



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**Facultad de Química**

**Actualización del estado del arte de materiales  
nanoestructurados para la producción de  
hidrógeno**

**Trabajo monográfico de actualización**

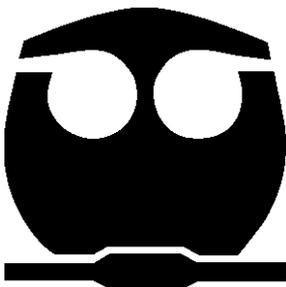
**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A**

**Eliud Rodríguez Hernández**

**ASESOR**

**Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto**



**Ciudad Universitaria, Ciudad de México**

**2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** Profesor: MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

**VOCAL:** Profesor: HUMBERTO HINOJOSA GÓMEZ

**SECRETARIO:** Profesor: JUAN ARTURO MENDOZA NIETO

**1er.SUPLENTE:** Profesora: URSULA MANRIQUEZ TOLSA

**2er.SUPLENTE:** Profesor: ALBERTO SANDOVAL GARCÍA

### **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 111 del posgrado, Edificio B, Facultad de Química, UNAM

### **ASESOR DEL TEMA**

---

Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto

### **SUSTENTANTE**



---

Eliud Rodríguez Hernández

## CONTENIDO

<b>OBJETIVOS PARTICULARES.....</b>	<b>12</b>
<b>1. HISTORIA E IMPORTANCIA DE LAS FUENTES DE ENERGÍA EN EL DESARROLLO DE LA HUMANIDAD .....</b>	<b>13</b>
1.1. PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE GENERADO POR LA QUEMA DE COMBUSTIBLES FÓSILES .....	16
1.2. ALTERNATIVAS PARA REMEDIACIÓN DE CONTAMINANTES DEL AIRE USANDO ENERGÍAS LIMPIAS.....	19
<b>2. IMPORTANCIA DEL HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA LIMPIA</b>	<b>22</b>
2.1. HISTORIA DEL HIDRÓGENO .....	22
2.2. PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO .....	25
2.3. USOS Y APLICACIONES DEL HIDRÓGENO .....	28
<b>3. MATERIALES POROSOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO .....</b>	<b>33</b>
3.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES POROSOS.....	33
3.2. TIPOS DE MATERIALES POROSO EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DEL PORO .....	34
3.2.1. Microporos.....	34
3.2.2 Mesoporos.....	36
3.2.3 Macroporos.....	37
3.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS NANOMATERIALES Y CLASIFICACIÓN	38
3.3.1 Descripción de los nanomateriales.....	39
3.3.2 Nanomateriales cero dimensiones (0D).....	44
3.3.3 Nanomateriales unidimensionales (1D) .....	46
3.3.4 Nanomateriales bidimensionales (2D) .....	47
3.3.5 Nanomateriales tridimensionales (3D).....	48
3.3.5.1 Descripción y propiedades de los materiales nanoestructurados .....	48
3.3.5.2 Área superficial específica .....	49
3.3.5.3 Morfología.....	49
<b>4. CLASIFICACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS TIPO MOF .....</b>	<b>51</b>
4.1 DESCRIPCIÓN DE LOS CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS TIPO MOF.....	52
4.1.1 Ventaja y desventajas los materiales nanoestructurados tipo MOF .....	59
4.2 MOFs PUROS.....	60

4.2.1	Síntesis.....	61
4.3	COMPUESTO DE MOF .....	63
4.3.1	Síntesis.....	64
4.4	DERIVADOS DE MOFs .....	65
4.4.1	Síntesis.....	66
4.4.1.1	Pirolisis directa de un solo paso .....	66
4.4.1.1.1	Atmósferas inertes (Ar/N <sub>2</sub> ): .....	66
4.4.1.1.2	Atmosferas oxidantes: aire/H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> .....	67
4.4.1.1.3	Atmósferas reductoras: H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	68
4.4.1.2	Método de tratamiento térmico por etapas .....	68
4.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	68
4.5.1	Difracción de rayos X de polvos .....	70
4.5.2	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y de transmisión .....	71
4.5.3	Reducción a temperatura programada .....	72
4.5.4	La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	73
<b>5.</b>	<b>PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO .....</b>	<b>74</b>
5.1	Reformado de metanol con vapor (SMR).....	75
5.1.1	Descripción del proceso .....	75
5.1.2	Condiciones de reacción .....	76
5.1.3	DFP del proceso .....	76
5.1.4	Catalizadores utilizados.....	77
5.2	Water-Gas Shift Reaction (WGS).....	82
5.2.1	Descripción del proceso .....	82
5.2.2	Condiciones de reacción y catalizadores más comunes .....	82
5.2.3	Parámetros termodinámicos .....	84
5.3	Reformado de metano en seco (DRM).....	86
5.3.1	Descripción del proceso .....	86
5.3.2	Condiciones de operación y DFP .....	86
5.3.3	Catalizadores más comunes .....	88
5.4	Reformado con vapor de ácido acético (AASR).....	88
5.4.1	Descripción del proceso .....	88
5.4.2	Condiciones de operación y catalizadores más utilizados.....	90

<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>93</b>
ANEXO 1. Creación de base de datos.....	94
ANEXO 2. Línea del tiempo .....	95
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Ilustración 1.</b> Máquina de vapor de Jame Watt. Toma de: OpenMind BBVA (2017). James Watt, ¡A toda máquina!   OpenMind (bbvaopenmind.com). .....	13
<b>Ilustración 2.</b> Historia de la energía. ....	15
<b>Ilustración 3.</b> Principal uso de la energía nivel mundial. Tomada de: International Energy Outlook 2019 (2019). Energy Information Administration. Perspectivas Energéticas Internacionales 2021 - Administración de Información de Energía de los Estados Unidos (EIA). <sup>3</sup> .....	16
<b>Ilustración 4.</b> Diagrama del efecto invernadero. Tomada de: “Energías renovables y eficiencia energética” (2008). <a href="http://up-rid2.up.ac.pa:8080/xmlui/handle/123456789/1459">http://up-rid2.up.ac.pa:8080/xmlui/handle/123456789/1459</a> . <sup>6</sup> .....	17
<b>Ilustración 5.</b> Aportación por tipo de energía. Tomada de: International Energy Outlook 2019 (2019). Energy Information Administration. Perspectivas Energéticas Internacionales 2021 - Administración de Información de Energía de los Estados Unidos (EIA). <sup>3</sup> .....	19
<b>Ilustración 6.</b> Aportación de las energías renovables. Tomada de: International Energy Outlook 2019 (2019). Energy Information Administration. Perspectivas Energéticas Internacionales 2021 - Administración de Información de Energía de los Estados Unidos (EIA). <sup>3</sup> .....	20
<b>Ilustración 7.</b> Asociación Empresarial Eólica. (2021) La eólica en el mundo - Asociación Empresarial Eólica (aeolica.org). <sup>9</sup> .....	21
<b>Ilustración 8.</b> Incendio del dirigible LZ 129 Hindenburg. Tomada de: Accidente del dirigible Hindenburg. (2023, 14 de junio). Wikipedia, La enciclopedia libre. Fecha de consulta:2022 desde <a href="https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Accidente_del_dirigible_Hindenburg&amp;oldid=151840274">https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Accidente_del_dirigible_Hindenburg&amp;oldid=151840274</a> . .....	24
<b>Ilustración 9.</b> Esquema de las diferentes rutas para la obtención de hidrógeno verde. Tomada de: Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para Chile (2018). Vásquez & Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit. <a href="https://4echile.cl/wp-content/uploads/2020/07/LIBRO-TECNOLOGIAS-H2-Y-PERSPECTIVAS-CHILE.pdf">https://4echile.cl/wp-content/uploads/2020/07/LIBRO-TECNOLOGIAS-H2-Y-PERSPECTIVAS-CHILE.pdf</a> <sup>19</sup> .....	27
<b>Ilustración 10.</b> Principales usos del hidrógeno en la industria a nivel mundial. Tomada de: máster universitario en eficiencia energética en la edificación, la industria y el transporte. Universidad politécnica de Madrid. <a href="https://oa.upm.es/67894/1/TFM_Mario_Morales_Velasco.pdf">https://oa.upm.es/67894/1/TFM_Mario_Morales_Velasco.pdf</a> <sup>18</sup> .....	29

<b>Ilustración 11.</b> Construcción de las instalaciones del ITER en Cadarache, Francia. Tomada de: ITER (2022). <a href="https://www.iter.org/construction/construction">https://www.iter.org/construction/construction</a> .....	32
<b>Ilustración 12.</b> Clasificación de los materiales según la IUPAC de acuerdo con el tamaño del poro. Tomada de: Organic amine-functionalized silica-based mesoporous materials: an update of syntheses and catalytic applications, 2014, Rath, Rana & Parida. <a href="https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ra/c4ra08005j/unauth">https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ra/c4ra08005j/unauth</a> <sup>26</sup> .....	34
<b>Ilustración 13.</b> Estructura general de una zeolita. Tomada de: Desarrollo de materiales micro- y mesoporosos empleados como trampa de hidrocarburos, Milagros & Venghi. ....	35
<b>Ilustración 14.</b> Estructura del material mesoporoso ordenado MCM-41. Tomada de: Materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino altamente selectivos para la captura de CO <sub>2</sub> , Pérez, Universidad Rey Juan Carlos (2009). <sup>31</sup>	36
<b>Ilustración 15.</b> Ruta de síntesis de un material macroporoso. Tomada de: Síntesis y caracterización de materiales macroporosos modificados de óxido de silicio. Osorio, Bustamante, López & et al. (2007). Revista. Per. Quim. Ing. Quím., Vol. 10. Pág.31-37. <sup>41</sup> .....	38
<b>Ilustración 16.</b> Diagrama de la distribución de los nanomateriales, clasificados por sus dimensiones. Tomada de: ¿Qué son los nanomateriales? – una visión general (2022). <a href="https://nanova.org/nanomateriales/">https://nanova.org/nanomateriales/</a> .....	44
<b>Ilustración 17.</b> Nanomateriales cero dimensiones. ....	45
<b>Ilustración 18.</b> Nanomateriales unidimensionales.....	46
<b>Ilustración 19.</b> Estructura morfológica del grafeno. Tomada de: Grafeno, <a href="https://es.wikipedia.org/wiki/Grafeno">https://es.wikipedia.org/wiki/Grafeno</a> .....	47
<b>Ilustración 20.</b> Materiales nanoestructurados de la familia M41S.( a) Arreglo periódico 2D, (b) Arreglo periódico 3D y (c) arreglo periódico 1D. Tomada de: “ Reprinted with permission from (P. Selvam, S. K. Bhatia, C. G. Sonwane, Ind. Eng. Chem. Res. , 2001, 40 , 3237). Copyright (2014) American Chemical Society ”. DOI:10.1039/c4ra08005j <sup>26</sup> .....	49
<b>Ilustración 21.</b> Comparación entre países y la cantidad de investigaciones realizadas para el desarrollo de nanocatalizadores tipo MOF.....	51
<b>Ilustración 22.</b> Comparación entre años de publicación de artículos científicos de materiales nanoestructurados enfocados en la producción de hidrógeno.....	52
<b>Ilustración 23.</b> Comparación de áreas superficiales específicas de los nanocatalizadores estudiados. ....	53
<b>Ilustración 24.</b> Importancia de la elección de los clústeres o SBU.....	54
<b>Ilustración 25.</b> Ejemplos de combinaciones binarias de gematrías formada entre los ligantes y los clústers o SBUs que se encuentran frecuentemente en los materiales nanoestructurados tipo MOFs. Tomada de: Secondary building units as the turning point in the development. <sup>72</sup> .....	56
<b>Ilustración 26.</b> Resumen de las propiedades de los MOFs en la catálisis heterogénea. ....	57

<b>Ilustración 27.</b> Comparación de las morfologías más utilizadas en materiales nanoestructurados del tipo MOF. ....	57
<b>Ilustración 28.</b> Comparación de las temperaturas a la cual son estables los materiales nanoestructurados estudiados. ....	58
<b>Ilustración 29.</b> Características de los MOFs en supercapacitores. ....	60
<b>Ilustración 30.</b> a) Método ship in bottle. b) ship in bottle, c) bottle around ship. ...	64
<b>Ilustración 31.</b> Derivados de MOFs conservando sus propiedades. ....	65
<b>Ilustración 32.</b> a) Imagen SEM de nanopartículas de ZnO preparadas en aire; (b) Imagen SEM de nanopartículas de ZnO@C preparadas en N <sub>2</sub> . Tomada de: Huang, D., Wang, G., Cheng, M., Zhang, G., Chen, S., Liu, Y., Li, Z., Xue, W., Lei, L., & Xiao, R. (2021). <i>Optimal preparation of catalytic Metal-organic framework derivatives and their efficient application in advanced oxidation processes. Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996), 421(127817), 127817. <a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127817">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127817</a></i> <sup>82</sup> Haga clic o pulse aquí para escribir texto. ....	67
<b>Ilustración 33.</b> Comparación de las técnicas más comunes para la caracterización de materiales nanoestructurados. ....	69
<b>Ilustración 34.</b> Patrones de XRD del soporte y catalizador fresco y desactivado (después de 36 h a 600 °C). Tomada de: Kumar, A., & Sinha, A. S. K. (2020). Hydrogen production from acetic acid steam reforming over nickel-based catalyst synthesized via MOF process. In <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> (Vol. 45, Issue 46, pp. 24397–24411). Elsevier BV. <a href="https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.040">https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.040</a> <sup>86</sup> .....	70
<b>Ilustración 35.</b> Imágenes TEM del catalizador Cu/Cu(BDC) derivado de MOF. Tomado de: Varmazyari, M., Khani, Y., Bahadoran, F., Shariatnia, Z., & Soltanali, S. (2021). Hydrogen production employing Cu(BDC) metal–organic framework support in methanol steam reforming process within monolithic micro-reactors. <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> , 46(1), 565–580. <a href="https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.245">https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.245</a> <sup>87</sup> .....	71
<b>Ilustración 36.</b> Perfiles TPR para los catalizadores Cu/X-Cu (BDC) (X= Pr, Sm, Ce, Gd, La y Zn). Tomada de: Varmazyari, M., Khani, Y., Bahadoran, F., Shariatnia, Z., & Soltanali, S. (2021). Hydrogen production employing Cu(BDC) metal–organic framework support in methanol steam reforming process within monolithic micro-reactors. <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> , 46(1), 565–580. <a href="https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.245">https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.245</a> <sup>87</sup> .....	72
<b>Ilustración 37.</b> Comparación de los procesos catalíticos encontrados en artículos en el periodo de tiempo 2020-2021, donde fue utilizado el material nanoestructurado de estudio. Los disolventes utilizados para los reformados fueron: metanol, glicerol, etanol, fenol, metano, glicerol acuso. ....	74
<b>Ilustración 38.</b> Comparación de las conversiones de hidrógeno alcanzado por material nanoestructurado. ....	75
<b>Ilustración 39.</b> Diagrama de flujo de proceso del MSR. ....	77

<b>Ilustración 40.</b> Técnica de caracterización SEM del catalizador MIL-96. Tomada de: Qiu, M., Chen, C., & Li, W. (2015). Rapid controllable synthesis of Al-MIL-96 and its adsorption of nitrogenous VOCs. In <i>Catalysis Today</i> (Vol. 258, pp. 132–138). Elsevier BV. <a href="https://DOI.org/10.1016/j.cattod.2015.04.017">https://DOI.org/10.1016/j.cattod.2015.04.017</a> <sup>91</sup> .....	79
<b>Ilustración 41.</b> Técnica de caracterización SEM para el catalizador MIL100. Tomada de: Tella, A. C., Bamgbose, J. T., Adimula, V. O., Omotoso, M., Elaigwu, S. E., Olayemi, V. T., & Odunola, O. A. (2021). Synthesis of metal–organic frameworks (MOFs) MIL-100(Fe) functionalized with thioglycolic acid and ethylenediamine for removal of eosin B dye from aqueous solution. In <i>SN Applied Sciences</i> (Vol. 3, Issue 1). Springer Science and Business Media LLC. <a href="https://DOI.org/10.1007/s42452-021-04163-w">https://DOI.org/10.1007/s42452-021-04163-w</a> <sup>93</sup> .....	79
<b>Ilustración 42.</b> Técnica de caracterización SEM del MOF MIL-110. Tomada de: Volklinger, C., Popov, D., Loiseau, T., Guillou, N., Ferey, G., Haouas, M., Taulelle, F., Mellot-Draznieks, C., Burghammer, M., & Riekkel, C. (2007). A microdiffraction set-up for nanoporous metal–organic-framework-type solids. In <i>Nature Materials</i> (Vol. 6, Issue 10, pp. 760–764). Springer Science and Business Media LLC. <a href="https://DOI.org/10.1038/nmat1991">https://DOI.org/10.1038/nmat1991</a> <sup>95</sup> .....	80
<b>Ilustración 43.</b> Análisis TPR a muestra de Cu y Pd soportados en Alúmina comercial(M) y Alúmina derivada del MOF A520, (A) A Reducción de Cu, B) Reducción de Pd .....	81
<b>Ilustración 44.</b> Análisis FE-SEM de catalizadores Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportados en alúmina derivada de MOF A520 (a) y alúmina comercial (b). Tomada de: ...Fasanya, O. O., Al-Hajri, R., Ahmed, O. U., Myint, M. T. Z., Atta, A. Y., Jibril, B. Y., & Dutta, J. (2019). Copper zinc oxide nanocatalysts grown on cordierite substrate for hydrogen production using methanol steam reforming. In <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> (Vol. 44, Issue 41, pp. 22936–22946). Elsevier BV. <a href="https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.185">https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.185</a> <sup>96</sup> .....	81
<b>Ilustración 45.</b> Constante de equilibrio en función de la temperatura. ....	85
<b>Ilustración 46.</b> Diagrama del proceso DRM. ....	86
<b>Ilustración 47.</b> Perfiles de composición en reactor con flujo de calor fijo. Tomada de: W. Luyben (2014) <i>Design and Control of the Dry Methane Reforming Process</i> . nd. <i>Eng. Chem. Res.</i> 2014, 53, 37, 14423–14439. <a href="https://DOI.org/10.1021/ie5023942">DOI.org/10.1021/ie5023942</a> . <sup>106</sup> .....	87
<b>Ilustración 48.</b> Diagrama de producción de hidrógeno. ....	90
<b>Ilustración 49.</b> Análisis TPR de Ni-Complex/ALC (Catalyst 1), Ni-Complex (Catalyst 2), óxido de níquel. Tomada de: Kumar, A., & Sinha, A. S. K. (2020). Comparative study of hydrogen production from steam reforming of acetic acid over synthesized catalysts via MOF and wet impregnation methods. In <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> (Vol. 45, Issue 20, pp. 11512–11526). Elsevier BV. <a href="https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.097">https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.097</a> . <sup>116</sup> .....	91
<b>Ilustración 50.</b> Análisis TEM sobre el catalizador Ni-Complex/ALC. Tomada de: Kumar, A., & Sinha, A. S. K. (2020). Comparative study of hydrogen production from steam reforming of acetic acid over synthesized catalysts via MOF and wet	

impregnation methods. In International Journal of Hydrogen Energy (Vol. 45, Issue 20, pp. 11512–11526). Elsevier BV.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.097>. <sup>108116</sup> ..... 92

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno.....	22
<b>Tabla 2.</b> Algunas propiedades del hidrógeno. Tomada de: propiedades del hidrógeno y el paladio y su papel en el desarrollo de fuentes alternas de energía (2009). <a href="https://www.redalyc.org/pdf/849/84917310061.pdf">https://www.redalyc.org/pdf/849/84917310061.pdf</a> .....	26
<b>Tabla 3.</b> Diferentes definiciones de diferentes organismos sobre los nanomateriales. Tomada de : Nanomaterials: Being Closer to Basics, Lizarazo, Jiménez, Arias & Guarguati, (2018). Med. Segur. Trab. Vol. 64, No. 251, Madrid. <sup>46</sup> .....	39
Tabla 4.Principales ventajas y desventajas de los materiales nanoestructurados tipo MOF.....	59
<b>Tabla 5.</b> Comparación de conversión y selectividad con diferentes orígenes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
<b>Tabla 6.</b> Comparación y selectividad de diferentes catalizadores empleados para HTS. ....	83
<b>Tabla 7.</b> Comparación de diferentes catalizadores utilizados en el proceso AASR. ....	92

## ÍNDICE DE LÍNEA DEL TIEMPO

<b>Línea del tiempo 1.</b> Algunos eventos importantes en la historia del hidrógeno. ...	25
<b>Línea del tiempo 2.</b> Materiales nanoestructurados con propiedad menos comunes encontrados en las últimas décadas .....	95

## GLOSARIO

### A

AASR. *Acetic Acid Steam Reforming*  
ADXPS. *Angle-dependent XPS*  
AIE. *Agencia Internacional de la Energía*  
AlCl<sub>3</sub>. cloruro de aluminio ftalocianina  
ARXPS. *Angle-Resolved XPS*

### B

BP. *British Petroleum*

### C

CE. *Comisión de la Unión Europea*  
CO<sub>2</sub>. *Dióxido de carbono*  
CSD. *Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge*  
CVD. • *Depósito químico en fase vapor*

### D

DMR). *Dry Methane Reforming*

### E

EIA. *Energy Information Administration*  
ERI. *Erionita*

### F

FE-SEM. *microscopía electrónica de barrido de emisión de campo*

### G

GEI. *Gases de efecto invernadero*

### H

H<sub>2</sub>. *Hidrógeno*  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Ácido sulfúrico*  
HEU. *Clinoptilolita*  
Hf. *Hafnio*  
HTS. *High Temperature Shift*

### I

ILs. *Ionic Liquids*  
IPCC. *Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el cambio Climático*  
ISO. *International Standardization Organization, International Standardization Organization*  
ITER. *International Thermonuclear Experimental Reactor*  
IUPAC. *International Union of Pure and Applied Chemistry*

### L

LTS. *Low-temperature shift*

### M

MCM. *Mobil Composition of Matter*  
MOF's. *Metal-organic framework*  
MOR. *Modernita*

### N

NH<sub>3</sub>. *Amoníaco*  
NPs. *Nanoparticles*

### O

OPEP. *Organización de Países Exportadores de Petróleo*

### P

PIOM. *Oxidación parcial de metano*  
PMOs. *Materiales periódicos mesoporosos organosilícicos*  
POMs. *Polyoxometalate*

### Q

QDs. *Quantum dots*

### S

SBET. *área superficial específica*  
SBU. *unidades de construcción secundarias*

SCs. *supercapacitors*

SMR. *Steam Methanol reforming*

T

TEM. *microscopía electrónica de barrio, Microscopía electrónica de transmisión*

TPR. *Reducción a temperatura programada*

W

WGS. *Water-gas shtf*

WGSR. *Water-Gas Shift Reaction*

X

XPS. *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X*

XRD. *Difracción de rayos X*

Z

Zr. *Zirconio*

## **OBJETIVO GENERAL**

Realizar una búsqueda, recopilación y análisis de artículos científicos escritos en inglés de las últimas dos décadas, enfocados en la producción de hidrógeno mediante el uso de materiales nanoestructurados tipo MOF, destacando las características principales de los materiales, geometrías, condiciones de síntesis, operación y procesos utilizados en la actualidad.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Buscar y recopilar artículos científicos relacionados con la implementación de materiales nanoestructurados para la producción de hidrógeno.
- Crear una base de datos para clasificar los artículos científicos de acuerdo con el método de síntesis, características del material nanoestructurado, técnicas de caracterización empleadas, geometría del material y condiciones de operación utilizadas para la reacción de estudio.
- Desarrollar gráficos donde se muestre la tendencia por país y año para la investigación del rol de diferentes materiales nanoestructurados durante la producción de hidrógeno.
- Desarrollar cuadros comparativos, esquemas y/o tablas donde se destaquen las diferencias y similitudes entre las condiciones de operación, rendimientos, parámetros cinéticos y el efecto de la temperatura en los catalizadores MOF.
- Establecer a partir de datos experimentales reportados, las tendencias de los materiales estudiados como función de los parámetros de rapidez de reacción o constantes de rapidez de reacción.
- Construir una línea del tiempo donde se observe la evolución de los materiales nanoestructurados en este campo de la catálisis.

# 1. HISTORIA E IMPORTANCIA DE LAS FUENTES DE ENERGÍA EN EL DESARROLLO DE LA HUMANIDAD

La primera fuente de energía que tuvo acceso la humanidad fue el descubrimiento accidental del fuego, que trajo grandes avances tecnológicos a través de una fogata que les proporcionó luz para protección y calor para cocinar alimentos. Este evento propició la socialización y compartición de historias que más adelante dieron lugar a las diferentes culturas.

Conforme el avance de la humanidad progresó fue necesario una fuente de energía que sustituyera la fuerza humana o animal. Por ello, en el siglo III a.C. en Grecia, Filón de Bizancio aprovechó la energía cinética de los ríos a partir de un mecanismo para convertirla en energía mecánica. Un ejemplo, de dicho mecanismo es el presente en los molinos de cereales, que permiten la molienda de mayor cantidad de granos en menor tiempo a comparación de la fuerza humana. Sin embargo, no todas las culturas antiguas tuvieron acceso directo a un río, pero si la necesidad de sustituir la fuerza humana o animal. Así, en el siglo XVII se implementó un nuevo tipo de energía, la eólica. Este tipo de energía fue traída de la mano por los molinos de viento, que a la postre terminarían colonizando el paisaje europeo. Un ejemplo famoso de ellos son los molinos de viento de la región de Holanda en los Países Bajos.<sup>1</sup>



*Ilustración 1. Máquina de vapor de Jame Watt. Toma de: OpenMind BBVA (2017). James Watt, ¡A toda máquina! | OpenMind (bbvaopenmind.com).*

Dado que el desarrollo de las actividades y progreso de la humanidad continuó creciendo, para el siglo XVII, el paisaje natural había sido transformado en tierras de cultivo o ganadería. La importancia de esta nueva fuente de energía fue que permitió sustentar el avance hacia el uso del carbón en el siglo XIX, como fuente principal, trayendo consigo la creación de la máquina de vapor de Jame Watt **[Ilustración 1]** y la revolución industrial. Esta última trajo transformaciones económicas, sociales, culturales y tecnológicas; así como, la expansión del comercio impulsada por el desarrollo de las comunicaciones, la construcción de vías férreas, canales, y carreteras que permitieron un intercambio cultural masivo.

A pesar de que el petróleo era conocido desde la antigüedad por los mesopotámicos, que comerciaban con el betún derivado del petróleo y los griegos que lo utilizaban como arma de asedio en sus guerras (mejor conocido como fuego griego que se cree que era una mezcla de nafta y azufre), no fue hasta que apareció el primer motor de explosión en 1887, y de combustión en 1897, que se generó un cambio histórico en la humanidad.<sup>2</sup> Este cambio permitió el desarrollo de sistemas de comunicación, comercio y transportes (marítimos, terrestre y aéreos) más eficientes y rentables. En paralelo, su utilización y aprovechamiento se enfocó en los derivados del petróleo, los hidrocarburos. Por ejemplo, a partir de aceites se obtuvieron minerales, naciendo así la industria de la petroquímica y el desarrollo científico avocado en la síntesis y producción de diferentes compuestos de mayor valor agregado. Lo anterior, con el fin de obtener una gran cantidad de productos y venderlos en el mercado, tales como plásticos, gas propano, disolventes, etc.

Por otro lado, a lo largo de la historia **[Ilustración 2]**, la innovación y mejora de nuevas fuentes de energía ha favorecido y sostenido el desarrollo de las actividades humanas. Es por ello, que es importante continuar en la búsqueda de nuevas fuentes que, a mediano y largo plazo, sostengan este crecimiento.

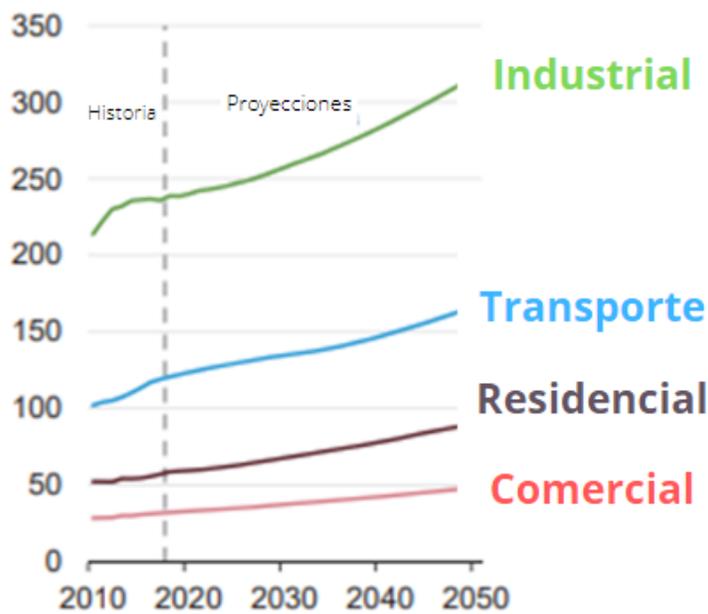
# HISTORIA DE LA ENERGÍA



*Ilustración 2. Historia de la energía.*

En línea con lo anterior, en la **[Ilustración 3]** se muestra el consumo de energía, acompañado de una proyección del consumo hasta el año 2050. En el gráfico se nota que, a partir del año 2010, gran parte del porcentaje de la producción de energía mundial será destinada al sector industrial, con un consumo de entre 200 y 250 cuatrillones de BTU por año. El siguiente sector es el del transporte con un consumo mayor a 100 cuatrillones de BTU por año. Asimismo, de acuerdo con las proyecciones de la agencia estadounidense, Energy Information Administration (EIA), se espera que para el año 2050, el consumo de energía para el sector industrial supere los 300 cuatrillones de BTU; mientras que el sector del transporte supere los 150 cuatrillones de BTU.<sup>3</sup>

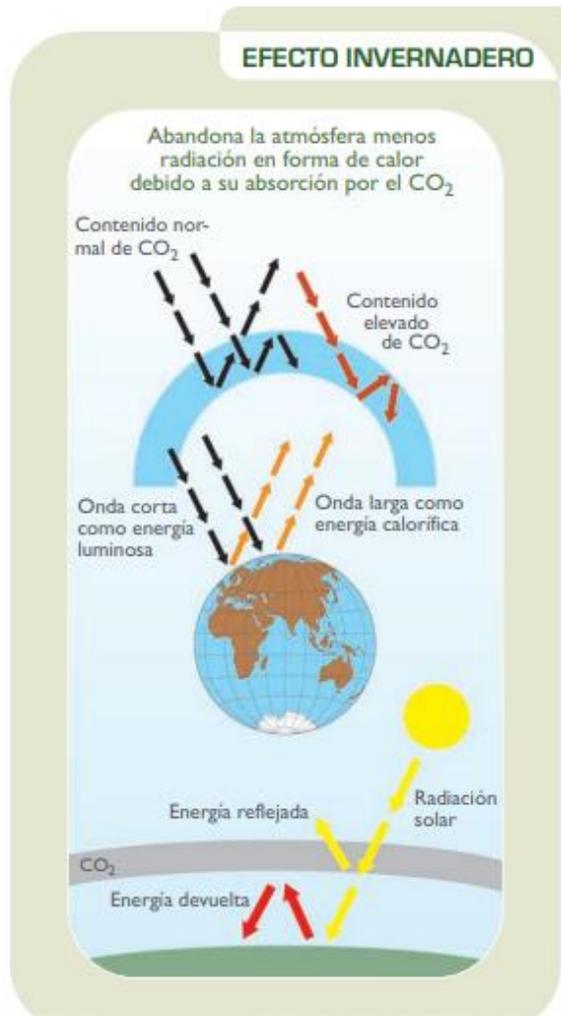
### Consumo de energía final por sectores, en cuatrillones de unidades térmicas británicas (BTU).



*Ilustración 3. Principal uso de la energía nivel mundial. Tomada de: International Energy Outlook 2019 (2019). Energy Information Administration. Perspectivas Energéticas Internacionales 2021 - Administración de Información de Energía de los Estados Unidos (EIA).<sup>3</sup>*

## 1.1. PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE GENERADO POR LA QUEMA DE COMBUSTIBLES FÓSILES

Hoy en día, las fuentes de energía han permitido avances en la historia de la humanidad, dejando en claro su importancia como un factor esencial para producción y desarrollo de nuevas tecnologías; así como para el mejoramiento de ellas. Asimismo, este ha sido fundamental para impulsar el desarrollo económico de las naciones a nivel mundial; así como, para mantener los medios de vida que este progreso provoca. Sin embargo, la creciente demanda energética y el uso de combustibles fósiles, seguida del uso del carbón como fuente principal de energía para el desarrollo de las actividades humanas a nivel mundial, han generado cambios negativos y severos en el planeta Tierra.<sup>4</sup>



*Ilustración 4. Diagrama del efecto invernadero. Tomada de: "Energías renovables y eficiencia energética" (2008). <http://up-rid2.up.ac.pa:8080/xmlui/handle/123456789/1459>.<sup>6</sup>*

Según datos de la Agencia Internacional de la Energía, (AIE, 2019), en el año 2018, el carbón y el petróleo contribuyeron con el 23 y 38% del total de la energía mundial producida, respectivamente. Por otro lado, de acuerdo con el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés), en 2018, la quema de combustibles fósiles representó aproximadamente el 75% de las emisiones mundiales de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Asimismo, según datos estadísticos de British Petroleum (BP), China contribuyó al 30.9 % del total de las emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial. Finalmente, el IPCC en 2019 expresó que las actividades humanas han causado aproximadamente el aumento de 1 °C a la problemática del efecto invernadero,<sup>5</sup> que se muestra en la [Ilustración 4].

