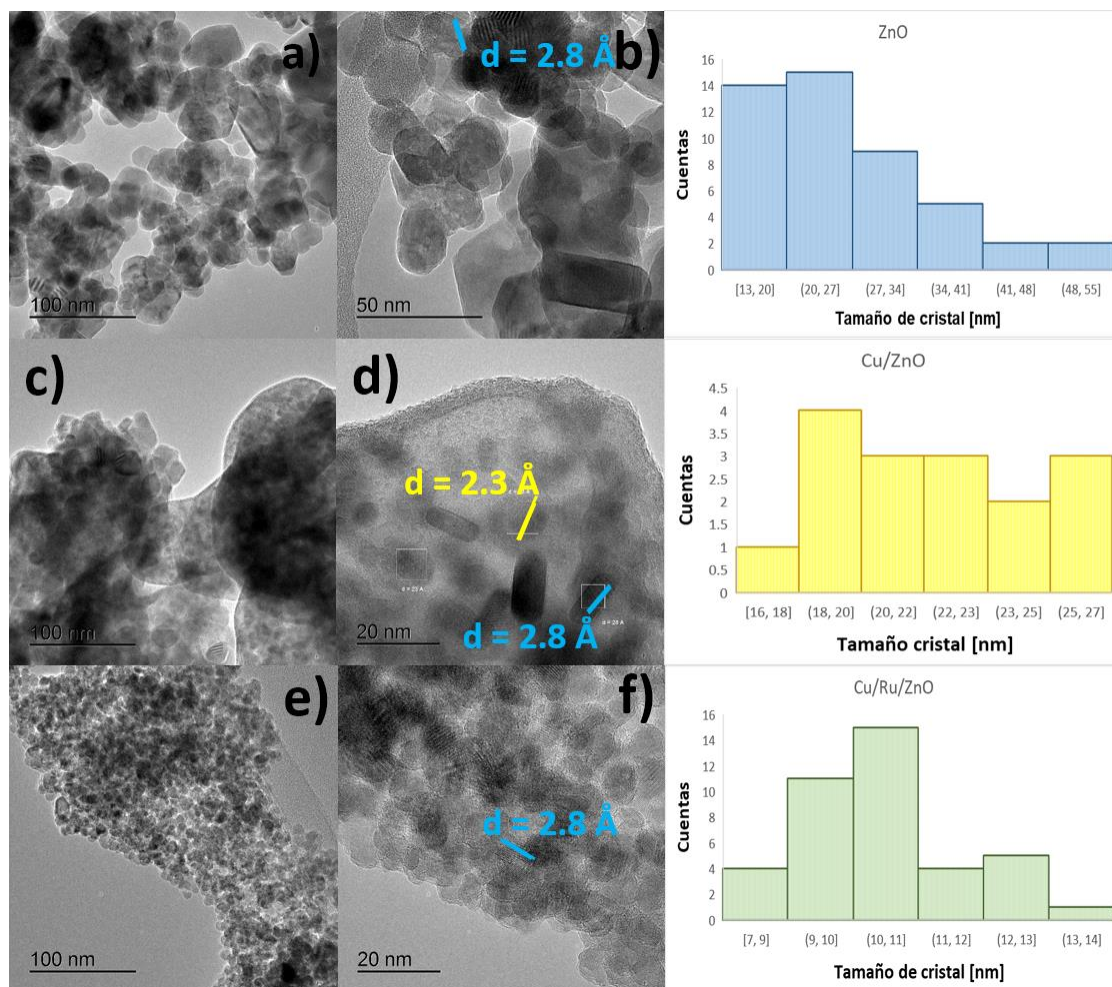
**Figura 14** Refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de las muestras Cu/ZnO (izquierda) y Cu/Ru/ZnO (derecha).

## Tamaño de cristal y de partícula

Dando continuidad a la caracterización de los nanomateriales en términos de cristalinidad, estos fueron analizados análogamente mediante TEM. Se puede observar que la morfología de los nanomateriales de ZnO puro se puede describir como partículas cuasiesféricas y algunas oblongas. Al incorporarse el componente de cobre en las muestras de Cu/ZnO, se aprecia aún la presencia de partículas cuasiesféricas y oblongas embebidas en otro componente amorfo. Las nanopartículas de las muestras sintetizadas con rutenio, Cu/Ru/ZnO, resultan tener también una morfología cuasiesférica, pero más estrechamente unidas entre sí, a diferencia de las nanopartículas de ZnO puro más aisladas. Las micrografías de alta resolución fueron procesadas para medir las distancias interplanares, *Figura 15*, las cuales se encontraron de 2.3 Å y de 2.8 Å correspondientes e indexadas al plano (111) de CuO y al (100) de ZnO, respectivamente, evidenciando su presencia y cristalinidad.

Asimismo, las micrografías TEM de campo claro fueron procesadas para medir el tamaño de cristal promedio del componente cristalino ZnO de las muestras, como se puede observar en el histograma de la *Figura 15*, los resultados se presentan en la **Tabla 4**.

De los resultados obtenidos a partir de DRX y TEM, se observa que el tamaño de cristal de la fase ZnO disminuyó proporcionalmente conforme se incorporaron los demás componentes **Tabla 4**.



**Figura 15** Micrografías TEM de campo claro y de alta resolución para las muestras a y b) ZnO, c y d) Cu/ZnO, e y f) Cu/Ru/ZnO, así como el histograma de tamaño de cristal.

**Tabla 4** Parámetros cristalográficos de los nanomateriales basados en cobre y óxido de zinc.

Muestra	Tamaño de cristal <sup>a</sup> [nm]		Tamaño promedio de cristal <sup>b</sup> [nm]
	CuO	ZnO	ZnO
ZnO	—	29.4	26.4
Cu/ZnO	24.4	20.5	22.4
Cu/Ru/ZnO	22.0	16.4	10.3

<sup>a</sup>Calculado mediante DRX

<sup>b</sup>Medido sobre las micrografías de campo claro TEM

### 6.2.2 Nanomateriales de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

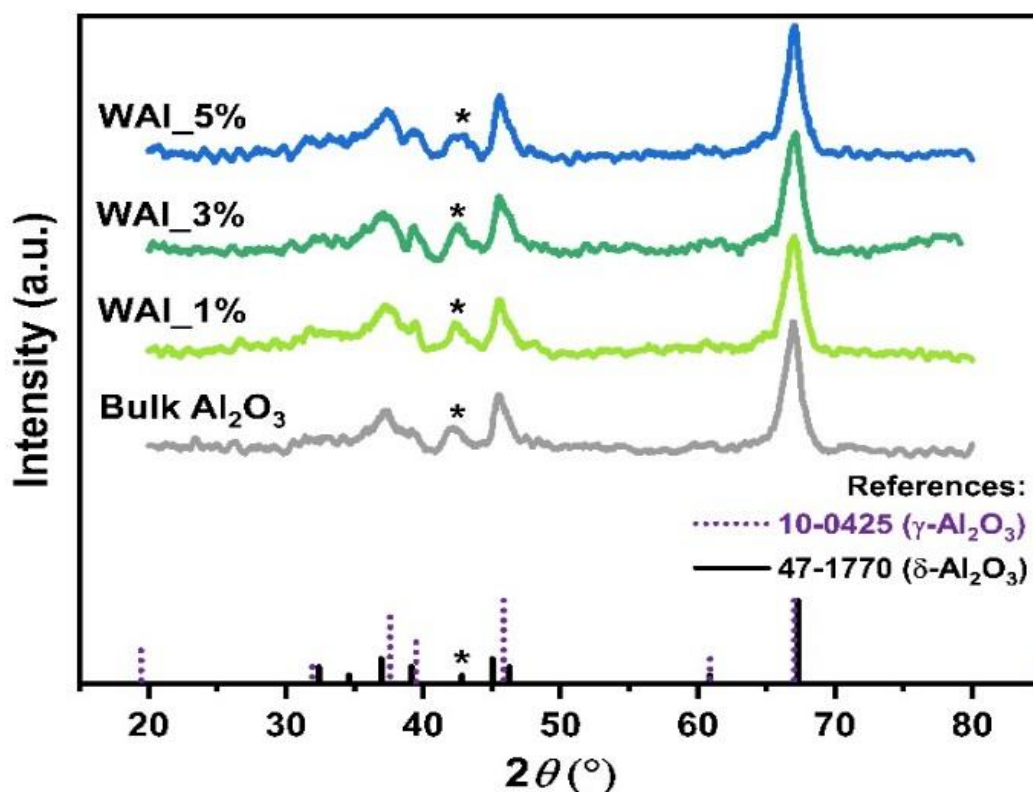
Una vez calcinados los materiales para finalizar su síntesis (a 650 °C), fueron analizados para conocer sus características de cristalinidad. Los difractogramas de rayos-X obtenidos, tanto del soporte de alúmina puro como de los soportes cargados con tungsteno, se muestran en la *Figura 16*.

Los picos en los difractogramas de todas las muestras se presentan en las mismas posiciones. Los picos en 37.0, 39.5, 45.9 y 67.0  $2\theta$  fueron asignadas a la fase cúbica  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de acuerdo a la ficha cristalográfica ICDD No. 00-010-0425; mientras que el pico en 42.8  $2\theta$  (señalada con un \*) corresponde a la fase tetragonal delta alúmina,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en congruencia con la ficha ICDD No. 00-047-1770. Por lo que se concluye que el soporte es una fase mixta gamma y delta. Las fichas cristalográficas aquí referidas, se adjuntan como anexos al final de la tesis.

Los picos de difracción 37.0, 39.5, 45.9 y 67.0  $2\theta$  se indexaron como los planos cristalinos (311), (222), (400) y (440), respectivamente, de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Así como el pico en 42.8  $2\theta$  se indexó al plano (316) de la  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Las señales predominantes fueron utilizadas para calcular el tamaño promedio de cristal (basado en el modelo de Scherrer) y exhibieron una tendencia creciente de 7.6 a 10.0 nm conforme el porcentaje de tungsteno fue incrementado, como se resume en la **Tabla 5**.

Ningún pico se pudo atribuir al componente de tungsteno, ni siquiera en la muestra con mayor carga de tungsteno (WA5); lo cual indica una alta dispersión, una fase amorfa o un tamaño de cristal demasiado pequeño como para ser resuelto [70]. Siendo esto un resultado anticipado, ya que la carga de tungsteno fue deliberadamente baja para asegurar un recubrimiento del soporte por debajo del nivel de monocapa.



**Figura 16** Difractogramas de muestras de 1, 3 y 5 wt % de óxido de tungsteno soportadas sobre  $\gamma$ - $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Tamaño de cristal y de partícula

Complementariamente a los estudios de cristalografía mediante difracción de rayos-X, se realizaron estudios a través de microscopía electrónica de transmisión en campo claro y de alta resolución, *bright-field and high-resolution TEM*.

Los análisis TEM revelaron la morfología de las nanopartículas como se observa en las micrografías presentadas en la **Figura 17**. Todos los nanomateriales se definen por una forma cuasiesférica con tamaño promedio de partícula creciente desde 10.39 hasta 14.87 nm para la  $\gamma$ - $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura y para la muestra con mayor carga de óxido de tungsteno, WA5, respectivamente. Los valores de las demás muestras, se presentan en la **Tabla 5**. Adicionalmente, la distribución de tamaño de partícula se presenta en los histogramas incluidos en la **Figura 17**.

La tendencia creciente se alinea con el porcentaje en peso de tungsteno en aumento y está en correlación con el tamaño de cristal adquirido a través del procesamiento del patrón de DRX.

**Tabla 5.** Parámetros cristalográficos del soporte  $\gamma$ - $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro y los nanomateriales cargados con tungsteno.

