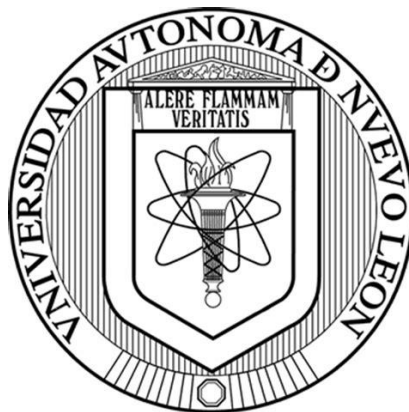


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**USO DE CO<sub>2</sub> EN LA HIDROFORMILACIÓN DE ETILENO EN  
CONDICIONES HETEROGÉNEAS UTILIZANDO CATALIZADORES DE  
Ru SOPORTADO EN NANOTUBOS DE TITANATOS**

**POR**

**ALEJANDRA CHÁVEZ MULSA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
PROCESOS SUSTENTABLES**

**DICIEMBRE, 2018**

USO DE CO<sub>2</sub> EN LA HIDROFORMILACIÓN DE ETILENO EN  
CONDICIONES HETEROGÉNEAS UTILIZANDO CATALIZADORES DE Ru  
SOPORTADO EN NANOTUBOS DE TITANATOS

Aprobación de tesis

---

Dr. Gerardo A. Flores Escamilla

**Presidente**

---

Dr. Javier Rivera de la Rosa

**Secretario**

---

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz

**Vocal**

---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

**Subdirectora de Estudios de Posgrado**

MONTERREY, NUEVO LEÓN, MÉXICO

DICIEMBRE 2018

USO DE CO<sub>2</sub> EN LA HIDROFORMILACIÓN DE ETILENO EN  
CONDICIONES HETEROGÉNEAS UTILIZANDO CATALIZADORES DE Ru  
SOPORTADO EN NANOTUBOS DE TITANATOS

Comité revisor de tesis

---

Dr. Gerardo A. Flores Escamilla

---

Dr. Javier Rivera de la Rosa

---

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz

---

Dr. José Rosario Guadalupe Sánchez López

MONTERREY, NUEVO LEÓN, MÉXICO

DICIEMBRE 2018

# Resumen

Alejandra Chávez Mulsa

Fecha de graduación: Diciembre, 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: **USO DE CO<sub>2</sub> EN LA HIDROFORMILACIÓN DE ETILENO EN CONDICIONES HETEROGÉNEAS UTILIZANDO CATALIZADORES DE Ru SOPORTADO EN NANOTUBOS DE TITANATOS**

Número de páginas: 120 Candidata para recibir el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.

Área de estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método de estudio:

En este trabajo se propone el uso de rutenio soportado en nanotubos de titanatos (NaTNT) como catalizadores en la reacción de hidroformilación de etileno en condiciones heterogéneas para la producción de propanal. Los NaTNT fueron sintetizados por el método hidrotérmico y caracterizados por las técnicas XRD, Raman, FT-IR, SEM cuyos resultados confirmaron la formación de nanotubos multicapa con estructura cristalina (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>), abiertos en ambos extremos y con ~10 nm de diámetro y longitudes mayores a 100 nm. Los resultados de TGA revelaron la alta estabilidad térmica de este nanomaterial, mientras que con la técnica de fisisorción de nitrógeno (BET-BJH) se determinó el área superficial y el volumen de poro de los NaTNT, obteniendo un valor de 195 m<sup>2</sup>/g y 0.574 cm<sup>3</sup>/g respectivamente. Por otra parte, se sintetizaron catalizadores de Ru/NaTNT por los métodos impregnación (IMP), impregnación modificada (IM) y deposición-

precipitación (DP). Los resultados de caracterización por reducción a temperatura programada (TPR) demostraron la presencia de átomos de Ru con diferentes estados de oxidación, en diferentes ambientes químicos y diferencias en la interacción metal-soporte dependiendo del método de preparación. En las pruebas catalíticas se observó que los tres tipos de catalizadores son activos para la hidrogenación de etileno, pero sólo el catalizador Ru/NaTNT IM fue activo en la hidroformilación de etileno para la producción del compuesto de interés (propanal) a temperaturas moderadas (70-150 °C) y presión atmosférica. Este catalizador fue caracterizado por TEM, cuyos resultados muestran la deposición de pequeñas partículas de Ru (~0.8 nm de diámetro) altamente dispersas sobre la superficie de los NaTNT, los estudios de espectroscopia Raman confirmaron un fuerte interacción entre las partículas de Ru y los NaTNT. Además, este catalizador se estudió en condiciones de reacción por espectroscopia infrarroja (IR) en modo reflectancia difusa (DRIFTS). Los resultados de DRIFTS permitieron identificar diferentes especies superficiales en el soporte y en los sitios de Ru, confirmando el carácter bifuncional del catalizador.