Para entender que es el efecto invernadero, en la [Ilustración 4] se muestra un esquema del fenómeno. El efecto invernadero resulta del aire que es transparente para la radiación de onda corta y opaco para la radiación de onda larga, es decir, éste deja pasar los rayos provenientes de los rayos solares y parte de ellos, son absorbidos en la corteza terrestre, generando su calentamiento<sup>6</sup>. Posteriormente, los rayos que no son absorbidos son emitidos como radiación de onda corta, que a la postre es absorbida por la atmósfera, generando un mecanismo

llamado convección atmosférica. Este mecanismo consiste en que el aire inferior se calienta por contacto directo con la superficie terrestre, lo que genera, un cambio en su densidad y por tanto, este sube hacia las capas superiores, al tiempo que el aire más frío desciende, generando otro mecanismo llamado cambio de fase del agua. Este cambio consiste en que el aire frío, que desciende, condense el vapor de agua contenido en él. Es importante mencionar que, estos dos mecanismos ocasionan la disipación del calor. Por otro lado, el CO<sub>2</sub> se mezcla uniformemente con el vapor de agua, tanto que, este comienza a desplazarse hacia las capas superiores de la atmósfera; sin embargo, debido a la generación excesiva de CO<sub>2</sub>, los mecanismos para disipación de calor se ven afectados, ocasionando un aumento en la temperatura superficial.

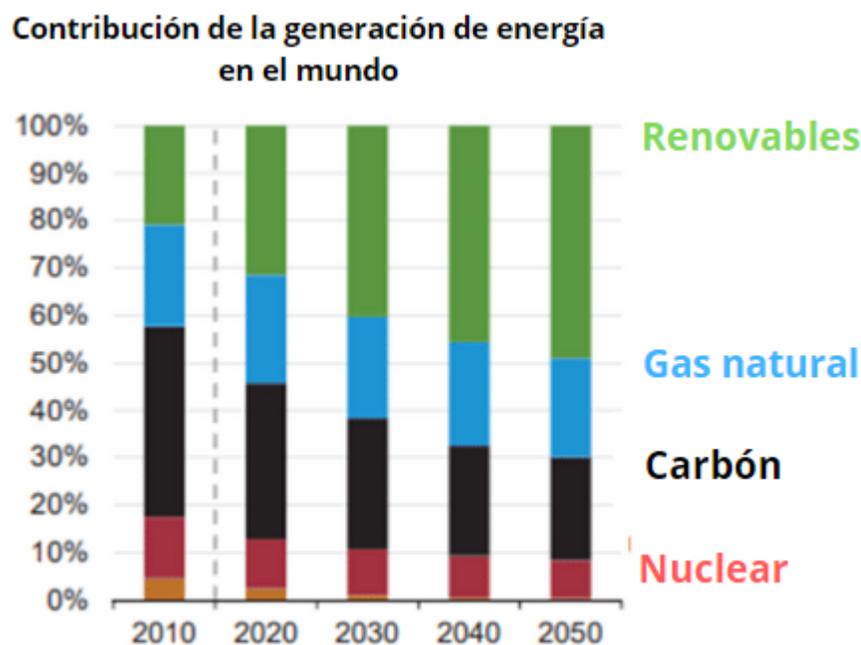
Entonces, el efecto invernadero es el aumento de la temperatura de la atmósfera, ocasionando que la concentración en la atmósfera de los llamados gases de efecto invernadero (GEI) aumente. Gran parte de las emisiones son correspondientes al dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), debido a la acelerada industrialización y dependencia de los combustibles de origen fósil. En específico, las emisiones del CO<sub>2</sub> representan casi el 60% de las emisiones totales de los GEI en la atmósfera.<sup>7</sup> En las últimas décadas, el efecto invernadero es considerado como el principal problema ambiental que enfrenta la humanidad.

Por otro lado, la consecuencia directa del efecto invernadero es el calentamiento global. Los efectos de este fenómeno son visibles en el ecosistema natural y humano a lo largo de todo el mundo. Por ejemplo, en 2019 y 2020, los desastres climáticos severos en todo el mundo incluyeron: el retroceso de los glaciares árticos, sequías severas en el sur de África y Australia e incendios intensos en Australia y California. Otros efectos fueron las severas inundaciones en Europa, Asia, Estados Unidos y África, ciclones feroces en Filipinas, India, Bangladesh, Bahamas, Fiji y África, deslizamientos de tierra en Indonesia, mareas crecientes en Venecia y el deshielo de vastas franjas de tierra en Siberia, que generalmente están congeladas durante todo el año. Recientemente, el corresponsal ambiental, jefe de

la Comisión Británica de Radiodifusión, Justin Rowlett (2020), documentó que el glaciar Thwaites de la Antártida, denominado el glaciar del día del juicio final, se está derritiendo rápidamente y podría elevar el nivel del mar en más de medio metro.<sup>7</sup>

## 1.2. ALTERNATIVAS PARA REMEDIACIÓN DE CONTAMINANTES DEL AIRE USANDO ENERGÍAS LIMPIAS

Es claro que el cambio climático es un riesgo para el mundo. Por ello, para afrontarlo se necesita buscar fuentes de energías que no dañen al medio ambiente y que, además, no frenen el desarrollo económico y tecnológico actual. Por ejemplo, las energías renovables ofrecen un favorable panorama para disminuir la dependencia hacia los combustibles fósiles.

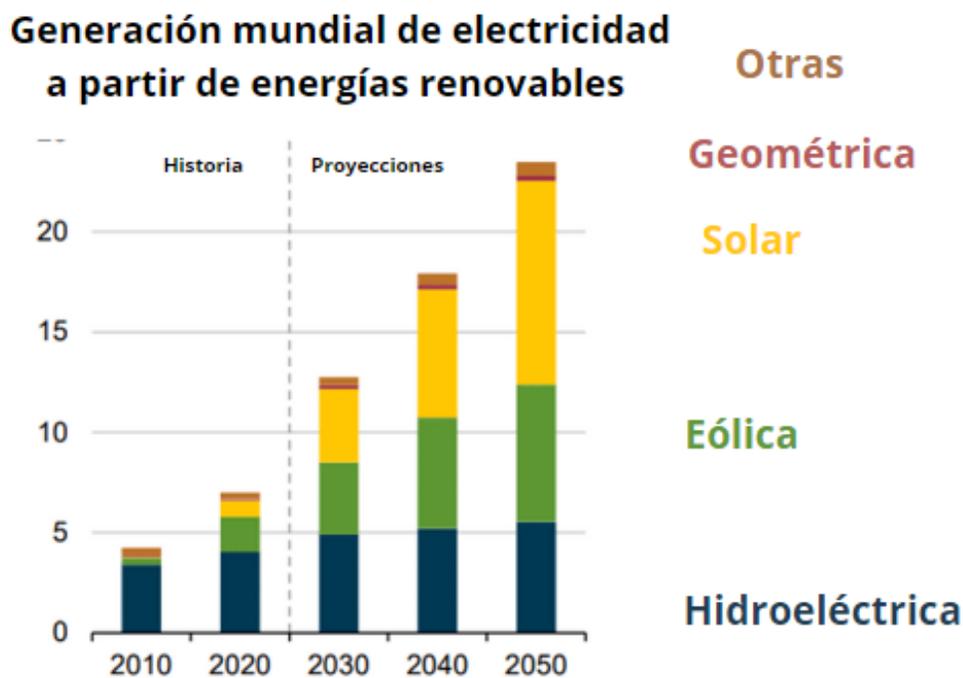


*Ilustración 5. Aportación por tipo de energía. Tomada de: International Energy Outlook 2019 (2019). Energy Information Administration. [Perspectivas Energéticas Internacionales 2021 - Administración de Información de Energía de los Estados Unidos \(EIA\)](#).<sup>3</sup>*

Por otro lado, la generación de energía a nivel mundial es una mezcla de diferentes fuentes. Actualmente, aproximadamente el 50% de la energía es producida por hidrocarburos y carbón; mientras que, la participación de las energías

renovables ronda aproximadamente en 20%. Actualmente, las energías renovables tienen poca participación; sin embargo, de acuerdo con las proyecciones de EIA se espera que para el año 2050,<sup>6,8</sup> su aportación aumente hasta contribuir con la mitad de la generación de la energía a nivel mundial, como se muestra en la [Ilustración 5].

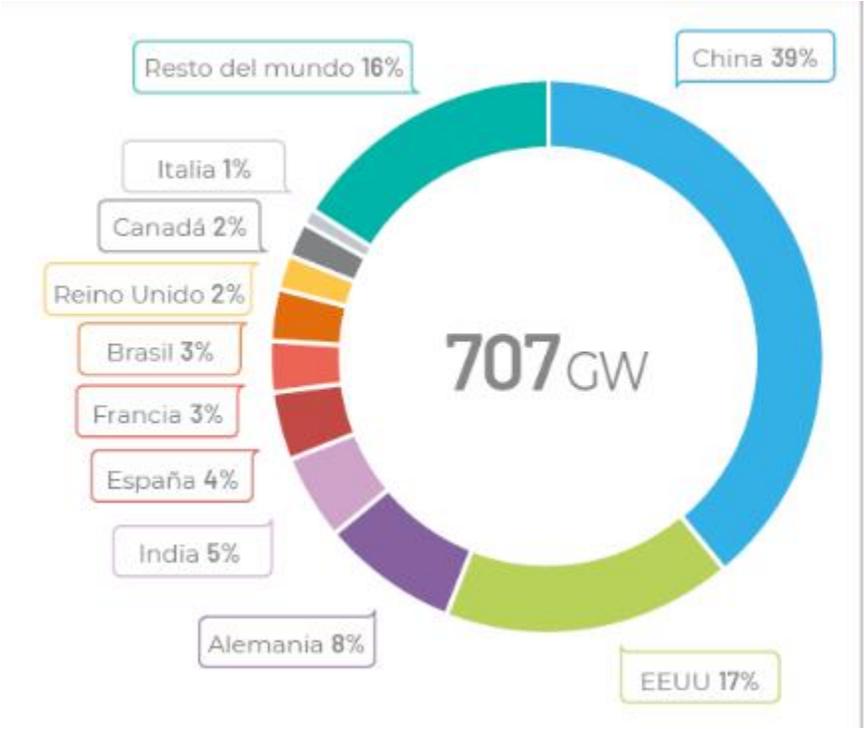
Para puntualizar lo anterior, se sabe que las energías limpias son aquellas que se producen de forma continua y son inagotables a escala humana, ya que se renuevan continuamente. A diferencia de los combustibles fósiles, de los que existen unas determinadas cantidades o reservas agotables en un plazo determinado y que no se renuevan continuamente.<sup>2</sup>



*Ilustración 6. Aportación de las energías renovables. Tomada de: International Energy Outlook 2019 (2019). Energy Information Administration. [Perspectivas Energéticas Internacionales 2021 - Administración de Información de Energía de los Estados Unidos \(EIA\)](#).<sup>3</sup>*

Por ello, los retos que se enfrentan las energías limpias no sólo son energéticos y medioambientales, actualmente también, son económicos. En primer lugar, el costo de producción no debe ser un riesgo en la viabilidad de ellas, es decir,

su costo debe ser competitivo con el de las energías convencionales; además de garantizar el abastecimiento y la autoproducción. El segundo reto radica en que el ahorro y la eficiencia de estas tecnologías logre una reducción en las emisiones de los gases de efecto invernadero. Por ello, para hacer frente a los GEI se necesita una mezcla de varias energías limpias, como se muestra en la [Ilustración 6].



*Ilustración 7. Asociación Empresarial Eólica. (2021) [La eólica en el mundo - Asociación Empresarial Eólica \(aeeolica.org\)](#).<sup>9</sup>*

Entre dichas fuentes de energía, se encuentran principalmente la energía hidráulica y eólica. Es importante mencionar, que estas energías han sido utilizadas desde hace más de un siglo. Sin embargo, para combatir a los problemas medioambientales se han desarrollado mejoras tecnológicas que han permitido llevar a estas fuentes de energía a niveles de madurez tecnológico viable y económicamente posible. Por ejemplo, en la [Ilustración 7] se observa que la energía eólica, en el 2021, aportó 707 GW, siendo China y Estados Unidos los mayores productores con 39 y 17 %, respectivamente<sup>9</sup>. Cabe mencionar que en México, a pesar del desarrollo e implementación de esta tecnología, en los últimos

años aun no resalta en el panorama mundial sobre energías renovables, como se observa en la [Ilustración 7].

Por otro lado, en el panorama actual de búsqueda de nuevas alternativas tecnológicas, se está explorando la energía a partir de la generación de hidrógeno (H<sub>2</sub>), el cual es un prometedor vector para la sustitución de los combustibles fósiles y la reducción de las emisiones de los GEI. Aunado a su capacidad de almacenar energía por unidad de masa, aproximadamente, tres veces mayor en comparación con el resto de los combustibles (gas natural, butano líquido y gasolina)<sup>6</sup> mostrados en la [Tabla 1].

*Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno.*

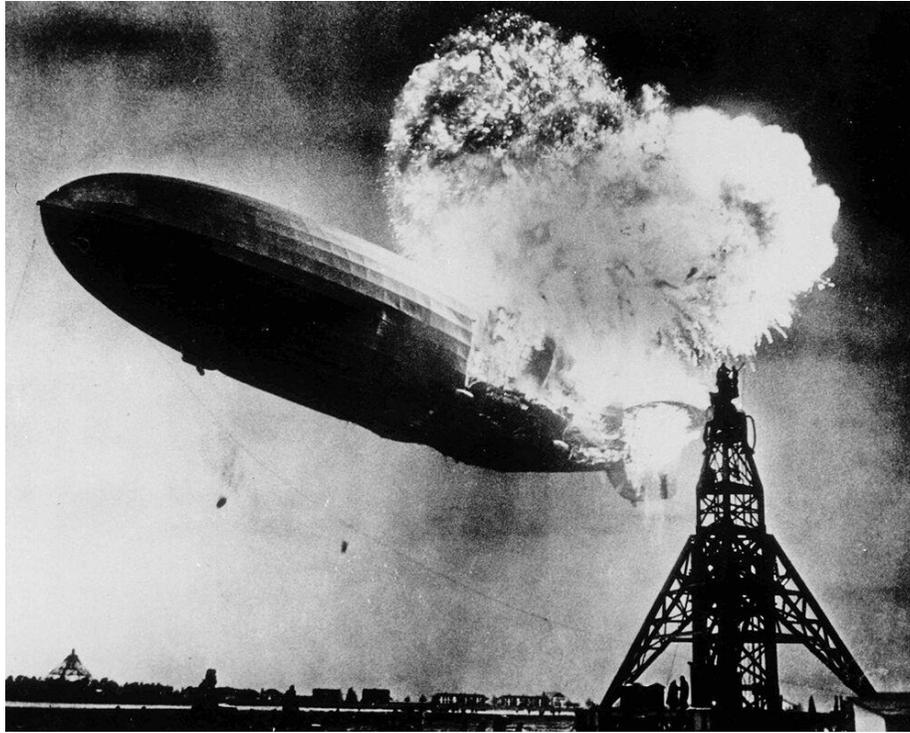
	<b>Densidad</b> [kg/m <sup>3</sup> ]	<b>Volumen</b> [kWh/m <sup>3</sup> ]	<b>Volumen</b> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	<b>Masa</b> [kWh/Kg]
<b>H<sub>2</sub> líquido</b> <b>(1 bar, -252.8 °C)</b>	70.71	2.375		
<b>H<sub>2</sub> gas</b> <b>(300 bar, 25°C)</b>	20.55	690	3	33.59
<b>H<sub>2</sub> gas</b> <b>(700 bar, 25°C)</b>	47.96	1.611		
<b>Gas Natural</b> <b>(1bar; 25°C)</b>	0.65	9.1	10	13.93
<b>Butano líquido</b> <b>(25°)</b>	550	9.1	33	12.73
<b>Gasolina</b>	750	7.0	-	12.36

## 2. IMPORTANCIA DEL HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA LIMPIA

### 2.1. HISTORIA DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno del latín "*hydrogenium*" o del griego antiguo ὕδωρ (*hydor*): "*agua*" y γένος-ου(*genos*): "*generador*", fue por primera vez descrito por Paracelso en el siglo XV, quien lo llamó "aire inflamable". Él obtuvo hidrógeno (H<sub>2</sub>) a través de hacer reaccionar al hierro con el vinagre. Más adelante en la historia, el primero en darse cuenta de la posibilidad de obtención de energía a través del H<sub>2</sub>, fue el químico Sir William Robert Grove, quien desarrolló las pilas de gas para generar una corriente eléctrica, a través de una reacción electroquímica entre H<sub>2</sub> y oxígeno (O<sub>2</sub>). Sin embargo, fue Henry Cavendish, en el siglo XVI, quién demostró que el "gas inflamable" obtenido de sus experimentos era un elemento químico y que a través de él se podía obtener agua, lo cual, fue un gran descubrimiento para esa época en la que se creía que la naturaleza estaba formada únicamente por cuatro elementos básicos, uno de ellos el agua.<sup>10</sup> Sin embargo, se determinó que el agua era la mezcla de otros elementos, por lo que no podía ser considerada como un elemento básico de la naturaleza. Finalmente, fue Antoine Lavoisier quien llamó por primera vez a este "gas inflamable" con el termino de "*hidrógeno*".<sup>11</sup>

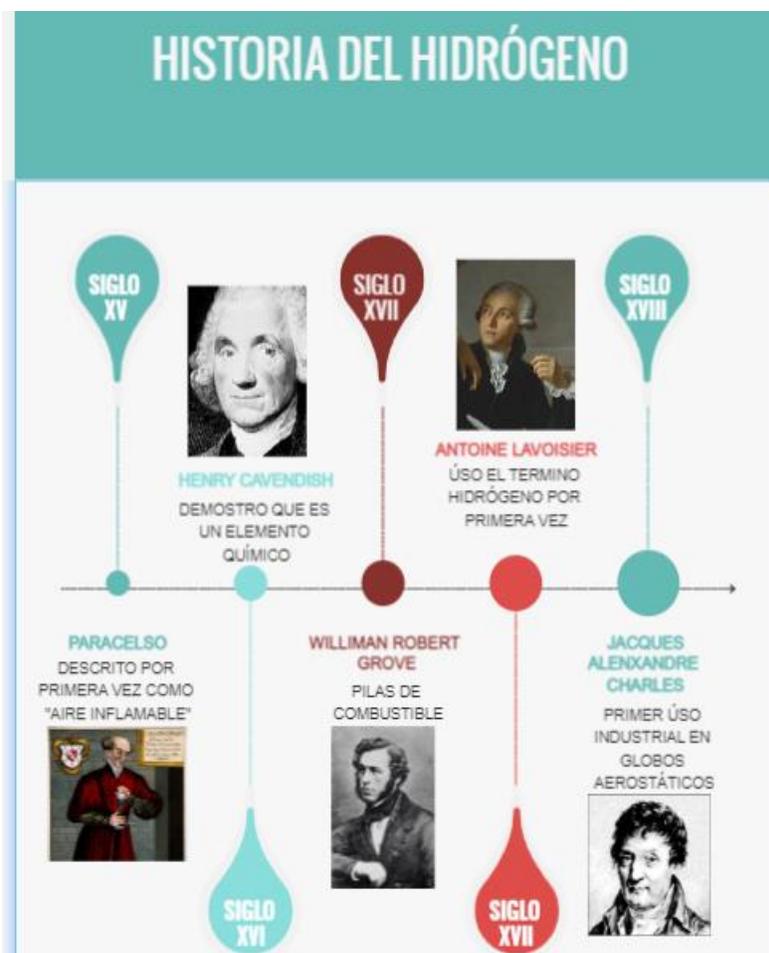
El primer uso del hidrógeno a nivel industrial fue en los globos aerostáticos. El primero de ellos ocurrió en el año 1783 por el científico francés Jacques Alexandre Charles, quien propuso un mecanismo para producir H<sub>2</sub> *in situ* en el globo. Este mecanismo consistió en la reacción química de las limaduras de hierro con el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Asimismo, Charles también postuló la relación que existe entre el volumen de un gas con su temperatura a presión constante, ley empírica conocida como la "ley de Charles".<sup>12</sup>



**Ilustración 8.** Incendio del dirigible LZ 129 Hindenburg. Tomada de: *Accidente del dirigible Hindenburg.* (2022, 14 de junio). Wikipedia, La enciclopedia libre. Fecha de consulta:2022 desde [https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Accidente\\_del\\_dirigible\\_Hindenburg&oldid=151840274](https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Accidente_del_dirigible_Hindenburg&oldid=151840274).

Con el paso de los años se mejoraron los diseños, incorporándose motores de combustión, donde el  $H_2$  que no se ocupaba, no era liberado al medio ambiente, si no, éste era inyectado al motor. Fue en la Alemania Nazi donde se ocupó este principio para impulsar el transporte terrestre, convirtiéndose en la primera nación en producir hidrógeno a grandes cantidades, a través de la electrólisis del agua<sup>13</sup>. En ese momento histórico, el panorama resultaba favorecedor para la obtención de hidrógeno; sin embargo, en mayo de 1937, se ganaría un miedo y repudio por la sociedad, cuando el dirigible alemán LZ 129 Hindenburg, mostrado en la **[Ilustración 8]**, de 250 m de largo resultó incendiado y destruido cuando éste aterrizaba en Nueva Jersey, causando la muerte de treinta y cinco personas que iban a bordo.

Con el inicio de la Segunda Guerra Mundial y la alta demanda de combustibles y energía, aunado al bajo costo y las grandes reservas de petróleo, las miradas de la comunidad científica dejaron de prestar atención al hidrógeno. Sin embargo, para el año de 1973, la crisis mundial del petróleo creció debido al constante aumento del precio del crudo, seguido por la creación de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) como organismo de control. Lo anterior hizo que la atención volviera hacia la producción y uso del H<sub>2</sub>, como fuente de energía viable<sup>12,13</sup>. En la siguiente línea del tiempo, se citan cronológicamente los eventos mencionados anteriormente [Línea del tiempo 1].



*Línea del tiempo 1. Algunos eventos importantes en la historia del hidrógeno.*

## 2.2. PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO

Según la teoría del Big Bang, cuando la energía del universo permitió la interacción y unión entre electrones, protones y neutrones fue donde se obtuvo el hidrógeno. Por lo anterior, éste es el elemento más abundante del universo, estimándose que el 90% de los átomos totales son de él. En términos de masas, el 75% aproximadamente del total de la materia es hidrógeno [Tabla 2]. Normalmente éste

se encuentra en su forma más estable llamada protio, que es un protón, un electrón y cero neutrones; sin embargo, existen dos isótopos: el deuterio que tiene un protón y un neutrón; mientras que, el tritio posee un protón y dos neutrones. En condiciones normales de presión y temperatura, es decir 1 atm y 0 °C, se encuentra como un gas diatómico, incoloro, insípido, no metálico y altamente inflamable.

**Tabla 2.** *Algunas propiedades del hidrógeno. Tomada de: propiedades del hidrógeno y el paladio y su papel en el desarrollo de fuentes alternas de energía (2009).*  
<https://www.redalyc.org/pdf/849/84917310061.pdf>

<b>Características del hidrógeno</b>	
Masa atómica	1.00794 g/mol
Radio atómico	0.74 Å
Densidad	0.0899 Kg/m <sup>3</sup> (273 K, 1 atm)

Sin embargo, en el planeta Tierra no se encuentra libre, tampoco se puede obtener por procesos de minería, como si ocurre en el caso de los hidrocarburos. Además, para obtenerlo es necesario utilizar diferentes procesos químicos, por lo que, no se le puede considerar una fuente de energía primaria. En cambio éste compuesto gaseoso es considerado como un vector energético. En específico, se define como vector energético a sustancias o dispositivos capaces de almacenar energía y/o liberarla controladamente en otro lugar<sup>14</sup>.

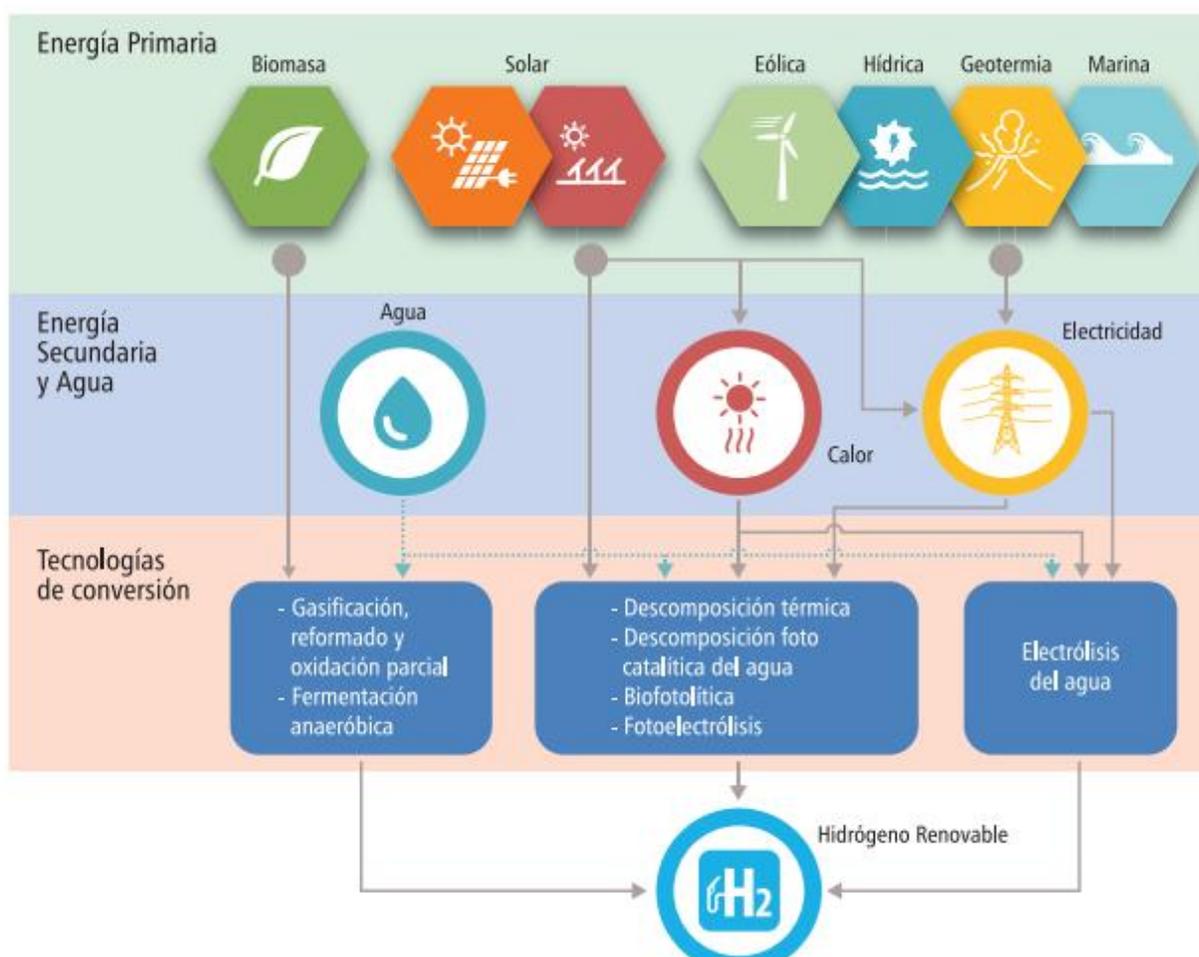
Dependiendo de la literatura se tienen las siguientes clasificaciones de obtención del hidrógeno:<sup>4</sup>

1. **Termoquímicos:** Utilizan calor y reacciones químicas para su producción. Un ejemplo de este tipo es obtenido a partir de los hidrocarburos.<sup>11</sup>
2. **Electrolíticos:** Se obtiene H<sub>2</sub> a partir de la electrólisis del agua.<sup>11</sup>
3. **Biológicos:** Obtención a partir de los procesos biológicos de microorganismos.<sup>11</sup>

En otra clasificación, se le denomina hidrógeno “verde” o “gris dependiendo del proceso de formación. En este caso, el hidrógeno verde es aquel que se obtiene

a través del proceso de electrólisis del agua con una pureza del 99.9%.<sup>5</sup> Por otro lado, el hidrógeno gris recibe ese nombre debido que su obtención es a través de los hidrocarburos, siendo la forma más utilizada, representando el 96% de la producción de H<sub>2</sub> a nivel mundial.<sup>15</sup>

Existen otras clasificaciones que se basan las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente para obtener al hidrógeno y su impacto ambiental. Entre ellas, se destaca la clasificación: “verde”, “gris”, “azul” y “negro”; siendo el “verde”, el caso que menos genera CO<sub>2</sub>; mientras que, el denominado “negro” es la opción más contaminante de entre todas las opciones. Esta clasificación no es muy empleada por la complejidad de cuantificar el impacto de CO<sub>2</sub> al medio ambiente.<sup>16–18</sup>



*Ilustración 9. Esquema de las diferentes rutas para la obtención de hidrógeno verde. Tomada de: Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para Chile (2018). Vásquez & Deutsche Gesellschaft für*

Es claro que hay diferentes maneras de obtener el H<sub>2</sub>; sin embargo, se busca mejorar los procesos basados en la obtención de hidrógeno denominado como verde y así, eliminar la dependencia total de los hidrocarburos en el proceso **[Ilustración 9]**.<sup>19</sup> Asimismo, su papel en el campo de las pilas de combustible es de relevancia debido a su interacción de metal-hidrógeno, formando agua como subproducto. Lo anterior, posiciona al proceso como un candidato prometedor en la obtención de energías limpias.<sup>17,20</sup> Por otro lado, la serie de sistemas tecnológicos que se ocupan para producir y transportar al H<sub>2</sub> se le denomina “economía basada en hidrógeno”. El primero en proponer ese concepto fue Julio Verne en su novela “La Isla Misteriosa” en 1874.<sup>11</sup>

Como se ha mencionado hay diferentes formas para obtener hidrógeno; sin embargo, en la actualidad se busca mejorar las rutas que conlleve a obtenerlo sin la participación de los hidrocarburos. Una de esas propuestas es la expuesta en la **[Ilustración 10]**, donde a partir de procesos bioquímicos y electroquímicos, tales como fermentación anaerobia, descomposición fotocatalítica y electrólisis del agua, se obtiene el hidrógeno verde.

### **2.3. USOS Y APLICACIONES DEL HIDRÓGENO**

«El hidrógeno es el elemento más ligero, más básico y ubicuo del universo.

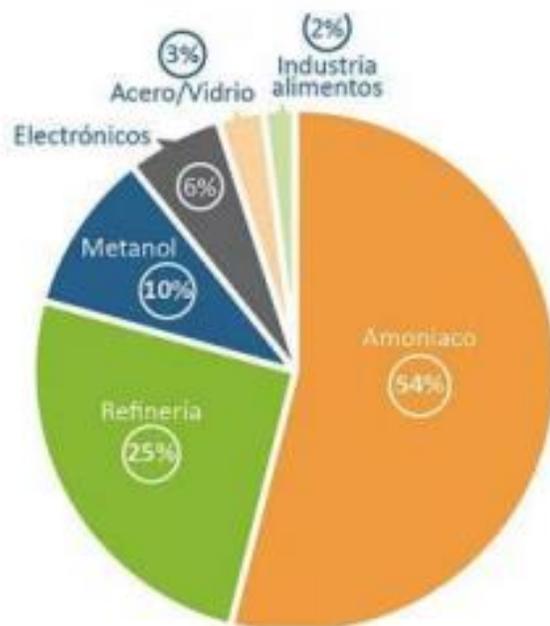
Cuando se utiliza como forma de energía se convierte en el combustible eterno» *La economía del hidrógeno*, de RIFKIN (2002).<sup>21</sup>

Actualmente, existen diferentes usos y aplicaciones del hidrógeno que con el paso del tiempo han incrementado; con esa premisa en mente, sólo se mencionarán algunas de ellas.

El uso, no energético, del hidrógeno es como materia prima para la producción de fertilizantes con base en sales de amoníaco, a partir de la siguiente

reacción química:  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ . Para este fin, el nitrógeno es tomado del aire atmosférico y el hidrógeno de diferentes métodos de síntesis, tales como, reformado de vapor (el más utilizado) y la oxidación parcial de metano (PIOM por sus siglas en inglés). Por otro lado, de manera general, el proceso de obtención de amoníaco consiste en cuatro etapas: (i) la desulfuración del gas natural, (ii) el reformado, (iii) la purificación del gas y (iv) la última etapa es la compresión y síntesis del  $NH_3$ . Actualmente, este uso como materia prima, representa el mayor consumo de hidrógeno a nivel mundial.<sup>22</sup>

Además, el hidrógeno es empleado en la fabricación de tintes, plásticos, fármacos y tratamiento de aguas residuales. En este último caso, existe investigación para obtener hidrógeno a partir de microorganismos anaerobios en reacciones de fermentación de la materia orgánica, teniendo una conversión de hasta el 60%.<sup>19,23</sup>



**Ilustración 10.** Principales usos del hidrógeno en la industria a nivel mundial. Tomada de: máster universitario en eficiencia energética en la edificación, la industria y el transporte. Universidad politécnica de Madrid. [https://oa.upm.es/67894/1/TFM\\_Mario\\_Morales\\_Velasco.pdf](https://oa.upm.es/67894/1/TFM_Mario_Morales_Velasco.pdf)<sup>18</sup>

Por otro lado, en la industria metalúrgica, el hidrógeno, es empleado como material de ignición para la soldadura en los procesos de aleaciones de acero y como agente reductor en la generación de aleaciones, sustituyendo al carbón. Para la industria de la refinación de petróleo, éste se emplea en procesos hidrotratamiento para la eliminación del azufre y nitrógeno. En estos casos, se emplea el hidrógeno para romper los enlaces carbono-azufre y carbono-nitrógeno (hidrogenólisis) o en la mejora de la corriente de refinación de los crudos más pesados (hidrocraqueo), donde se emplea  $H_2$  para romper los enlaces tipo carbón-carbón.