Muestra	Tamaño de cristal <sup>a</sup> [nm]	Tamaño promedio de cristal <sup>b</sup> [nm]
$\gamma$ - $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.60	10.39
WA1	9.10	13.17
WA3	9.90	14.51
WA5	10.00	14.87

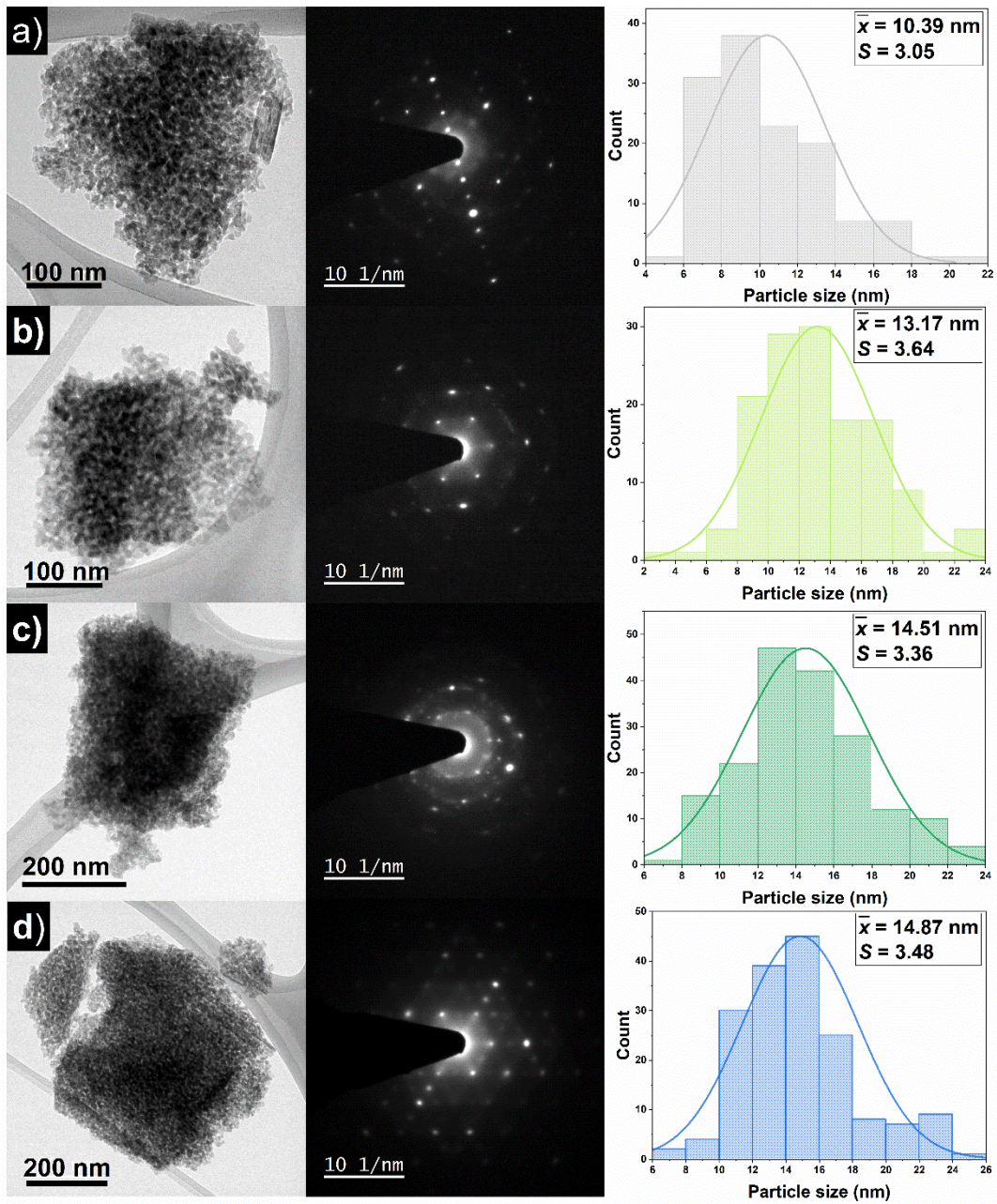
<sup>a</sup>Calculado mediante DRX

<sup>b</sup>Medido sobre las micrografías TEM

Adicionalmente, los patrones de difracción de electrones de área selecta corroboraron las fases cristalinas de los nanomateriales como fue dado a conocer mediante los análisis DRX. Los difractogramas SAED representativos se muestran en la **Figura 17**.

Las mediciones evaluadas a partir de los anillos y puntos brillantes, 2.39 Å y 2.28 Å, se asocian con las distancias interplanares adscritas a los planos (311) y (222) indexados en 37.604 y 39.492  $2\theta$  de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, la distancia interplanar  $d$  ( $d$ -spacing) 1.39 Å se adscribió a cualquiera de los ángulos de difracción  $2\theta$  que se traslapan, ya sea el 67.034  $2\theta$  de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o el 67.307  $2\theta$  de  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como los planos (440) y (442), respectivamente. Las mismas distancias interplanares fueron observadas en todas las muestras, concluyendo que presentan una fase mixta de gamma y delta alúmina,  $\gamma$ - $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nuevamente, en ambos estudios sale a relucir que la estructura del componente de tungsteno es amorfa, tiene un tamaño de cristal demasiado pequeño o la disposición sobre el soporte es altamente dispersa ya que no se manifiestan señales de este componente a través de los patrones SAED ni a través de las distancias interplanares medidas sobre micrografías de alta resolución, HRTEM, que se incluyen como anexos al final de este escrito.

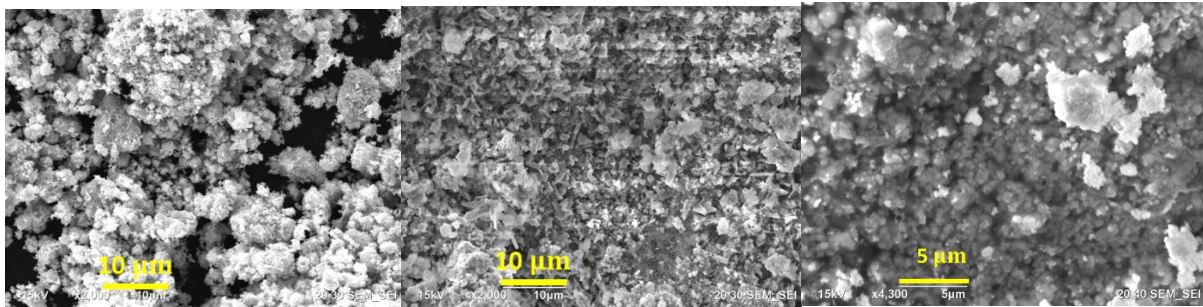


**Figura 17.** Micrografías TEM de campo claro de los nanomateriales, patrones SAED e histogramas de tamaño de partícula de a)  $\gamma$ - $\delta$ - $Al_2O_3$ , b) WA1, c) WA3 y d) WA5.

## 6.3 Morfología y composición elemental

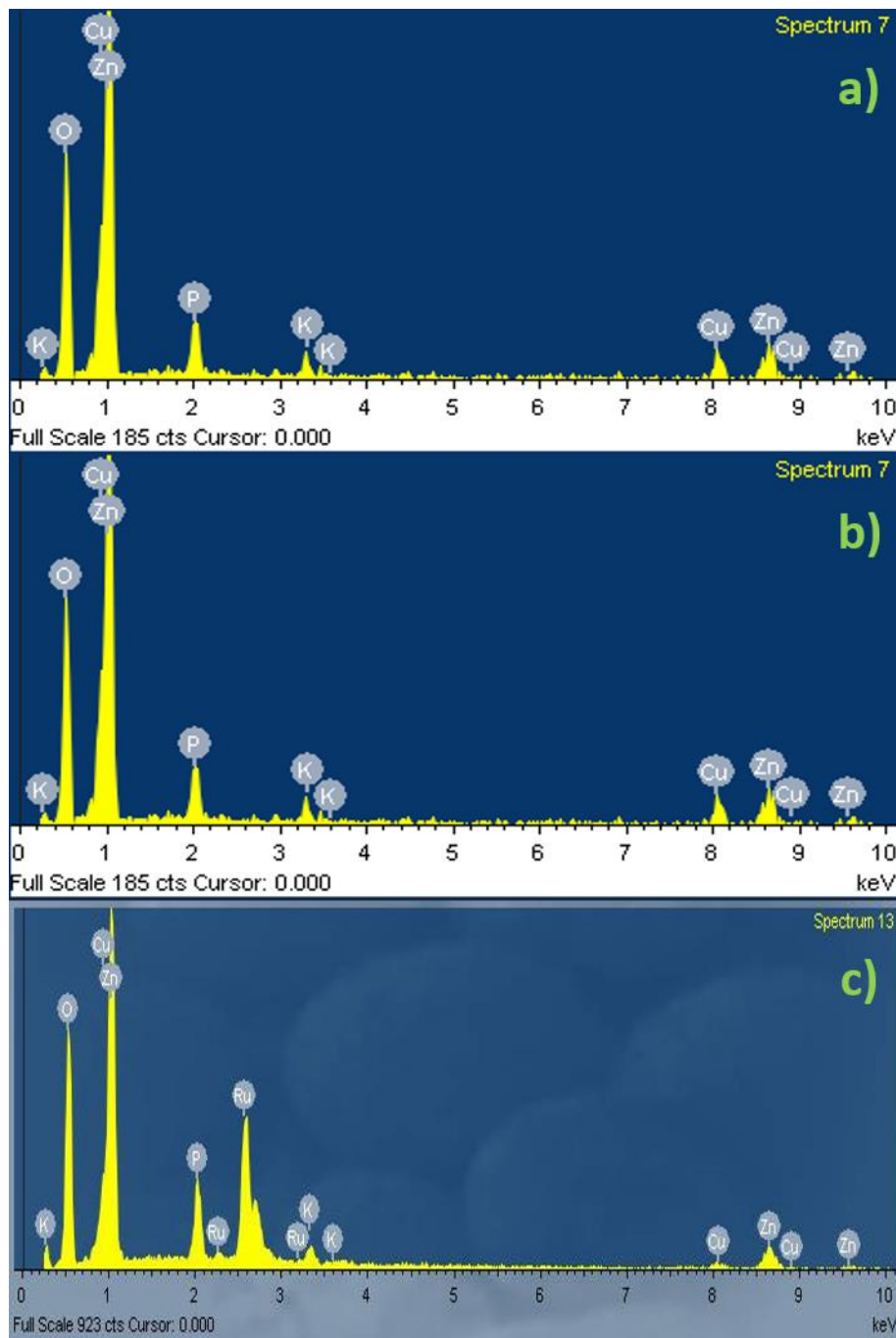
### 6.3.1 Nanomateriales de Cu/Ru/ZnO

Las micrografías SEM, *Figura 18*, de los nanomateriales a base de óxido de zinc se presentan como materiales muy densos con cúmulos de un material diferenciable depositado sobre la superficie. Más aún, conforme al soporte de ZnO se le fueron incorporando los componentes metálicos, parece ser que los cúmulos fueron disminuyendo.



*Figura 18* Micrografías SEM de las muestras ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO de izquierda a derecha.

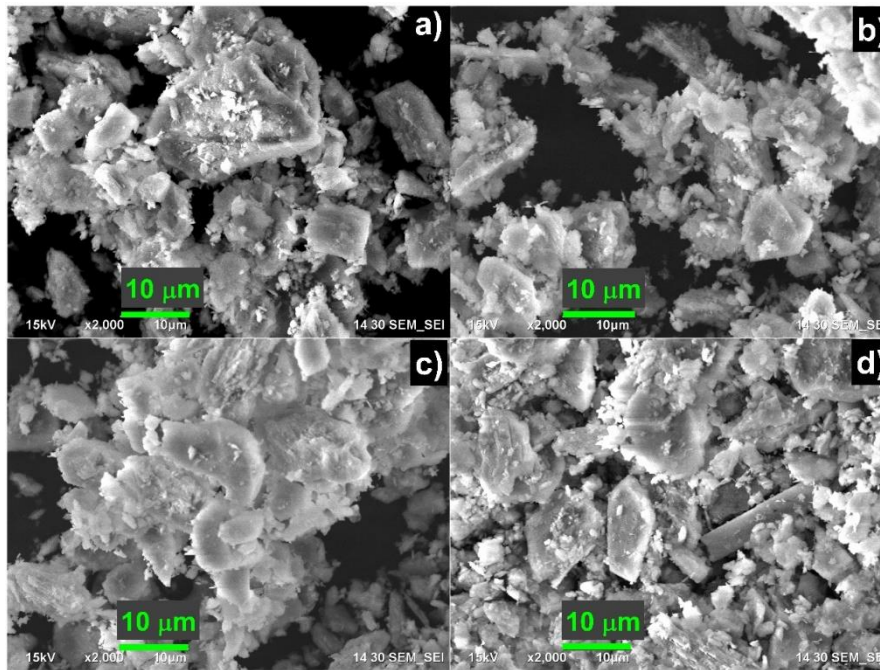
Para estudiar la composición elemental de los nanomateriales, una de las técnicas utilizadas fue EDS. Los espectros de las muestras representativas de ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO se presentan en la *Figura 19*. Y la composición elemental en porcentaje atómico se detalla en la **Tabla 6**.