#### Contribuciones y conclusiones:

Por medio de las diversas técnicas de caracterización se confirmó la formación de nanotubos de titanatos por el método hidrotermal. Dicho material se utilizó como soporte en la síntesis de catalizadores de Ru soportado, con tres metodologías diferentes. Sin embargo, sólo el catalizador de Ru/NaTNT IM fue el que mostró actividad en la hidroformilación de etileno, así como en la hidrogenación e isomerización de éste. Esto se puede atribuir a la presencia de pequeñas

partículas de Ru distribuidas uniformemente sobre la superficie y a la promoción de la disociación del  $\text{CO}_2$  por los iones  $\text{Na}^+$  en el soporte. El uso de DRIFTS en condiciones de reacción permitió la identificar especies que se proponen como intermediarios y la aparición de estas especies se relacionó con la actividad de los catalizadores en las pruebas catalíticas. Algunas especies activas se identificaron en el soporte (e.g., carbonatos, propanal adsorbido) mientras que otras se activan en los sitios de Ru (e.g., Ru-CO, Ru- $\text{CH}_3\text{CH}_2$ , Ru-CO- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Los resultados obtenidos son de gran importancia, debido a que es el primer trabajo reportado en donde se lleve la reacción de hidroformilación en condiciones heterogéneas.

Firma del asesor: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CVU:781448) cuyo apoyo económico fue indispensable para la realización de esta Tesis, así como al Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por el apoyo otorgado en los dos años de maestría.

A mi asesor de Tesis, el Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla, por su apoyo en todo momento, sus revisiones a la Tesis y sus consejos profesionales tan valiosos.

A mi comité académico, el Dr. Javier Rivera de la Rosa, al Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz y al Dr. José Rosario Guadalupe Sánchez López por sus aportaciones de tan enriquecedoras para esta Tesis.

Al Dr. Brent Edward Handy y a la Dra. María Guadalupe Cárdenas, por su hospitalidad en el Laboratorio de Catálisis en la UASLP, así como por sus atenciones, consejos y revisiones hechas a la Tesis. A mis compañeros de laboratorio Jorge Rangel, Diego Gutiérrez, Paulina Rocha, Yadira Marín, Jorge Huerta, Araceli Juárez, Leoncio Santiago y Eva Rivera con quienes conviví durante la estancia de investigación y de quienes aprendí muchas cosas, entre ellas el trabajo en armonía y apoyo en equipo, así como la importancia de un buen café por la mañana.

Al Dr. Joazet Ojeda por facilitar la realización de las pruebas Raman en el CIACYT; así como al IPICYT por la colaboración en el análisis de muestras con las técnicas de SEM y TEM.

A los alumnos de licenciatura Aydeé, Carlos, Lidia, Diego, Carlos Puga que colaboraron en la realización del proyecto, así como a Alexis Solís por su participación y aportación de conocimientos durante su verano científico en el laboratorio. También a Roberto y a José Ángel por el enriquecimiento mutuo de conocimientos sobre el tema y por las buenas vivencias juntos. En especial a Carlos, el auxiliar del laboratorio, quien me apoyó y me enseñó mucho acerca de los problemas técnicos en el laboratorio, además de saludarme con mucho entusiasmo todas las mañanas.

Por último, a mis compañeros de Maestría: Juan Pablo, Karina, Felipe, Tatiana, Santiago, Rosalinda, Oscar, Reyes, Diego, Dagoberto, Francisco, Eric, Susana, Laura, Samuel, Alan, Raisa, Diego Pino y Juan Felipe por su valiosa compañía, apoyo y amistad sincera brindada en estos dos años de maestría.