Otro de sus usos, se sitúa a bajas temperaturas y altas presiones, condiciones en las que se emplea como combustible/comburente líquido-líquido para las naves espaciales, donde reaccionando en la cámara de combustión, adquiere altas velocidades para salir por la tobera.

A manera de resumen, en la **[Ilustración 10]** se observa que el principal uso del hidrógeno a nivel industrial es para la producción de amoníaco con un 54%, seguida de la aplicación para la limpieza de impurezas de petróleo con un 25%, siendo estas dos las mayores aplicaciones actuales.<sup>18</sup>

Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno no es una fuente de energía primaria, al menos no en nuestro planeta Tierra, pero en el universo si se puede encontrar como una de ellas: la energía termonuclear presente en el sol. Gran parte de ella es esparcida por el universo y una pequeña parte llega a la Tierra. Ésta es aprovechada de diferentes maneras, desde la evaporación del agua de los mares, formando nubes que condensan en forma de lluvia dentro del ciclo del agua (energía hidroeléctrica), hasta la fotosíntesis aprovechada por los seres vivos que posteriormente serán materia orgánica (hidrocarburos). Por lo anterior, surge la pregunta ¿por qué no recrear el “un Sol” en la tierra?

Para contestar la pregunta anterior, es necesario considerar que en el núcleo del Sol se llevan reacciones de fusión, donde a las altas temperaturas, por encima de los 15,000,000 °C, los átomos de hidrógeno se mueven a gran velocidad, superando la repulsión electrostática natural entre las cargas positivas de sus núcleos, terminando en un proceso de fusión. El resultado de la fusión es un elemento más pesado, el helio (He). Sin embargo, la masa final del He no es la misma que la masa original. De acuerdo con el principio de conservación de la materia, “la materia no se crea ni se destruye sólo se transforma”, entonces ¿dónde está la masa faltante? Esa masa faltante se transformó en energía liberada, este fenómeno es descrito por la famosa ecuación:  $E = mc^2$ , donde  $m$  es la masa y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \times 10^8$  m/s). Es importante mencionar, que no todos los átomos son aptos para obtener energía a partir de la fusión, ya que un requerimiento que deben cumplir es que la energía en conjunto debe ser menor que la energía por separado.

Así, para el siglo XX ya se conoce el proceso de la fusión del hidrógeno. Particularmente, a esa reacción se le conoce con el nombre de “cadena protón-protón”, que consiste en que cuatro átomos de hidrógeno reaccionen, dando lugar a la formación del He, electrones, neutrinos y fotones.

Hasta este punto todo parece ideal, ya que se sabe cómo funciona; sin embargo, el problema surge en llevarlo a cabo. Como se mencionó se requieren millones de grados Celsius para este fin y en la Tierra no hay materiales que soporten dicha temperatura sin colapsar. Por lo anterior, en la actualidad se tienen proyectos de investigación más ambiciosos, como el proyecto International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER), mostrado en la **[Ilustración 11]**.<sup>24</sup> En este proyecto, las naciones del primer mundo han buscado llevar a cabo estas reacciones, utilizando campos magnéticos en un reactor toroidal para confinar plasma de hidrógeno y que se alcance un punto, donde el mismo reactor se mantenga así mismo. La diferencia radica en que en este proyecto no se ocupa el hidrógeno convencional, llamado protio, sino la reacción se lleva a cabo entre dos

de los isotopos de hidrógeno, el deuterio y el tritio. Este proyecto representa retos de ingeniería, que de ser superados marcaran un precedente en la historia de la humanidad.



*Ilustración 11. Construcción de las instalaciones del ITER en Cadarache, Francia. Tomada de: ITER (2022). <https://www.iter.org/construction/construction>*

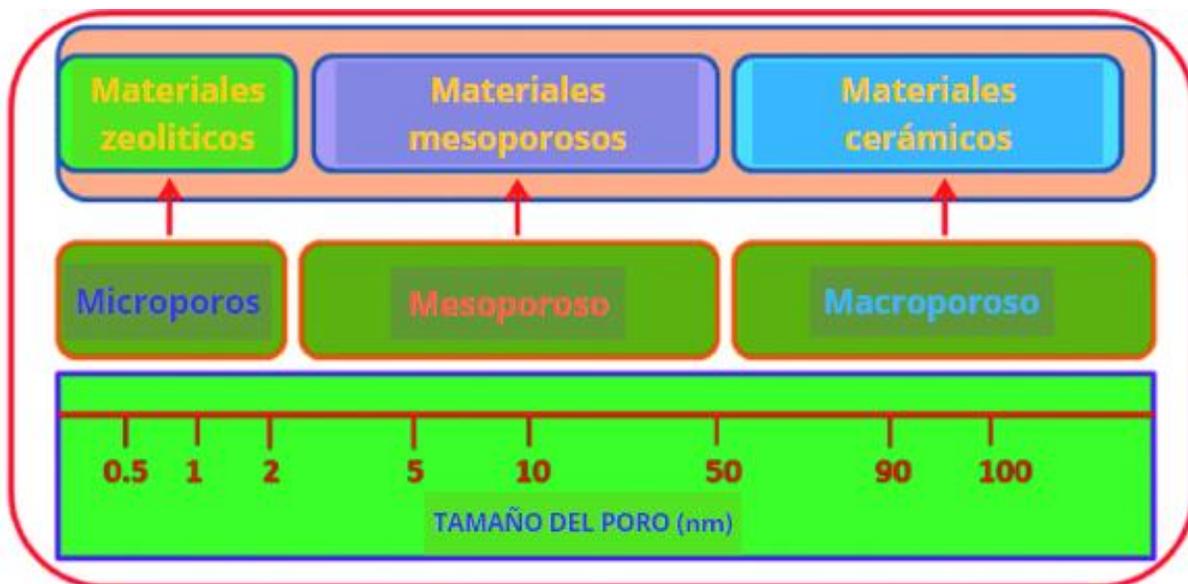
### 3. MATERIALES POROSOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

#### 3.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES POROSOS

Cuando se habla de la porosidad de un material se hace referencia al porcentaje en volumen que no es ocupado por partículas sólidas. Este porcentaje es conocido como fracción volumétrica. Así, este parámetro es la relación entre el volumen del compuesto y del sistema. Ambos pueden encontrarse a nivel superficial o en la estructura interna. Algunas unidades estructurales, como la conectividad sirven para determinar la conexión de un poro respecto a otro. Para este caso, se clasifica de dos tipos: (1) conectividad parcial, que sólo se da entre poros de la estructura interna del material y (2) conectividad completa, donde los poros de la superficie están conectados con la estructura interna.<sup>25</sup> Otra propiedad de interés es la tortuosidad, que es una medida de la complejidad geométrica de un medio poroso, es decir, es la relación que caracteriza los trayectos enrollados de un fluido y la conducción a través del medio poroso. Asimismo, se tiene a la forma y tamaño.

De acuerdo con la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) existe tres clases para nombrar los materiales por el tamaño de poro, como se muestra en la [Ilustración 12]:

- **Microporos:** Tiene un tamaño de poro menor a 2 nm. Un ejemplo son los materiales tipo zeolita.
- **Mesoporos:** Un tamaño de poro entre 2-50 nm. Los materiales mesoporosos son los más comúnmente utilizados para la catálisis heterogénea gas-sólido y líquido-sólido.
- **Macroporos:** Mayor a 50 nm. Un ejemplo de ellos son los materiales cerámicos compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos.



**Ilustración 12.** Clasificación de los materiales según la IUPAC de acuerdo con el tamaño del poro. Tomada de: *Organic amine-functionalized silica-based mesoporous materials: an update of syntheses and catalytic applications*, 2014, Rath, Rana & Parida. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ra/c4ra08005j/unauth><sup>26</sup>

## 3.2. TIPOS DE MATERIALES POROSO EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DEL PORO

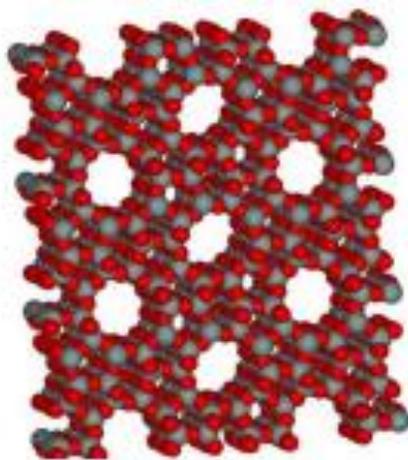
### 3.2.1. Microporos

Los materiales microporosos tiene un tamaño de poro menor a 2nm.<sup>26</sup> Para este tipo de materiales existen tres subgrupos: (1) supermicroporos con un tamaño de poro (W) de  $0.7 < W < 2$  nm, (2) ultramicroporos con un tamaño de  $W < 0.7$  nm y (3) ultraporos con un tamaño de  $W < 0.35$  nm. Esta clasificación está asociada a las mediciones obtenidas a través de las isothermas de adsorción de nitrógeno a una temperatura normal de ebullición del nitrógeno líquido (77 K).<sup>27</sup>

Uno de los usos más comunes de estos materiales, a nivel industrial, es como adsorbente selectivo, dado que su tamaño de poro facilita un intercambio gaseoso de una corriente, quedando atrapado en él, algunos compuestos no deseados de dicha corriente y permitiendo el paso a los demás. Otro uso es como intercambiador iónico, recuperación de hidrocarburos aromáticos, recuperación de iones

radioactivos de aguas de desecho y como aislamiento de alto rendimiento para hornos, dado que pueden soportar temperaturas mayores a 1000 °C.<sup>28</sup>

Un ejemplo de estos materiales en la catálisis heterogénea es su implementación durante el cracking del petróleo como tamices moleculares. Estos se encuentran conformados por zeolitas y algunas arcillas, cuya principal característica es que posean un tamaño de poro tan pequeño que se genere una alta selectividad, dado que no todas las moléculas podrán ingresar.<sup>29</sup> En especial las zeolitas (del griego zeo, hervir, y lithos, roca) presentan una acides tipo Brönsted que no está disponible en catalizadores de similar composición. Estas son aluminio silicatos con un tamaño de poro uniforme en su estructura, las cuales algunas veces son consideradas como polímeros inorgánicos cristalinos. En este tipo de materiales se crean redes tridimensionales de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ . En la **[Ilustración 13]** se muestra un esquema de las redes que dan lugar a canales y cavidades de dimensiones moleculares.



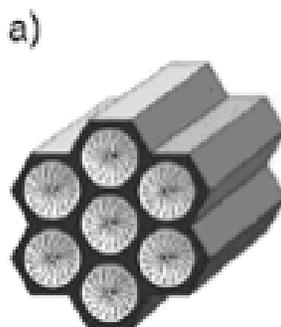
*Ilustración 13. Estructura general de una zeolita. Tomada de: Desarrollo de materiales micro- y mesoporosos empleados como trampa de hidrocarburos, Milagros & Venghi.*

Algunas zeolitas pueden ser naturales. Actualmente, se conocen 34 tipos de ellas, destacando que en México se tienen grandes yacimientos tipo mordenita (MOR), clinoptilolita (HEU) y erionita (ERI).<sup>30</sup> También existen zeolitas sintéticas

como son: la zeolita A, zeolita K, etc. En la mayoría de los casos, la letra que acompaña a la palabra zeolita hace referencia a la estructura y disposición de ella. Por ejemplo, la zeolita tipo A es una disposición cubica truncada, unida por anillos dobles. La fórmula estructural general de las zeolitas es  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot W H_2O$ , donde n es la valencia del catión, W es el número de moléculas de H<sub>2</sub>O por celda unitaria, “x” e “y” son el número total de tetraedros por celda unitaria.

### 3.2.2 Mesoporos

Los materiales con mesoporos, de acuerdo con la IUPAC, tiene un tamaño de poro de  $2 < W < 50$  nm, acompañado de una estructura ordenada o desordenada.<sup>29</sup> Un ejemplo de poros ordenados son los llamados materiales mesoporosos ordenados y los materiales periódicos mesoporosos organosilícicos (PMOs).



*Ilustración 14. Estructura del material mesoporoso ordenado MCM-41. Tomada de: Materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino altamente selectivos para la captura de CO<sub>2</sub>, Pérez, Universidad Rey Juan Carlos (2009).<sup>31</sup>*

Este tipo de materiales fueron sintetizados por primera vez en Kato y Col. (1990),<sup>32</sup> pero fue hasta el año de 1992, cuando se sintetizó el primer tamiz molecular mesoporoso ordenado. Éste fue denominado por la empresa Mobil Oil Corporation,<sup>33</sup> MCM-41 por sus siglas en inglés “Mobil Composition of Matter No. 41”.<sup>34</sup> La síntesis consistió en un medio acuoso a pH alcalino, seguido de la formación de micelas cilíndricas del surfactante que actuó como moldes o también llamados agentes directores de la estructura, formando micelas hexagonales cilíndricas (ver [Ilustración 14]), para luego dar lugar a la formación de una capa de

sílice sobre los arreglos micelares. Finalmente, se elimina el surfactante en una etapa de calcinación en atmósfera de aire. En particular, estos materiales mesoestructurados presentan propiedades de gran interés como es una gran área superficial específica (por encima de 1,000 m<sup>2</sup>/g), uniformidad de sus poros, biocompatibilidad y su relativa facilidad de síntesis.

Un ejemplo de estos materiales son las arcillas y los silicatos. Las arcillas se diseñan y fabrican dependiendo del requerimiento del proceso, es decir, es posible modificar sus propiedades específicas, variando su composición química y adoptando una estructura deseada.<sup>35</sup> Por otro lado, los silicatos son minerales mesoporosos de sílice con una geometría tetraédrica y con una baja acidez, este material en la catálisis heterogénea es utilizado como soporte debido que tiene una baja reactividad química (prácticamente inerte); además, de una gran área superficial específica.<sup>36</sup>

Estos materiales tienen aplicaciones en diferentes industrias; por ejemplo, en la industria farmacéutica se emplean entramientos contra el cáncer, (cloruro de aluminio ftalocianina (AlClpc)),<sup>37</sup> en la industria de biocatálisis (Cu/Al-MCM-41, Enzima lipasa),<sup>38</sup> en la industria del procesamiento del crudo se emplean como catalizadores heterogéneos para la hidrosulfuración del diésel o la gasolina (NiMo o CoMo/MCM-41), por mencionar algunos.<sup>39</sup>

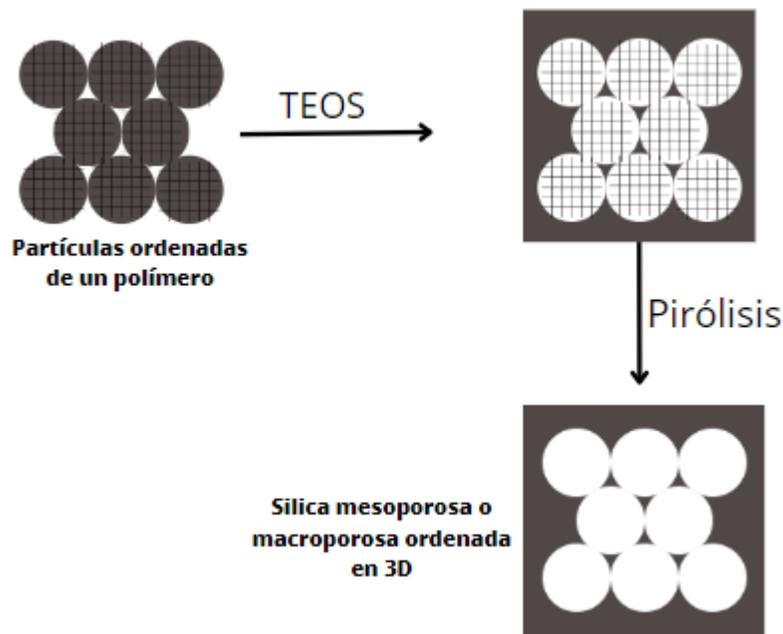
### **3.2.3 Macroporos**

Para la IUPAC, los materiales con macroporos son aquellos que tienen un tamaño de poro mayor  $W > 50$  nm. En esta clasificación, se encuentran los óxidos metálicos amorfos como son la alúmina, zirconia, titania, etc.<sup>35</sup> Una de las rutas de síntesis consiste en el siguiente procedimiento:

1. Usar una matriz templante compuesta de microesferas de un polímero.
2. Realizar una impregnación o deposición de matriz en un compuesto organometálico.

3. Llevar a cabo una calcinación, donde se forma la estructura porosa del óxido metálico tomando la forma de la matriz.<sup>40</sup>

Al final estos materiales presentan la morfología de la matriz del polímero que fue utilizada como plantilla de sacrificio. En la [Ilustración 15] se esquematizan los tres pasos descritos anteriormente:



*Ilustración 15. Ruta de síntesis de un material macroporoso. Tomada de: Síntesis y caracterización de materiales macroporosos modificados de óxido de silicio. Osorio, Bustamante, López & et al. (2007). Revista. Per. Quim. Ing. Quím., Vol. 10. Pág.31-37.<sup>41</sup>*

La aplicación de los materiales macroporosos se encuentra en el área de los adsorbentes, mallas moleculares, membranas, soportes, etc.<sup>41-43</sup> También, estos materiales se usan en líneas de investigación de diversas aplicaciones, entre las que destacan: reconocimiento molecular, ensamblaje, catálisis supramolecular, administración de fármacos y tratamiento de la contaminación ambiental.<sup>40,44</sup>

### 3.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS NANOMATERIALES Y CLASIFICACIÓN

### 3.3.1 Descripción de los nanomateriales

Los nanomateriales no cuentan con una definición unánime; sin embargo, la más utilizada son como materiales naturales, accidentales o fabricados de un tamaño no mayor a 100 nm, en al menos una de sus dimensiones. Un nanómetro (nm) equivale a una millonésima parte de un metro, es decir,  $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ .<sup>45-47</sup> En la **Tabla 3**, se muestran algunas de las definiciones utilizadas en diferentes países y organismos internacionales sobre los nanomateriales.

*Tabla 3. Diferentes definiciones de diferentes organismos sobre los nanomateriales. Tomada de : Nanomaterials: Being Closer to Basics, Lizarazo, Jiménez, Arias & Guarguati, (2018). Med. Secur. Trab. Vol. 64, No. 251, Madrid.<sup>46</sup>*

Organización / País	Definición propuesta
International Standardization Organization (ISO)	Material con cualquier dimensión externa en escala nano o que tiene una estructura interna o superficial en la escala nano.
Comité Científico de la Unión Europea sobre Riesgos Sanitarios Emergentes y Recientemente Identificados (SCENIHR)	Cualquier forma de un material que se compone de partes funcionales diferenciadas, muchas de las cuales tienen una o más dimensiones del orden de 100 nm o menos.
Food and Drug Administration (FDA)	El término de nanomaterial se utiliza comúnmente en relación a la ingeniería (manipulación deliberada, fabricación o selección) de materiales que tienen al menos una dimensión en el intervalo de tamaño de 1 a 100 nm.
Australia: The National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS)	Los nanomateriales industriales son aquellos materiales producidos intencionalmente, fabricados o diseñados para tener propiedades específicas o composición específica, y una o más dimensiones típicamente entre 1 nm y 100 nm. Este rango de tamaño se refiere al tamaño de las partículas individuales y no tiene en cuenta la aglomeración de partículas.
Canadá: Health Canada	Cualquier producto manufacturado, material, sustancia, ingrediente, dispositivo, sistema o estructura es nanomaterial, si: a) Es en o dentro de la escala nanométrica en al menos una dimensión espacial; b) Es más pequeño o más grande que la nanoescala en todas las dimensiones espaciales y exhibe uno o más fenómenos a nanoescala.
Colombia: Guía Técnica Colombiana ISO/TC229/GTC1	Material con cualquier dimensión exterior en la nanoescala o que tiene una estructura interna o estructura de la superficie en la nanoescala». Este término genérico incluye nano-objetos y material nano estructurado. Se incluyen tres categorías principales, los de origen natural como productos de condensación, los inducidos por el hombre, y los artificiales o manufacturados.
Reino Unido: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering	Materiales estructurados con al menos una dimensión menor que 100 nm o que tienen una dimensión en la nanoescala (y se extienden en las otras dos dimensiones) o capas, como una fina película o recubrimiento superficial. Los materiales a nanoescala en dos dimensiones (y ampliado en una dimensión) incluyen nanocables y nanotubos. Los materiales a escala nanométrica en tres dimensiones son nanopartículas, al igual que los materiales nanocristalinos formados por granos de tamaño nanométrico.

Ejemplo de nanomateriales naturales son los siguientes: el plancton, algunas escamas de animales, proteínas sanguíneas y cenizas de un volcán en erupción. Mientras que los nanomateriales accidentales o incidentales son el subproducto de algún proceso; por ejemplo, el humo de la soldadura. Finalmente, los nanomateriales fabricados o manufacturados se diseñan de acuerdo con la

necesidad de algún proceso con propiedades muy específicas, tanto mecánicas, ópticas, fisicoquímicas, eléctricas, etc.

En particular, existen dos categorías sobre la naturaleza del material. La primera categoría es para los nanomateriales suaves o blandos, que son materiales orgánicos, biodegradables y no biopersistentes. La biopersistencia o resistencia biológica determina la permanencia de un agente químico en un organismo.<sup>48</sup> El segundo grupo son los nanomateriales duros, que son inorgánicos, insolubles en agua, no biodegradables y biopersistentes.

Por otro lado, durante la síntesis de los nanomateriales se puede distinguir entre dos categorías: los aglomerados y los agregados. Los primeros se forman por la unión de materiales de mayor tamaño, en este caso, las partículas están débilmente unidas una de otra y el área superficial específica es la suma aproximadamente de las áreas individuales de sus componentes. Mientras tanto, el segundo grupo son materiales formados por nanopartículas donde su interacción entre ellas es más fuerte, ya que pueden encontrarse enlazadas o fusionadas, por lo que el área superficial específica es menor que la suma de área de sus componentes individuales.<sup>49</sup>

De acuerdo con la International Standardization Organization (ISO), dentro de los nanomateriales manufacturados o fabricados se encuentran las siguientes categorías: nano-objetos y materiales nanoestructurados. A su vez, dentro de los nano-objetos se tienen tres subcategorías: las nanoplacas, nanopartículas y nanofibras. Éstas últimas se divide en tres subcategorías adicionales: los nanohilos, los nanotubos (son nanofibras huecas) y nanovarillas (nanofibras sólidas).<sup>47,48,50</sup>

La siguiente categoría son los materiales nanoestructurados que se caracterizan por tener una estructura interna o superficial definida, lo que les confiere una porosidad uniforme y una heterogeneidad morfológica, normalmente compuesta de nano-objetos incorporados a una matriz. Este tipo de materiales se

pueden encontrar como polvo nanoestructurado, nanocompuesto, nanoespuma sólida, material nanoporoso y nanodispersión fluida.<sup>49-51</sup>

Dado que no existe una definición unánime sobre que es un nanomaterial, existen otras categorías donde cada organismo o país agrega u omite características según convenga. Un ejemplo es la clasificación propuesta por la Comisión de la Unión Europea (CE), donde existen otras categorías, tales como, nanomateriales inorgánicos no metálicos, metales y aleaciones, nanomateriales con base de carbono que a su vez se divide en fullerenos, grafeno, nanotubos de carbono, nanopolímero, puntos cuánticos, nanoarcillas, etc.<sup>51-53</sup> Al comparar esta clasificación con la utilizada por la ISO, ésta última no los clasifica de acuerdo con su naturaleza metálica.

A continuación, se describen las dos categorías existentes para la preparación de nanomateriales:

1. Métodos descendentes (top-down): Éstos consisten en producir estructuras nanométricas a partir de materiales macroscópicos. Para ello, se ocupan procesos físicos, tales como: la molienda o el desgaste, seguidos de procesos químicos para obtener la volatilización del sólido, para luego, condensarlo de forma controlada.<sup>54</sup> Hay varios métodos que se encuentran en esta categoría, los más comunes son los siguientes:
  - La evaporación térmica: Es el calentamiento del material hasta lograr su evaporación total. Para ello, se lleva el proceso en cámaras de vacío donde el vapor se condensa en una lámina, formando una fina capa del material.
  - Depósito químico en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés): Éste consiste en la descomposición de compuestos volátiles dentro de una cámara de vacío, donde en su interior se encuentra un sólido que funcionará como plantilla. En su superficie se condensará una capa delgada de los materiales volátiles.

- Preparación de clústeres gaseosos: En este método se emplea un láser para producir vapores, que son acarreados por un gas inerte hasta ser depositados en un monóxido metálico, bajo condiciones de ultra-alto vacío (condiciones de presión entre  $10 \times 10^{-7}$  y  $10 \times 10^{-12}$  mbar).<sup>55</sup>
- Implantación de iones: Consiste en la implantación de iones en un material sólido, cambiando así, sus propiedades químicas, físicas y morfológicas del material. Esto se lleva a cabo con la ayuda de una fuente de iones del material que sea implantado, como cada ion es un átomo aislado, la cantidad del material implantado se determina por el tiempo de exposición a la fuente.
- Molienda: Para este caso, se emplean molinos de alta eficiencia que permiten la separación de las partículas obtenidas. Un problema que presenta ese proceso es que las reacciones químicas en estado sólido, que pueden tomar lugar en el proceso, cambian las propiedades del material de partida.<sup>56</sup>

2. Métodos ascendentes (bottom-up): Este tipo de métodos consisten en la condensación de átomos en fase gaseosa o en disolución. Para ello, se lleva a cabo una reducción de iones o átomos metálicos seguido de una agregación controlada de ellos.<sup>54,56</sup> Los métodos más usados son los siguientes:

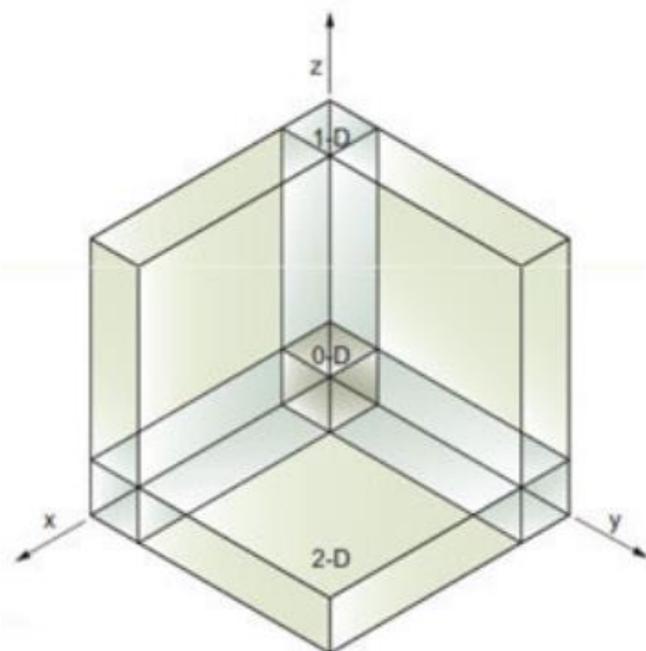
- Método coloidal: Consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar junto con un estabilizante en una fase continua. Éste último puede tener propiedades de reductor y/o estabilizante. El tamaño y la morfología se controla variando las concentraciones de los reactivos, estabilizante y la naturaleza del medio dispersante.
- Reducción fotoquímica y radioquímica: Para este fin, se emplean altas energías y reductores altamente fuertes. En particular, para la reducción fotoquímica se emplean energías menores a 60 eV; mientras que, para la radioquímica se emplean energías entre 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> eV.
- Irradiación por microondas: Consiste en emplear campos eléctricos de alta frecuencia que calientan al material, obteniendo un tamaño de partícula uniforme.

- Utilización de dendrímeros: Un dendrímero es una macromolécula polimérica tridimensional con morfología definida. Se emplean como nanoreactores<sup>57</sup>.
- Síntesis solvotermal: Se emplea un precursor metálico disuelto en un líquido y se calienta por encima de su punto de ebullición.
- Método sol-gel: Se utiliza una solución química que funciona como reductor de un red integrada o polimérica, normalmente los precursores son alcóxidos metálicos.

También es importante destacar, que otra clasificación ampliamente utilizada para la clasificación de los nanomateriales es aquella que hace referencia a la escala de las dimensiones del material, de acuerdo con su longitud (x), ancho (z) y alto (y), como se aprecia en la **[Ilustración 16]**.<sup>46,58,59</sup> Esta clasificación incluye nanomateriales:

- Cero dimensiones
- Unidimensionales
- Bidimensionales
- Tridimensionales

Con esta clasificación, en 1995, nace el concepto de “nanociencia”. Término acuñado, por primera vez, por el físico Richard Feynman en su conferencia llamada “There’s a Plenty of Room at the Bottom”.<sup>54</sup> En ella, él planteo una nueva ciencia sustentada en la manipulación de los átomos y moléculas, dando paso a la nanotecnología. Posteriormente, Norio Taniguchi fue el primero en utilizar dicho término en 1974. Actualmente, la nanotecnología es un área interdisciplinaria, teniendo incidencia en todos los campos de la ciencia.



0-D: Todas sus dimensiones se encuentran en nanoescala.

1-D: Dos de sus dimensiones están a nanoescala, la otra está a macroescala.

2-D: Una de sus dimensiones están en nanoescala y las otras dos en macroescala.

3-D: No tienen dimensiones a nanoescala, las tres están a macroescala.

*Ilustración 16. Diagrama de la distribución de los nanomateriales, clasificados por sus dimensiones. Tomada de: ¿Qué son los nanomateriales? – una visión general (2022). <https://nanova.org/nanomateriales/>*

### 3.3.2 Nanomateriales cero dimensiones (0D)

Los nanomateriales de cero dimensiones (0D) son aquellos que sus tres dimensiones (x, y, z) están en un intervalo de 0.1 a 100 nm.<sup>58</sup> A continuación se enlistan algunos ejemplos de ellos, de acuerdo con las diferentes clasificaciones de países y organizaciones.

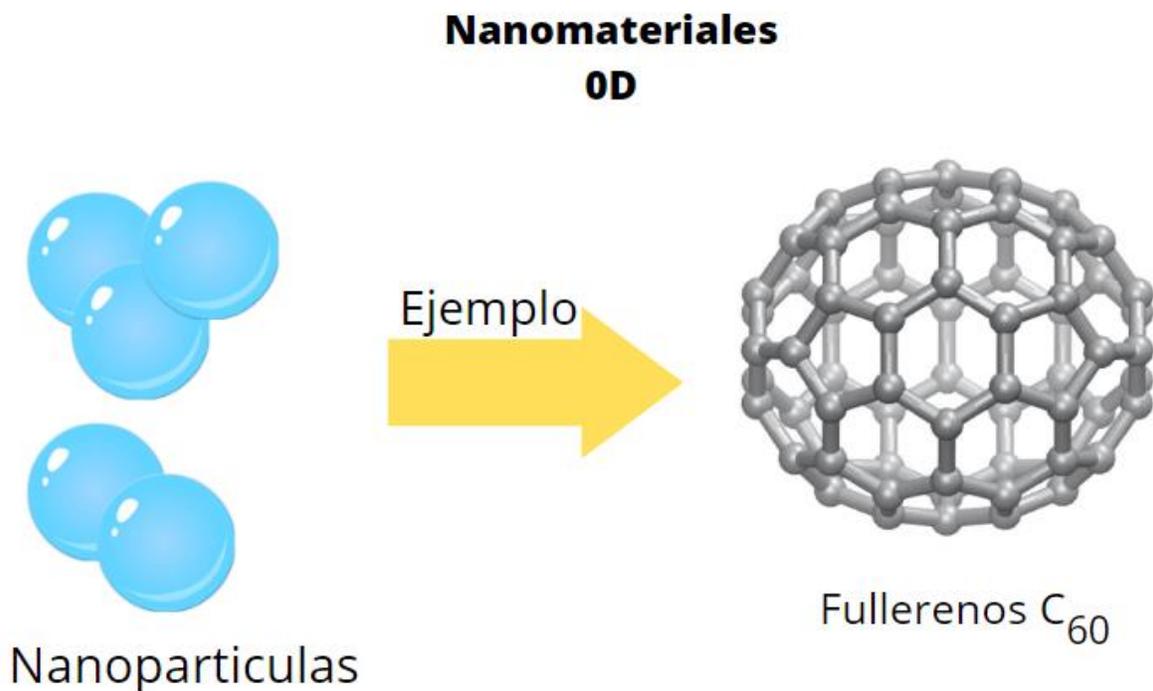
Para la Comisión de la Unión Europea (CE), se tienen:

- Los puntos cuánticos o también llamados quantum dots. Son nanocristales de 2 a 10 nm con propiedades semiconductoras, ópticas, magnéticas y catalíticas. Dado que se pueden diseñar de acuerdo con la longitud de onda requerida son ideales para la aplicación en celdas fotovoltaicas.<sup>60</sup>
- Negro de humo (carbon black) son las partículas resultantes de la quema incompleta o de la descomposición térmica de los hidrocarburos. Al tener una base de carbono, éste presenta alta conductividad eléctrica y resistencia

mecánica. La aplicación más usada a nivel mundial es en la industria de los neumáticos, donde se emplea más del 70% de negro de humo producido.