**Figura 19** Espectros EDS de las muestras a) ZnO, b) Cu/ZnO y c) Cu/Ru/ZnO.

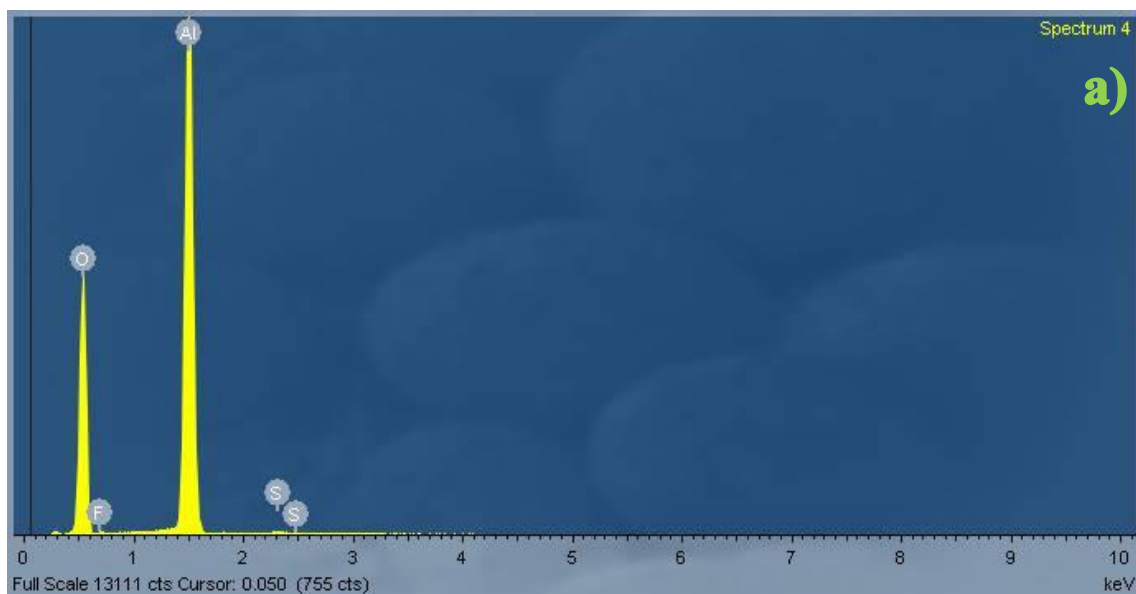
### 6.3.2 Nanomateriales de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

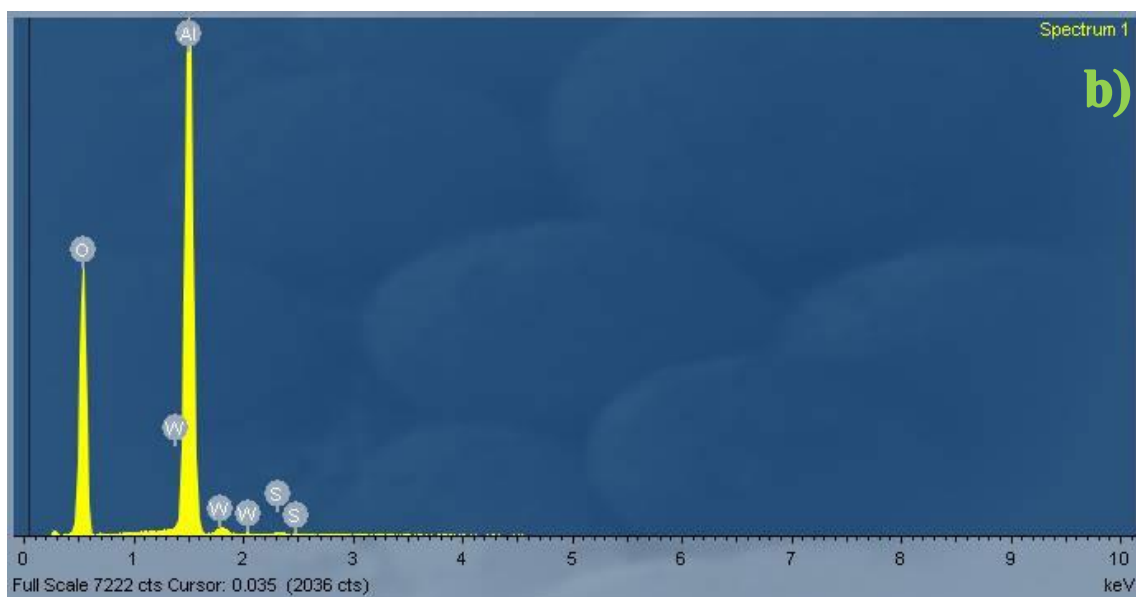
En la **Figura 20**, se puede apreciar que las partículas de los materiales formaron cúmulos pequeños y agrietados sobre agregados tipo hojuelas. La forma del soporte puro no sufrió cambios visibles al incorporar el componente de tungsteno ni al incrementar su porcentaje en peso.



**Figura 20** Micrografías SEM de a) el soporte de  $\gamma\text{-}\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  puro y b-d) los catalizadores con 1, 3 y 5 wt % óxido de tungsteno.

Más aún, se llevaron a cabo análisis elemental a través de EDS para descartar alguna contaminación importante y para estudiar la composición porcentual de los componentes en las muestras. Se mostró un incremento casi proporcional de porcentaje atómico de W al aumentar la concentración de la sal precursora en la síntesis de cada material. Los valores porcentuales atómicos se presentan en la **Tabla 6** y los espectros en la **Figura 21**.





**Figura 21** Espectros EDS a) del soporte puro  $\gamma\text{-}\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y b) de la muestra con mayor carga metálica de tungsteno.

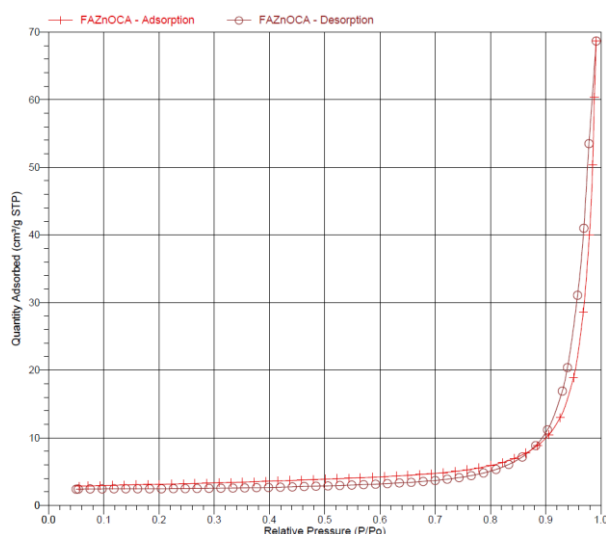
Se muestran los espectros representativos del soporte de  $\gamma\text{-}\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  puro y de la muestra con mayor carga porcentual de tungsteno. Se puede apreciar también que hay una señal correspondiente a azufre (S); sin embargo, éste se encuentra en cantidades despreciables y, además, se puede observar que también existe en la muestra del soporte puro. Esto nos indica que es posible que se deba a contaminación y que no sea parte integral de los materiales. Más adelante, en la sección de los estudios XPS, se podrá corroborar la ausencia de dicho elemento.

## 6.4 Propiedades texturales

Continuando con la investigación exhaustiva de los materiales para conocer sus características, se realizaron estudios sobre las propiedades texturales mediante técnicas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ .

En la **Figura 22**, se muestra la gráfica de la muestra representativa de ZnO, la cual exhibe Isotermas Tipo IV(a) a la clasificación de la IUPAC, que describe materiales mesoporosos con poros mayores a aproximadamente 2 nm y menores de 50 nm, responsables de generar el lazo de histéresis. Estas isotermas se distinguen por un proceso de adsorción que empieza con la formación de monocapas y multicapas, similar al Tipo II, seguido por la condensación capilar. A diferencia de las isotermas Tipo II, las del Tipo IV presentan un aplanamiento que puede transformarse en un punto de inflexión a presiones relativas elevadas.

En el caso de las muestras a base de ZnO, no se observa este punto de inflexión, lo que la hace parecerse a las Isotermas Tipo II. No obstante, no se puede clasificar como una isoterma Tipo II, ya que no es reversible debido a la presencia del estrecho lazo de histéresis [71].



**Figura 22** Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  de la muestra ZnO.

Los datos de las isotermas de adsorción fueron procesados mediante el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) a lo largo del intervalo de presión relativa de 0.05–0.25  $P/P_0$  para calcular el área superficial específica ( $S_{BET}$ ). Los resultados se resumen en la **Tabla 6**.

Se puede observar que el área superficial es muy baja y que incluso disminuye con la incorporación de los componentes de Cu y Ru, desde 9.7 hasta 8.8  $m^2 g^{-1}$ . Asimismo, los nanomateriales se identifican como mesoporosos al tener diámetro de poro promedio de 6.6 a 8.1 nm para las muestras Cu/Ru/ZnO y ZnO, respectivamente. Más aún, el volumen de poro acumulativo es muy bajo, lo que sugiere materiales poco porosos.

### 6.4.1 Nanomateriales de Cu/Ru/ZnO

**Tabla 6.** Composición<sup>a</sup> y propiedades texturales<sup>b</sup> de los nanomateriales a base de ZnO.

Muestra	Nominal wt % compuesto			Experimental % atómico				$S_{BET}$ [ $m^2 g^{-1}$ ]	$V_p$ [ $cm^3 g^{-1}$ ]	$D_p$ [nm]
	Zn	Cu	Ru	Zn	Cu	Ru	O			
ZnO	100	—	—	48	—	—	50	9.7	0.011	8.1
Cu/ZnO	60	40	—	46	22	—	25			
Cu/Ru/ZnO	60	37	3	30	30	44		8.8	0.009	6.6

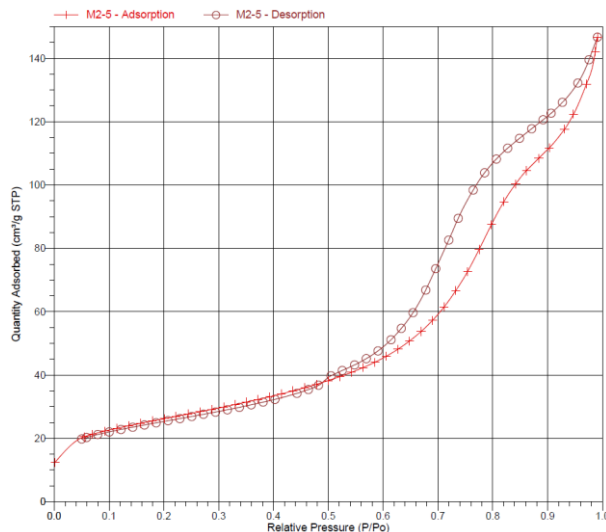
<sup>a</sup>Porcentaje en peso nominal, porcentaje en atómico experimental por EDS

<sup>b</sup>Área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volumen de poro acumulativo ( $V_p$ ) y diámetro de poro promedio ( $D_p$ )

## 6.4.2 Nanomateriales de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

En la **Tabla 7** se presenta el área superficial por gramo del soporte de alúmina puro ( $95.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y de los catalizadores con carga creciente de tungsteno. El  $S_{\text{BET}}$  del material dopado con 1 wt% de óxido de tungsteno alcanzó un área mayor ( $97.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) que la  $\gamma\text{-}\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura, al volverse el material ligeramente más poroso con un incremento del 1.7 % de diámetro de poro y un 1.0 % incremento en volumen de poro total (ambos calculados mediante el modelo BJH de la rama de desorción de la isoterma). Subsecuentemente, conforme subió el contenido de óxido metálico de 1 % a 5 %, el área específica se redujo a la par que el tamaño y volumen de poro,  $97.4 > 95.5 > 91.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; posiblemente, debido a la oclusión del soporte con estos componentes, afectando sus propiedades texturales [72].

El comportamiento de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los materiales, **Figura 23**, fue identificado como Tipo IV-H1, de acuerdo a la clasificación de adsorbentes IUPAC, al presentar condensación capilar retardada y evaporación en mesoporos (2–50 nm) de forma cilíndrica u otra forma ordenada tridimensional como se ilustra a través del lazo de histéresis mostrado por todos los materiales y comprobado por el ancho de poro promedio, 6.662 nm [71].



**Figura 23** Isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de la muestra de alúmina con mayor contenido de W.

La densidad superficial de tungsteno de los nanomateriales ( $\rho_w$ ), átomos de W por área superficial específica ( $\text{W nm}^{-2}$ ), se calculó mediante la *Ecuación 23* [73] como función del porcentaje en peso de óxido de tungsteno (wt %  $\text{WO}_3$ ) y del área específica del material ( $S_{\text{BET}}$ ). Este cálculo teórico permitió demostrar que los materiales poseen un recubrimiento por debajo del nivel de monocapa,  $< 5 \text{ W nm}^{-2}$ ; los resultados se incluyen en la **Tabla 7**. Más aún, esta

condición fue corroborada experimentalmente con los datos de composición elemental obtenidos mediante EDS, los resultados también se incluyen en la **Tabla 7**.

$$\rho_w = \frac{(1 \text{ g NPs}) \left( \frac{\text{wt \% } WO_3}{100} \right) \left( \frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{Peso molecular}_{WO_3}} \right)}{(1 \text{ g NPs})(S_{BET} \times 10^{18})} \quad \text{Ecuación 23}$$

**Tabla 7.** Composición<sup>a</sup>, propiedades texturales<sup>b</sup> y densidad superficial de tungsteno<sup>c</sup> de los nanomateriales.