## **DEDICATORIA**

A mis padres, Pilar y Alejandro, quienes me inculcaron los valores necesarios para seguir en el camino correcto con humildad, perseverancia y pasión para lograr lo que uno se propone en la vida.

A mis hermanos, Montserrat y Rodrigo, que a pesar de la distancia siempre estuvieron presentes.



## Tabla de contenido

<b>CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES .....</b>	<b>20</b>
2.1 Hidroformilación de alquenos.....	20
2.2 Uso los Nanotubos de titanatos en catálisis heterogénea.....	26
2.3 Catalizadores de rutenio soportado en nanotubos de titanatos.....	31
2.4 Hipótesis .....	32
2.5 Objetivo general .....	32
2.6 Objetivos específicos.....	32
<b>CAPÍTULO 3.- MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>33</b>
3.1 Efecto de los promotores en la catálisis .....	33
3.2 Síntesis de nanotubos de titanatos.....	35
3.3 Síntesis de catalizadores .....	38
3.4 Caracterización de catalizadores por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier <i>in situ</i> en modo reflectancia difusa (DRIFTS) .....	41
3.5 Análisis termodinámico de las reacciones presentes en el sistema .....	44
<b>CAPÍTULO 4.- METODOLOGÍA.....</b>	<b>48</b>
4.1. Síntesis de nanotubos de titanatos por método hidrotérmico .....	48
4.2. Síntesis de catalizadores de rutenio soportado .....	48
4.2.1 Método de impregnación .....	49
4.2.2 Método deposición – precipitación .....	49
4.2.3 Método de impregnación modificada .....	50
4.3. Caracterización de los catalizadores .....	50
4.3.1 Difracción de Rayos X (XRD) .....	50
4.3.2. Espectroscopía Raman .....	51
4.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) .....	51
4.3.4 Fisorción de nitrógeno .....	52
4.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	53
4.3.6. Reducción a temperatura programada (TPR) .....	53
4.4. Pruebas catalíticas en reacción de hidroformilación de etileno.....	54
4.4.1. Pruebas catalíticas utilizando espectrometría de masas .....	55
4.4.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier <i>in situ</i> en modo reflectancia difusa (DRIFTS) .....	55
4.5. Pruebas adsorción y de reacción con especies adsorbidas.....	56

4.5.1. Adsorción de propanal .....	57
4.5.2. Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	57
4.5.3. Reactividad de especies de CO <sub>2</sub> adsorbidas en la muestra de Ru/NaTNT con H <sub>2</sub> y etileno .....	57
4.5.4. Hidrogenación de etileno .....	58
<b>CAPÍTULO 5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>59</b>
<b>5.1 Caracterización de las muestras NaTNT y Ru/NaTNT.....</b>	<b>59</b>
5.1.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	59
5.1.2 Espectroscopía Raman .....	60
5.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	62
5.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	63
5.1.5 Fisorción de nitrógeno .....	65
5.1.6 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	67
5.1.7 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	68
<b>5.2 Catalizadores Ru/NaTNT .....</b>	<b>69</b>
5.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR) .....	69
5.2.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	72
<b>5.3. Pruebas catalíticas para la hidroformilación de etileno .....</b>	<b>74</b>
5.3.1 Pruebas catalíticas por espectrometría de masas (MS).....	74
<b>5.4 Caracterización <i>in-situ</i> por espectroscopía infrarroja en modo reflectancia difusa (DRIFTS) .....</b>	<b>78</b>
5.4.1 Adsorción de propanal .....	79
5.4.2 Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	80
5.4.3 Reacción de hidroformilación.....	82
5.4.4 Pruebas de reactividad en el catalizador .....	85
5.4.5 Adsorción y reactividad de etileno .....	87
<b>CAPÍTULO 6.- CONCLUSIONES.....</b>	<b>91</b>
<b>CAPÍTULO 7.- RECOMENDACIONES.....</b>	<b>93</b>
<b>APÉNDICE A.....</b>	<b>94</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>99</b>

## Lista de tablas

Tabla 1. Antecedentes del uso de catalizadores de nanotubos de titanatos con metales soportados.....	30
Tabla 2. Entalpías estándar de reacción y energía de Gibbs estándar para las reacciones presentes en el sistema de reacción.....	46
Tabla 3. Frecuencias observadas y asignación para el propanal.....	80