- Los fullerenos (fullerenes) son estructuras constituidas únicamente por átomos de carbono, con un número de átomos oscilante entre 28 a más de 100, acompañados de una morfología esférica hueca. La familia de fullerenos más conocida son los llamados “Fullerenos Buckminster” o “Buckyball”, que tienen 60 átomos de carbono en su estructura ( $C_{60}$ ), como se muestra en la [Ilustración 17].

Mientras que, para la International Standardization Organization (ISO) son las nanopartículas con tamaños menores a 100 nm.<sup>61</sup>



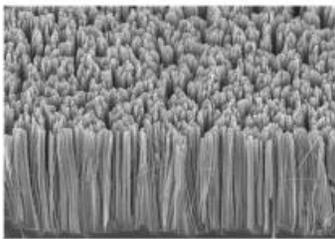
*Ilustración 17. Nanomateriales cero dimensiones.*

### 3.3.3 Nanomateriales unidimensionales (1D)

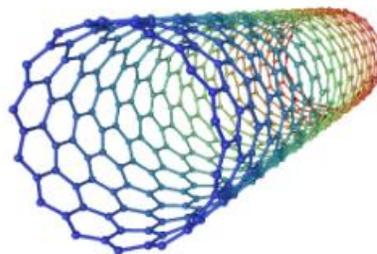
Los nanomateriales unidimensionales tienen dos de sus tres dimensiones a una escala de 0.1 a 100 nm.<sup>58,59</sup> Poseen una relación área/volumen superior a las estructuras 0D y 2D. Su rendimiento mecánico respecto a ellas es mayor. Algunos ejemplos, de acuerdo con la International Standardization Organization (ISO),<sup>46,48</sup> se observan en la [Ilustración 18]:

- Nanohilos (nanowire) o hilos cuánticos (quantum wires): son estructuras alargada, con un diámetro menor a 10 nm y de longitud libre.
- Nanotubos: Fueron por primera vez descubiertos en 1991. Poseen una estructura cilíndrica donde existen varias clases: los nanotubos de pared sencilla y los nanotubos de pared múltiple. Los primeros están compuestos por una sola lámina; mientras que, los segundos son conformados por múltiples capas.<sup>62</sup>
- Nanofibras: La primera vez fueron descritas por el investigador Charles Vernon en 1887. Son estructuras compuestas por filamentos continuos con un diámetro menor a 500 nm. Se obtienen a partir del electrohilado o electrospinning.<sup>61</sup>

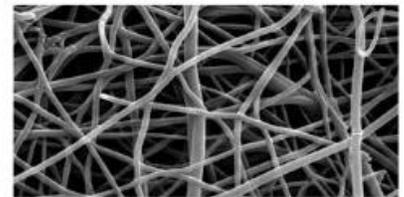
## Nanomateriales 1D



a) Nanohilos



b) Nanotubos



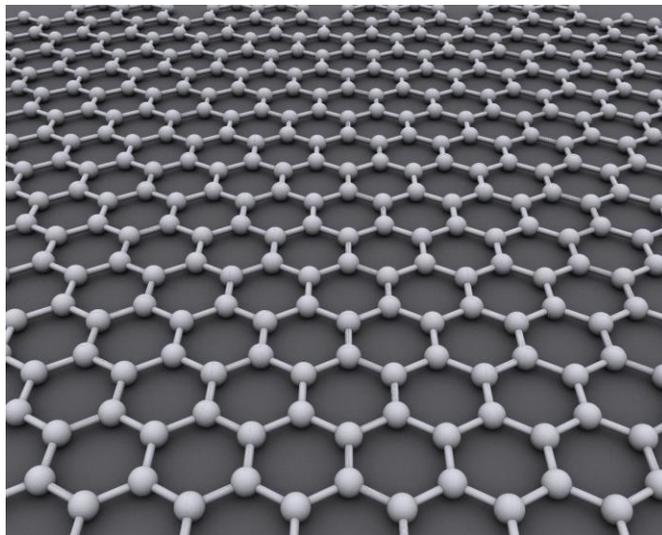
c) Nanofibras

*Ilustración 18. Nanomateriales unidimensionales.*

### 3.3.4 Nanomateriales bidimensionales (2D)

Son nanomateriales que sólo tiene una de sus tres dimensiones a nanoescala. Una característica de ellos es que todos sus átomos se encuentran en la capa superficial, es decir, se componen de capas únicas de átomos.<sup>58,63</sup>

El primer material 2D aislado fue el grafeno, en el año 2004, por Andre Geim y Konstantin Novoselov.<sup>61,64–66</sup> El grafeno es una de las formas alotrópicas del carbono que forma redes hexagonales, tal cual se muestra en la [Ilustración 19]. Actualmente, este material ha cobrado gran interés debido a sus propiedades únicas. Es denominado como el material más resistente del mundo, superando al acero estructural y al diamante. Además, presenta elasticidades y flexibilidad, acompañadas por una alta conductividad térmica y eléctrica mayores a la del cobre y la plata. Asimismo, posee una alta movilidad de electrones, no reacciona químicamente con el oxígeno del ambiente y posee un área superficial específica (SSA) alta de alrededor de 2,600 m<sup>2</sup>/g.<sup>64</sup>



*Ilustración 19.* Estructura morfológica del grafeno. Tomada de: Grafeno, <https://es.wikipedia.org/wiki/Grafeno>

### **3.3.5 Nanomateriales tridimensionales (3D)**

Son materiales que ninguna de sus dimensiones es menor a 100 nm. Dentro de esta clasificación se engloban la dispersión de nanopartículas, multi-nanolayers y los materiales nanoestructurados.<sup>58,66</sup>

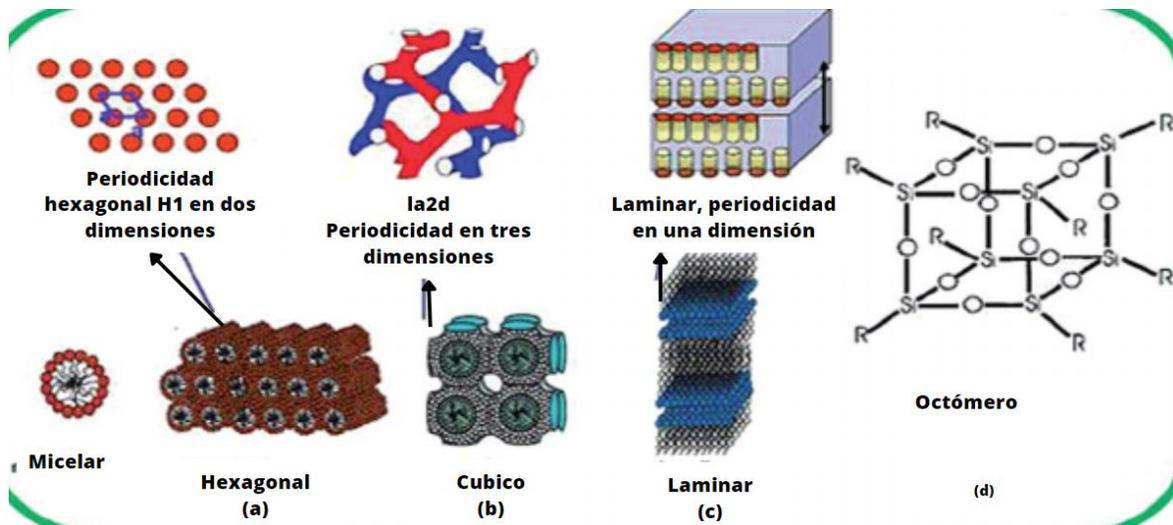
#### **3.3.5.1 Descripción y propiedades de los materiales nanoestructurados**

Los materiales nanoestructurados están compuestos por materiales 0D, 1D o 2D o también por la combinación de ellos, ensamblándose en arreglos tridimensionales más complejos llamados microestructuras. Las propiedades de dichos materiales dependen del ordenamiento de sus átomos, el tipo de enlace entre ellos, las condiciones de operación a la que será sometida (presión y temperatura) y la densidad de carga que puede fluir en su interior.<sup>58,63</sup>

Así, se puede definir que una microestructura corresponde al arreglo periódico de los mesoporos ordenados. De acuerdo con las dimensiones en que se repita ese arreglo se tendrán tres clasificaciones, de acuerdo con lo mostrado en la **[Ilustración 20]**:

- Arreglo periódico 1D: Sus arreglos son de morfología laminar.
- Arreglo periódico 2D: Su morfología es en dos dimensiones. Un ejemplo son los arreglos en prismas hexagonales.
- Arreglo periódico 3D: Su morfología es en tres dimensiones. Un ejemplo son los materiales con arreglos cúbicos.

Estos materiales han cobrado gran interés por sus propiedades texturales; área superficial específica, diámetro de poro y volumen de poro. Además de sus novedosas morfologías. Por ello, a continuación se describen algunas de ellas.



**Ilustración 20.** Materiales nanoestructurados de la familia M41S. (a) Arreglo periódico 2D, (b) Arreglo periódico 3D y (c) arreglo periódico 1D. Tomada de: " Reprinted with permission from (P. Selvam, S. K. Bhatia, C. G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 3237). Copyright (2014) American Chemical Society ". DOI:10.1039/c4ra08005j <sup>26</sup>

### 3.3.5.2 Área superficial específica

El área superficial específica ( $S_{BET}$ ) es la relación que existe entre el área superficial total por unidad de masa del material. Por ello, comúnmente se expresa en unidades de  $m^2/Kg$  o  $m^2/g$ . A medida que se reduce el tamaño de una partícula, crece su área superficial específica. Por ello, los nanomateriales poseen grandes áreas superficiales, lo que facilita la interacción entre ellos, volviéndolos altamente reactivos. Lo anterior permite generar atracciones y repulsiones entre átomos y moléculas, que se ven reflejados en efectos superficiales y electrónicos que influyen directamente en el comportamiento óptico, eléctrico y magnético de los materiales.<sup>67-69</sup>

### 3.3.5.3 Morfología

Los nanomateriales presentan una gran ventaja al poder producir con éxito una variedad extensa de morfologías controlada a escala nano. Asimismo, contar con una morfología específica permite tener control de ciertas propiedades del material, tales como, conductividad eléctrica, absorción óptica e intercambio iónico, etc.

Siendo así, la morfología la propiedad que más influye en las propiedades de los materiales nanoestructurados.<sup>67,69</sup>

Las técnicas más empleadas en el área de la ciencia básica para determinar características morfológicas de un material son:

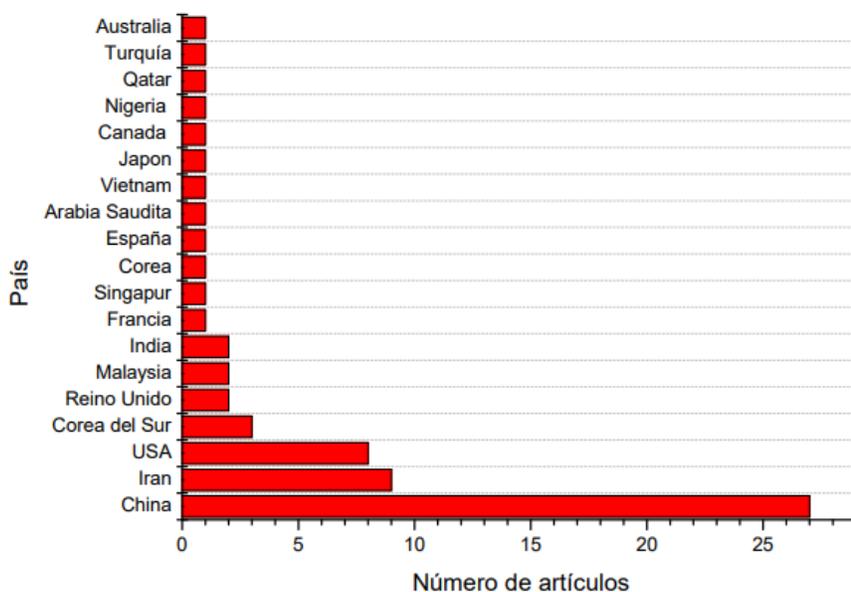
- Las microscopías electrónicas de barrido de emisión de campo (FE-SEM por sus siglas en inglés): estas técnicas ofrecen información acerca de la superficie de la muestra; así como, una imagen con una ampliación de hasta 500,000 aumentos con una resolución máxima de hasta 1 nm. Para ello, a la muestra se le hace incidir un haz de electrones con un intervalo de energía entre 0.02-30 kV que chocan con la superficie del material, generando la imagen.
- La microcopia electrónica de barrido (TEM por sus siglas en inglés). Para esta técnica se necesita una muestra no mayor a 100 nm, para ser irradiada por un haz de electrones con un intervalo de energía entre 80–300 kV. La interacción de este haz y los átomos del material genera una imagen difractada. Además de la morfología, esta técnica brinda información sobre la red cristalina del material.

Tomando en consideración lo revisado hasta ahora, en los siguientes capítulos, la revisión bibliográfica se enfocará en búsqueda, análisis y comparación de las características y propiedades fisicoquímicas de materiales nanoestructurados tipo MOF, cuya función catalítica esté relacionada con la producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) como fuente de energía limpia.

## 4. CLASIFICACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS TIPO MOF

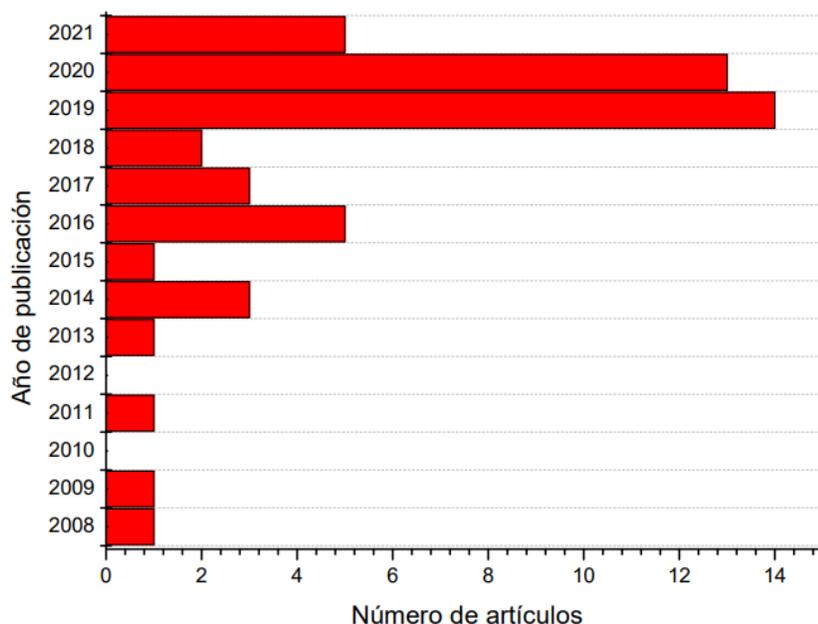
Para la realización de este apartado se consultaron artículos de investigación indexados en revistas del campo de la Ingeniería Química, materiales nanoestructurados y/o catálisis. Todos ellos, enfocados en el desarrollo y caracterización de materiales nanoestructurados tipo MOF con potenciales aplicaciones para la producción de hidrógeno. Los artículos seleccionados se encuentran dentro del periodo del año 2000 al 2021, recabándose una base de datos de 50 artículos.

Como primer rubro se analizará el país de origen de las publicaciones encontradas, con el fin de dar seguimiento a las sociedades que se encuentran más interesadas en este tipo de materiales nanoestructurados. Los resultados se clasificaron como se muestra en la [Ilustración 21]. Se nota que el país de mayor investigación es la República Popular China, con más de 25 artículos científicos enfocados en la producción de hidrógeno utilizando materiales tipo MOF, seguida por Irán y Estados Unidos, con 9 y 8 publicaciones, respectivamente. Es importante destacar que actualmente ningún país de Latinoamérica se encuentra trabajando en este campo de estudio.



*Ilustración 21. Comparación entre países y la cantidad de investigaciones realizadas para el desarrollo de nanocatalizadores tipo MOF.*

A partir de la investigación realizada, se observó que existe una tendencia creciente, desde 2018 hasta 2021, para la publicación de artículos científicos enfocados en materiales nanoestructurados para la producción de hidrógeno, como se observa en la [Ilustración 22]. El máximo de publicación ( $n = 14$ ) se registró en el año previo a la pandemia COVID-19. Quizá este factor retraso, en cierta medida, la tendencia creciente de publicación. De cualquier modo, se muestra que el tema es de interés actual a nivel mundial, por lo que la publicación de trabajos es novedosa.

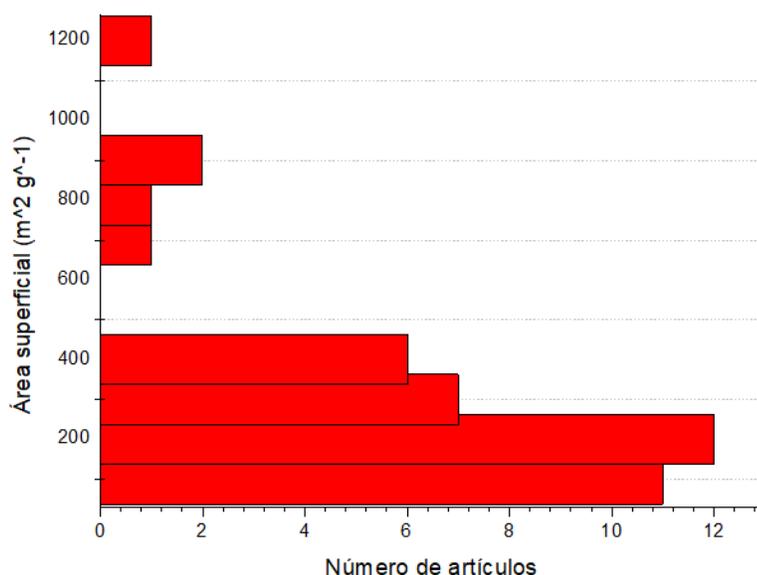


*Ilustración 22. Comparación entre años de publicación de artículos científicos de materiales nanoestructurados enfocados en la producción de hidrógeno.*

#### **4.1 DESCRIPCIÓN DE LOS CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS TIPO MOF**

Los compuestos organometálicos son conocidos desde 1959. Éstos compuestos son monometálicos o también llamados redes de coordinación, ya que poseen una porosidad no permanente y estructuras limitadas. Además, su estabilidad mecánica es baja debido a sus enlaces no direccionales y poca flexibilidad que existe en ellos. Para 1989, se propusieron una nueva familia de materiales polinucleares, denominados como MOFs. Este conjunto de materiales presenta áreas superficiales

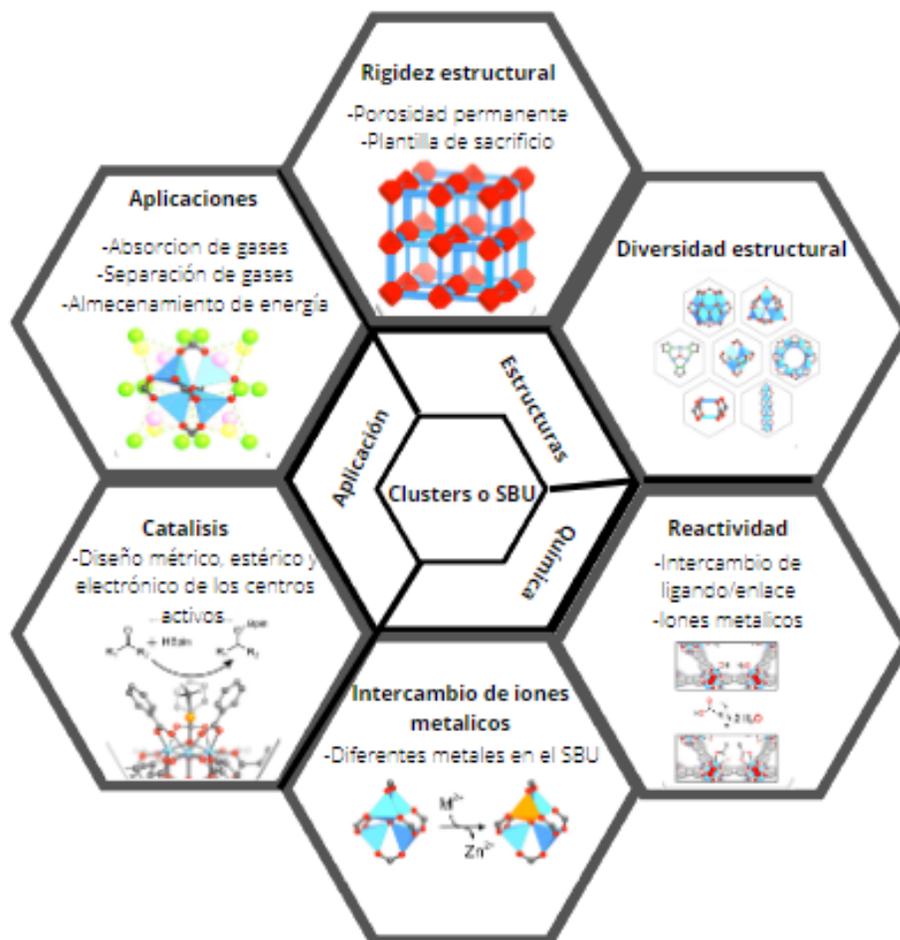
específicas ( $S_{BET}$ ) altas (hasta un 90% de volumen libre). Debido a que esta es una de las principales características de estos materiales, se decidió indagar en cuál es el intervalo de  $S_{BET}$  más común dentro de trabajos revisados. En la [Ilustración 23] se observa que la mayor parte de los trabajos se enfocaron en la síntesis de materiales con áreas superficiales entre 100 y 400  $m^2/g$ . Otro intervalo de interés se localiza entre 700 y 900  $m^2/g$ . Finalmente, un material MOF con área superficial de hasta 1,200  $m^2/g$  también fue desarrollado.<sup>70</sup> Un ejemplo es la MOF constituida por átomos de  $Cu^+$  unidos entre sí por donantes orgánicos como nitrilos o piridinas.<sup>71</sup>



*Ilustración 23. Comparación de áreas superficiales específicas de los nanocatalizadores estudiados.*

Por otro lado, los materiales tipo estructuras metal-orgánicas (en inglés Metal-organic framework, MOFs) o polímeros de coordinación porosos (PCP) son definidos por la IUPAC como: una red de coordinación con ligandos orgánicos que contienen vacíos potenciales.<sup>53</sup> Este tipo de materiales nanoestructurados fueron sintetizados por primera vez en 1989, por Richard Robson. Él empleó  $Cu(I)$  como clúster metálico y ligandos orgánicos de nitrógeno, sintetizando la siguiente estructura:  $\{Cu[C(C_6H_4CN_4)]\}_n$ . Este es uno de los primeros polímeros de red tridimensional sintetizados. Este hecho permitió introducir el concepto de “topología” en los polímeros de coordinación.

Para el año de 1994, Fujita sintetizó un material de red cuadra bidimensional e introdujo el concepto de la influencia del tamaño del poro en la selectividad de la reacción. Pero fue hasta 1995, que dichos materiales fueron nombrados formalmente como MOFs por el químico Omar Yaghi. El primer MOF, fue denominado como MOF-1, el cual fue construido a base de iones de cobre y 4,4'-bipiridina con una topología tipo  $\text{ThSi}_2$  y una temperatura máxima de operación de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>7</sup> Este tipo de materiales poseen una estructura cristalina ordenada de cúmulos polinucleares inorgánicos, complejos metálicos también denominados “clusters” o SBU (por sus siglas en inglés relacionadas con unidades de construcción secundarias), conteniendo ligantes orgánicos que actúan como puentes entre ellos.

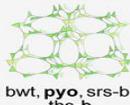
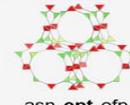
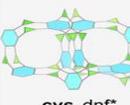
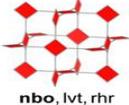
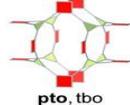
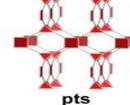
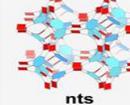
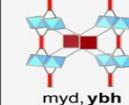
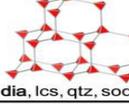
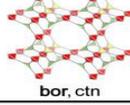
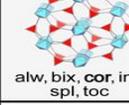
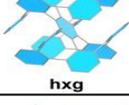
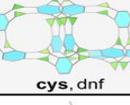
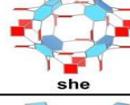
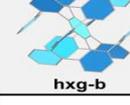
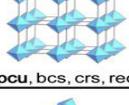
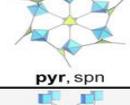
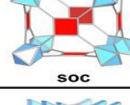
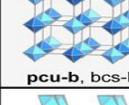
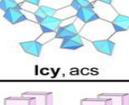
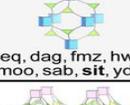
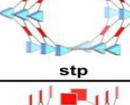
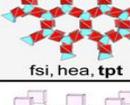
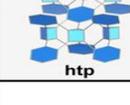
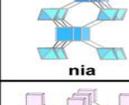
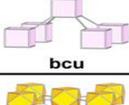
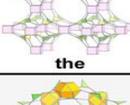
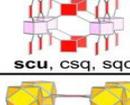
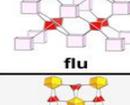
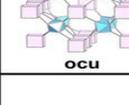
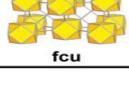
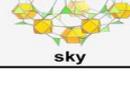
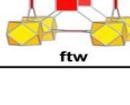
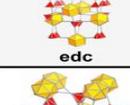
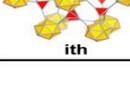
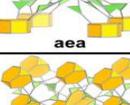
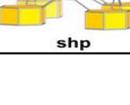
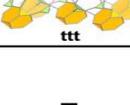
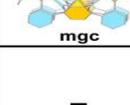
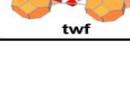


**Ilustración 24.** Importancia de la elección de los clústeres o SBU.  
 Tomada de: Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs,(2022) , <https://www.science.org/DOI/10.1126/sciadv.aat9180>

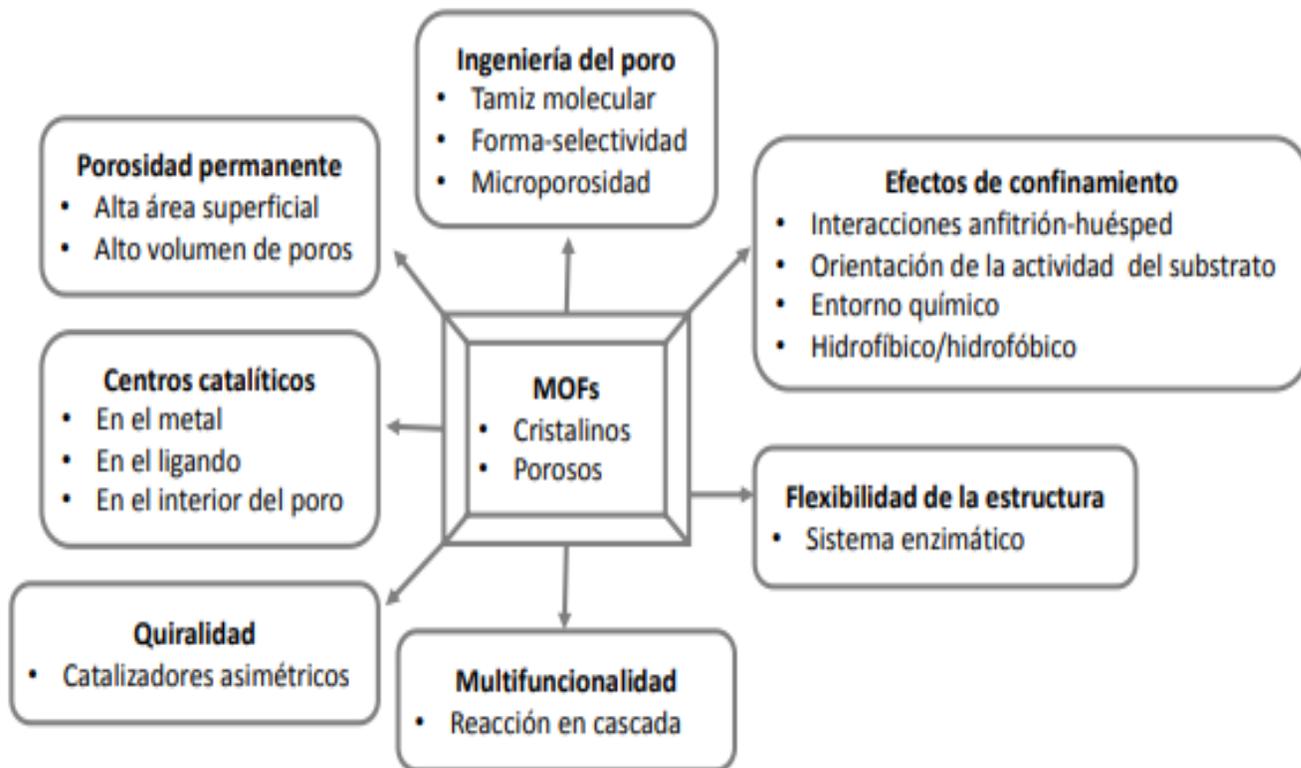
Los clústers son uno de los componentes más importantes, por lo que, determinan la topología que tendrá el nanomaterial. Los clústers les transfieren una estabilidad mecánica importante, para mantener su porosidad y estabilidad térmica ([**Ilustración 24**]). Existen clústers con diferentes morfologías, tales como: varillas o anillos presentados en la [**Ilustración 25**]. Un ejemplo de morfología de anillos son el  $\text{Al}_8(\text{OH})_8(\text{HCOO})_4(\text{COO})_{12}$  y el  $\text{Be}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{COO})_{12}$ .<sup>72</sup> Estos compuestos pueden ser mono o polinucleares. Así, mientras mayor densidad de carga posean, se favorecerá la coordinación de átomos donantes más duro, fomentando una fuerte coordinación entre ellos. Por otro lado, un ejemplo de metales útiles para la formación de las redes cristalinas son el zirconio (Zr) y el hafnio (Hf), los cuales se encuentran presentes, en conjunto, en más de 1,300 estructuras como clústers.<sup>72</sup>

A la fecha, se tiene el registro de más de 84,185 estructuras de MOF en el Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge (CSD)<sup>73</sup>. Específicamente, en las últimas décadas se han reportado múltiples aplicaciones para los MOFs. Un ejemplo es en el campo de la catálisis, donde se han empleado para intercambio de iones, procesos de adsorción, separación o el almacenamiento de gases. Como se observa en la [**Ilustración 26**], su aplicación en dicha área ha sido gracias a que poseen un tamaño de poro uniforme a lo largo de su estructura, acompañada por un área superficial y volumen altos; así como por su flexibilidad estructural.<sup>73 74</sup>

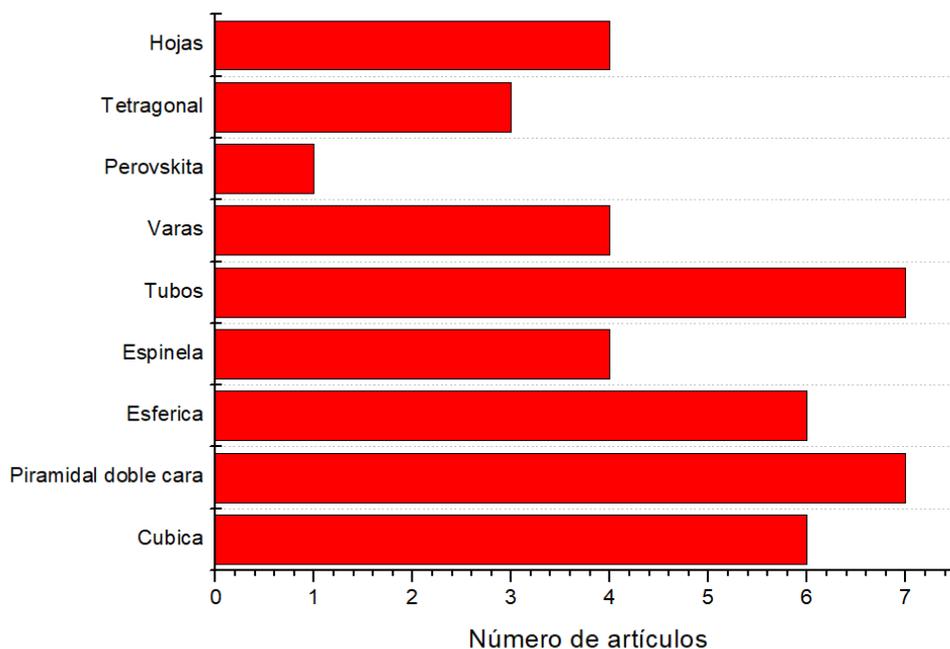
A diferencia de otros materiales sólidos, que no depende fuertemente de la estructura de sus reactivos para llegar al producto deseado, en el caso de los MOFs, la naturaleza, estructura y afinidad química de reactivos son fundamentales para obtener la estructura y morfologías deseadas en el producto. Por ejemplo, su conectividad de poros es función directa de la estructura de los reactivos. Por otro lado, en la [**Ilustración 27**] se muestra que dentro de las morfologías más empleadas en los artículos revisados se tienen tubos y piramidal de doble cara, con 7 artículos cada una. Las morfologías que le siguen (esférica y cúbica) fueron obtenidas en 6 artículos, dejando en menor proporción a los materiales sintetizados con las siguientes morfologías: espinela, varas, tetragonal y hojas.