Muestra	wt %		Atómico %			$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_p$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$D_p$ [nm]	$\rho_w$ [W nm <sup>-2</sup> ]	
	Nom.	Exp.	Al	O	W				Teór.	Exp.
$\gamma$ - $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	39.6	60.4	0.0	95.8	0.200	6.8	—	—
<b>WA1</b>	1	1.2	39.3	60.3	0.1	97.4	0.202	6.7	0.3	0.3
<b>WA3</b>	3	2.5	39.1	60.3	0.3	95.5	0.195	6.6	0.8	0.7
<b>WA5</b>	5	4.1	38.9	60.4	0.4	91.2	0.188	6.6	1.4	1.2

<sup>a</sup>Porcentaje en peso nominal, porcentaje en peso experimental por EDS, compuesto y atómico

<sup>b</sup>Área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volumen de poro acumulativo ( $V_p$ ) y diámetro de poro promedio ( $D_p$ )

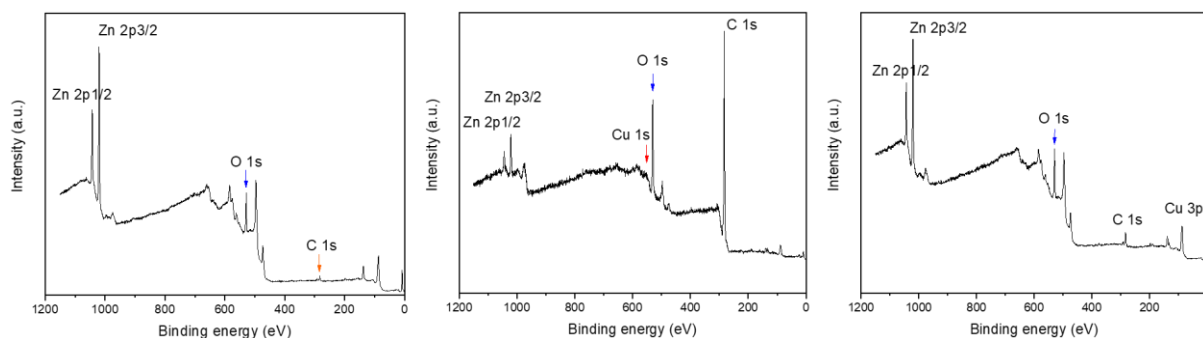
<sup>c</sup>Densidad superficial de tungsteno ( $\rho_w$ ), teórico y experimental

## 6.5 Caracterización química

El estudio químico de los nanomateriales fue llevado a cabo mediante investigación de las especies químicas de superficie predominantes, análisis de acidez y evaluación de su reactividad.

### 6.5.1 Nanomateriales de Cu/Ru/ZnO

#### Estado químico de superficie



**Figura 24** Survey XPS de las muestras de ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO de izquierda a derecha.

**Tabla 8.** Porcentaje atómico de las muestras estimado mediante XPS.

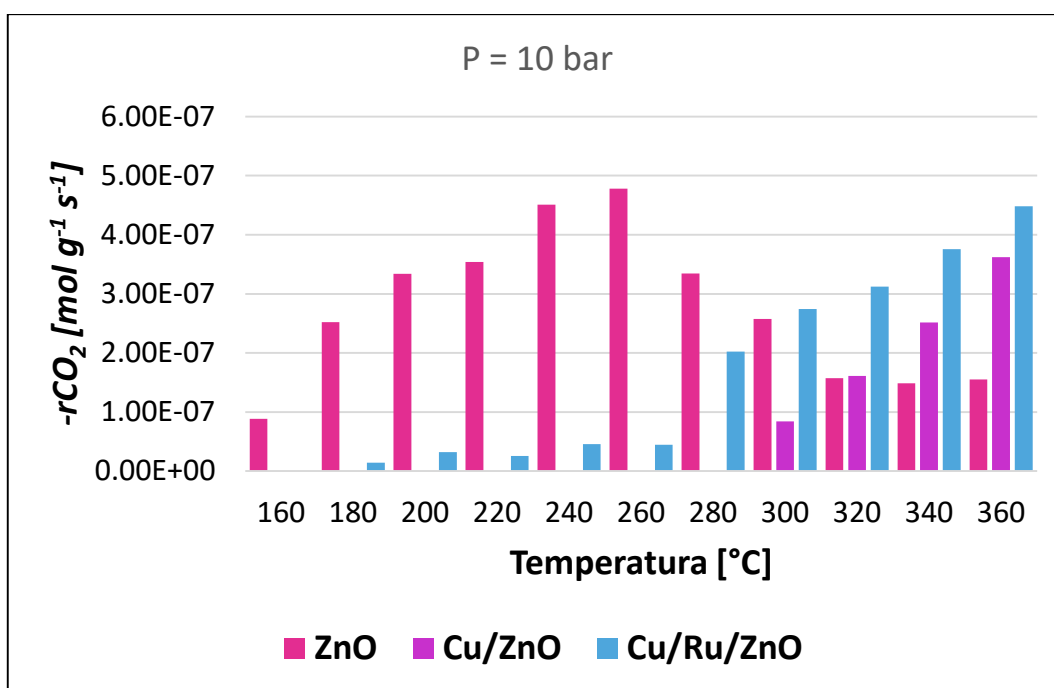
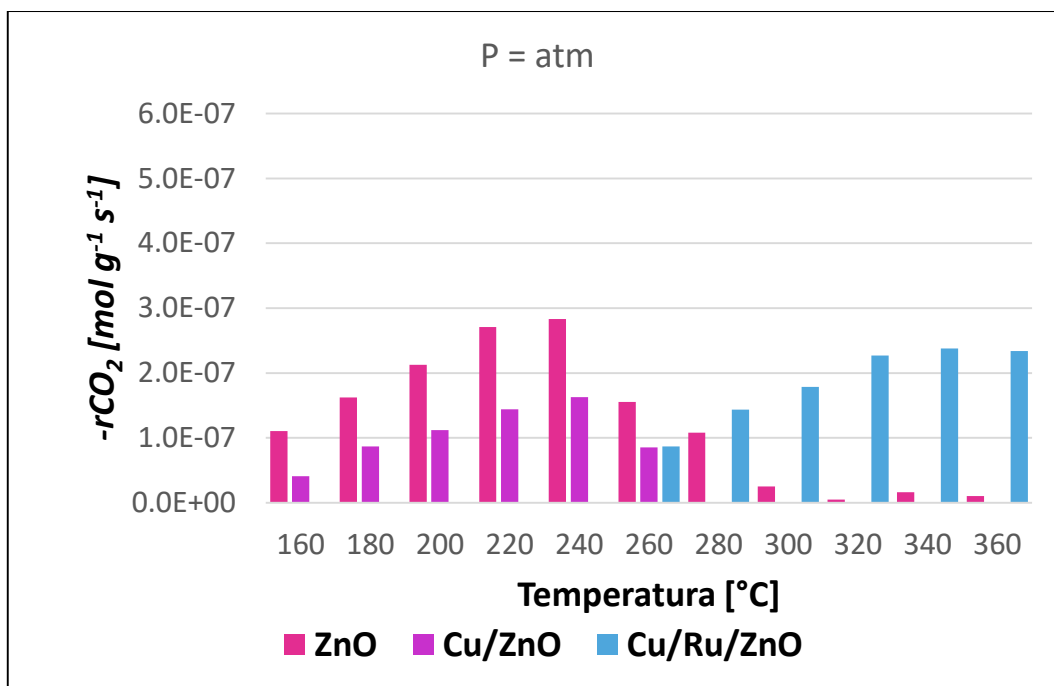
Muestra	Atómico %		
	Cu	Ru	Zn
<i>ZnO</i>	—	—	21.96
<b>Cu/ZnO</b>	0.58	—	30.06
<b>Cu/Ru/ZnO</b>	1.42	3.44	24.99

## Reactividad

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de las pruebas catalíticas de los nanomateriales sobre el modelo de reacción química de hidrogenación de dióxido de carbono para la producción de metanol, se encontró que no hubo generación de productos secundarios; de aquí que la selectividad hacia metanol fue del 100% para todos los materiales y que el rendimiento del consumo de CO<sub>2</sub> fue también en su totalidad.

A presión atmosférica, la velocidad de reacción,  $-r_{CO_2}$ , en general, aumentó para todos los materiales en función de la temperatura. Sin embargo, el material con Rutenio incorporado comenzó la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sino hasta los 260 °C, misma temperatura a partir de la cual el material de Cu/ZnO y el soporte puro ZnO demostraron una gradual desactivación, *Figura 25*.

A presión de 10 bar, también se observó que la velocidad de reacción aumentó conforme la temperatura se elevó; en esta ocasión, el material de Cu/ZnO dio indicios de actividad catalítica hasta después de 280 °C. Aunque, el material de Cu/Ru/ZnO comenzó su actividad, si bien, ligera, a partir de 180 °C, antes que a presión atmosférica. Adicionalmente, el soporte puro ZnO se desactivó hasta una temperatura más alta en contraste con la reacción a presión atmosférica. La velocidad de reacción máxima, respectiva a cada nanocatalizador, fue más alta a 10 bar; los valores se presentan en la **Tabla 9**.

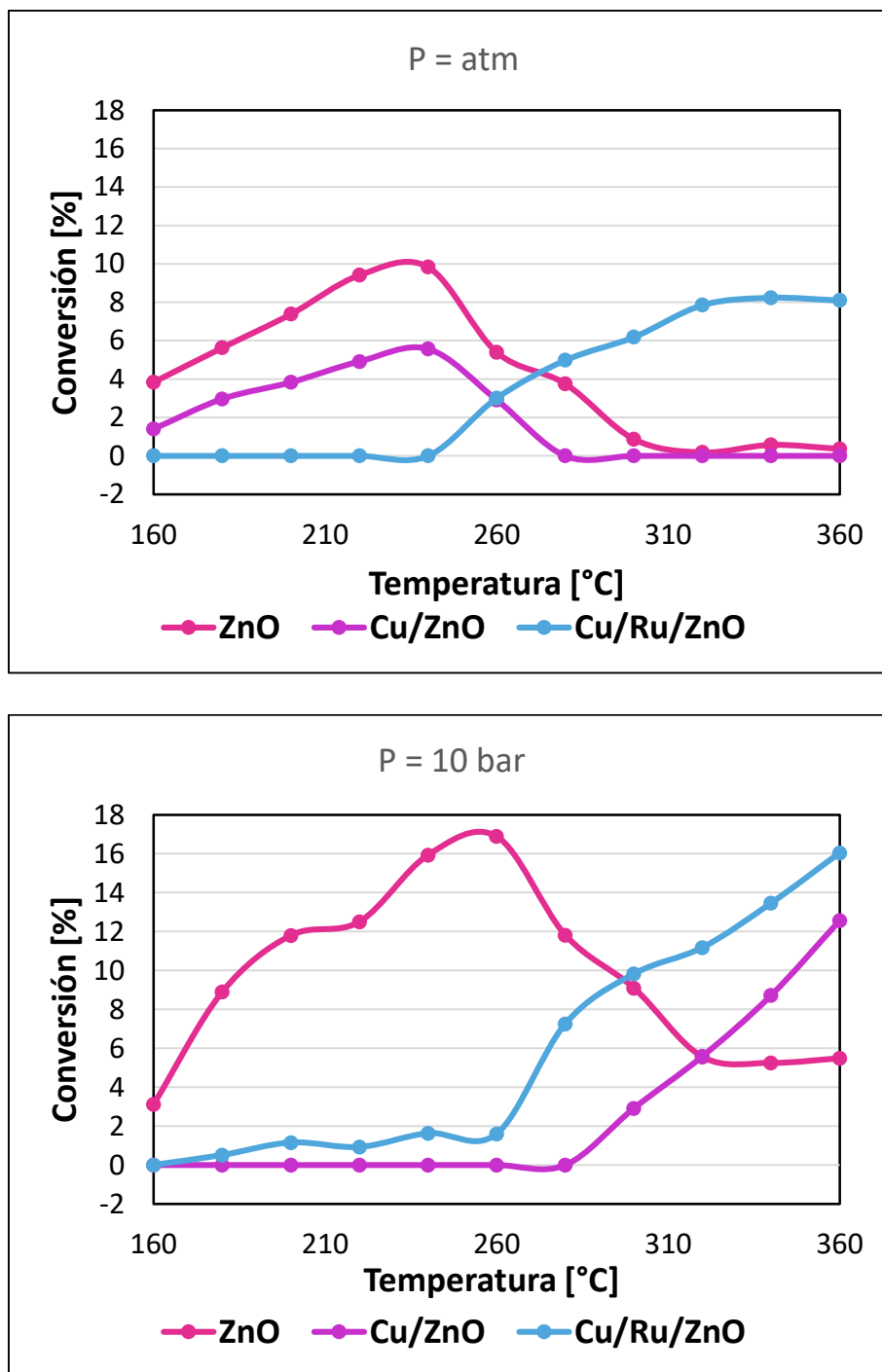


**Figura 25** Velocidad de reacción de conversión de CO<sub>2</sub> sobre ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO a P = atm y P = 10 bar.