## Lista de figuras

Figura 1. Fuentes de emisión de CO <sub>2</sub> a nivel mundial [3].....	14
Figura 2. Reacción de hidroformilación de una olefina [27].....	20
Figura 3. Posibles vías de formación de aldehídos a partir de la hidroformilación de alquenos [11].....	24
Figura 4. Micrografía TEM de nanotubos de TiO <sub>2</sub> sintetizados durante 20 h a 110°C en solución 10 M de NaOH [46] .....	26
Figura 5. Dependencia de los diagramas de fase morfológica tanto de las condiciones hidrotermales como de los precursores de TiO <sub>2</sub> [60]. .....	28
Figura 6. Ciclo catalítico básico para la hidroformilación de propileno con catalizador basado en Rh / PPh <sub>3</sub> . Donde L = ligando fosfina [27] .....	34
Figura 7. Celdas unitarias de a) rutilo, b) anatasa y c) brookita (celdas tetragonal simple, tetragonal centrada en el cuerpo y ortorrómbico) con sus parámetros de red [53]. .....	37
Figura 8. Mecanismo de formación de nanotubos de titanatos. ....	38
Figura 9. Diagrama pH-potencial para las especies de Ru-H <sub>2</sub> O a 298 K [78] .....	39
Figura 10. a) Vista interior del accesorio de reflectancia difusa [84], b) reflectancia difusa.....	44
Figura 11. Constantes de equilibrio a diferentes temperaturas para las reacciones presentes en el sistema de reacción. ....	47
Figura 12. Diagrama del equipo utilizado para determinar propiedades texturales	52
Figura 13. Diagrama para el sistema de reacción. ....	54
Figura 14. Patrón de difracción de rayos-X para los NaTNT.....	59

Figura 15. Espectros Raman de los NaTNT y Ru/NaTNT.....	61
Figura 16. a) Micrografía de NaTNT sintetizados por el método hidrotérmico, b) espectro EDS de los NaTNT.....	62
Figura 17. a) Micrografía TEM de Ru/NaTNT (IM); b) Medición de la distancia interlaminar de los NaTNT.....	64
Figura 18. Isoterma de adsorción – desorción de los nanotubos de titanatos.....	65
Figura 19. Volumen de poro de la muestra NaTNT obtenido por el método BJH..	66
Figura 20. Espectro infrarrojo de los titanatos de sodio .....	67
Figura 21. Termograma de la muestra NaTNT.....	68
Figura 22. Perfiles de reducción para los catalizadores a) Ru/NaTNT (IMP), b) Ru/NaTNT (DP), c) Ru/NaTNT (IM). .....	70
Figura 23. Micrografía TEM de la muestra Ru/NaTNT en a) campo claro (BF-TEM) y b) HAADF de la muestra Ru/NaTNT (IM). .....	73
Figura 24. Distribución del diámetro promedio de partícula de Ru soportado en NaTNT por medio de la síntesis impregnación modificada. ....	74
Figura 25. Señales del MS con respecto a la temperatura para los fragmentos principales de los productos de la reacción de hidroformilación e hidrogenación de etileno [(▲) etano, (●) 1- buteno, (■) propanal], utilizando 0.1 g de a) Ru/NaTNT (IMP), b) Ru/NaTNT (DP), c) Ru/NaTNT (IM). Mezcla reactiva H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar (con relación molar 4:1:1:4).....	75
Figura 26. Evolución de los espectros IR del propanal adsorbido en la superficie del catalizador Ru/NaTNT (IM) a 25 y 70 °C. ....	79
Figura 27. Espectros sustraídos de la muestra Ru/NaTNT en flujo de argón, después de la adsorción de CO <sub>2</sub> .....	81

Figura 28. Esquema de especies superficiales resultantes de la adsorción de CO <sub>2</sub> en el catalizador Ru/NaTNT (IM). a) carbonato monodentado; b) bicarbonato; c) carboxilato; d) carbonato puenteado. ....	82
Figura 29. Evolución de los espectros IR de la muestra Ru/NaTNT (IM) en la reacción de hidroformilación de etileno .....	83
Figura 30. Evolución de los espectros IR en las pruebas de reactividad del catalizador Ru/NaTNT (IM). a) adsorción de CO <sub>2</sub> a temperatura ambiente, b) flujo de Ar, c) adsorción de CO <sub>2</sub> a 70 °C. d) Flujo de H <sub>2</sub> , e) adición de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , f) adición de CO <sub>2</sub> .....	85
Figura 31. Evolución de los espectros IR para la adsorción y reactividad de etileno. ....	88
Figura 32. Mecanismo de reacción para la reacción de hidrogenación de etileno en condiciones heterogéneas.....	89
Figura 33. Mecanismo de reacción para la reacción de hidroformilación de etileno en condiciones heterogéneas.....	90