Building unit 1 \ Building unit 2	2-c Linear	3-c Triangle	4-c Square	4-c tet	6-c Hexagon	6-c oct
3-c Triangle	 srs	 bwt, <b>pyo</b> , srs-b, ths-b	 <b>fjh</b> , fmj, gee, iab, yac, yao	 asn, <b>ept</b> , ofp	 <b>cys</b> , dnf*	 anh, <b>ant</b> , apo, brk, cep*, cml, czz, eea, qom, rtl, tsx, zzz
4-c Square	 <b>nbo</b> , lvt, rhr	 <b>pto</b> , tbo	 cev, cdl, cdm, cdm, cds, cdz, <b>mot</b> , muo, qdl, qzd, ssd, sse, ssi, sst	 <b>pts</b>	 <b>nts</b>	 myd, <b>ybh</b>
4-c tet	 dia, lcs, qtz, sod	 <b>bor</b> , ctn	 fgl, mog, pds, <b>pth</b> , pti, ptr, ptt	 bni, byl, cag, cbt, coe, crb, fel, icm, kea, lon, pcl, qtz-b, sca, tpd, ucn	-	 alw, bix, <b>cor</b> , ing, spl, toc
6-c Hexagon	 <b>hxg</b>	 <b>cys</b> , dnf	 <b>she</b>	-	 <b>hxg-b</b>	-
6-c oct	 <b>pcu</b> , bcs, crs, reo	 <b>pyr</b> , spn	 <b>soc</b>	 <b>gar</b> , iac, ibd, toc	-	 <b>pcu-b</b> , bcs-b
6-c trp	 <b>lcy</b> , acs	 ceq, dag, fmz, hwx, moo, sab, <b>sit</b> , ydq	 <b>stp</b>	 fsi, hea, <b>tpt</b>	 <b>htp</b>	 <b>nia</b>
8-c cub	 <b>bcu</b>	 <b>the</b>	 <b>scu</b> , csq, sqc	 <b>flu</b>	-	 <b>ocu</b>
12-c cuo	 <b>fcu</b>	 <b>sky</b>	 <b>ftw</b>	 <b>edc</b>	-	-
12-c ico	-	-	-	 <b>ith</b>	-	-
12-c hpr	-	 <b>aea</b>	 <b>shp</b>	-	-	-
12-c tte	-	 <b>ttt</b>	-	-	 <b>mgc</b>	-
24-c tro	-	-	-	 <b>twf</b>	-	-

*Ilustración 25. Ejemplos de combinaciones binarias de gematrías formada entre los ligantes y los clústers o SBUs que se encuentran frecuentemente en los materiales nanoestructurados tipo MOFs. Tomada de: Secondary building units as the turning point in the development.<sup>72</sup>*

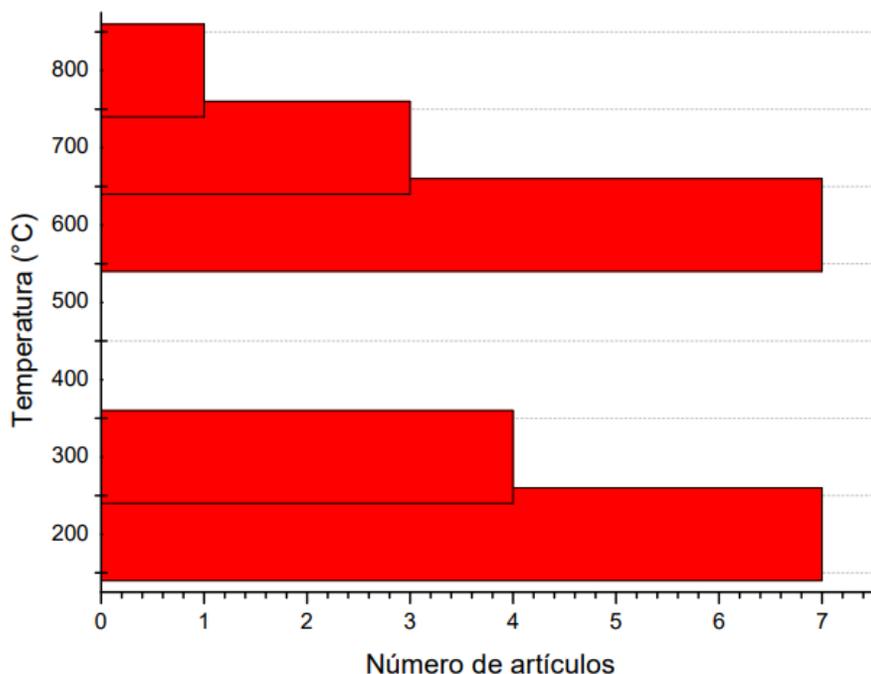


*Ilustración 26. Resumen de las propiedades de los MOFs en la catálisis heterogénea. Tomada de: Gutiérrez, I. Aplicación De Materiales Nanoestructurados Metal-Orgánicos (MOFs) En Procesos De Adsorción Y Catálisis Heterogénea. [Tesis doctoral]. Universidad De Oviedo. <sup>74</sup>*



*Ilustración 27. Comparación de las morfologías más utilizadas en materiales nanoestructurados del tipo MOF.*

Sin embargo, estos materiales presentan algunos retos, que deben de ser atendidos a corto o mediano plazo. Como por ejemplo, su poca conductividad eléctrica y estabilidad térmica baja. Con respecto a este último factor, de los artículos revisados se observó que los intervalos de temperaturas más comunes para estos materiales se encuentran entre 200-300 °C y 600-800 °C, como se muestra en la [Ilustración 28].



*Ilustración 28. Comparación de las temperaturas a la cual son estables los materiales nanoestructurados estudiados.*

Todas las características descritas anteriormente, son debidas al tipo de método empleado para el diseño de los MOFs, el cual es denominado “síntesis reticular”. A través de este proceso se determina la conectividad de los poros, la geometría dictaminada por la simetría local de los reactivos y la posición de la red que ocuparán. Dentro de topología de red se tienen dos tipos de unidades de construcción: los enlaces y los nodos.<sup>75</sup> Primero, un enlace es una unidad que tiene dos puntos de extensión; mientras que, un nodo es aquel que tiene tres o más puntos de extensión. Estos se ensamblan en una red simple, donde el conjunto de

redes simples recibe el nombre de “topología por defecto”, como se observa en la [Ilustración 25].

Para la síntesis a priori de un MOFs puro se toman en cuenta cuatro aspectos:<sup>74</sup>

- i) Las propiedades químicas del ion metálico, empleado para el clúster, deben ser bien conocidas.
- ii) Los ligantes orgánicos deben permanecer inalterados al momento de la síntesis y sus propiedades no deben interferir con el clúster.
- iii) Las condiciones de reacción deben permitir la formación reversible de una MOF con un ordenamiento cristalino.
- iv) No debe haber algún agente que dirija la estructura.

#### 4.1.1 Ventaja y desventajas los materiales nanoestructurados tipo MOF

A continuación, se enlistan las ventajas y desventajas generales de los materiales tipo MOFs:

*Tabla 4. Principales ventajas y desventajas de los materiales nanoestructurados tipo MOF.*

<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Morfología ajustable</li><li>• Área superficial específica alta</li><li>• Diámetro de poro uniforme</li><li>• Volumen de diámetro constante</li><li>• Centros catódicos en el clúster y en los ligandos</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Baja estabilidad mecánica</li><li>• Baja estabilidad térmica</li><li>• Baja conductividad</li></ul>

Dentro de los compuestos MOFs, existen las siguientes tres subcategorías:

- MOFs puros
- Compuestos de MOF
- Derivados MOFs

## 4.2 MOFs PUROS

Los MOFs prístinos o también llamados puros se emplean principalmente como material de electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía, como los supercapacitores, también llamados SCs por sus siglas en inglés “supercapacitors”.<sup>76</sup> Lo anterior es debido a varios iones metálicos (clústers) que los constituyen, brindándoles sitios tipo redox para llevar a cabo reacciones electroquímicas; además, de poseer porosidad y áreas superficiales específicas altas, como se muestra en la [Ilustración 29].

Las primeras investigaciones registradas, en donde se empleó a los MOFs puros como electrodos, fue descrita por Deok Yeon Lee, quien utilizó materiales MOF basados en Co(II) y ácido tereftálico. El material resultante estaba conformado por nanopartículas de entre 50-100 nm en un material mesoporoso.<sup>77</sup>



*Ilustración 29. Características de los MOFs en supercapacitores.*

*Tomada de: Gao, H., Shen, H., Wu, H., Jing, H., Sun, Y., Liu, B., Chen, Z., Song, J., Lu, L., Wu, Z., & Hao, Q. (2021). Review of pristine metal–organic frameworks for supercapacitors: Recent progress*

and perspectives. *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal*, 35(16), 12884–12901.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01722>.<sup>76</sup>

Los mayores retos que presentan este tipo de materiales es su baja conductividad y la inestabilidad durante la carga y descarga de energía; sin embargo, se han estado investigando dos estrategias para resolver estos retos. La primera consiste en aumentar la conductividad o ajustarla mediante la construcción de redes 3D. La segunda estrategia es emplear nanopartículas de óxidos metálicos para brindarle mayor densidad de energía. Un ejemplo de esta última estrategia son las nanoplanchas de trimesato de Cu en el material denominado (Cu-MOF)@MnO<sub>2</sub>. En este caso, las nanopartículas de Cu fueron empleadas en electrolitos acuosos para SC, el cual presentó una capacitancia específica de 340 F/g, con una caída de únicamente el 5% de la capacitancia después de un uso continuo.

De forma paralela, se está explorando emplear materiales a base de carbono, como los nanotubos de carbono y óxido de grafeno.<sup>62</sup> Uno de los primeros materiales en utilizar esto fue los MOF con polipirrol (PPy) soportado sobre fibras de carbono, que les brindó un ciclo de vida estable en un amplio intervalo de temperatura.<sup>78</sup>

#### 4.2.1 Síntesis

Los métodos más empleados para sintetizar MOFs puros se enlistan a continuación:

- Método solvotermal o hidrotérmico:

En este tipo de métodos se emplea un solvente (en dado caso que el solvente sea agua, el método es denominado hidrotérmico) y un precursor. Ambos se ponen a reaccionar en un recipiente herméticamente sellado a una temperatura bajas (100-200 °C) y una presión autógena (presión generada por los vapores del solvente). El objetivo de este método es hacer reaccionar especies que a condiciones habituales son pocos solubles. Al llevarse a cabo en un sistema cerrado, los solventes alcanzan un estado de fluido crítico donde al enfriarse se obtiene estructuras

cristalinas. La ventaja que ofrece este método es un mayor control sobre la morfología del material sintetizado.

Los factores que determinan la reacción son los siguientes:

- La naturaleza de los precursores: La estabilidad térmica, reactividad y solubilidad con el solvente.
- La naturaleza de los disolventes: pH, viscosidad, polaridad, solvatación, presencias de aditivos y propiedades fisicoquímicas.
- Condiciones de operación: Presión, temperatura y tiempo de reacción.

- Método sonoquímico:

Es un método físico en donde se aprovecha la cavitación acústica en los líquidos. Consiste en utilizar una frecuencia de ultrasonido de baja potencia (entre 20 kHz a 1 MHz), lo que provoca un gradiente de presión a través de un movimiento armónico de las moléculas. Así, la distancia entre ellas cambia a través de comprimir y estirar la estructura molecular, alterando sus fuerzas intramoleculares y creando una cavidad entre ellas, conocida como burbuja de cavitación. Hay dos tipos de cavitación: la estable y la transitoria. La primera consiste en un nulo desplazamiento y sin un colapso; mientras que, el segundo tipo son burbujas que aumentan de tamaño hasta colapsar.

Lo anterior es aprovechado para la difusión de los gases en las burbujas de la siguiente forma: al comprimirse la burbuja, el gas contenido en ella se calienta, según la teoría de punto caliente de hot-spot, la temperatura alcanza entre 2,000 y 5,000 K, bajo una presión de 18,000 atm por periodos ultracortos de tiempo. Los factores que determinan el tipo de burbuja, la vida de ella y el tamaño, son la amplitud de la onda, la frecuencia, el disolvente empleado; además de parámetros externos, como la temperatura y la presión.

- Síntesis por microemulsión

De acuerdo con Danielsson y Lindman, en 1981, “una microemulsión se define como un sistema de agua, aceite y anfífilo que constituyen una solución líquida,

monofásica, ópticamente isotrópica y termodinámicamente estable".<sup>79</sup> Se emplean para sintetizar clústers metálicos donde las reacciones se llevan a cabo en los núcleos acuosos de las microgotas las cuales tienen un tamaño de 0.1 a 1.0  $\mu\text{m}$  de diámetro y se encuentran dispersas en la fase oleosa. Las dimensiones de estos núcleos son de tamaño nanométrico, lo que permite homogenizar el tamaño de las partículas sintetizadas y controlar así, la morfología del producto. Usualmente a los núcleos por sus dimensiones se le denomina nanoreactores.

#### **4.3 COMPUESTO DE MOF**

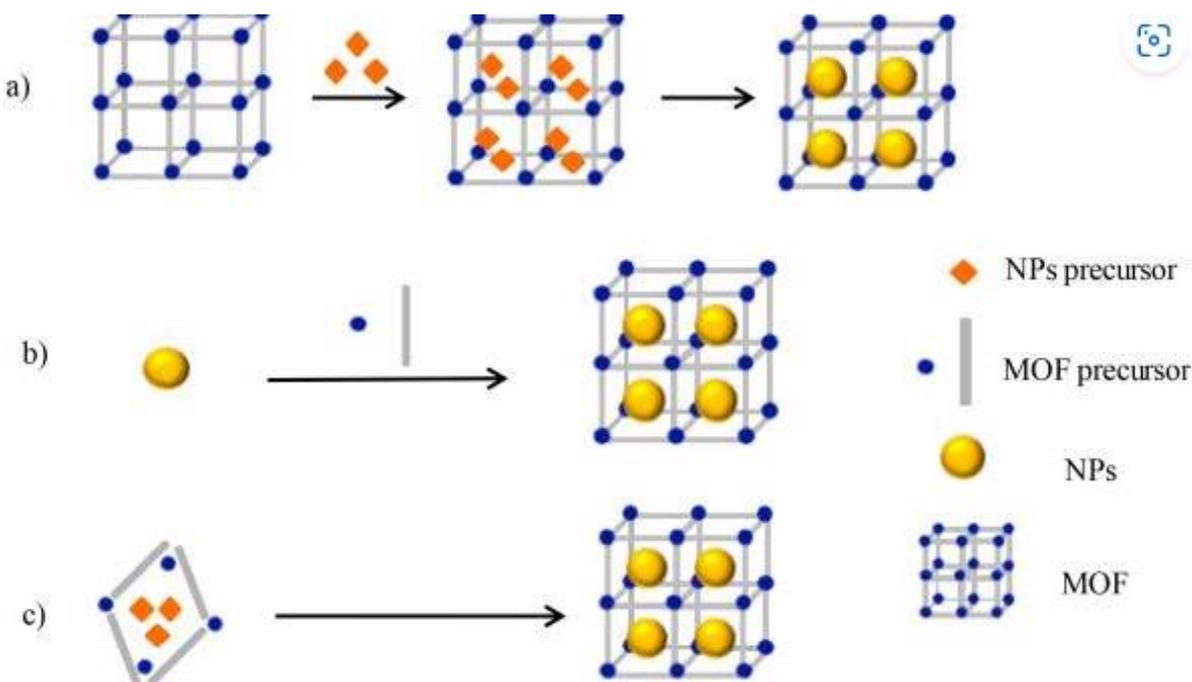
Este tipo de materiales poseen una estructura híbrida, que les confiere la funcionalidad de los MOFs puros, pero con una mayor estabilidad térmica. Se basan en la dispersión de las partículas de un MOF sobre una matriz de otro material. Principalmente han sido utilizados en el almacenamiento de hidrógeno y en la catálisis heterogénea.

Algunos ejemplos de compuestos MOFs son aquellos donde se incorporaron óxido de metales, polioxometalatos (POMs), puntos cuánticos (QDs), líquidos iónicos (ILs) o nanopartículas (NPs), siendo estas últimas las más relevantes en los últimos años, como por ejemplo las nanopartículas/MOFs, denotadas comúnmente como NPs@MOFs.<sup>60</sup> En sí, las nanopartículas presentan una gran inestabilidad debido a su elevada relación superficie-volumen, razón por la cual se emplean zeolitas o materiales mesoporos que ayuden a estabilizarlas.

Sin embargo, en los últimos años se ha descubierto que los materiales MOFs son mejores estabilizadores debido su estructura de poros ordenada, que junto a su área superficial alta permiten tener una dispersión uniforme. Asimismo, el tamaño confinado de poro controla su crecimiento y evita la aglomeración de las especies activas. Además, en la mayoría de los casos se forman enlaces tipo covalentes y/o de coordinación, lo que permite generar cadenas unidimensionales (1D) o bidimensionales (2D).

### 4.3.1 Síntesis

Existen tres propuestas para la inmovilización de nanopartículas en los MOFs: (1) barco en botella (ship in bottle), (2) botella alrededor del barco (bottle around ship) y (3) síntesis en un sólo paso (one-step).



*Ilustración 30.a) Método ship in bottle. b) ship in bottle, c) bottle around ship.*

Tomada de: Xiang W, Zhang Y, Lin H, Liu CJ. Nanoparticle/Metal-Organic Framework Composites for Catalytic Applications: Current Status and Perspective. *Molecules*. 2017 Nov 30;22(12):210.<sup>80</sup>

A continuación se describe cada uno de los métodos:

- El método barco en botella (ship in bottle) consiste en la encapsulación de moléculas pequeñas o precursores de NPs en los poros del MOF, como se muestra en la **[Ilustración 30, a]**. Para ello, se emplean diferentes técnicas como la deposición de vapor o molienda sólida.<sup>80</sup>
- El método botella alrededor del barco (bottle around ship) o también conocido como síntesis de plantilla se lleva a cabo en dos pasos: el primero consiste en la síntesis de las NPs, para posteriormente, añadir una solución con los precursores del MOF. En este método, las NPs no ocupan los poros de MOF, sino son rodeadas por la MOF, ver **[Ilustración 30, b]**.<sup>80</sup>

- El método en un sólo paso (one-step) consiste en mezclar directamente la solución precursora de los NPs y la MOF. Este método es el más directo y sencillo; sin embargo, se debe equilibrar el crecimiento simultáneo de las NPs y la MOF. En este caso, de acuerdo con la [Ilustración 30, c], se debe tener una buena elección de los grupos funcionales enlazadores o disolventes orgánicos, ya que éste es vital para atrapar los precursores de las NPs y estabilizarlas.<sup>80</sup>

#### 4.4 DERIVADOS DE MOFs

En general, las propiedades que presentan los MOFs son extraordinarias; sin embargo, su poca estabilidad térmica y su débil carácter mecánico, los restringe en sus usos a nivel industrial. Por ello, se han buscado nuevas rutas para conservar las propiedades de los MOFs. Así, con este escenario es donde nacen los derivados de MOFs, como se muestra en la [Ilustración 31].



**Ilustración 31.** Derivados de MOFs conservando sus propiedades.

Tomada de: Xiang W, Zhang Y, Lin H, Liu CJ. Nanoparticle/Metal-Organic Framework Composites for Catalytic Applications: Current Status and Perspective. *Molecules*. 2017 Nov 30;22(12):2103.<sup>80</sup>

Los derivados de MOFs tienen como objetivo explotar las morfologías de ellos a partir de emplearlos como plantillas de sacrificio o precursores para nuevos materiales. Las ventajas que estos ofrecen son:

- Una estructura de poros ordenada
- Un tamaño de poro uniforme
- Tanto la estructura de los poros como el tamaño de ellos son ajustables
- Mayor estabilidad térmica
- Mejor rendimiento mecánico

#### **4.4.1 Síntesis**

Las técnicas de síntesis más comunes se clasifican en: pirolisis directa de un sólo paso y tratamiento térmico por etapas.

##### **4.4.1.1 Pirolisis directa de un sólo paso**

Consiste en un proceso térmico donde en el cambio de valencia de los componentes metálicos y la recombinación de sus estructuras químicas conducen a nuevas propiedades de los materiales. Dentro de este proceso existe dos variables de proceso importantes, el tiempo y la temperatura. Ambos afectan principalmente al área superficial específica y a la porosidad de los materiales resultantes. Además, en la pirolisis es importante la atmósfera empleada para la reacción. Ejemplos de atmósferas son los siguientes: inertes, oxidantes y reductoras.

##### **4.4.1.1.1 Atmósferas inertes (Ar/N<sub>2</sub>)**

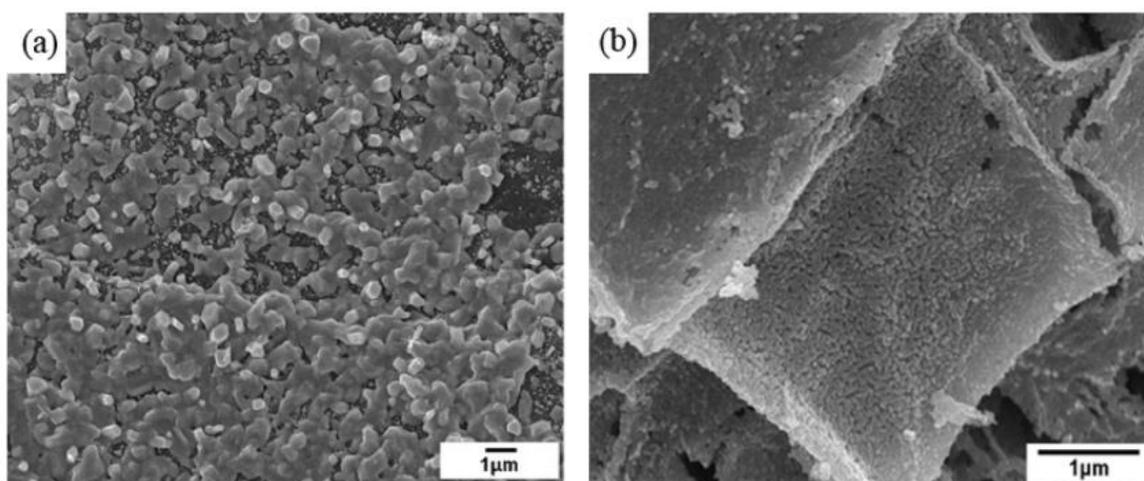
Para este tipo, principalmente se emplea argón debido a que evita la introducción de impurezas, ofreciendo también una estabilidad de los productos a largo plazo. Un ejemplo fue obtenido por Liu et al.<sup>70</sup> En este caso sintetizaron al Co-MOF en microesferas a partir de la pirolisis directa del CoSe<sub>2</sub>/C en Ar. Encontraron que el CoSe<sub>2</sub> obtenido mostraba un excelente rendimiento electrocatalítico y una buena durabilidad. Por otro lado, una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> ofrece una reactividad a altas

temperaturas, compensando las pérdidas de las especies de nitrógeno. Por ejemplo, fue posible obtener la aleación de FeCo pirolizando al FeCo-MOF en una atmósfera controlada de N<sub>2</sub>.<sup>81</sup>

#### 4.4.1.1.2 Atmósferas oxidantes: aire/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>

La pirólisis directa en un sólo paso en aire ofrece una reducción de costos frente a las atmósferas inertes; sin embargo, presentan un bajo control en la velocidad de oxidación que puede genera un colapso de la estructura. Un ejemplo se tiene con la MOF-5. Este material en N<sub>2</sub> se convierte en compuestos híbridos de ZnO@C con alta porosidad; mientras que, al ser puesto en contacto con aire se potencia la formación de agregados cúbicos jerárquicos 3D de nanopartículas de ZnO, tal cual se muestra en la [Ilustración 32]. Estas diferencias de composición y estructura se encuentran estrechamente relacionadas con la mejora en el proceso de adsorción.<sup>82</sup>

Por otro lado, las atmósferas generadas con el vapor de agua y el CO<sub>2</sub>, como oxidantes débiles, ofrecen una velocidad de oxidación moderada y controlable sin sacrificar considerablemente la estructura y las propiedades de los materiales originales.<sup>83</sup>



**Ilustración 32.** a) Imagen SEM de nanopartículas de ZnO preparadas en aire; (b) Imagen SEM de nanopartículas de ZnO@C preparadas en N<sub>2</sub>. Tomada de: Huang, D., Wang, G., Cheng, M., Zhang, G., Chen, S., Liu, Y., Li, Z., Xue, W., Lei, L., & Xiao, R. (2021). *Optimal preparation of catalytic Metal-*

*organic framework derivatives and their efficient application in advanced oxidation processes.*  
*Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996), 421(127817), 127817.*  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127817><sup>82</sup>Haga clic o pulse aquí para escribir texto.

#### **4.4.1.1.3      Atmósferas reductoras: H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

Los gases reductores generan un menor daño a las estructuras orgánicas en comparación con los gases oxidantes. Yang et al. seleccionaron Ar, O<sub>2</sub>, y al gas reductor H<sub>2</sub> para asistir el proceso de pirólisis de Cu-BTC. Ellos observaron en los patrones de difracción de rayos X (DRX), que en el caso de la atmósfera de H<sub>2</sub> sólo se obtuvo un estado de oxidación, en comparación a las demás atmósferas empleadas, donde se obtuvieron diferentes tipos de estados de oxidación.<sup>84</sup>

#### **4.4.1.2      Método de tratamiento térmico por etapas**

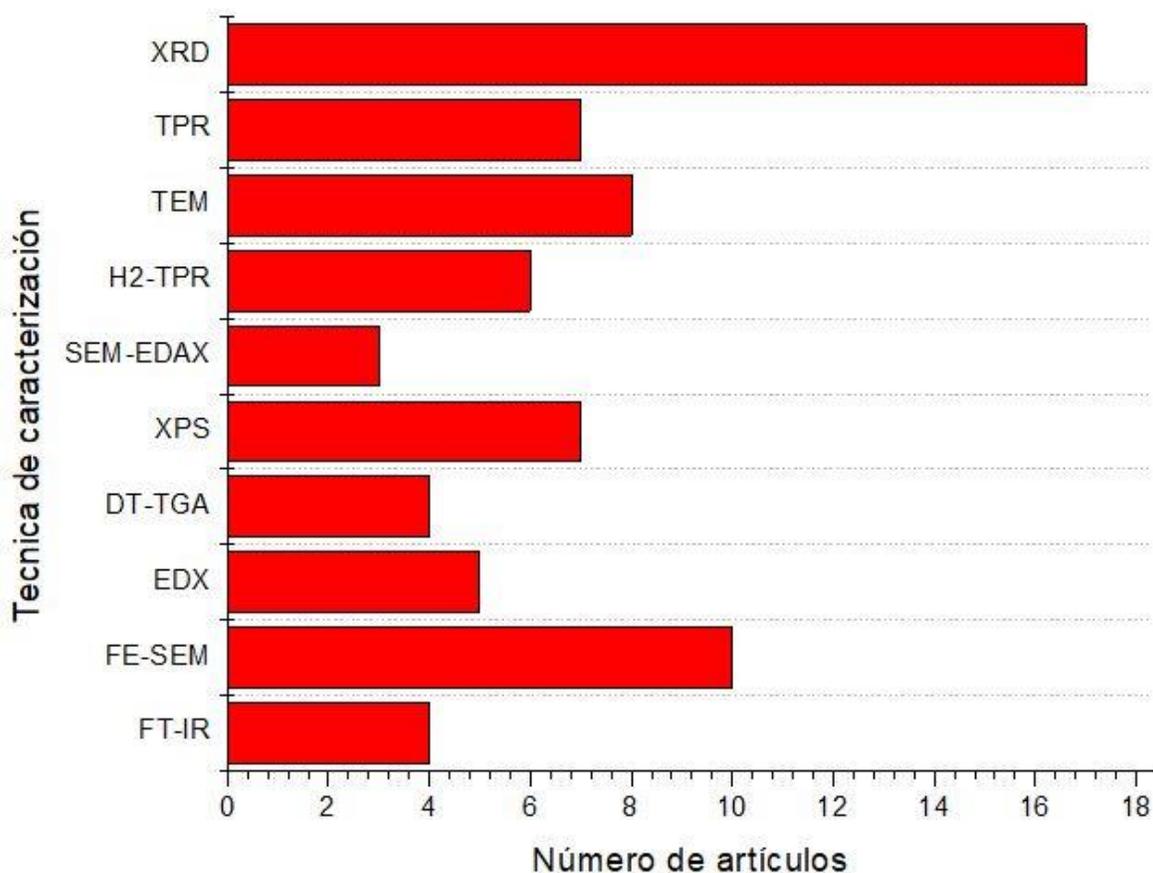
En este tipo de tratamientos, se tiene mayor control de temperatura y la atmósfera. Además, se obtienen diferentes productos gracia al cambio de temperatura escalonada a comparación con la pirolisis en un sólo paso. Por ejemplo, Wu et al. emplearon el método de pirolisis por etapas y de un sólo paso para la obtención de un análogo del Azul de Prusia. Con el método de un paso en atmósfera de aire, con una temperatura de 500 °C por 4 h, se obtuvieron nanocubos porosos; mientras que, en el proceso por etapas, comenzando con una temperatura de 200 °C durante una hora, se obtuvo una morfología de nanocubos huecos.

También en este tipo de tratamientos, es común se empleen NH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> como gases reductores. En específico, se ha observado que el NH<sub>3</sub> introduce un dopaje de nitrógeno; mientras que, cuando el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> es empleado como fuente de carbono, éste puede influir en el grado de grafitización.<sup>84</sup>

### **4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

Posterior a la síntesis de las MOFs es necesario emplear técnicas de caracterización para corroborar que el material deseado se ha obtenido; así como

determinar de forma paralela sus características fisicoquímicas, estructurales y morfológicas. En general, las técnicas de caracterización varían de acuerdo con la muestra sintetizada en cada trabajo de investigación.



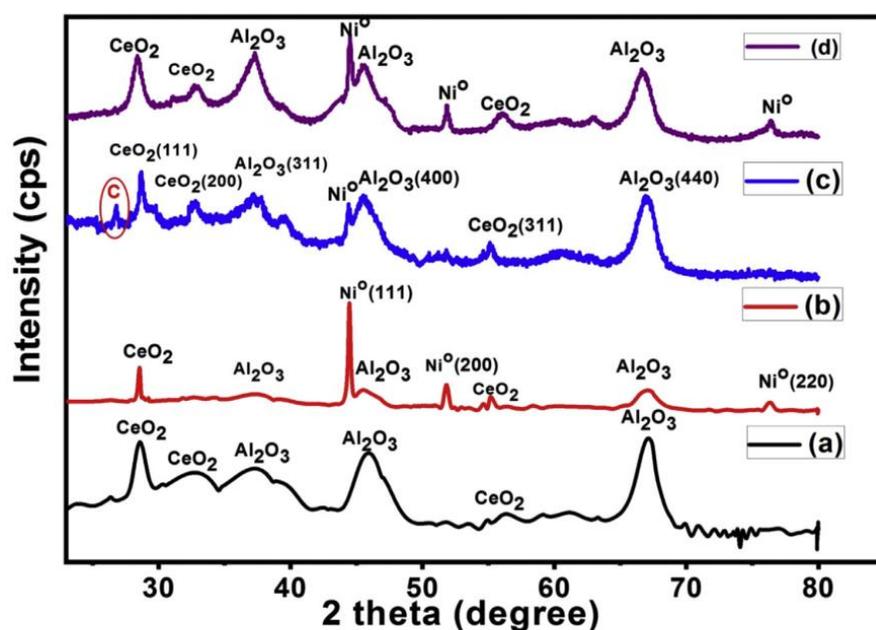
*Ilustración 33. Comparación de las técnicas más comunes para la caracterización de materiales nanoestructurados.*

En la [Ilustración 33] se muestran las técnicas más comúnmente utilizadas. De entre ellas, la difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) y las microscopías electrónicas de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés) y transmisión (TEM por sus siglas en inglés) son las más utilizadas para determinar la estructura cristalina y la morfología de los materiales MOFS, respectivamente. Otras técnicas empleadas son la espectroscopía de rayos X (TEM por sus siglas en inglés), la reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés), espectroscopía de infrarrojo (FT-IR por sus siglas en inglés) y análisis

termogravimétricos (DTA/TG por sus siglas en inglés). A continuación, se abordan algunas de estas técnicas de caracterización de sólidos.