Análogamente, a presión atmosférica, la conversión de CO<sub>2</sub> incrementó al subir la temperatura de reacción para todos los materiales. El soporte de ZnO y las muestras de Cu/ZnO alcanzaron una conversión máxima a de 9.8 % y 5.6 %, respectivamente, a 240 °C. Por otro lado, las muestras de Cu/Ru/ZnO alcanzaron una conversión máxima de 8.2 % a 340 °C.

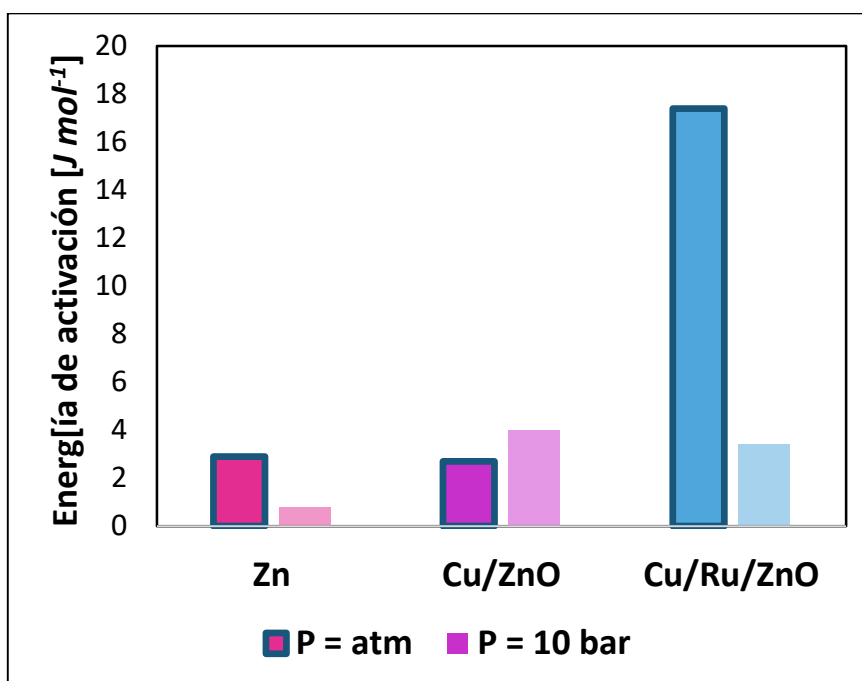
Por otra parte, todos los materiales alcanzaron una conversión máxima más alta a 10 bar, aunque a temperaturas más altas, en contraste con condiciones de presión atmosférica. Los porcentajes de conversión fueron de 16.9, 16.0 y 12.6 para los materiales de ZnO, Cu/Ru/ZnO y Cu/ZnO, respectivamente.

Los resultados anteriores, a presión atmosférica y 10 bar, se ilustran en la **Figura 26**..



**Figura 26** Porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> sobre ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO a P = atm y P = 10 bar.

Complementariamente, se determinó la energía de activación aparente,  $E_a$ , de todos los nanomateriales. A presión atmosférica, el material de Cu/ZnO tuvo aparentemente la  $E_a$  más baja dentro de los tres materiales; en contraste, la energía de activación aparente de Cu/Ru/ZnO resultó significativamente más elevada. Además, en la **Figura 27**, se puede apreciar que para las muestras de ZnO y Cu/Ru/ZnO, la  $E_a$  se redujo a 10 bar. Sin embargo, cabe recalcar que los valores de  $E_a$  del ZnO puro son bajos en primera instancia.



**Figura 27** Energía de activación aparente de la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  sobre ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO a  $P = \text{atm}$  y  $P = 10 \text{ bar}$ .

En la **Tabla 9**, se detallan los valores de todos los parámetros discutidos anteriormente.

**Tabla 9.** Parámetros de actividad catalítica de los nanocatalizadores de ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO.

Muestra	$P = \text{atm}$				$P = 10 \text{ bar}$			
	$-r_{\text{CO}_2}$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	Con. [%]	Temp [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$E_a$ [ $\text{J mol}^{-1}$ ]	$-r_{\text{CO}_2}$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	Con. [%]	Temp [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$E_a$ [ $\text{J mol}^{-1}$ ]
ZnO	2.8E-07	10.0	240	2.9	4.8E-07	17	260	0.8
Cu/ZnO	1.6E-07	6.0	240	2.7	3.6E-07	13	360	4.0
Cu/Ru/ZnO	2.4E-07	8.0	340	17.4	4.5E-07	16	360	3.4

## 6.5.2 Nanomateriales de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

### Estado químico de superficie

Las especies químicas de los componentes de superficie de los nanomateriales fueron investigadas mediante espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos-X, XPS. Los espectros representativos de la muestra WA5 se presentan en la **Figura 28**.

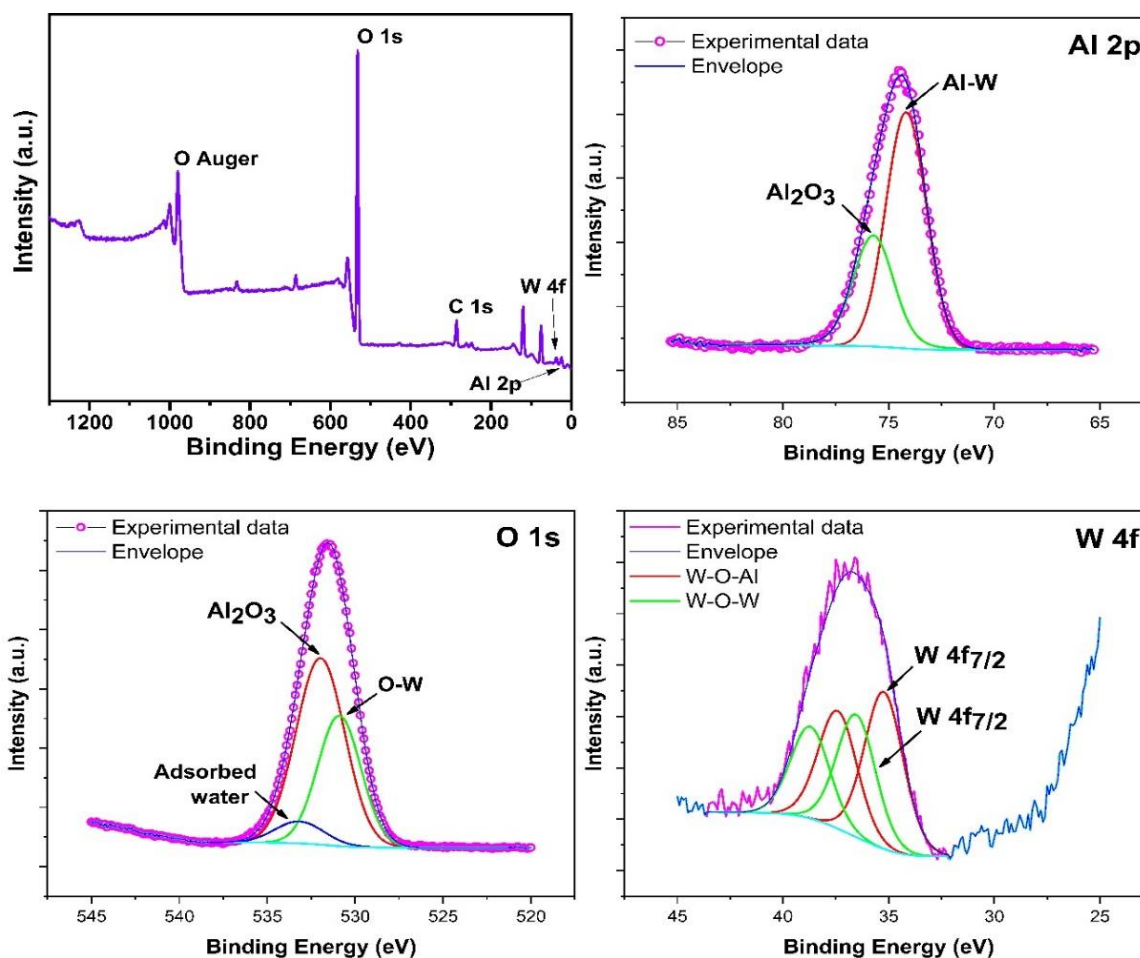
En primera instancia, al realizar un amplio barrido del espectro (*survey*), se muestra la presencia de carbono adventicio, oxígeno, aluminio y tungsteno, cuyas energías de enlace representativas (BE, por sus siglas en inglés, *binding energies*) son pertenecientes a los fotoelectrones de los niveles C 1s, O 1s, Al 2p y W 4f, respectivamente, y se corroboró la ausencia de azufre, S 2p.

Adicionalmente, se adquirieron los espectros de alta resolución de los elementos de interés. Para procesar los datos, se realizó un pretratamiento tipo Shirley a la señal de fondo.

La señal única de aluminio, Al 2p, se deconvolucionó en dos curvas posicionadas en las BE 74.1 y 75.5 eV y se asociaron con las interacciones de los componentes Al–W y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente [74][75][76]; se tomó la desviación estándar residual (RSTD, *residual standard deviation*) como parámetro de bondad, cuyo valor fue de  $1.1 \pm 0.1$ .

La señal de oxígeno, O 1s, única también, fue deconvolucionada en tres curvas en 530.9, 532.0 y 533.2 eV, correspondientes a las interacciones de W–O,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y agua, respectivamente [74][77],  $\text{RSTD} = 1.5 \pm 0.2$ .

Finalmente, la señal de las especies de tungsteno fue deconvolucionada en dos pares de dobletes spin-orbital bien definidos, W 4f<sub>5/2</sub> y W 4f<sub>7/2</sub>; las curvas fueron ajustadas con una fórmula producto Gaussiana-Lorenziana simétrica al 70 % y 30 %, respectivamente, GL(30). La separación del doblete, se fijó en  $\Delta_{BE} = 2.18$  eV, de acuerdo al estándar; así como se restringió la proporción del área bajo las curvas a 3:4. El valor del ancho de las curvas a la mitad de la altura máxima (FWHM, por sus siglas en inglés, *Full-Width at Half Maximum*) resultó estar dentro del rango 2.18 y 2.20 eV debido a la naturaleza metal-óxido de las muestras, en congruencia con la literatura [77]. La energía de enlace para W 4f<sub>7/2</sub> en 36.5 eV fue asignada a la interacción **W–O–W** de la **Especie 1**; mientras que la BE asignada a la **Especie 2**, **W–O–Al**, se desplazó hacia abajo a 35.2 eV debido al ambiente químico que involucra distintas longitudes de enlace W–Al, ángulos de enlace y electronegatividad [64][74][78].



**Figura 28** Espectros XPS a) de barrido y b–d) de alta resolución de los niveles O 1s, Al 2p y W 4f de la muestra WA5.

De particular interés, es la cantidad o relación entre las Especies 1 y 2 presentes en los materiales; por consiguiente, se determinó el área bajo las curvas de cada par de doblete. Su concentración se expresa como porcentajes, como se observa en la **Tabla 10**, cuyos valores fueron posteriormente utilizados para evaluar la correlación entre la cantidad de las especies de tungsteno en superficie y el desempeño catalítico en la reacción de deshidratación de metanol hacia la formación de dimetiléter.

## Acidez

La acidez de los nanomateriales fue caracterizada mediante análisis de desorción de amoníaco como función de temperatura (TPD-NH<sub>3</sub>) para describir complementariamente la naturaleza de los sitios activos de superficie; los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> se pueden observar en la **Figura 29**.