#### 4.5.1 Difracción de rayos X de polvos

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) de polvos es una técnica analítica que permite conocer la geometría tridimensional de las estructuras cristalinas de los materiales. Cuando los rayos X pasan a través de una estructura cristalina, éstos son difractados por las diversas capas atómicas o moleculares de dicho material, obteniendo dos tipos de interferencias en la difracción: la constructiva y la destructiva.<sup>85</sup> La interferencia constructiva ocurre cuando el ángulo de incidencia es igual al ángulo de dispersión y la diferencia de longitud de trayectoria es igual al número de longitud de onda. Esto es lo que da fundamento a la ley de Bragg. Por su parte, la interferencia destructiva se genera cuando la intensidad de los rayos X es muy baja para generar una señal y, por tanto, no se cumple la ley de Bragg.



XRD patterns of (a) ALC support, (b) Fresh catalyst, (c) Deactivated, and (d) Regenerated catalyst.

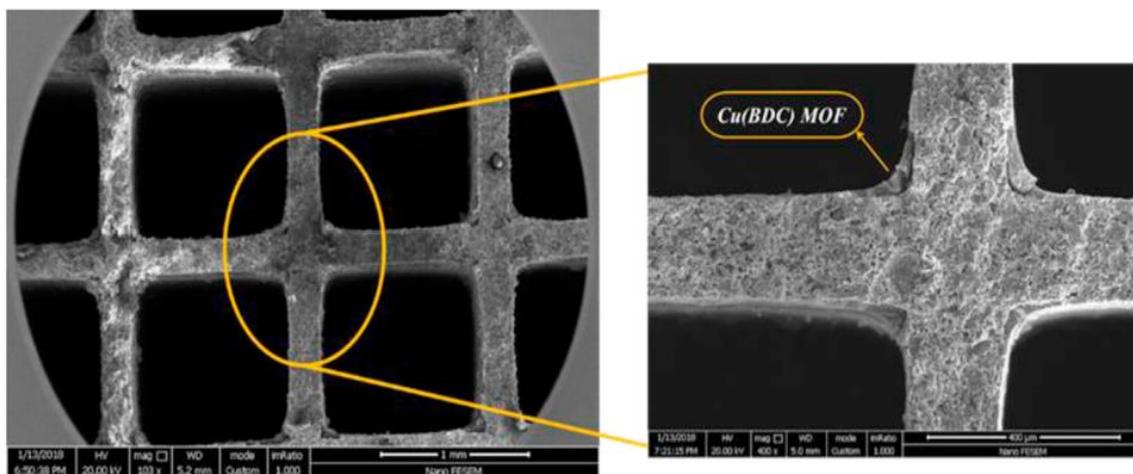
*Ilustración 34.* Patrones de XRD del soporte y catalizador fresco y desactivado (después de 36 h a 600 °C). Tomada de: Kumar, A., & Sinha, A. S. K. (2020). Hydrogen production from acetic acid steam reforming over nickel-based catalyst synthesized via MOF process. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 45, Issue 46, pp. 24397–24411). Elsevier BV.

<https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.040><sup>86</sup>

Un ejemplo de la aplicación de la técnica de XRD se muestra en la [Ilustración 34], donde se detectaron las estructuras cristalinas presentes en el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), partículas níquel derivadas de MOF en catalizadores de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) activado (b), desactivado (c) y regenerado (d). En todos los patrones de difracción se observan señales correspondientes a las fases cristalinas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ni}^0$ , indicando que la muestra se preservó a lo largo de los procesos estudiados.<sup>86</sup>

#### 4.5.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y de transmisión

En la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FE-SEM y TEM se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie del material de interés. Los electrones al interactuar con el material generan una imagen que refleja la morfología, textura y composición química del material, con un límite de resolución de 1 nm.



*Ilustración 35. Imágenes TEM del catalizador Cu/Cu(BDC) derivado de MOF. Tomado de: Varmazyari, M., Khani, Y., Bahadoran, F., Shariatinia, Z., & Soltanali, S. (2021). Hydrogen production employing Cu(BDC) metal–organic framework support in methanol steam reforming process within monolithic micro-reactors. International Journal of Hydrogen Energy, 46(1), 565–580. <https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.245> <sup>87</sup>*

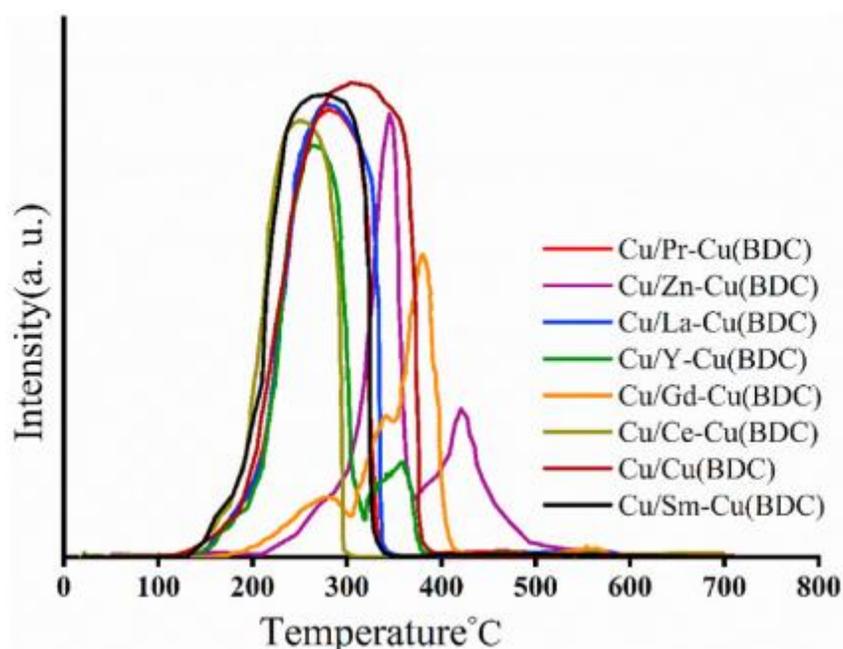
Un ejemplo de la aplicación de la técnica de XRD se muestra en la [Ilustración 34], donde se detectaron las estructuras cristalinas presentes en el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), partículas níquel derivadas de MOF en catalizadores de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ )

activado (b), desactivado (c) y regenerado (d). En todos los patrones de difracción se observan señales correspondientes a las fases cristalinas de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ni}^0$ , indicando que la muestra se preservó a lo largo de los procesos estudiados.<sup>86</sup>

En la [Ilustración 35] se muestra un análisis por TEM para el catalizador Cu/Cu(BDC) derivado de MOF. Se observa que la morfología del catalizador es esférica y se encuentra distribuida en la superficie del soporte Cu(BCD).<sup>87</sup>

### 4.5.3 Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés) es una técnica empleada en materiales sólidos que contienen óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados sobre un soporte. El material es sometido a un aumento de temperatura lineal, mientras se hace pasar una mezcla de gases reductores, normalmente hidrógeno en argón. Este tipo de análisis brinda información sobre el número y tipo de especie reducibles presentes en el material; además de la interacción entre el metal y el soporte.



**Ilustración 36.** Perfiles TPR para los catalizadores Cu/X-Cu (BDC) (X= Pr, Sm, Ce, Gd, La y Zn). Tomada de: Varmazyari, M., Khani, Y., Bahadoran, F., Shariatinia, Z., & Soltanali, S. (2021). Hydrogen production employing Cu(BDC) metal-organic framework support in methanol steam reforming process within monolithic micro-reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 565–580. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.245><sup>87</sup>

Un ejemplo de la aplicación de la técnica se muestra en la [Ilustración 36]. Se observa que en los perfiles de TPR al aumentar la temperatura entre 100 y 500 °C, aumenta la distribución de óxidos de cobre sobre el soporte. En específico, se nota que los promotores que tienen una mayor interacción el óxido de cobre son el Gd y Zn, ya que presentan los perfiles con las mayores temperaturas de reducción (350-500 °C). De acuerdo con el gráfico, los promotores se pueden ordenar de acuerdo con su interacción con el óxido de cobre: Ce < Sm < Y < Pr ≈ La < Cu < Zn < Gd.<sup>87</sup>

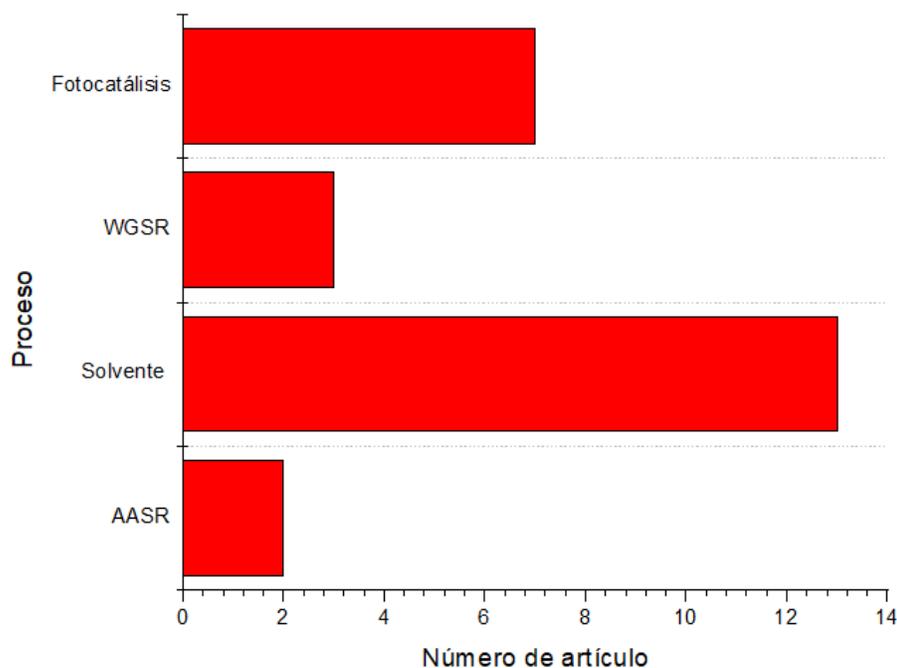
#### 4.5.4 La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (espectroscopía XPS o ESCA) es una técnica analítica de caracterización superficial que brinda información sobre el estado químico de oxidación de los elementos que conforman a un material. Existen seis métodos para la obtención de datos a partir de XPS:

- Survey: Es un espectro de barrido amplio (0 a 1200 eV), empleado para determinar la composición en un área específica del material.
- Múltiplex: Se emplea un espectro de energía entre 20-30 eV, brindando información sobre el estado químico de la superficie.
- Perfil de profundidad: A partir de un bombardeo iónico se obtiene información de la composición química como función de la profundidad de la muestra.
- Perfil variando el ángulo: Variando el ángulo de salida de los electrones se obtienen los perfiles de profundidad no destructivos, para ello, se emplea la técnica ARXPS (Angle-Resolved XPS), también conocida como ADXPS (angle-dependent XPS).
- Línea y Mapa: Funciona bajo los mismos fundamentos que el método múltiplex, con la diferencia de que en este caso se recaban los datos en varias áreas de la superficie del sólido.

## 5. PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

La producción de hidrógeno ( $H_2$ ) es importante para un camino hacia las energías limpias. Es en este punto es donde entra la importancia de los materiales nanoestructurados tipo MOFs aplicados en la catálisis heterogénea. Dado que una de las desventajas de los materiales MOFs es su poca estabilidad térmica [ver Tabla 4], éstos se han empleado principalmente en proceso de reformado de disolventes, fotocatálisis y la reacción Water-Gas Shift, como se muestra en la [Ilustración 37].



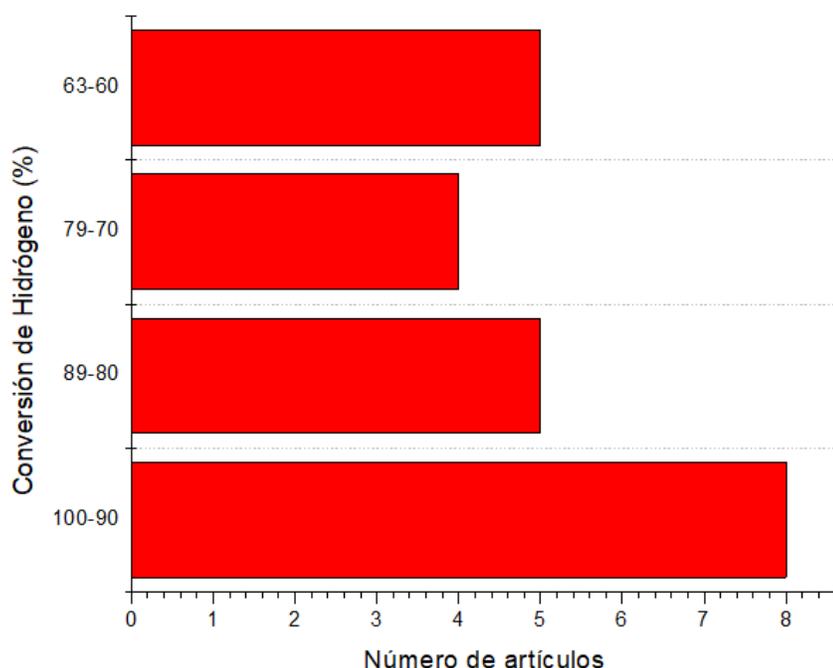
*Ilustración 37. Comparación de los procesos catalíticos encontrados en artículos en el periodo de tiempo 2020-2021, donde fue utilizado el material nanoestructurado de estudio. Los disolventes utilizados para los reformados fueron: metanol, glicerol, etanol, fenol, metano, glicerol acuso.*

Entre los principales procesos, donde se han empleado a los MOFs, destacan los siguientes:

- Reformado de metanol con vapor (por sus siglas en inglés “Steam Methanol reforming”, SMR).
- Reacción de desplazamiento agua-gas (por sus siglas en inglés “Water-Gas Shift Reaction”, WGSR).
- Reformado de metano en seco (por sus siglas en inglés “Dry Methane Reforming”, DMR).

- Reformado con vapor de ácido acético (por sus siglas en inglés “Acetic Acid Steam Reforming”, AASR).

De acuerdo con la investigación realizada y los artículos consultados ([Ilustración 38]), se observó que la conversión de hidrógeno para la mayoría de los materiales se encuentra por encima del 60%, destacando 8 trabajos donde la conversión alcanzó valores entre 90-100%. Esta ilustración muestra que los materiales MOFs tienen las características fisicoquímicas necesarias para producir H<sub>2</sub> con buenos rendimientos.



*Ilustración 38. Comparación de las conversiones de hidrógeno alcanzado por material nanoestructurado.*

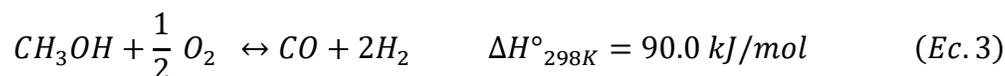
A continuación, se describen algunos de los procesos en donde los materiales MOFs han sido empleados para producir hidrógeno.

## 5.1 Reformado de metanol con vapor (SMR)

### 5.1.1 Descripción del proceso

Uno de los problemas de ocupar hidrógeno es su almacenamiento, de ahí que se busca rutas para obtener hidrógeno in situ. En particular, el reformado de metanol

(CH<sub>3</sub>OH) con vapor (SMR) ofrece una opción adecuada para este punto. A través de este proceso se puede obtener hidrógeno mediante las reacciones químicas 1-3 con metanol: reformado con vapor de agua (Ec.1), descomposición catalítica del metanol (Ec.2) y oxidación parcial del metanol con oxígeno (Ec.3). Los procesos 1 y 3 son endotérmicos; mientras que la reacción de descomposición es exotérmica, característica que la vuelve atractiva a nivel industrial.



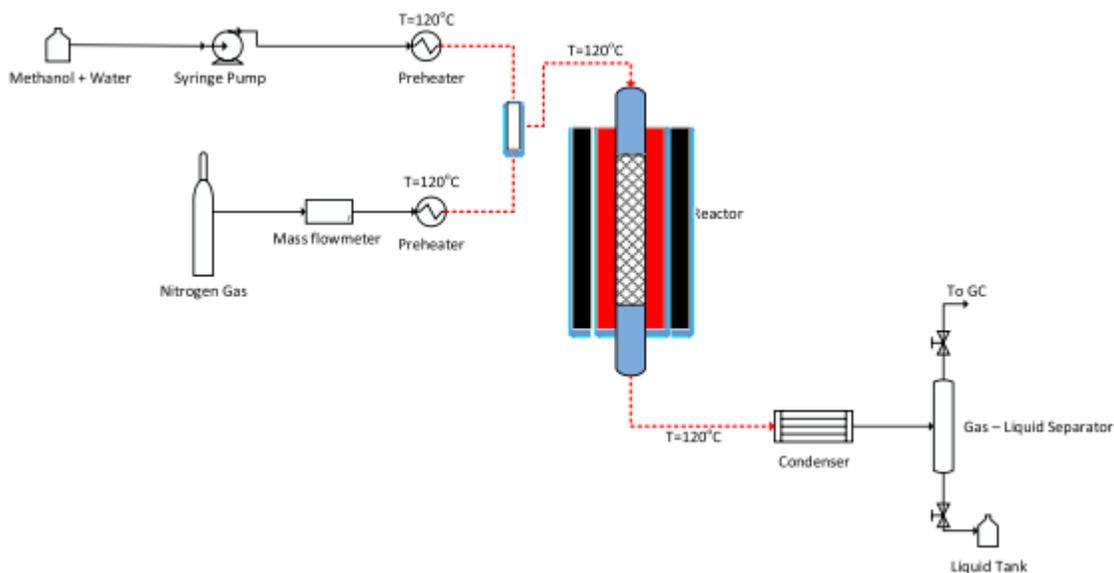
### 5.1.2 Condiciones de reacción

En la etapa del reformado de metanol se emplea agua como reactivo en un intervalo de temperatura de 200-400 °C [Ec.1]. Mientras que, en la segunda reacción, la descomposición del metanol [Ec.2], se produce de forma simultánea H<sub>2</sub> y monóxido de carbono (CO). Este paso se lleva a cabo a temperatura entre 270 y 280 °C, bajo una presión de 50 atm.<sup>88</sup> La tercera reacción es la de oxidación parcial de metanol [Ec.3], donde el CO es convertido a CO<sub>2</sub> a través del proceso WGS (Water-Gas Shift Reaction). Este proceso se lleva a cabo en dos etapas: altas temperaturas (HTS por sus siglas en inglés) y bajas temperaturas (LTS por sus siglas en inglés). En la primera etapa se obtiene 90% de conversión de CO a CO<sub>2</sub> y cerca del 10% de conversión es alcanzado durante la segunda etapa.<sup>89</sup>

### 5.1.3 DFP del proceso

Para este proceso se emplean comúnmente reactores de lecho fijo; sin embargo, estos presentan algunas desventajas como es la caída de presión. Por ello, se ha investigado, en los últimos años, la implementación de reactores monolíticos de menor tamaño que eviten la caída de presión; además de facilitar la transferencia de masa. El proceso se esquematiza en la [Ilustración 39], donde se tiene un reactor de lecho fijo, al cual se le alimenta una corriente a 120 °C, conformada por una mezcla de metanol-agua, cuya proporción puede ser de 0.8:1.0 o 1.0:1.0 en

mol. Además, en este proceso se emplea un catalizador de Cu soportando en óxido de zinc (ZnO).<sup>89</sup> Posteriormente, a la salida del reactor se tiene un condensador para posteriormente separar la mezcla a través de una columna de separación, obteniéndose H<sub>2</sub> por el domo.



**Ilustración 39.** Diagrama de flujo de proceso del MSR.

Tomado de: Fasanya, O. O., Al-Hajri, R., Ahmed, O. U., Myint, M. T. Z., Atta, A. Y., Jibril, B. Y., & Dutta, J. (2019). Copper zinc oxide nanocatalysts grown on cordierite substrate for hydrogen production using met.<sup>89</sup>

#### 5.1.4 Catalizadores utilizados

Los catalizadores más comunes, en este proceso, se pueden dividir en dos grupos: los que son basados en cobre o en metales de los grupos IIX-X de la Tabla periódica. Los basados en cobre son más activos y económicos; no obstante, éstos sufren de sinterización a temperaturas altas; mientras que los catalizadores del segundo grupo tienen mejor selectividad, son termodinámicamente más estables, pero su costo es mucho mayor en comparación a los de cobre. Por lo anterior, se busca utilizar catalizadores con selectividad alta para la formación de hidrógeno y por ende, baja selectividad hacia la formación del monóxido de carbono.

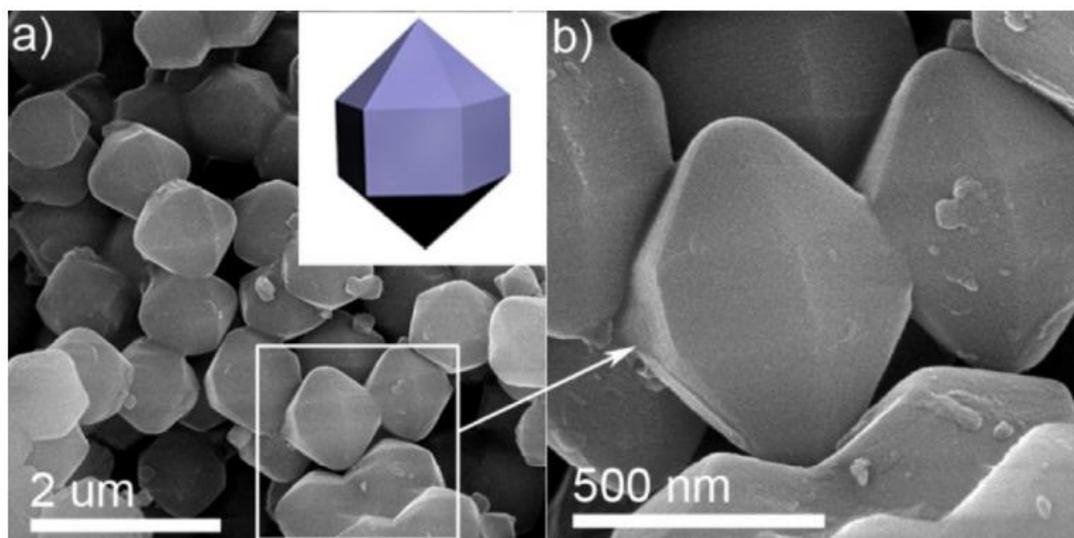
En este punto es donde entran los MOFs con sus propiedades únicas, como porosidad y área superficial específica altas. Principalmente, los MOFs se emplean como precursores para la síntesis de óxidos metálicos mesoporosos. Los más utilizados son los que se muestran en la [Tabla 5]:

**Tabla 5.** Comparación de conversión y selectividad con diferentes orígenes de  $Al_2O_3$ .  
Tomada de: Khani, Y., Kamyar, N., Bahadoran, F., Safari, N., & Amini, M. M. (2020). A520 MOF-derived alumina as unique support for hydrogen production from methanol steam reforming.<sup>88</sup>

Catalizador	Soporte	Metal activo (wt%)	T (°C)	Conv. (%)	$S_{H_2}$ (%)	$S_{CO}$ (%)
Cu-Ni	$Al_2O_3$ (Merck)	5%Cu y 5%Ni	300	82	70	8
Pt	$Al_2O_3$ (Alpha Aesar)	4.86%	300	62	60	-
Pt-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Al_2O_3$ (SASOL, Puralox SBa-200)	15%	340	67	-	-
Cu	$Al_2O_3$ (Merck)	10.8%	300	78	99	7.3
Cu	$Al_2O_3$ (derivado de MOF A520)	10.9%	300	95	99	3.8
Pd	$Al_2O_3$ (derivado de MOF A520)	3.1%	300	97	99	2.3

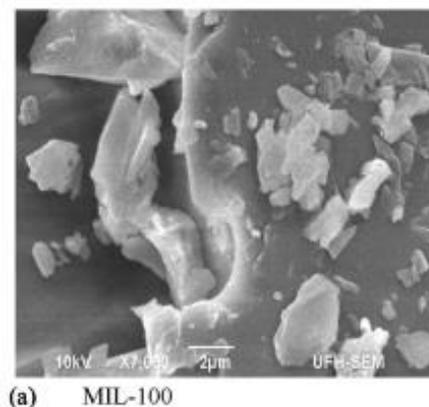
Sin embargo, actualmente se ha investigado a los siguientes MOF:

- MIL-96 ( $Al_{12}O(OH)_{18}(H_2O)_3(Al_2(OH)_4)[btc]_6 \cdot 24H_2O$ ):<sup>90</sup> Es empleado bajo las siguientes condiciones de operación: 210 °C y 10 bar. Posee una morfología octadecaédrica, como se observa en las fotografías de SEM mostradas en la [Ilustración 40]. Esta muestra resultó tener un área superficial específica de 313 m<sup>2</sup>/g<sup>91</sup> y una conversión del 90%.<sup>92</sup>



**Ilustración 40.** Técnica de caracterización SEM del catalizador MIL-96. Tomada de: Qiu, M., Chen, C., & Li, W. (2015). Rapid controllable synthesis of Al-MIL-96 and its adsorption of nitrogenous VOCs. In *Catalysis Today* (Vol. 258, pp. 132–138). Elsevier BV. <https://DOI.org/10.1016/j.cattod.2015.04.017><sup>91</sup>

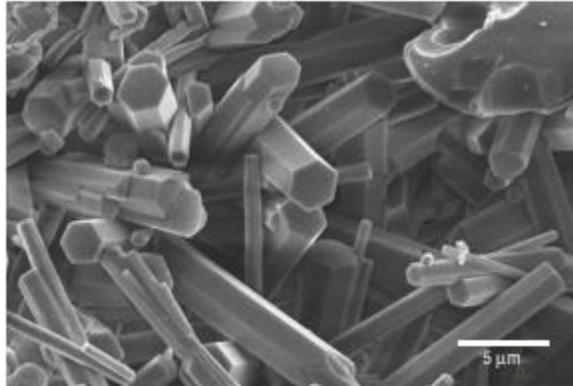
- MIL100 ( $[\text{Fe}_3\text{O}_8(\text{NO}_3)\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3\}_2]$ ): Particularmente, este material MOF es empleado bajo una temperatura de operación de 150 °C y 17 bar. A partir del análisis SEM (ver [Ilustración 41]), se observó que la muestra posee una morfología cristalina lisa.<sup>93</sup>



**Ilustración 41.** Técnica de caracterización SEM para el catalizador MIL100. Tomada de: Tella, A. C., Bamgbose, J. T., Adimula, V. O., Omotoso, M., Elaigwu, S. E., Olayemi, V. T., & Odunola, O. A. (2021). Synthesis of metal–organic frameworks (MOFs) MIL-100(Fe) functionalized with thioglycolic acid and ethylenediamine for removal of eosin B dye from aqueous solution. In *SN Applied Sciences* (Vol. 3, Issue 1). Springer Science and Business Media LLC. <https://DOI.org/10.1007/s42452-021-04163-w><sup>93</sup>

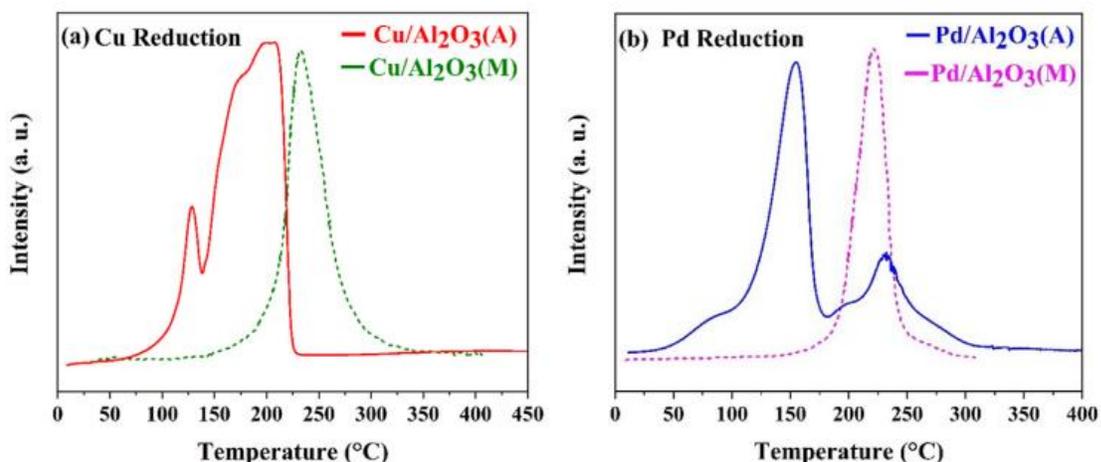
- MIL110 ( $\text{Al}_8(\text{OH})_{15}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{btc})_3$ ): Este material mesoporoso es activo bajo una temperatura de operación de 200 °C. Su morfología es de cristales alargados

en arreglo hexagonal, tal cual lo mostró la técnica de microscopía electrónica de barrido de la [Ilustración 42].<sup>94</sup>



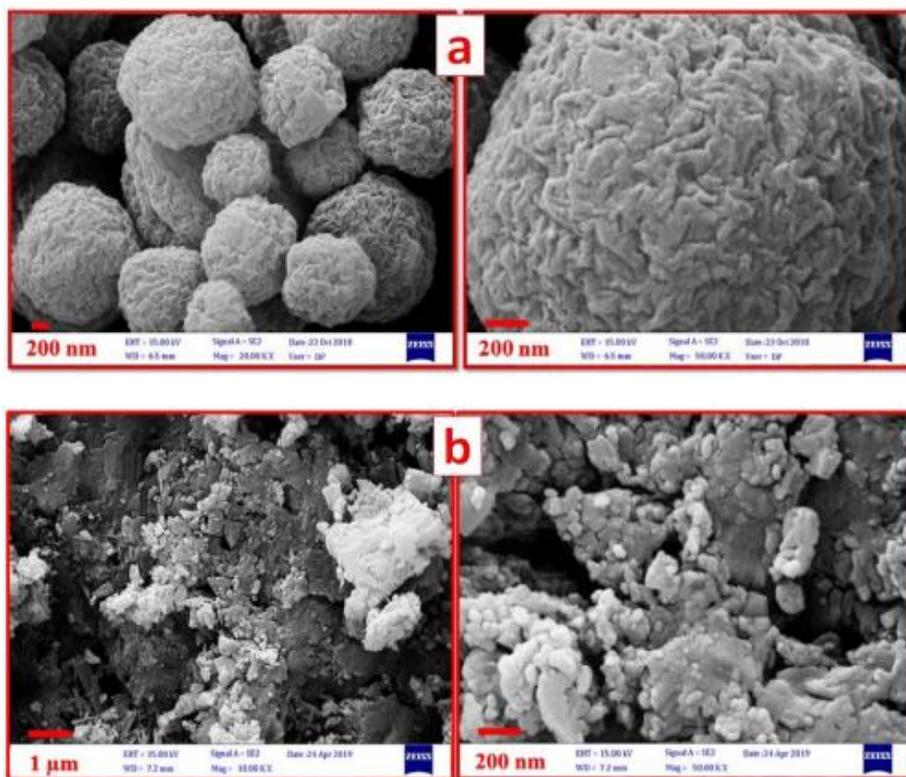
**Ilustración 42.** Técnica de caracterización SEM del MOF MIL-110. Tomada de: Volklinger, C., Popov, D., Loiseau, T., Guillou, N., Ferey, G., Haouas, M., Taulelle, F., Mellot-Draznieks, C., Burghammer, M., & Riekkel, C. (2007). A microdiffraction set-up for nanoporous metal–organic–framework-type solids. In *Nature Materials* (Vol. 6, Issue 10, pp. 760–764). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/nmat1991><sup>95</sup>

- MOF A520: Este material ha presentado gran interés en los últimos años, debido a que tiene temperaturas de operación entre 250 y 300 °C, además, de poseer excelentes características texturales: área superficial específica de 1,180 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro de 1.2 cm<sup>3</sup>/g y un tamaño de poro de 31.2 Å. Alcanzado una conversión de H<sub>2</sub> del 98%.<sup>88</sup> Además, este material se encuentra disponible comercialmente con un costo asequible para ser empleado como precursor de la  $\gamma$ -alúmina. Por otro lado, este material se ha empleado principalmente como soporte para la preparación de catalizadores con fase activa de Pd y Cu. En específico, el análisis TPR mostró para el caso del Cu y Pd soportados en alúmina derivada del MOF A520, un decremento en la temperatura de reducción en comparación con los catalizadores análogos soportados en alúmina comercial (**Ilustración 43**).<sup>96</sup> Asimismo se observó una morfología uniforme en el catalizador de Cu soportado en alúmina deriva del MOF 520, a diferencia de la variedad de morfologías observadas en el material soportado en alúmina comercial, como se observa en la [Ilustración 44].



**Ilustración 43.** Análisis TPR a muestra de Cu y Pd soportados en Alúmina comercial(M) y Alúmina derivada del MOF A520, (A) A) Reducción de Cu, B) Reducción de Pd .

Tomada de: Fasanya, O. O., Al-Hajri, R., Ahmed, O. U., Myint, M. T. Z., Atta, A. Y., Jibril, B. Y., & Dutta, J. (2019). Copper zinc oxide nanocatalysts grown on cordierite substrate for hydrogen production using methanol steam reforming. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 44, Issue 41, pp. 22936–22946). Elsevier BV. <https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.185>.<sup>96</sup>



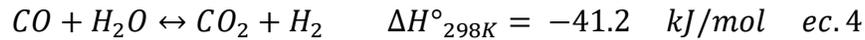
**Ilustración 44.** Análisis FE-SEM de catalizadores Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados en alúmina derivada de MOF A520 (a) y alúmina comercial (b). Tomada de: Fasanya, O. O., Al-Hajri, R., Ahmed, O. U., Myint, M. T. Z., Atta, A. Y., Jibril, B. Y., & Dutta, J. (2019). Copper zinc oxide nanocatalysts grown on cordierite substrate for hydrogen production using methanol steam reforming. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 44, Issue 41, pp. 22936–22946). Elsevier BV.

<https://DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.185>.<sup>96</sup>

## 5.2 Water-Gas Shift Reaction (WGS)

### 5.2.1 Descripción del proceso

La reacción de desplazamiento agua-gas (en inglés conocida como Water-Gas Shift, WGS) se lleva a cabo mediante la siguiente reacción química:



La reacción consiste en una reacción exotérmica y reversible, en la cual se ponen a reaccionar monóxido de carbono con vapor de agua. Los productos que se obtienen son hidrógeno y dióxido de carbono. Esta reacción es de gran interés a nivel industrial, porque ésta se ve involucrada en varios procesos. Por ejemplo, en la obtención de amoníaco (NH<sub>3</sub>) e hidrógeno. La primera vez que se registró el uso de esta reacción fue en 1888 por Rhodes. En ese momento se empleó un catalizador con base en hierro y cromo, con una temperatura de operación entre 400 y 500 °C, consiguiendo una producción de hidrógeno de hasta el 98%.<sup>97,98</sup>

### 5.2.2 Condiciones de reacción y catalizadores más comunes

Como se mencionó anteriormente (sección 5.1.2), esta reacción se lleva a cabo en reactores de lecho fijo en dos etapas, donde cada una se lleva a cabo bajo condiciones térmicas diferentes. La primera etapa es la más importante. Se le denomina de alta temperatura (en inglés high temperature shift, HTS) y se lleva a cabo en un intervalo amplio de temperatura de 350 a 600 °C, bajo una presión de operación de 8,375 kPa. Además, se realiza en condiciones adiabáticas, aumentando la temperatura a lo largo de reactor.

Los catalizadores típicamente utilizados se llaman ferrocromáticos debido a su composición aproximada del 87-95% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2% de MgO y el resto de compuesto volátiles.<sup>99</sup> La síntesis suele ser por coprecipitación a partir de sulfatos de hierro y cromo, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, mediante Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Antes de someterlo a una etapa de pre-reducción, el material es lavado para eliminar al sulfato remanente, dado que éste envenenaría al catalizador de la segunda fase.

Luego se lleva a pre-reducción entre 315-460 °C, para luego ser llevado a una calcinación con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita), para obtener la fase α-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Esta fase es la catalíticamente activa durante el proceso. Para una mejor función de catalizador se emplean diversos promotores. En este caso, se adiciona Cu<sup>0</sup> para disminuir la energía de activación y aumentar la selectividad hacia la formación del hidrógeno; además, se agrega óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para evitar la sinterización de la fase activa, la α-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

En la [Tabla 6] se realiza una comparación de la composición del catalizador, sus condiciones de operación y la conversión de CO alcanzada.<sup>100</sup> En los primeros dos casos, se observa que al aumentar la composición de Fe aumenta la conversión de CO a la par que se disminuye la temperatura de operación de 400-450 °C a 360 °C. Sin embargo, la principal desventaja es que se requiere aumentar la presión de 1 a 20 bar. Por otro lado, en los últimos dos casos, se muestra el efecto de la adición de Cu al material. Se nota que las conversiones alcanzadas son intermedias en comparación a los dos casos anteriores. La ventaja de agregar Cu se da en la presión de operación, la cual puede situarse entre 1 y 10 bar.

**Tabla 6.** Comparación y selectividad de diferentes catalizadores empleados para HTS. Tomada de: Lee, D.-W., Lee, M. S., Lee, J. Y., Kim, S., Eom, H.-J., Moon, D. J., & Lee, K.-Y. (2013). The review of Cr-free Fe-based catalysts for high-temperature water-gas shif.<sup>101</sup>

Catalizador	Composición	Presión de operación (bar)	Temperatura de operación (°C)	Conversión de CO (%)
Fe/Cr	91% Fe/9% Cr	1	400-450	68
Fe/Cr	93% Fe/7%Cr	20	360	89
Fe/Cr/Cu	89% Fe/9%Cr/2Cu	1	400-450	79
Fe/Cr/Cu	90%Fe/8%Cr/2%Cu	10	380	79

Continuando con la segunda etapa del proceso de WGSR, llamada de baja temperatura (en inglés low temperature shift, LTS). Esta ocurre en un intervalo de 150 a 300 °C bajo una presión de operación entre 25 y 35 bar. Los catalizadores comúnmente utilizados para esta etapa son los óxidos de zinc y cobre, ZnO y CuO, donde la fase catalíticamente activa son el Cu<sup>0</sup> y Zn<sup>0</sup>. Es común el diseño de un

catalizador soportado en alúmina y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como promotor, que evita la sinterización del Cu. La composición típica de estos catalizadores es: 68-73% de ZnO, 15-20% de CuO, 9-14% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 2-5% de Mn, Al y óxidos de Mg y el resto, 15-33% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>102</sup>

El mecanismo de reacción para el proceso WGS normalmente es del tipo redox y se pueden agrupar en dos clases: el primero es de tipo regenerativo “Rideal-Eley”, el cual suele ser el más adecuado para los catalizadores con composición de fase activa de  $\text{Fe}^0/\text{Cr}^0$ ; mientras que, para el segundo es tipo asociativo “Langmuir-Hinshelwood” que suele emplearse para catalizadores con fase activa de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>103</sup>

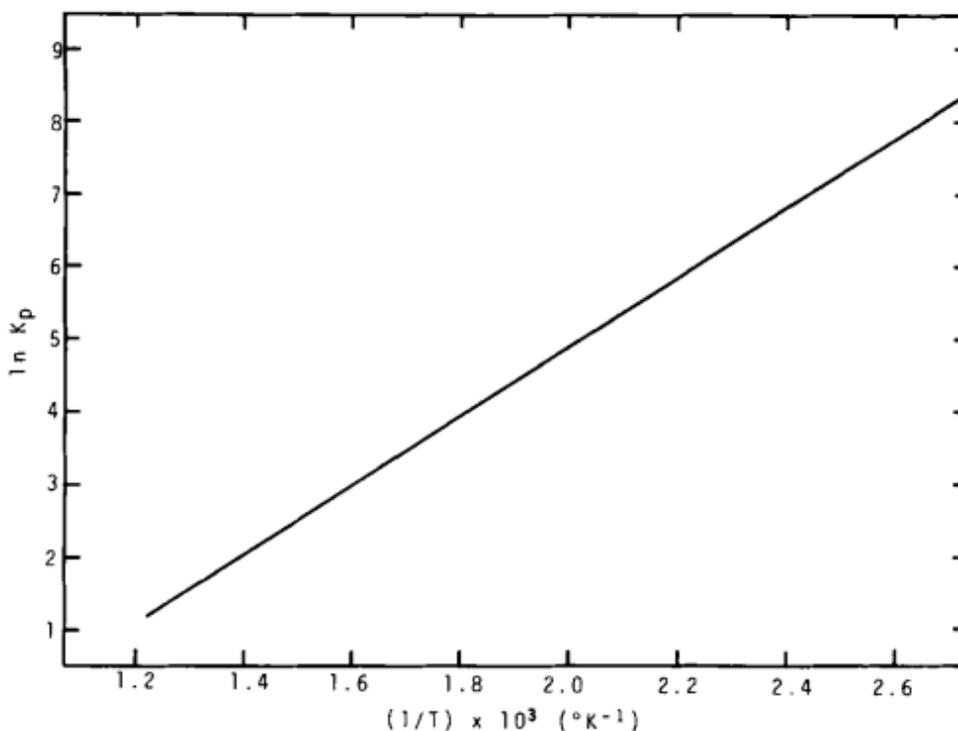
### 5.2.3 Parámetros termodinámicos

Para la constante de equilibrio se plantea la siguiente ecuación como función de la temperatura:<sup>104</sup>

$$K_p = \exp[4577.8/T - 4.33] \quad \text{ec. 5}$$

Donde T está dada en [K].

Al graficar la constante de equilibrio como función del inverso de la temperatura, se obtiene una tendencia lineal creciente, donde se observa que para tener una mayor producción de hidrógeno, el proceso debe llevarse a temperaturas de reacción bajas [**Ilustración 45**]. Sin embargo, para poder obtener una rapidez de reacción se requiere temperaturas de reacción más altas. Es decir, se ve favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas y cinéticamente a altas temperaturas, aunado a que no hay cambios de volumen, la reacción de formación de  $\text{H}_2$  no se ve afectada por cambios de presión.



**Ilustración 45.** Constante de equilibrio en función de la temperatura.

Tomada de: J. Sumner, A. Potter, N. J. Simms, J. E. Oakey. (2015) Hot corrosion resistance of gas turbine materials in combusted syngas environments. *Materials at High Temperatures* 32:1-2, pages 177-178.<sup>104</sup>

Debido que para el proceso de Water-Gas Shift Reaction se utilizan catalizadores de hierro y cobre, tal cual se mostró en la [Tabla 6], para el caso de materiales MOFs, se ha investigado principalmente el uso de CuO/CeO<sub>2</sub> para la etapa de LTS. Este es sintetizado por medio de un método de coprecipitación a partir de CuCe-BTC MOF y ácido benzoico-1,3,5-tricarboxílico (H<sub>3</sub>BTC) como ligante orgánico y reducido a 400 °C por una hora en presencia de H<sub>2</sub>/Ar al 4%. Este catalizador presenta una conversión máxima del 80% de CO, una estabilidad a lo largo de 90 h de funcionamiento, morfología cúbica compuesta por nanorods con un diámetro de 450 nm, temperatura de operación de 300 °C y un área superficial específica de 89 m<sup>2</sup>/g.<sup>105</sup>

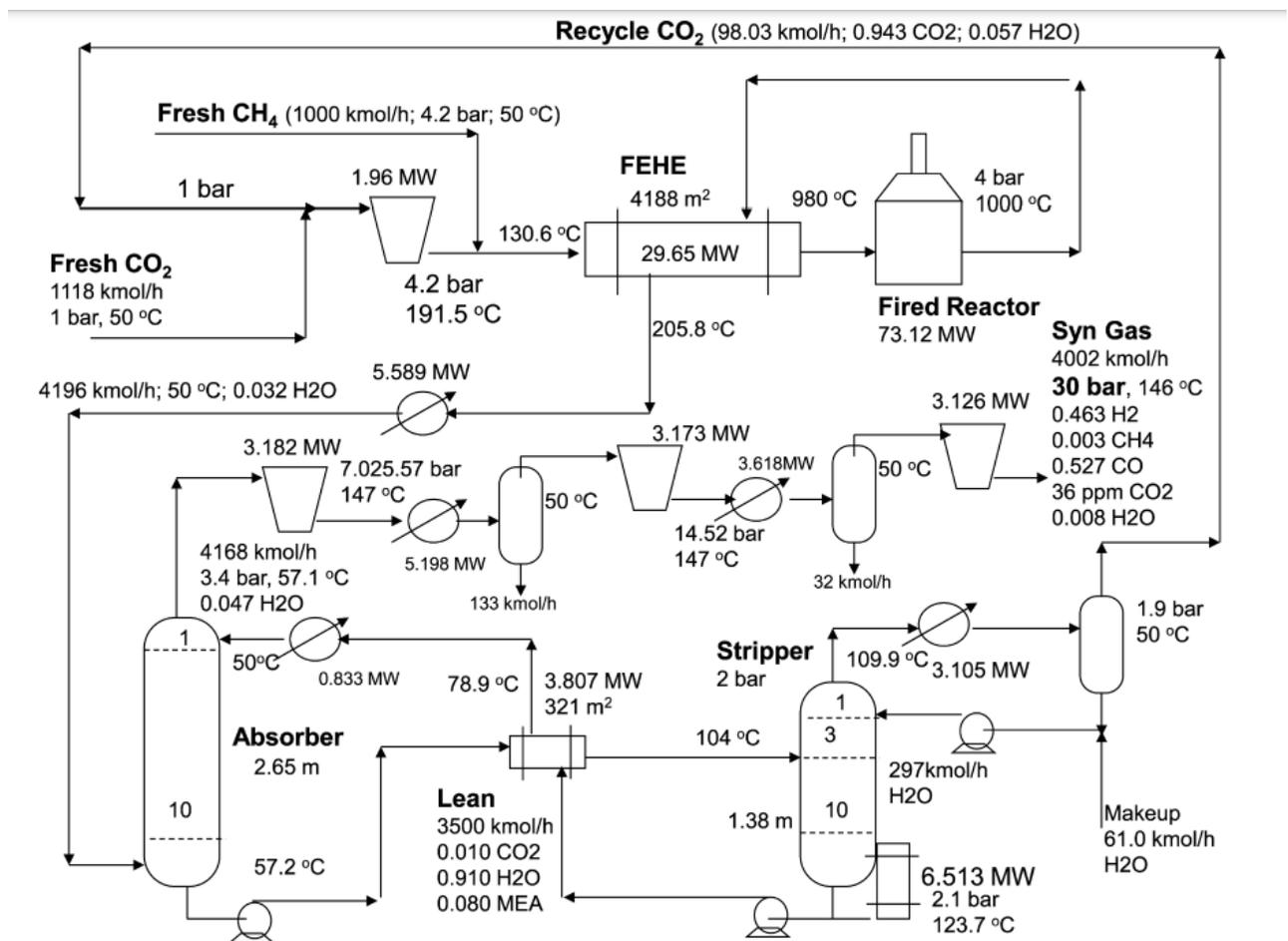
## 5.3 Reformado de metano en seco (DRM)

### 5.3.1 Descripción del proceso

En el reformado de metano en seco (en inglés llamado Dry Methane Reforming, DMR) se hace reaccionar el metano con dióxido de carbono, ver ecuación 6. En general, la reacción se ve favorecida a bajas presiones y altas temperaturas (ec.6). Para ello se emplean reactores de lecho fluidizado.



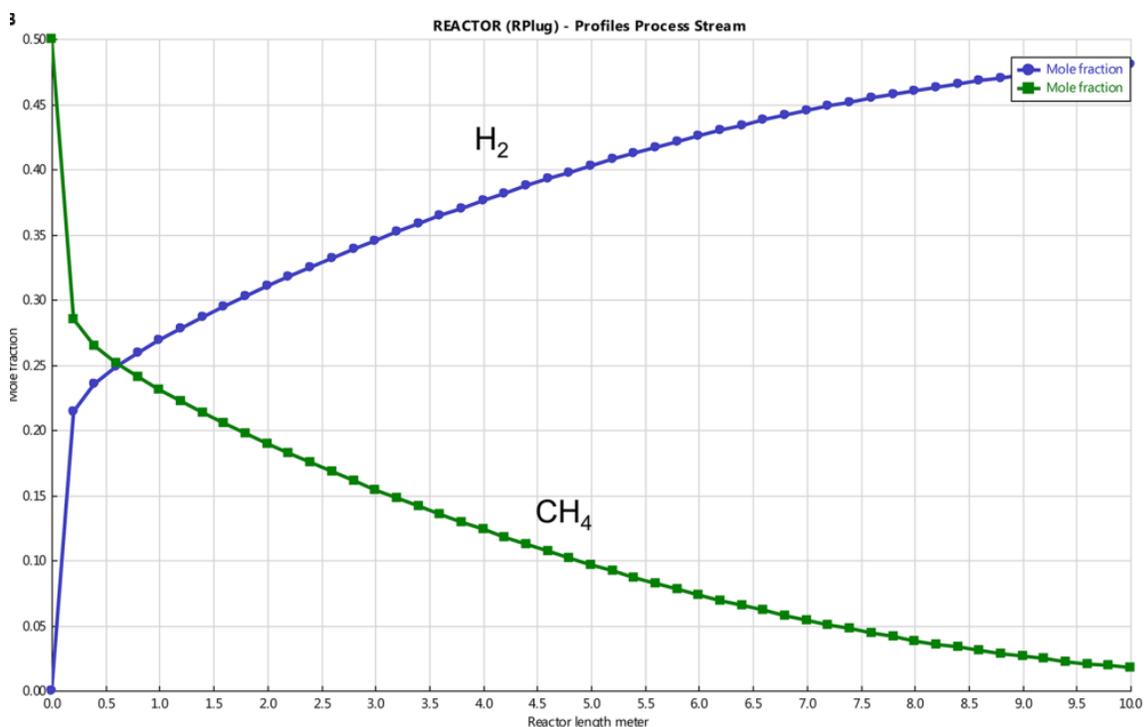
### 5.3.2 Condiciones de operación y DFP



*Ilustración 46.* Diagrama del proceso DRM.

Tomada de: W. Luyben (2014) *Design and Control of the Dry Methane Reforming Process*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 37, 14423–14439. DOI.org/10.1021/ie5023942.<sup>106</sup>

En la [Ilustración 46], se muestra el diagrama de flujo del proceso de DRM. La parte central del diagrama consiste en operar un reactor de lecho fluidizado a una temperatura de 1000 °C y 4 bar de presión, con un caudal de reciclaje de 98.03 Kmol/h, obteniendo una conversión de metano del 99%, con un caudal de alimentación de CO<sub>2</sub> fresco de 1118kmol/h a 50 °C y 1 bar de presión. Al final del proceso se obtienen 1851 kmol/h de H<sub>2</sub>. También existe el proceso sin recirculación de corriente de CO<sub>2</sub> donde se opera a una menor presión (0.763 bar); sin embargo, a las mismas condiciones de alimentación se tiene un menor rendimiento de conversión de H<sub>2</sub>.<sup>106,107</sup> Mientras que, a presión constante, al aumentar la temperatura se obtiene mayor conversión de metano. También, se tiene reportado una mayor conversión cuando se aumenta la relación de CH<sub>4</sub> a la alimentación, manteniendo la temperatura y la presión constantes.



*Ilustración 47. Perfiles de composición en reactor con flujo de calor fijo. Tomada de: W. Luyben (2014) Design and Control of the Dry Methane Reforming Process. nd. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 37, 14423–14439. DOI.org/10.1021/ie5023942.<sup>106</sup>*

Por otro lado, en la **ilustración 47** se muestran los perfiles de conversión del hidrógeno y metano, respectivamente. Se nota que la formación de metano crece

de forma exponencial conforme aumenta la longitud del reactor de lecho fluidizado, bajo las siguientes condiciones de operación: 1000 °C y 4 bar de presión.

### 5.3.3 Catalizadores más comunes

Los catalizadores más usados para esta reacción son bimetálicos a base de Ni-Co soportados en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El primer catalizador bimetálico para la reacción DRM fue sintetizado a partir de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, acetato de níquel tetrahidrato, oxalato monohidrato de amonio, metanol y 1-hexanol. Con este catalizador se obtiene una conversión de 86% de CH<sub>4</sub>, 77% de CO, acompañadas de una formación del 78-80% de H<sub>2</sub>, a una temperatura de 750 °C y 3 bar de presión.<sup>108</sup>

Otro catalizador fue sintetizado a partir de la coprecipitación de una solución de Mg y Ni, utilizando una solución al 0.5 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 1.0 M de NaOH, a una temperatura de operación de 600 °C y una presión de 1 bar. En presencia de este catalizador se registró una conversión de hasta el 83% de CH<sub>4</sub>. Una de las razones para su desempeño catalítico es su área superficial específica de 115 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 0.41cm<sup>3</sup>/g.<sup>109</sup>

Recientemente, para materiales tipo MOF se ha investigado el uso de catalizadores basados en níquel, a partir del MOF MIL-53(Al) (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>AlO<sub>5</sub>) con ligantes de benzendicarboxilato (BDC) ([Al(OH)BDC]<sub>x</sub>). Este catalizador posee una excelente área superficial específica de 1,397 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 0.59 cm<sup>3</sup>/g. También, se ha registrado que es posible su uso a una temperatura de operación de hasta 650 °C bajo una presión de 1 bar.<sup>110</sup>

## 5.4 Reformado con vapor de ácido acético (AASR)

### 5.4.1 Descripción del proceso

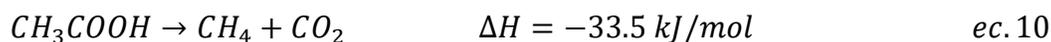
El reformado con vapor de ácido acético (en inglés conocido como Acetic Acid Steam Reforming, AASR), se emplea el ácido acético obtenido a partir de biomasa.

Una de la ventaja que ofrece este proceso, en comparación con el SMR, es que el ácido acético no es inflamable a comparación de metanol.<sup>111</sup>

En la ecuación 7 se muestra la descomposición del ácido acético, seguida de la ecuación 8 correspondiente a la reacción de WGSR. La ecuación 9 muestra la reacción global del proceso, donde se producen 4 mol de hidrógeno por cada 2 mol de ácido acético que se alimentan al reactor.<sup>112,113</sup> La primera y la tercera son reacciones de carácter endotérmico; mientras que la reacción de WGSR es exotérmica.



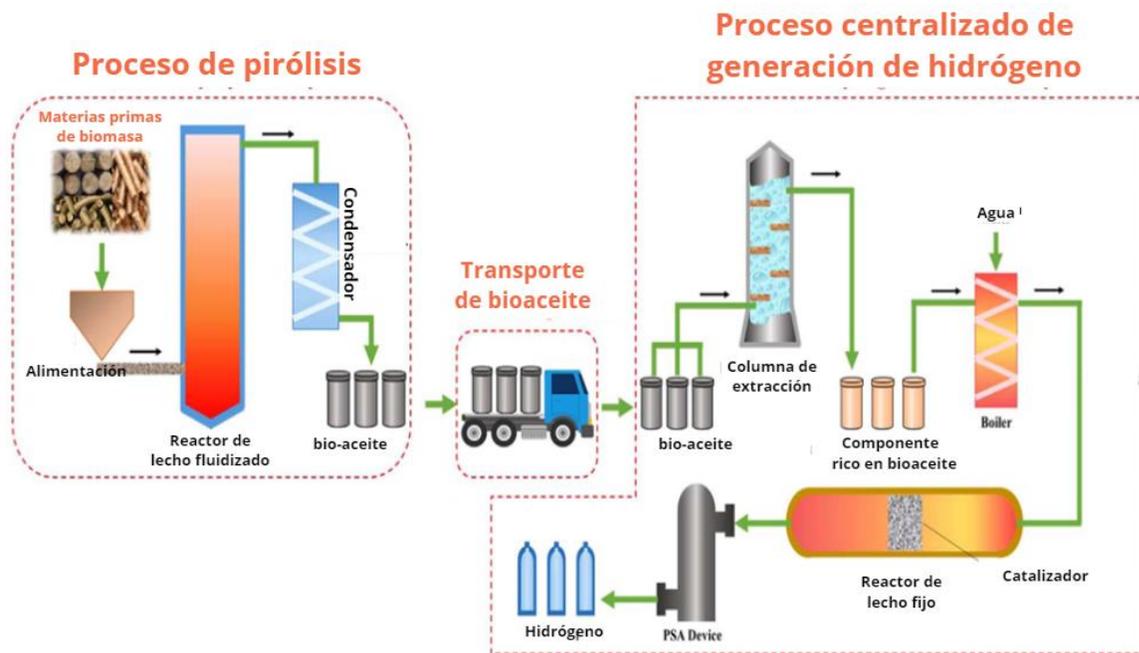
También, se pueden llevar las siguientes reacciones de forma simultánea, donde se obtiene metano a través de la descomposición de ácido acético (ec.10):



Por otro lado, si la reacción se lleva a bajas temperatura, se obtiene acetona de acuerdo con la (ec.11):



Finalmente, en la **[Ilustración 48]** se muestra el diagrama de flujo a nivel industrial para la obtención de hidrógeno a partir del proceso AASR partiendo de biomasa como materia prima. En específico, en la primera etapa se obtiene el bioaceite con un proceso de pirolisis, para posteriormente llevarse a cabo el proceso de reformado con vapor para la obtención de hidrógeno.



*Ilustración 48. Diagrama de producción de hidrógeno.*

Tomada de: Chen G, Tao J, Liu C, Yan B, Li W, Li X. Hydrogen production via acetic acid steam reforming: A critical review on catalysts. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017; 79: 1091-1098. DOI:10.1016/j.rser.2017.05.107.<sup>113</sup>

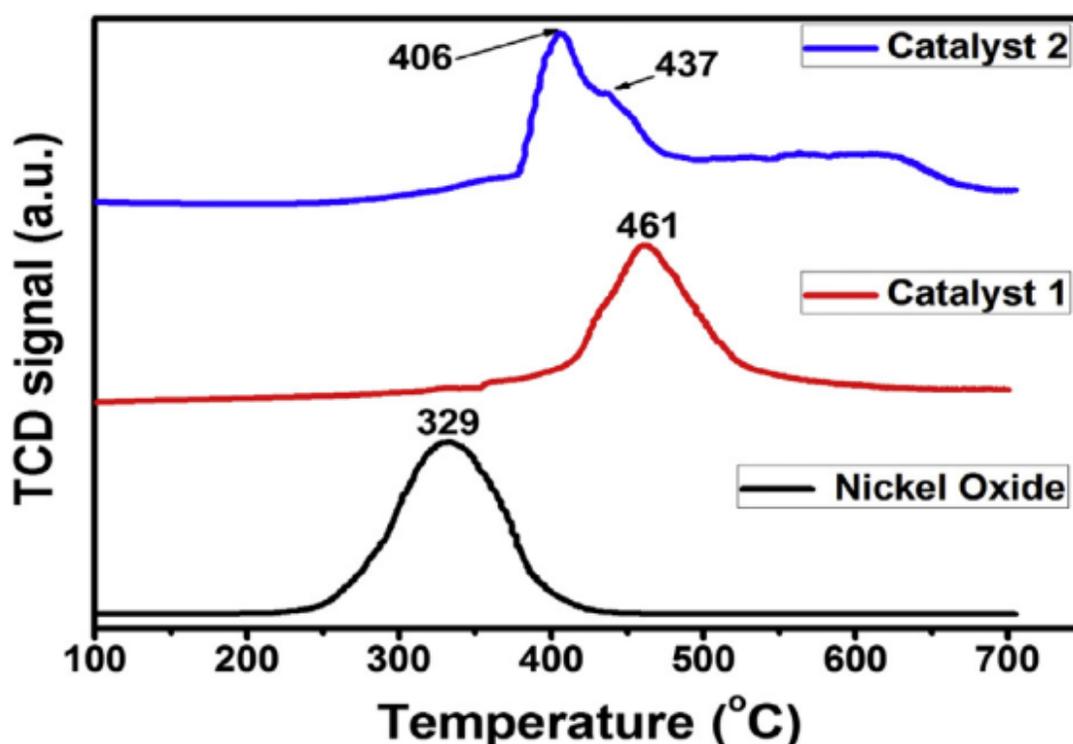
#### 5.4.2 Condiciones de operación y catalizadores más utilizados

La parte central proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo a una temperatura de 600 °C y una presión de 1 bar [Ilustración 48]. Bajo estas condiciones se obtiene una conversión de hasta el 90% de H<sub>2</sub>. Es importante, mencionar que el uso de reactores de lecho fijo presenta problemas por deposición de carbono, que, a tiempos prolongados de operación, la superficie del catalizador es envenenada.<sup>114</sup>

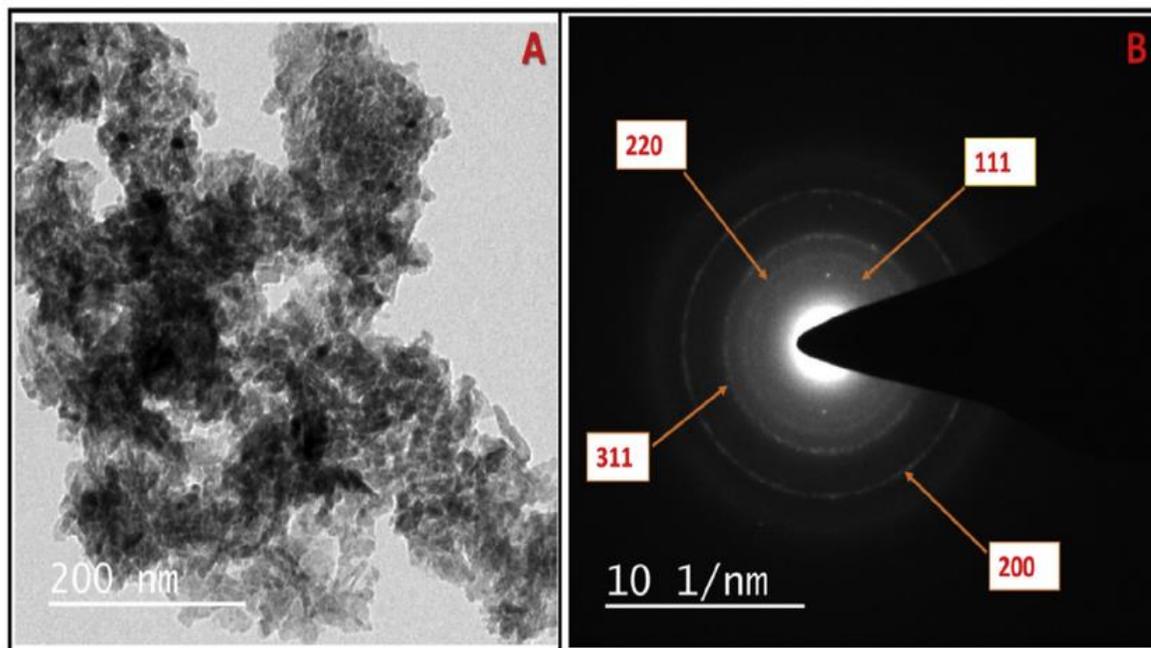
Dentro de los catalizadores más usados en este proceso destacan los basados en Ni, Co y Fe debido a su bajos costo, siendo el de Ni es el más usado debido a una alta reactividad ante los enlaces C-C y O-H. Sin embargo, uno de los problemas que presentan los catalizadores a base de Ni, es el riesgo de la formación de coque, que conlleva a la desactivación del catalizador. También se pueden

emplear metales nobles como Ru, Pd y Pt; sin embargo, estos son más costosos, por ellos, no se emplean con frecuencia.

Por lo anterior, se buscan nuevos catalizadores y es donde entra el uso de los MOF, el de mayor interés es Ni-Complex/ALC, donde “Complex” es Ni[(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y ALC es el MOF  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> que opera entre 400-650 °C,<sup>113,115</sup> con una conversión de hasta el 90% de H<sub>2</sub>. El análisis TPR de la [Ilustración 49], mostró que las especies de Ni en los catalizadores Ni-Complex, Ni-Complex/ALC y sólo óxido de níquel, se redujeron en un intervalo de temperatura entre los 400 y 600 °C. Por otro lado, a partir del análisis TEM se observó que este material posee una morfología correspondiente al CeO<sub>2</sub> ([Ilustración 50]).



*Ilustración 49.* Análisis TPR de Ni-Complex/ALC (Catalyst 1), Ni-Complex (Catalyst 2), óxido de níquel. Tomada de: Kumar, A., & Sinha, A. S. K. (2020). Comparative study of hydrogen production from steam reforming of acetic acid over synthesized catalysts via MOF and wet impregnation methods. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 45, Issue 20, pp. 11512–11526). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.097>.<sup>116</sup>



**Ilustración 50.** Análisis TEM sobre el catalizador Ni-Complex/ALC. Tomada de: Kumar, A., & Sinha, A. S. K. (2020). Comparative study of hydrogen production from steam reforming of acetic acid over synthesized catalysts via MOF and wet impregnation methods. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 45, Issue 20, pp. 11512–11526). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.097>.<sup>108116</sup>

**Tabla 7.** Comparación de diferentes catalizadores utilizados en el proceso AASR. Tomada de: a) Basagiannis, A. C., & Verykios, X. E. (2007). Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15), 3343–3.<sup>116</sup>

Catalizadores	Composición (wt%)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	9.88% Ni	7.78	0.059	22.23
Ni – Co/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	4.96%Ni, 4.99%Co	17.28	0.100	23.06
Co/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	9.99%Co	15.06	0.097	25.63
Ni-Complex/ALC <sup>b</sup>	-	120.00	0.250	37.00

En la **Tabla 7** se muestra un listado de los catalizadores de níquel y/o cobalto que han tenido un gran interés en décadas pasadas. El catalizador más importante dentro de ellos es el sintetizado con complejos de Ni, esto debido a su gran área superficial específica (120 m<sup>2</sup>/g).

## CONCLUSIONES

Al hablar del progreso de la humanidad se hace referencia a las mejoras y avances en sus diferentes campos a lo largo de la historia. Todos ellos se han visto impulsados y sostenidos por el uso de diferentes fuentes de energías, empezando con el uso del fuego y la fuerza humana; sin embargo, con el paso del tiempo fue necesario innovar en fuentes de energía. Para los siglos XX y XXI, el uso de combustibles fósiles ha sido la principal fuente de energía en el mundo. Sin embargo, su uso ha generado problemas de contaminación, como el efecto invernadero, que contribuye al cambio climático. Para ser frente a esto, la humanidad ha buscado fuentes de energías limpias y renovables, tales como el uso del hidrógeno, como combustible en pilas de combustible.