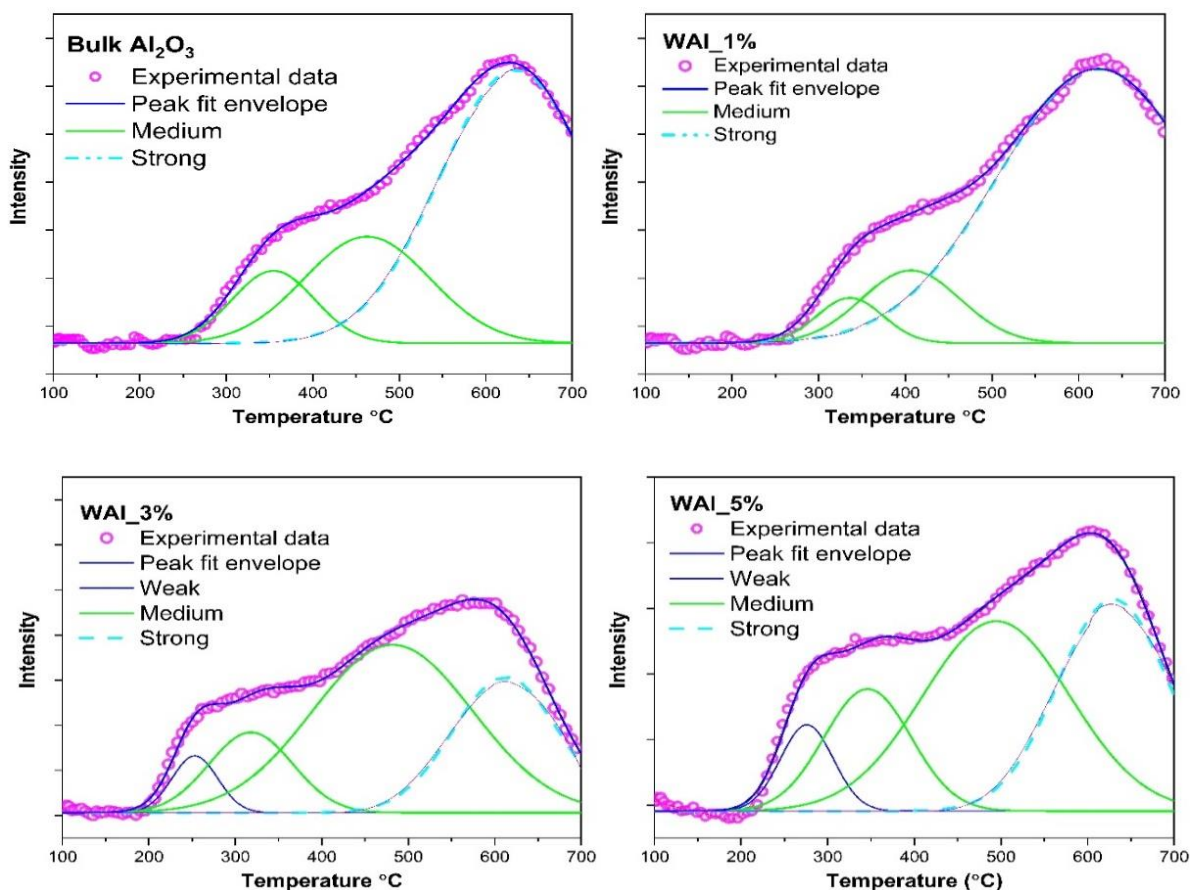


Figura 29 Perfiles de desorción TPD-NH<sub>3</sub> de todos los nanomateriales.

La acidez total por gramo de material ( $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), sin distinción entre tipo Lewis y Brønsted, resultó ser más alta para el soporte de alúmina puro,  $\gamma$ - $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en comparación con las muestras constituidas por el componente metálico; los resultados se incluyen en la **Tabla 10**. Subsecuentemente, la acidez total disminuyó conforme la carga de tungsteno se incrementó. Posiblemente debido a que la carga se dio a tal grado que no fue suficiente como para contribuir al aumento de acidez total, sino que, al contrario, la incorporación de W indujo la reducción del área superficial, aportando así menor área de contacto entre el amoníaco y los nanomateriales.

La naturaleza ácida se delimitó en términos de fortaleza como: débil, de 150 a 300 °C; media, de 300 a 500 °C; y, fuerte, para temperaturas mayores a 500 °C. Tanto la alúmina pura como la muestra más cercana a ella, es decir, la consistente del 1 % en peso de óxido de tungsteno, WA1, solo mostraron poseer características de sitios ácidos medios y fuertes, en congruencia con la literatura [79][80]; mientras que las muestras WA3 y WA5 manifestaron carácter de acidez débil (adicional a media y fuerte) a causa del depósito de especies W<sup>6+</sup> [81][82][83][84]; los resultados se presentan en la **Tabla 10**.

## Reactividad

La reactividad química de los nanomateriales se evaluó en virtud de su habilidad de catalizar la reacción de deshidratación de metanol para la formación de dimetiléter. Las pruebas se llevaron a cabo dentro del intervalo de temperatura de 20–300 °C y presión atmosférica constante en un reactor de lecho fijo de estado dinámico. La evaluación se enfocó en medir el consumo del reactivo de metanol (*Conv.* %) y la aparición de productos. Los únicos productos que se observaron fueron dimetiléter y agua, resultando así en una Selectividad del 100 %. Ambos cálculos se realizaron de acuerdo a las *Ecuaciones 20* y *21*. Los resultados se ilustran en la *Figura 30*.

Además, se incluye en la *Figura 30* el porcentaje de conversión teórico calculado con base en el modelo van 't Hoff. El porcentaje de conversión se ilustra mediante una ecuación lineal con pendiente negativa en función de la temperatura debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, comenzando en 98.97 % a condiciones estándar y logrando el 88.82% a 300 °C. Sin embargo, a esta temperatura, todas las muestras, a excepción del soporte puro, alcanzaron una conversión promedio de aproximadamente 65 %.

No obstante, para fines de esta tesis, nos limitamos a enfocarnos en los resultados obtenidos a 275 °C, donde se logran distinguir más claramente las diferencias entre las muestras en un punto por debajo de la temperatura máxima analizada.

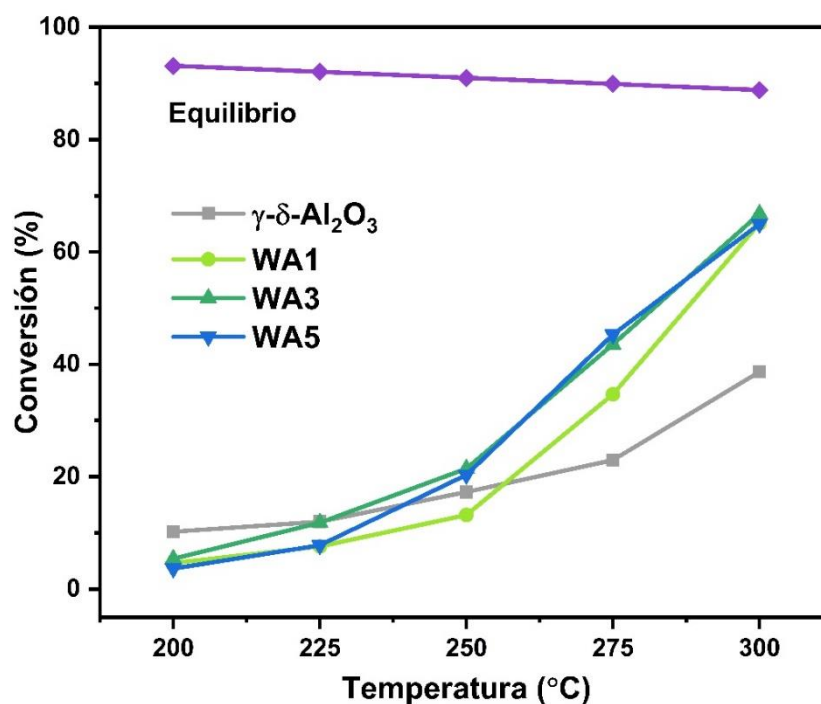


Figura 30 Porcentajes de conversión teórico (morado) y experimental de metanol en función de la temperatura, catalizado por los nanomateriales, WA1, WA3, WA5 y el soporte puro.

A 275 °C, el soporte de alúmina puro,  $\gamma\text{-}\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , alcanzó una conversión del 23 %, la cual aumentó progresivamente según la densidad superficial de tungsteno creció hasta lograr un 45 % de conversión.

Estos resultados se pueden equiparar a los publicados por otros investigadores. Por ejemplo, se han conseguido valores a 300 °C del 85 % y 91.8 %, muy cercanos y superando los teóricos, dopando alúmina gamma con dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) al 6 % y 3 %, respectivamente; sin embargo, en el último caso, la presión de operación fue de 16 bar [39][85]. También se ha modificado la alúmina con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  al 10 % y se alcanzó una conversión del 86.4 % a 260 °C [86]. Otro óxido metálico al que se ha recurrido para modificar las propiedades de la alúmina es  $\text{TiO}_2$  que al ser dopado en un 3 %, contribuyó a lograr una conversión del 91 % a 190 °C con un flujo volumétrico de nitrógeno de  $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  [87]]. Más aún, un sistema similar al objeto de estudio en este trabajo,  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , con carga metálica del 5 %, acertó una conversión del 89 % a 230 °C bajo atmósfera de aire y nitrógeno [88].

Por otro lado, es necesario recalcar que en la investigación realizada aquí, se buscó estudiar las especies de tungsteno presentes en superficie cuando hay un recubrimiento por debajo de monocapa (considerando la carga metálica y el área superficial específica) y su efecto en la reacción de deshidratación de metanol.

**Tabla 10.** Estado químico de la superficie de los nanomateriales.

Muestra	Conv. <sup>a</sup> [%]	Intensidad XPS <sup>b</sup> %		Sitios Ácidos <sup>c</sup>			Total [ $\mu\text{mol NH}_3 \text{ gcat}^{-1}$ ]
		Especie 1	Especie 2	Débil %	Medio %	Fuerte %	
$\gamma$ - $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	0	0	0	50	50	54
WA1	35	45	55	0	32	68	37
WA3	44	44	56	7	58	35	32
WA5	45	40	60	5	67	28	29

<sup>a</sup>Conversión de metanol a DME

<sup>b</sup>Porcentaje del área bajo cada par de doblete spin-orbital

<sup>c</sup>Acidez evaluada mediante TPD-NH<sub>3</sub>

La actividad catalítica de los nanomateriales manifestó un comportamiento creciente conforme se aumentó la carga del componente tungsteno a pesar de que la acidez total disminuyó; sin embargo, la aparición de sitios ácidos débiles ostensiblemente predominó por sobre la acidez total en su influencia en la reacción. Asimismo, se infiere una correlación entre el incremento de la Especie 2 de tungsteno, W–O–Al, y la reactividad de los nanomateriales.

Wu y colaboradores postularon que las especies mono-oxo, O=WO<sub>4</sub> y di-oxo, (O=)<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>, flanqueadas por enlaces –O–Al, son los sitios más activos; mientras que las especies de tungsteno en politungsteno u óxido de tungsteno, flanqueadas por –O–W, exhiben actividad aletargada; y que los átomos de W en las especies de politungstato, con –O–Al por un lado y –O–W por otro, son sitios activos con actividad intermedia, como fue reportado por Lwin y Wachs [64][89][90].

# *Capítulo VII.*

## *Conclusiones*

## VII. CONCLUSIONES

De acuerdo al trabajo realizado a lo largo de esta investigación, se concluye que:

- Fue posible sintetizar nanomateriales de Cu y Ru soportados sobre ZnO cercanos a la composición planteada como se pudo corroborar mediante técnicas de caracterización. Por ejemplo, a través de estudios XRD con Refinamiento Rietveld se estableció que los nanomateriales de Cu/ZnO se componen de 39.3 % CuO y 60.7 % ZnO, con tamaño de cristal de 24.4 y 20.5 de las fases Tenorita y Zincita, respectivamente; mientras que los materiales de Cu/Ru/ZnO están compuestos por 7.8 % CuO y 92.2 % ZnO de las fases cristalinas, con tamaño de cristal de 22 y 16.4 nm. De aquí, se puede notar que al incorporar el componente de rutenio, el tamaño de cristal de la fase Zincita disminuye, considerando que el tamaño de cristal del ZnO puro fue de 29.4 nm, lo cual fue corroborado por espectroscopía TEM de campo claro, cuyas micrografías evidencian el achicamiento de las partículas. Complementariamente, la composición de los materiales se evaluó mediante EDS, donde se observó que la composición elemental experimental se acerca a la nominal. Más aún, los estudios del estado químico de superficie, realizados mediante XPS, mostraron que hay congruencia entre las técnicas con respecto a la composición de los nanomateriales.
- La evaluación catalítica de los nanomateriales de ZnO, Cu/ZnO y Cu/Ru/ZnO, descritos en el punto anterior, develó que sí fue posible llevar a cabo la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> para la producción de metanol sin la formación de productos secundarios no deseados en condiciones de reacción en el intervalo de temperatura de 160 a 360 °C y a presión atmosférica y a 10 bar. Sin embargo, contrariamente a lo establecido en la Hipótesis, los materiales del soporte puro de ZnO confirieron las mejores propiedades catalíticas en términos de conversión (10 % a P = atm y 17 % a P = 10 bar a 240 y 260 °C, respectivamente) y velocidad de reacción debido a su baja Energía de Activación aparente de  $2.9 \text{ J mol}^{-1}$ , que se redujo hasta  $0.8 \text{ J mol}^{-1}$  al aumentar la presión. En segunda posición, el material de Cu/Ru/ZnO demostró tener porcentajes de conversión muy similares al soporte puro, pero a temperaturas más altas; 8 % a 340 °C y 16 % a 360 °C a presión atmosférica y 10 bar, respectivamente.