Así, el  $H_2$  al no encontrarse en la naturaleza, se obtiene de procesos catalíticos. Dentro de la catálisis han incursionado materiales tipo MOF, los cuales son nuevos materiales que han llamado la atención por ser una alternativa innovadora y de gran interés en campos como la generación de energía, medio ambiente y salud. Sus propiedades de interés son sus altas áreas superficiales, morfologías definidas, tamaños de poro ajustables y volúmenes de poro constantes. Sin embargo, presentan un reto, su baja estabilidad térmica y mecánica. Para hacer frente a este reto, se han innovado maneras para mejorar a los MOFs, como los llamados derivados de MOFs y compuestos de MOFs. Lo anterior ha permitido mejorar su estabilidad térmica y mecánica. Debido a esto, en el campo de la producción de  $H_2$  a nivel industrial se emplean principalmente en los procesos de reformado de disolventes, donde sus condiciones de reacción no son tan agresivas.

Dentro de los esfuerzos de investigación y desarrollo a nivel mundial en este tipo de materiales, destaca China como la que tiene mayor investigación en este tema, seguidas de Irán y USA. En particular México muestra un campo de oportunidad para el desarrollo e investigaciones de estos nuevos materiales. El desarrollo de nuevas líneas de investigación en estos materiales puede ayudar a disminuir o incluso eliminar la dependencia de los combustibles fósiles. Así, en este trabajo se mostró que existe un gran interés a nivel mundial en el desarrollo de estos nuevos materiales para la generación de una fuente de energía limpia.

## ANEXOS

### ANEXO 1. Creación de base de datos

Se creó una [base de datos \(ver vínculo\)](#), donde se recopiló la información de diversos artículos científicos comprendidos en las últimas dos décadas. Se analizó y organizó la información en diferentes categorías como: país, variable analizada, tipo de proceso, año de publicación, revista, etc.

Todos los artículos recabados se encuentran enfocados en la producción de hidrógeno con ayuda de materiales nanoestructurados tipos MOFs. Esta base se creó para tener una visión de estado del arte que existe a nivel mundial.

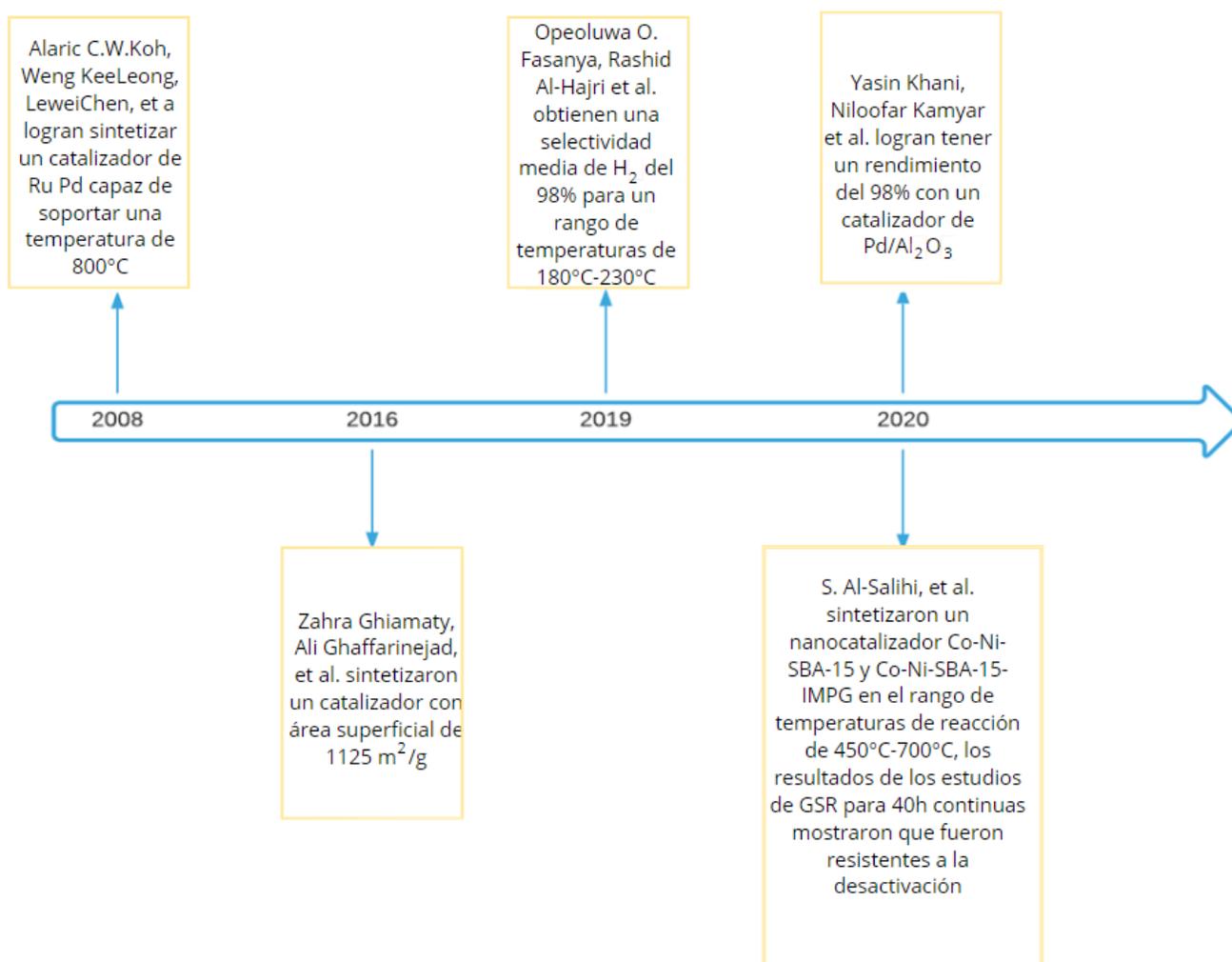
A continuación, se describe la metodología de trabajo seguida para la formación de la base de datos:

- Desarrollo de la base de datos.
  - En este trabajo la base de datos tiene las siguientes categorías: DOI, año de publicación, autor, revista de la publicación, material analizado, proceso para el que fue ocupado, reacción central de interés, variable principal analizada, naturaleza del material y el país de origen.
- Recabar artículos generales que contuvieran palabras claves.
  - En este rubro se realizó una recopilación de artículos con las palabras claves: MOF, nanocatálisis, producción de hidrógeno, nanomateriales.
- Búsqueda de artículos en base de datos en línea.
  - Para este punto se emplearon la base de datos de la biblioteca UNAM, ScienceDirect, Scopus y ACS Publications.
- Depuración de artículos encontrados.
  - Posterior a la búsqueda, se realizó una lectura selectiva de los artículos recabados, eliminando aquellos que no cumplieron con los objetivos de esta estancia.
- Uso de softwares para el tratamiento de datos.
  - En esta actividad se adquirió conocimiento técnico para el uso y manejo de los programas de Origin y Mendeley, útiles para construir las gráficas y ordenar las referencias bibliográficas, respetivamente.
- Lectura de artículos sobre catalizadores nanoestructurados y extracción de información de los artículos.
  - En este punto se realizó la lectura comprensiva de los artículos. Como resultado se extrajo la información de interés: área superficial,

temperatura del proceso, morfología y técnicas de caracterización empleadas.

- Realización de cuadros sinópticos y esquemas comparativos.
  - Posteriormente, se construyeron cuadros sinópticos y esquemas que permitieron visualizar cambios en las variables analizadas en este proyecto

## ANEXO 2. Línea del tiempo



*Línea del tiempo 2. Materiales nanoestructurados con propiedad menos comunes encontrados en las últimas décadas*

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Yin S. El descubrimiento del fuego también trajo efectos negativos para los seres humanos. *the new york times*. Published 2016. <https://www.nytimes.com/es/2016/08/16/espanol/el-descubrimiento-del-fuego-tambien-trajo-efectos-negativos-para-los-seres-humanos.html#:~:text=Cuando los primeros humanos descubrieron,dificiles de masticar y digerir.>
2. Historia del petróleo. Junta de castilla de Nuevo León. Published 2018. <https://energia.jcyl.es/web/es/biblioteca/historia-petroleo.html>
3. U.S. Energy Information Administration (EIA), Nalley S, Larose A. IEO2021 Highlights. *Energy Information Administration*. 2021; 21. [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/IEO2021\\_ReleasePresentation.pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/IEO2021_ReleasePresentation.pdf)
4. Centi G, Perathoner S. Chemistry and energy beyond fossil fuels. A perspective view on the role of syngas from waste sources. *Catal Today*. 2020; 342: 4-12. doi:10.1016/j.cattod.2019.04.003
5. Vohra K, Vodonos A, Schwartz J, Marais EA, Sulprizio MP, Mickley LJ. Global mortality from outdoor fine particle pollution generated by fossil fuel combustion: Results from GEOS-Chem. *Environ Res*. 2021; 195: 110754. doi:10.1016/j.envres.2021.110754
6. Schallenberg JC, Gonzalo R, Izquierdo P, et al. *Energías Renovables y Eficiencia Energética*.
7. Cui WG, Zhang GY, Hu TL, Bu XH. Metal-organic framework-based heterogeneous catalysts for the conversion of C1 chemistry: CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *Coord Chem Rev*. 2019; 387: 79-120. doi:10.1016/j.ccr.2019.02.001
8. IRENA. *Global Energy Transformation: A Roadmap to 2050*.; 2019. <https://www.irena.org/publications/2019/Apr/Global-energy-transformation-A-roadmap-to-2050-2019Edition>
9. Asociación Empresarial Eólica. La eólica en el Mundo. <https://aeolica.org/sobre-la-eolica/la-eolica-en-el-mundo/>.
10. Rodriguez S, Lizeth K, D PP, et al. Propiedades del hidrógeno y el paladio y su papel en el desarrollo de fuentes alternas de energía. Published online 2009.
11. Llorca J. El hidrógeno y nuestro futuro energético. Published online 2010:1-124.
12. Mendoza Medellín A, Universidad Autónoma del Estado de México. El hidrógeno y la energía - Dialnet. *CIENCIA ergo-sum*, ISSN 1405-0269, Vol 13, N° 1. 2006; 13: 99-104. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5167062>
13. Karina Suárez Alcántara. Un poco de todo sobre el hidrógeno. *Revista Ciencia*. 2019;70(1):72-80. [https://www.revistaciencia.amc.edu.mx/images/revista/70\\_1/PDF/Hidrogeno.pdf](https://www.revistaciencia.amc.edu.mx/images/revista/70_1/PDF/Hidrogeno.pdf)
14. Linares Hurtado JI, Moratilla Soria BY. *Análisis de Situación y Prospectiva de Nuevas Tecnologías Energéticas: El Hidrógeno y La Energía*.; 2017.

15. Fareed Z, Pata UK. Renewable, non-renewable energy consumption and income in top ten renewable energy-consuming countries: Advanced Fourier based panel data approaches. *Renew Energy*. 2022; 194: 805-821. doi:10.1016/j.renene.2022.05.156
16. Solano JR. Hacia una economía basada en el hidrógeno. *Nueva Serie*. 2004;4(1):165-180. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4003648&info=resumen&idioma=ENG%0Ahttps://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4003648&info=resumen&idioma=SPA%0Ahttps://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4003648>
17. Berry GD, Aceves SM. La Economía del Hidrógeno como Solución al Problema de la Estabilización del Clima Mundial. *Acta Univ*. 2006; 16(1): 5-14. doi:10.15174/au.2006.192
18. Mario Morales Velasco. *Evaluación técnica y económica de proyectos de hidrógeno verde en edificación, industria y transporte*. Universidad Politécnica de Madrid; 2021.
19. Gobierno de Colombia, Bradbrook AJ, Dickinson RR, et al. Tecnologías del HIDRÓGENO y perspectivas para Chile. *Journal of Energy and Natural Resources Law*. 2021;13(1):1-2. <http://jurnal.globalhealthsciencegroup.com/index.php/JPPP/article/download/83/65%0Ahttp://www.embase.com/search/results?subaction=viewrecord&from=export&id=L603546864%5Cnhttp://dx.doi.org/10.1155/2015/420723%0Ahttp://link.springer.com/10.1007/978-3-319-76>
20. Cerdá E, André FJ, de Castro LM. Las energías renovables en el ámbito internacional. *Cuadernos Económicos de ICE*. 2012;(83):10-36. doi:10.32796/cice.2012.83.6031
21. Bayramoglu AT, Yildirim E. The Relationship between Energy Consumption and Economic Growth in the USA: A Non-Linear ARDL Bounds Test Approach. *Energy Power Eng*. 2017; 09(03): 170-186. doi:10.4236/epe.2017.93013
22. Fertiberia. Fabricación de amoniaco (emisiones de proceso) actividades cubiertas según nomenclatura nomenclatura código SNAP 97 Descripción de los procesos generadores de emisiones. 2017; 97:1-8.
23. Buitrón G, Carvajal C. Producción de hidrógeno a partir de aguas residuales. *RevistaUnamMx*. 2009; 10:9. <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art50/art50.pdf>
24. Fusión nuclear: la próxima gran revolución del hombre 1. 2018; 5193 :1-3.
25. Román R. Catálisis Heterogénea. *Universidad de Valencia*. Published online 2011:1-19. [http://www.criba.edu.ar/cinetica/reactores/Capitulo 10.pdf](http://www.criba.edu.ar/cinetica/reactores/Capitulo%2010.pdf)
26. Rath D, Rana S, Parida KM. Organic amine-functionalized silica-based mesoporous materials: an update of syntheses and catalytic applications. *RSC Adv*. 2014; 4(100): 57111-57124. doi:10.1039/C4RA08005J
27. BioEnciclopedia. Conociendo a los hongos. Published online 2020:20-22. <https://www.bioenciclopedia.com/tipos-y-clasificacion-de-los-hongos/>
28. Gulín-gonzález J, Demontis P, Suffritti B. Métodos deterministas y estocásticos aplicados al estudio de materiales microporosos. *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2010; 41(2): 85-98.

29. Liliana I, Lemus A. Materiales Mesoporosos Ordenados como soportes de Electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM Dedico este trabajo con todo mi amor. Published online 2011:144.
30. Huespe a E, Oliver J, Sonzogni V. Simulacion Numerica De Materiales Con Micro Poros: 1427-1439.
31. Francisco Pérez Herrero. *Materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino altamente selectivos para la captura de CO<sub>2</sub>*. Universidad Rey Juan Carlos; 2009.
32. Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K, Kato C. The Preparation of Alkyltrimethylammonium–Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990; 63(4): 988-992. doi:10.1246/bcsj.63.988
33. Cedeño Caero, L.; Hernández Vega, D.; Ramírez Solís J. Caracterización de catalizadores para hdt soportados en materiales mesoporosos modificados con Ce, La y Sm. *Rev. Mex. Ing. Quim.* 2002; 1(3): 111-117. <https://www.redalyc.org/html/620/62010304/>
34. García-Martínez. Mesoporous Zeolites – 2015.
35. Contreras-Vargas L, Noris-Suarez K, Gonzalez G. APLICACIONES DE MATERIALES MESOPOROSOS EN LA INGENIERÍA DEL TEJIDO ÓSEO. *infoAnalítica.* 2021; 9(1): 17-45. doi:10.26807/ia.v9i1.126
36. Soto Soto L, Rojas García E, Maubert Franco M. Estudio comparativo de la síntesis y modificación con Fe de materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15, su caracterización y evaluación. *Superficies y vacío.* 2016; 29(1): 19-23.
37. Angélica Tatiana García Suárez. *Síntesis y caracterización de la ftalocianina de aluminio sulfonada mediante ácido clorosulfónico*. Universidad Distrital Francisco José de Caldas; 2016.
38. Arroyo M, Acebal C, de la Mata I. Biocatálisis y biotecnología. *Arbor.* 2014; 190(768): a156. doi:10.3989/arbor.2014.768n4010
39. Mendoza-Nieto JA, Puente-Lee I, Salcedo-Luna C, Klimova T. Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica. *Fuel.* 2012; 100: 100-109. doi:10.1016/j.fuel.2012.02.005
40. Medina Valtierra J. Materiales inorgánicos con poros ordenados. *Conciencia tecnológica.* 2004;(24):3-4. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94402405>
41. Sandivar J, Osorio A., Bustamante A., et al. Síntesis Y Caracterización De Materiales Macroporosos Modificados De Óxido De Silicio. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química.* 2007; 10(2): 31-37.
42. Ortiz-Landeros J. Métodos de síntesis de microesferas poliméricas y su uso en el proceso de síntesis de materiales cerámicos macroporosos. *Tip Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas.* 2010; 13: 113-120. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43219048005>

43. Miras Hernández J. Formación y propiedades de espumas macroporosas de quitosano obtenidas a partir de emulsiones altamente concentradas. *TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)*. Published online April 16, 2015. Accessed December 26, 2022. <http://www.tesisenred.net/handle/10803/296802>
44. Lebourg M. Soportes macroporosos biodegradables basados en la policaprolactona para ingeniería tisular. Published online 2008.
45. Eu-funded T, Kjaer A. New scanning technique identifies the most aggressive tumours for treatment. Published online 2022.
46. César Germán Lizarazo-Salcedo, Emir González-Jiménez E, Yohana Arias-Portela C, Guarguati-Ariza J, Germán Lizarazo-Salcedo C. Nanomateriales: un acercamiento a lo básico. *Nanomateriales: Artículo especial Med Segur Trab (Internet)*. 2018; 64(251): 109-127.
47. Garzón MG. Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. *Revista Repertorio de Medicina y Cirugía*. Published 2018. <https://revistas.fucsalud.edu.co/index.php/repertorio/article/view/191/209>
48. Instituto Nacional de Seguridad y salud en el Trabajo (INSST). Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales. *Blamey y otros*. 2015;2(2):17-22. <http://publicacionesoficiales.boe.eshttp://www.insht.es/catalogopublicaciones/>
49. Ferrando MCS. Estudio de la dispersión de nanopartículas en medio acuoso para su posterior aplicación como fluido térmico. Published online 2020:361.
50. Claudio-Rizo JA, Cano Salazar LF, Flores-Guía TE, Cabrera-Munguía DA. Estructuras metal-orgánicas (MOFs) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*. 2020; 14(26): 1e-29e. doi:10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69634
51. Nano M. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Conservation Biology*. 2005; 19(6): 2039-2039. doi:10.1111/j.1523-1739.2005.00323\_1.x
52. Dussán Cuenca A, Quiroz Gaitán HP, Calderón Cómbita JA. *Nanomateriales Que Revolucionan La Tecnología: Perspectivas y Aplicaciones En Espintrónica*. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias; 2020. doi:10.36385/FCBOG-7-0
53. Rodríguez-Fuentes G, Rodríguez-Iznaga I. Caracterización del mineral zeolítico para el desarrollo de materiales nanoestructurados. *Rev Cub Física*. 2009; 26(1): 55-60. [www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm](http://www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm)
54. infinitia industrial consulting. Cómo se obtienen los nanomateriales. Published 2021. [https://www.infinitiaresearch.com/noticias/nanomateriales-aplicaciones-empresa/#nanomateriales\\_tridimensionales](https://www.infinitiaresearch.com/noticias/nanomateriales-aplicaciones-empresa/#nanomateriales_tridimensionales)
55. Pedreira JV. ¿Trabaja con alto y ultra-alto vacío? 5 cosas que necesita saber... Leybold. Published 2019. <https://blog.leybold.com/es-es/trabaja-alto-ultra-alto-vacio-5-cosas-que-necesita-saber>

56. Cornejo L. Métodos de síntesis de las nano partículas. Nuevas Tecnologías y Materiales. Published 2015. [https://nuevastecnologiasymateriales.com/metodos-de-sintesis-de-las-nano-particulas/#:~:text=El método de abajo-arriba \(bottom-up\) sintetiza,de moléculas de tamaño nanométrico.](https://nuevastecnologiasymateriales.com/metodos-de-sintesis-de-las-nano-particulas/#:~:text=El método de abajo-arriba (bottom-up) sintetiza,de moléculas de tamaño nanométrico.)
57. Gonzalo T, Ángeles YM. Dendrímeros y sus aplicaciones biomédicas. Published online 2011:169-200.
58. phi4tech. Nanomateriales. Published 2020. [https://www.phi4tech.com/es/nanomateriales/#nano\\_es](https://www.phi4tech.com/es/nanomateriales/#nano_es)
59. Arias AIO. Nuevas propiedades físicas de materiales nanoestructurados. 2005; 9: 39-46.
60. Lim SY, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem Soc Rev.* 2015; 44(1): 362-381. doi:10.1039/C4CS00269E
61. Berlanga Mora I. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. *Repositorio de Datos de Investigación UAM.* Published online 2013:1-165. [https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/660464/berlanga\\_mora\\_isadora.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/660464/berlanga_mora_isadora.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
62. Andrade Guel ML, López López LI, Sáenz Galindo A. Nanotubos de carbono: Funcionalización y aplicaciones biológicas. *Revista Mexicana de Ciencias Farmaceuticas.* 2012;43(3):9-18.
63. Moreno A. ¿Qué son los nanomateriales? – una visión general. Published 2022. <https://nanova.org/nanomateriales/>
64. Graphenano. ¿Qué es el grafeno? Published 2020. <https://www.graphenano.com/que-es-el-grafeno/>
65. Shimizu PH, Mackgraphe E, Matos S de. Materiales bidimensionales, casi invisibles y con un enorme potencial. Published online 2018:20-23.
66. Molina A. ¿Qué son los materiales bidimensionales? Tecnológico de Monterrey. Published 2020. <https://conecta.tec.mx/es/noticias/sonora-norte/investigacion/que-son-los-materiales-bidimensionales-experto-responde>
67. Yoshida MM. Área de Materiales Nanoestructurados. Centro de investigación en materiales avanzados, S.C. Published 2018. <https://cimav.edu.mx/investigacion/fisica-de-materiales/recubrimientos-nanoestructurados/#:~:text=Los materiales nanoestructurados tienen la,interior o exterior de tubos.>
68. Gómez-Cortés A.; González-Vigi F.; Arenas-Alatorre J.; Díaz G. Propiedades texturales y superficiales de catalizadores CuO/SiO<sub>2</sub>, CuO/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y CuO/CeO<sub>2</sub>. *Rev. Mex. Ing. Quim.* 2006; 5: 253-261.
69. Departamento de Química y física. Universidad de Valencia. Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. *Departamento de Química y física.* Published online 2013:28. [http://www.academia.edu/download/39329863/tema\\_7\\_parte\\_1\\_ads\\_completa.pdf](http://www.academia.edu/download/39329863/tema_7_parte_1_ads_completa.pdf)

70. Ghiamaty Z, Ghaffarinejad A, Faryadras M, Abdolmaleki A, Kazemi H. Synthesis of palladium–carbon nanotube–metal organic framework composite and its application as electrocatalyst for hydrogen production. *J Nanostructure Chem.* 2016; 6(4): 299-308. doi:10.1007/s40097-016-0203-4
71. Moushi EE, Kourtellaris A, Andreou E, et al. New metal–organic frameworks derived from pyridine-3,5-dicarboxylic acid: structural diversity arising from the addition of templates into the reaction systems. *CrystEngComm.* 2020; 22(11): 2083-2096. doi:10.1039/C9CE02006C
72. Kalmutzki MJ, Hanikel N, Yaghi OM. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. *Sci Adv.* 2018;4(10). doi:10.1126/sciadv.aat9180
73. Cabrera García A. Desarrollo De Nuevos Materiales Nanoestructurados Basados En Redes Organometálicas Con Aplicaciones Biomédicas. *Universidad Politecnica De valencia.* Published online 2019.
74. Inés Gutiérrez Fernández. *Aplicación de materiales nanoestructurados metal-orgánicos (MOFs) en procesos de adsorción y catálisis heterogénea.* Universidad de Oviedo; 2015.
75. Vega V. Fabricación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados Obtenidos Mediante Técnicas Electroquímicas. *Universidad de Oviedo.* Published online 2012:231.
76. Gao H, Shen H, Wu H, et al. Review of Pristine Metal–Organic Frameworks for Supercapacitors: Recent Progress and Perspectives. *Energy & Fuels.* 2021; 35(16): 12884-12901. doi:10.1021/acs.energyfuels.1c01722
77. Lee DY, Yoon SJ, Shrestha NK, Lee SH, Ahn H, Han SH. Unusual energy storage and charge retention in Co-based metal–organic-frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2012; 153:1 63-165. doi:10.1016/j.micromeso.2011.12.040
78. Yildirim Kalyon H, Gencten M, Gorduk S, Sahin Y. Novel composite materials consisting of polypyrrole and metal organic frameworks for supercapacitor applications. *J Energy Storage.* 2022; 48: 103699. doi:10.1016/j.est.2021.103699
79. Keiser BA, Varie David, Barden RE, Holt SL. Detergentless water/oil microemulsions composed of hexane, water, and 2-propanol. 2. Nuclear magnetic resonance studies, effect of added sodium chloride. *J Phys Chem.* 1979; 83(10): 1276-1280. doi:10.1021/j100473a008
80. Xiang W, Zhang Y, Lin H, Liu C jun. Nanoparticle/Metal–Organic Framework Composites for Catalytic Applications: Current Status and Perspective. *Molecules.* 2017; 22(12): 2103. doi:10.3390/molecules22122103
81. Yang Y, Lun Z, Xia G, Zheng F, He M, Chen Q. Non-precious alloy encapsulated in nitrogen-doped graphene layers derived from MOFs as an active and durable hydrogen evolution reaction catalyst. *Energy Environ Sci.* 2015; 8(12): 3563-3571. doi:10.1039/C5EE02460A
82. Huang D, Wang G, Cheng M, et al. Optimal preparation of catalytic Metal-organic framework derivatives and their efficient application in advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal.* 2021; 421: 127817. doi:10.1016/j.cej.2020.127817

83. Liu H, Yuan F, Jiang Y, et al. Mechanisms for overpressure generated by the undercompaction of paleogene strata in the Baxian Depression of Bohai Bay Basin, China. *Mar Pet Geol.* 2019; 99: 337-346. doi:10.1016/j.marpetgeo.2018.10.001
84. Yang Y, Dong H, Wang Y, He C, Wang Y, Zhang X. Synthesis of octahedral like Cu-BTC derivatives derived from MOF calcined under different atmosphere for application in CO oxidation. *J Solid State Chem.* 2018; 258: 582-587. doi:10.1016/j.jssc.2017.11.033
85. Esquivel Merino MD. *Aplicaciones De Materiales Periódicos.*; 2011.
86. Kumar A, Sinha ASK. Hydrogen production from acetic acid steam reforming over nickel-based catalyst synthesized via MOF process. *Int J Hydrogen Energy.* 2020; 45(46): 24397-24411. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.06.040
87. Varmazyari M, Khani Y, Bahadoran F, Shariatnia Z, Soltanali S. Hydrogen production employing Cu(BDC) metal–organic framework support in methanol steam reforming process within monolithic micro-reactors. *Int J Hydrogen Energy.* 2021; 46(1): 565-580. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.09.245
88. Khani Y, Kamyar N, Bahadoran F, Safari N, Amini MM. A520 MOF-derived alumina as unique support for hydrogen production from methanol steam reforming: The critical role of support on performance. *Renew Energy.* 2020; 156: 1055-1064. doi:10.1016/j.renene.2020.04.136
89. Fasanya OO, Al-Hajri R, Ahmed OU, et al. Copper zinc oxide nanocatalysts grown on cordierite substrate for hydrogen production using methanol steam reforming. *Int J Hydrogen Energy.* 2019;44(41):22936-22946. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.06.185
90. Loiseau T, Lecroq L, Volkringer C, et al. MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and  $\mu$  3-Oxo-Centered Trinuclear Units. *J Am Chem Soc.* 2006;128(31):10223-10230. doi:10.1021/ja0621086
91. Qiu M, Chen C, Li W. Rapid controllable synthesis of Al-MIL-96 and its adsorption of nitrogenous VOCs. *Catal Today.* 2015; 258:132-138. doi:10.1016/j.cattod.2015.04.017
92. Abdelmalek MALOUCHE. *Metal Doped MIL-101(Cr) for Hydrogen Storage.* Institut de Chimie de Matériaux de Paris-Est; 2019.
93. Tella AC, Bamgbose JT, Adimula VO, et al. Synthesis of metal–organic frameworks (MOFs) MIL-100(Fe) functionalized with thioglycolic acid and ethylenediamine for removal of eosin B dye from aqueous solution. *SN Appl Sci.* 2021;3(1):136. doi:10.1007/s42452-021-04163-w
94. Mao Y, Cao W, Li J, Sun L, Peng X. HKUST-1 Membranes Anchored on Porous Substrate by Hetero MIL-110 Nanorod Array Seeds. *Chemistry - A European Journal.* 2013;19(36):11883-11886. doi:10.1002/chem.201301416
95. Volkringer C, Popov D, Loiseau T, et al. A microdiffraction set-up for nanoporous metal–organic-framework-type solids. *Nat Mater.* 2007;6(10):760-764. doi:10.1038/nmat1991

96. Kamyar N, Khani Y, Amini MM, Bahadoran F, Safari N. Copper-based catalysts over A520-MOF derived aluminum spinels for hydrogen production by methanol steam reforming: The role of spinal support on the performance. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(41):21341-21353. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.05.184
97. Jampaiah D, Damma D, Chalkidis A, et al. MOF-derived noble-metal-free Cu/CeO<sub>2</sub> with high porosity for the efficient water–gas shift reaction at low temperatures. *Catal Sci Technol*. 2019;9(16):4226-4231. doi:10.1039/C9CY01114E
98. Ashok J, Wai MH, Kawi S. Nickel-based Catalysts for High-temperature Water Gas Shift Reaction-Methane Suppression. *ChemCatChem*. 2018;10(18):3927-3942. doi:10.1002/cctc.201800031
99. Gokhale AA, Dumesic JA, Mavrikakis M. On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper. *J Am Chem Soc*. 2008;130(4):1402-1414. doi:10.1021/ja0768237
100. de Araújo GC, do Carmo Rangel M. An environmental friendly dopant for the high-temperature shift catalysts. *Catal Today*. 2000;62(2-3):201-207. doi:10.1016/S0920-5861(00)00421-1
101. Lee DW, Lee MS, Lee JY, et al. The review of Cr-free Fe-based catalysts for high-temperature water-gas shift reactions. *Catal Today*. 2013; 210:2-9. doi:10.1016/j.cattod.2012.12.012
102. Chen W, Lin M, Jiang T, Chen M. Modeling and simulation of hydrogen generation from high-temperature and low-temperature water gas shift reactions. *Int J Hydrogen Energy*. 2008;33(22):6644-6656. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.08.039
103. Schumacher N, Boisen A, Dahl S, et al. Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals. *J Catal*. 2005;229(2):265-275. doi:10.1016/j.jcat.2004.10.025
104. Newsome DS. The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews*. 1980;21(2):275-318. doi:10.1080/03602458008067535
105. Jampaiah D, Damma D, Chalkidis A, et al. MOF-derived noble-metal-free Cu/CeO<sub>2</sub> with high porosity for the efficient water–gas shift reaction at low temperatures. *Catal Sci Technol*. 2019;9(16):4226-4231. doi:10.1039/C9CY01114E
106. Luyben WL. Design and Control of the Dry Methane Reforming Process. *Ind Eng Chem Res*. 2014;53(37):14423-14439. doi:10.1021/ie5023942
107. Karam L, Miglio A, Specchia S, el Hassan N, Massiani P, Reboul J. PET waste as organic linker source for the sustainable preparation of MOF-derived methane dry reforming catalysts. *Mater Adv*. 2021;2(8):2750-2758. doi:10.1039/D0MA00984A
108. Beheshti Askari A, al Samarai M, Morana B, et al. In Situ X-ray Microscopy Reveals Particle Dynamics in a NiCo Dry Methane Reforming Catalyst under Operating Conditions. *ACS Catal*. 2020;10(11):6223-6230. doi:10.1021/acscatal.9b05517

109. Shen J, Reule AAC, Semagina N. Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for low-temperature oxidative dry methane reforming with CO<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(10):4616-4629. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.027
110. Dębek R, Galvez ME, Launay F, Motak M, Grzybek T, da Costa P. Low temperature dry methane reforming over Ce, Zr and CeZr promoted Ni–Mg–Al hydrotalcite-derived catalysts. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(27):11616-11623. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.02.074
111. Medrano JA, Oliva M, Ruiz J, Garcia L, Arauzo J. Catalytic steam reforming of acetic acid in a fluidized bed reactor with oxygen addition. *Int J Hydrogen Energy*. 2008;33(16):4387-4396. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.023
112. Nabgan W, Abdullah TAT, Mat R, et al. Production of hydrogen via steam reforming of acetic acid over Ni and Co supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;42(14):8975-8985. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.176
113. Chen G, Tao J, Liu C, Yan B, Li W, Li X. Hydrogen production via acetic acid steam reforming: A critical review on catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;79:1091-1098. doi:10.1016/j.rser.2017.05.107
114. Chen M, Hu J, Wang Y, et al. Hydrogen production from acetic acid steam reforming over Ti-modified Ni/Attapulgitite catalysts. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(5):3651-3668. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.10.196
115. Basagiannis AC, Verykios XE. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 2007;32(15):3343-3355. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.04.039
116. Kumar A, Sinha ASK. Comparative study of hydrogen production from steam reforming of acetic acid over synthesized catalysts via MOF and wet impregnation methods. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(20):11512-11526. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.02.097