- Se puede sugerir que los resultados anteriores están correlacionados al área superficial y volumen de poro de los materiales de ZnO, que son más altos que su contraparte.
- En conclusión, fue posible catalizar la reacción de producción de metanol a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono donde el ZnO puro proveyó mejores resultados a, pero que el material de Cu/Ru/ZnO llegó a lograr resultados muy similares, pero a condiciones de operación distintas de temperatura y presión.
- Adicionalmente, se concluye que fue posible sintetizar nanomateriales compuestos de óxidos de tungsteno soportados sobre alúmina,  $\gamma$ - $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con una densidad superficial menor a 5 W nm<sup>-2</sup>, resultante en un nivel de recubrimiento por debajo de monocapa como se pudo corroborar integrando los valores de composición elemental y área superficial específicos obtenidos mediante análisis EDS y adsorción de nitrógeno. La densidad metálica superficial lograda fue de 0.3, 0.7 y 1.2 para las muestras con carga metálica experimental del 1.2, 2.5 y 4.1 wt%, respectivamente.
- Las características de los materiales se definieron como se describe a continuación: El soporte de alúmina resultó con una cristalinidad mixta de las fases gamma y delta; mientras que el componente de tungsteno demostró ser amorfo y muy altamente disperso debido a su bajo porcentaje de composición en peso, como se pronosticó de acuerdo a los análisis termogravimétricos realizados de manera preliminar. Además, el tamaño de cristal, calculado con base en los difractogramas obtenidos mediante DRX, creció de 7.6 nm a 10.0 nm para la muestra del soporte puro hasta la muestra con mayor carga de óxido de tungsteno; en congruencia con el tamaño promedio de cristal medido directamente sobre las micrografías TEM que incrementó desde 10.4 hasta 14.9 nm.
- La actividad catalítica de los nanomateriales aumentó, del 23 % al 45 % de conversión de metanol a dimetiléter bajo una temperatura de 275 °C, conforme se incorporó e incrementó la cantidad de tungsteno del 1 al 5 % en peso a pesar de que la acidez total disminuyó de 54 a 29  $\mu\text{mol NH}_3 \text{ gcat}^{-1}$  al igual que el área superficial específica BET se redujo de 95.8 a 91.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; más aún, se observó que dicho aumento en actividad presenta correlación con la aparición de acidez débil de las muestras WA3 y WA5 y

con la presencia superior de la Especie 2 (W–O–Al) en contraste con la Especie 1 (W–O–W), que se lograron definir mediante XPS.

- Es posible que la actividad catalítica sea más estrechamente susceptible a la especie W–O–Al, pero debido a que sucede un proceso de polimerización después de cierta carga metálica, ésta se ve frenada, mas no totalmente bloqueada, ya que la especie W–O–W también potencializa la reactividad de los nanomateriales hasta el punto en que la carga sea demasiada al grado de cristalización del  $\text{WO}_3$ , el cual sí obstruye los sitios activos y que no trae consigo acidez beneficiosa para la reacción.

# *Capítulo VIII.*

## *Referencias*

## VIII. REFERENCIAS

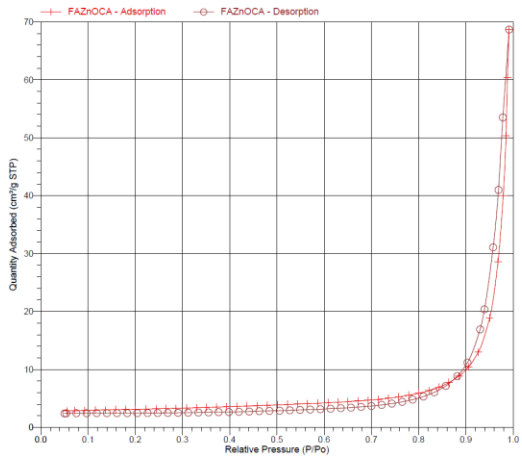
- [1] R. Uemura, H. Motoyama, V. Masson-Delmotte, J. Jouzel, K. Kawamura, K. Goto-Azuma, S. Fujita, T. Kuramoto, M. Hirabayashi, T. Miyake, H. Ohno, K. Fujita, A. Abe-Ouchi, Y. Iizuka, S. Horikawa, M. Igarashi, K. Suzuki, T. Suzuki, and Y. Fujii, *Nature Communications* 2018 9:1, **9** (1), 1 (2018).
- [2] B. Bereiter, H. Fischer, J. Schwander, and T.F. Stocker, *Cryosphere*, **8** (1), 245 (2014).
- [3] A. Ganopolski and D.M. Roche, *Quaternary Science Reviews*, **28** (27–28), 3361 (2009).
- [4] WRI Mexico, 1 (2020).
- [5] Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>
- [6] P. Friedlingstein, M. O’Sullivan, M.W. Jones, R.M. Andrew, L. Gregor, J. Hauck, C. Le Quéré, I.T. Lujikx, A. Olsen, G.P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, C. Schwingshackl, S. Sitch, J.G. Canadell, P. Ciais, R.B. Jackson, S.R. Alin, R. Alkama, et al., *Earth System Science Data*, **14** (11), 4811 (2022).
- [7] J. Gütschow, M.L. Jeffery, R. Gieseke, R. Gebel, D. Stevens, M. Krapp, and M. Rocha, *Earth System Science Data*, **8** (2), 571 (2016).
- [8] H.-O. Pörtner, D. Roberts, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama, D. Belling, W. Dieck, S. Götze, T. Kersher, P. Mangele, B. Maus, A. Mühle, et al., “Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability Working Group II Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change”, (2022).
- [9] N. Muradov, Carbon Capture and Storage: In the Quest for Clean Fossil Energy, in: (2014), pp. 185–277.
- [10] M. Matzen and Y. Demirel, *Journal of Cleaner Production*, **139** 1068 (2016).
- [11] J.E. Anderson, U. Kramer, S.A. Mueller, and T.J. Wallington, *Energy and Fuels*, (2010).
- [12] G.A. Olah, A. Goepfert, and G.K.S. Prakash, “Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy: Second Edition”, (2009).
- [13] T. Sabah and M. Tariq, *Journal Al-Khwarizmi Engineering Journal*, **8** (1), 75 (2012).
- [14] I.M. Youn, S.H. Park, H.G. Roh, and C.S. Lee, *Fuel Processing Technology*, **92** (7), 1280 (2011).
- [15] K.N.D. Doan Nguyen Cong and V. Nguyen, *International Journal of Sustainable Engineering*, **14** (5), 1143 (2021).
- [16] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, and H.L. Greene, *Journal of Power Sources*, **156** (2), 497 (2006).
- [17] M. Tomatis, A. Mahmud Parvez, M.T. Afzal, S. Mareta, T. Wu, J. He, and T. He, *Fuel*, **254** 115627 (2019).
- [18] M. Zobel, T. Ottenwälder, B. Heuser, and S. Pischinger, *International Journal of Engine Research*, **22** (1), 22 (2019).
- [19] K. Takeishi and H. Suzuki, *Applied Catalysis A: General*, **260** (1), 111 (2004).
- [20] G. Thomas, B. Tech, and M.P.M. Engineering, (2015).

- [21] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, and B. Ahlers, CO<sub>2</sub>-based methanol and DME - Efficient technologies for industrial scale production, in: *Catalysis Today*, (2011).
- [22] J.R. Mellor, N.J. Coville, A.C. Sofianos, and R.G. Copperthwaite, *Applied Catalysis A: General*, (1997).
- [23] B. Hu, C. Guild, and S.L. Suib, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, (2013).
- [24] I. Ganesh, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2014).
- [25] Y. Li, S.H. Chan, and Q. Sun, *Nanoscale*, **7** (19), 8663 (2015).
- [26] S.P. Naik, T. Ryu, V. Bui, J.D. Miller, N.B. Drinnan, and W. Zmierzczak, *Chemical Engineering Journal*, **167** (1), 362 (2011).
- [27] Hamed Bateni and Chad Able, *Catalysis in Industry*, **11** (1), 7 (2019).
- [28] N. Mota, E.M. Ordoñez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, and R.M. Navarro, *Catalysts*, **11** (4), (2021).
- [29] S.S. Akarmazyan, P. Panagiotopoulou, A. Kambolis, C. Papadopoulou, and D.I. Kondarides, *Applied Catalysis B: Environmental*, **145** 136 (2014).
- [30] A. Ardy, D. Hantoko, J. Rizkiana, M.L. Gunawan, M. Yan, and H. Susanto, *Arabian Journal for Science and Engineering*, (2023).
- [31] M.A. Armenta, V.M. Maytorena, L.A. Flores-Sánchez, J.M. Quintana, R. Valdez, and A. Olivas, *Fuel*, **280** (June), (2020).
- [32] S. Kim, Y.-T. Kim, C. Zhang, G. Kwak, and K.-W. Jun, *Catalysis Letters*, **147** 792 (2017).
- [33] L. Buchori and D.D. Anggoro, *Chemical Engineering Transactions*, **86** 1501 (2021).
- [34] A. Zhokh, A. Trypolskyi, V. Gritsenko, and P. Strizhak, *Reaction Chemistry and Engineering*, **7** (3), 663 (2022).
- [35] R.M. Ladera, J.L.G. Fierro, M. Ojeda, and S. Rojas, *Journal of Catalysis*, **312** 195 (2014).
- [36] W. Alharbi, E.F. Kozhevnikova, and I. V. Kozhevnikov, *ACS Catalysis*, **5** (12), 7186 (2015).
- [37] J. Schnee and E.M. Gaigneaux, *Catal. Sci. Technol.*, **7** (4), 817 (2017).
- [38] V. Vishwanathan, H.-S. Roh, J.-W. Kim, and K.-W. Jun, *Catalysis Letters*, **96** (1), 23 (2004).
- [39] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, and J. Perregaard, *Catalysis Communications*, **6** (8), 542 (2005).
- [40] W. Dai, W. Kong, G. Wu, N. Li, L. Li, and N. Guan, *Catalysis Communications*, **12** (6), 535 (2011).
- [41] A. Sierraalta, R. Añez, D.S. Coll, and P. Alejos, *Microporous and Mesoporous Materials*, **292** 109732 (2020).
- [42] J.C. Bedoya, R. Valdez, L. Cota, M.A. Alvarez-Amparán, and A. Olivas, *Catalysis Today*, **388–389** (January 2021), 55 (2022).
- [43] R. Viscardi, V. Barbarossa, R. Maggi, and F. Pancrazzi, *Energy Reports*, **6** 49 (2020).
- [44] N. Szczepanik, A. Kowalczyk, Z. Piwowarska, and L. Chmielarz, *Catalysts*, **12** (11), (2022).
- [45] W. An, K.T. Chuang, and A.R. Sanger, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **82** (5), 948 (2004).
- [46] V. Barbarossa, R. Viscardi, A. Di Nardo, and A. Santagata, *Journal of Chemical Technology*

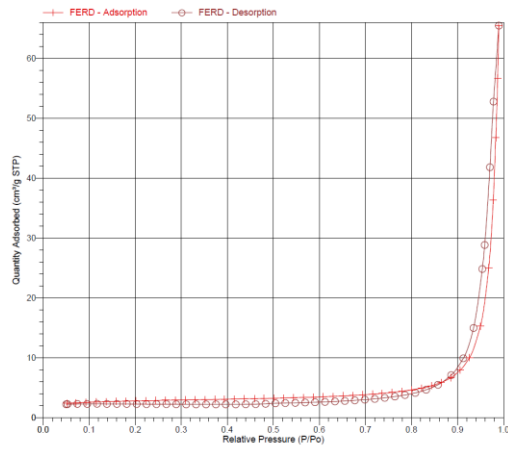
- and Biotechnology*, **95** (6), 1739 (2020).
- [47] A.M. Bahmanpour, F. Héroguel, C.J. Baranowski, J.S. Luterbacher, and O. Kröcher, *Applied Catalysis A: General*, **560** 165 (2018).
- [48] H. Hasanudin, W.R. Asri, Q.U. Putri, Z. Fanani, D. Bahrin, T.E. Agustina, and K. Wijaya, *Iranian Journal of Catalysis*, **12** (3), 389 (2022).
- [49] Z. Gholizadeh, M. Aliannezhadi, M. Ghominejad, and F.S. Tehrani, *Scientific Reports*, **13** (1), 6131 (2023).
- [50] A. Ghorbanpour, J.D. Rimer, and L.C. Grabow, *ACS Catalysis*, **6** (4), 2287 (2016).
- [51] X.Y. Gao, W.H. Jiao, Z.J. Zuo, Z.H. Gao, and W. Huang, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, **16** (4), (2017).
- [52] P. Biloen and G.T. Pott, *Journal of Catalysis*, **30** (2), 169 (1973).
- [53] K.T. Ng and D.M. Hercules, *Journal of Physical Chemistry*, **80** (19), 2094 (1976).
- [54] R. Thomas, F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, J. Medema, and V.H.J. de Beer, *Journal of Catalysis*, **61** 559 (1980).
- [55] L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brownls, and D.M. Hercules, *Journal of Physical Chemistry*, **85** 3700 (1981).
- [56] I.E. Wachs, **13** 335 (1985).
- [57] J.A. Horsley, I.E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via, and F.D. Hardcastle, *Journal of Physical Chemistry*, **91** (15), 4014 (1987).
- [58] D. Soung Kim, M. Ostromecki, and I.E. Wachs, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **106** 93 (1996).
- [59] T. Kim, A. Burrows, C.J. Kiely, and I.E. Wachs, *Journal of Catalysis*, **246** (2), 370 (2007).
- [60] R.T. Sanderson, *Journal of Chemical Education*, **65** (2), 227 (1988).
- [61] J. Macht, C.D. Baertsch, M. May-Lozano, S.L. Soled, Y. Wang, and E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, **227** (2), 479 (2004).
- [62] X. Chen, G. Clet, K. Thomas, and M. Houalla, *Journal of Catalysis*, **273** 236 (2010).
- [63] A. El-Aziz, A. Said, M.M.M. Abd El-Wahab, and M. Abd El-Aal, *Chemical and Materials Engineering*, **4** (2), 17 (2016).
- [64] J.F. Wu, A. Ramanathan, A. Biancardi, A.M. Jystad, M. Caricato, Y. Hu, and B. Subramaniam, *ACS Catalysis*, **8** (11), 10437 (2018).
- [65] S.C. Lu, M.C. Hsiao, M. Yorulmaz, L.Y. Wang, P.Y. Yang, S. Link, W.S. Chang, and H.Y. Tuan, *Chemistry of Materials*, **27** (24), 8187 (2015).
- [66] R.J.H. Voorhoeve and H.B.M. Wolters, *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*, **376** (2), 165 (1970).
- [67] D. Hunyadi, A.L. Vieira Machado Ramos, and I.M. Szilágyi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **120** (1), 209 (2015).
- [68] J. Espino, L. Alvarez, C. Ornelas, J.L. Rico, and G. Berhault, *Catalysis Letters*, **90** (1–2), 71 (2003).
- [69] M.A. Gondal, T.A. Fasasi, A. Mekki, T.A. Saleh, A.M. Ilyas, T.F. Qahtan, and X. Chang, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **8** (June), 953 (2016).

- [70] M. Smyrnioti and T. Ioannides, *Catalysts*, **12** (4), (2022).
- [71] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry*, **87** (9–10), 1051 (2015).
- [72] K. V. Manukyan, A. V. Yeghishyan, C.E. Shuck, D.O. Moskovskikh, S. Rouvimov, E.E. Wolf, and A.S. Mukasyan, *Microporous and Mesoporous Materials*, **257** 175 (2018).
- [73] E.I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, T. Kim, M.S. Wong, W. Zhou, C.J. Kiely, and I.E. Wachs, *Journal of Catalysis*, **256** (1), 108 (2008).
- [74] X. Xu, S. Liu, Y. Cui, X. Wang, K. Smith, and Y. Wang, *Catalysts*, **9** (4), (2019).
- [75] J.A. Rotole and P.M.A. Sherwood, *Surface Science Spectra*, **5** (1), 18 (1998).
- [76] J. Van den Brand, P.C. Snijders, W.G. Sloof, H. Terryn, and J.H.W. De Wit, *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (19), 6017 (2004).
- [77] B. Vincent Crist, “Handbooks of Monochromatic XPS Spectra, Volume 2 – Commercially Pure Binary Oxides and a few Common Carbonates and Hydroxides”, XPS International, LLC, (2005).
- [78] A. Mozalev, M. Bendova, F. Gispert-Guirado, Z. Pytlíček, and E. Llobet, *Journal of Materials Chemistry A*, **4** (21), 8219 (2016).
- [79] L. Karakonstantis, H. Matralis, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis, *Journal of Catalysis*, **162** (2), 306 (1996).
- [80] S. Mosallanejad, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy, and M. Stockenhuber, *ACS Omega*, **3** (5), 5362 (2018).
- [81] G. Ramis, C. Cristiani, A.S. Elmi, P. Villa, and G. Busca, *Journal of Molecular Catalysis*, **61** (3), 319 (1990).
- [82] T. Kitano, T. Hayashi, T. Uesaka, T. Shishido, K. Teramura, and T. Tanaka, *ChemCatChem*, **6** (7), 2011 (2014).
- [83] A. Guntida, K. Suriye, J. Panpranot, and P. Praserttham, *Catalysis Today*, **358** 354 (2020).
- [84] M. Saito, T. Aihara, H. Miura, and T. Shishido, *Catalysis Today*, **375** 64 (2020).
- [85] M. Mollavali, F. Yaripour, S. Mohammadi-Jam, and H. Atashi, *Fuel Processing Technology*, **90** (9), 1093 (2009).
- [86] D. Liu, C. Yao, J. Zhang, D. Fang, and D. Chen, *Fuel*, **90** (5), 1738 (2011).
- [87] A. Khaleel, *Fuel*, **90** (7), 2422 (2011).
- [88] A.E.A.A. Said, M.M.M. Abd El-Wahab, and M. Abd El-Aal, *Monatshefte Fur Chemie*, **147** (9), 1507 (2016).
- [89] S. Lwin and I.E. Wachs, *ACS Catalysis*, **4** (8), 2505 (2014).
- [90] S. Lwin and I.E. Wachs, *ACS Catalysis*, **7** (1), 573 (2017).

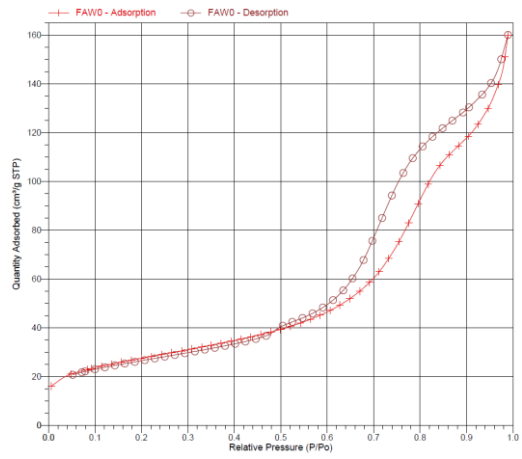
# APÉNDICE



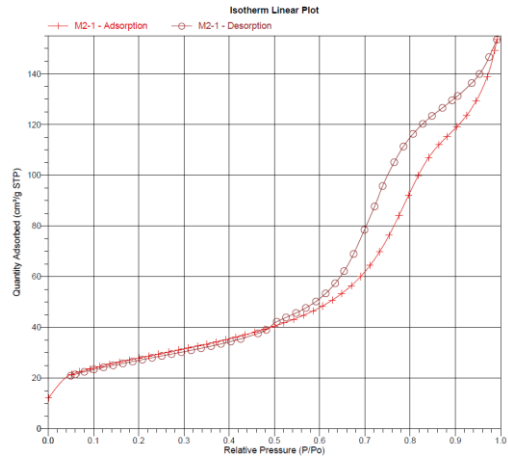
ZnO



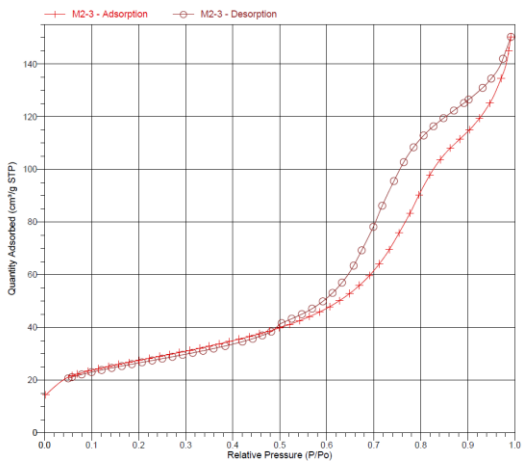
Cu/RuZnO



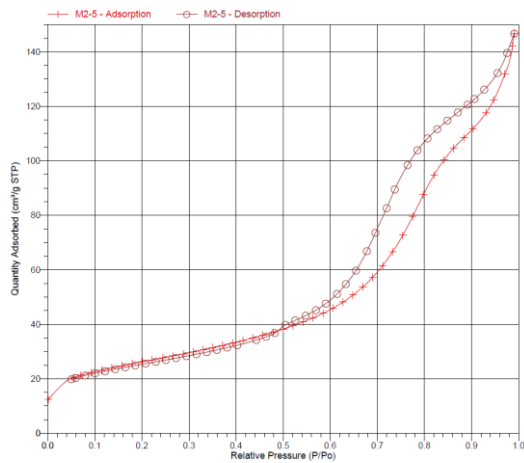
Al₂O₃



WA1



WA3



WA5

# PUBLICACIONES

## Artículos publicados

- De primera autoría

Journal of Ovonic Research

Vol. 20, No. 3, May - June 2024, p. 405 - 415

### Tungsten oxide nanomaterial interactions below monolayer coverage

F. Aguilera<sup>a</sup>, M. Cota- Leal<sup>b</sup>, P. Luque<sup>c</sup>, A. Olivas<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Autonomous University of Baja California, Faculty of Engineering, Architecture and Design – Doctorate Program in Sciences and Engineering, CP 22860, Ensenada, B.C., Mexico

<sup>b</sup>National Autonomous University of Mexico, Center for Nanosciences and Nanotechnology, CP 22860, Ensenada, B.C., Mexico

<sup>c</sup>Autonomous University of Baja California, Faculty of Engineering, Architecture and Design, CP 22860, Ensenada, B.C., Mexico

A tungsten oxide load at submonolayer coverage of alumina renders highly dispersed dimeric polytungstate (octahedral and distorted octahedral coordination) and isolated monotungstate (tetrahedral) species. The polytungstate/monotungstate proportion increases when approaching monolayer. Crystalline WO<sub>3</sub> nanoparticles emerge at higher loads. All components display hexavalent oxidation; yet, tungsten- oxide (W–O–W) and tungsten- oxide- alumina (W–O–Al) interactions were discerned by X- ray photoelectron spectroscopy of the WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials herein prepared with 1, 3, and 5 weight percentages. The 5 wt % sample displayed the highest intensity percentage of W–O–Al species correlated to the highest methanol conversion (45 %), ascribed to the appearance of the weak acidity disclosed by temperature- programmed desorption of ammonia.

(Received October 27, 2023; Accepted June 14, 2024)

**Keywords:** Tungsten, Metal surface density, Nanomaterials, Low metal load, XPS

### 1. Introduction

Nanomaterials based on the transition- metal tungsten (W) play a pivotal role in advancing various technological applications for their characteristics reflected in a high melting temperature and intrinsic photo electrochromic, toughness, and mechanical properties. They are regarded as potential candidates for optical and electrical uses [1 – 5] and are widely sought after for their adjustable catalyst character in chemical reactions of large- scale production; moreover, they provide the stackable benefit of low cost and availability [6, 7].

The fine- tuning of supported tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) catalysts renders them highly selective for several reactions including hydrothermal [8], metathesis [9 – 11], photocatalytic [4 – 5, 12 – 14], petrochemical cracking [15], and other environment- related reactions [16 – 17].

The aforementioned array of materials highlights the importance of the intricate relation between performance and characteristics such as selected support, overall particle composition, specific surface area, particle size, distribution of active phase, and metal oxide- support interaction. This relation can be streamlined by tailoring the synthesis processes by varying methodologies, specific precursor salts, metal loading, calcination temperature, and reduction pre- treatment, to name a few.

A deep understanding of the tungsten oxide supported on alumina system (WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) has been a long- standing process carried out through various research groups and characterization techniques such as Raman, X- ray Diffraction, Ion Scattering, X- ray Absorption Near- Edge, UV- vis Diffuse Reflectance, High- Resolution Transmission Electron, and X- ray Photoelectron Spectroscopies [18 – 20]. It is currently accepted that tungsten oxide can exist with different molecular and electronic structures depending on metal loading rather than on the oxide support (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>) [21, 22]. Monolayer coverage of moderately aggregate polytungstate has been theoretically established to occur near 5 W nm<sup>-2</sup> surface density considering the 0.22 nm<sup>2</sup> cross- section area of an octahedrally coordinated or distorted octahedral (unsaturated) WO<sub>3</sub> molecule. At submonolayer, < 5 W nm<sup>-2</sup>, highly dispersed dimeric

\* Corresponding author: aolivas@ens.cnyn.unam.mx  
<https://doi.org/10.15251/JOR.2024.203.405>