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

Desde la revolución industrial a la fecha se ha observado un incremento significativo de la concentración del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en el ambiente, por lo que en la actualidad existe una concentración de alrededor de 408 ppm de CO<sub>2</sub> en la atmósfera [1]. Este gas es uno de los principales causantes del efecto invernadero y del calentamiento global, por lo tanto, del cambio climático; y aunque existen procesos naturales como la fotosíntesis para fijar el CO<sub>2</sub> y mantener el equilibrio, las emisiones antropogénicas han rebasado la capacidad de ellos [2], en especial de las fuentes provenientes de la producción de energía (26%), así como de la industria (19%) aportando en mayor proporción las emisiones globales de CO<sub>2</sub> (Figura 1) [3].

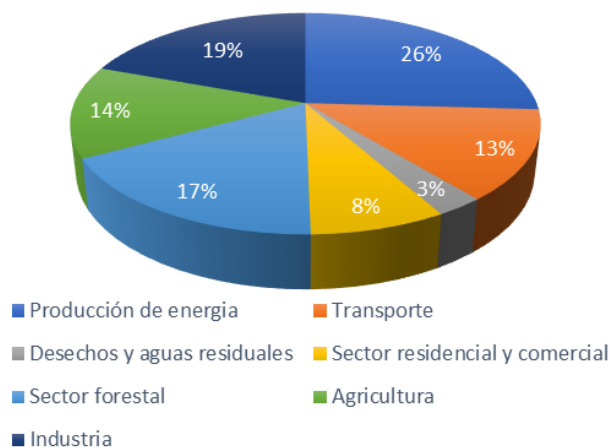


Figura 1. Fuentes de emisión de CO<sub>2</sub> a nivel mundial [3]

El desarrollo de tecnologías que permitan la utilización del CO<sub>2</sub> se encuentra actualmente en pleno auge con un doble objetivo: (1) contribuir de una manera sostenible a la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y (2)

aprovechar un compuesto que se encuentra en cantidades abundantes y que puede ser usado en diferentes aplicaciones industriales, sustituyendo, en muchos casos, a otros compuestos con un impacto ambiental mucho más negativo [4].

El CO<sub>2</sub> es un producto que se ha utilizado desde hace décadas para distintas aplicaciones, desde el tratamiento de aguas y la alimentación, hasta la extinción de incendios, la recuperación mejorada de petróleo o como fluido supercrítico para extracción de compuestos como la cafeína, entre otros. Sin embargo, estos usos son claramente insuficientes comparados con la cantidad de CO<sub>2</sub> que se genera actualmente y se emite a la atmósfera, por lo que es importante seguir investigando nuevas utilidades industriales sostenibles [4].

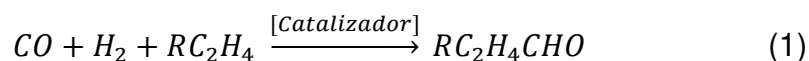
Para que el aprovechamiento integral del CO<sub>2</sub> sea posible, sólo en los procesos industriales en los que las corrientes de salida tengan una concentración elevada de CO<sub>2</sub> serán viables para su captura, almacenamiento y utilización, facilitando de esta manera su separación de los otros gases e impurezas que lo acompañan. Un ejemplo sería el caso de las plantas de producción eléctrica mediante la quema de combustibles fósiles y otras plantas industriales [4].

Considerando que los procesos de captura/secuestro de CO<sub>2</sub> son energéticamente costosos [5], se ha optado por llevar a cabo reacciones catalíticas de inserción y de reducción empleando este gas [6]. Además, en los procesos en los que se utiliza el CO<sub>2</sub> como reactante se pueden producir combustibles (especialmente a través de la hidrogenación) y compuestos químicos de alto valor (e.g., reacciones de síntesis orgánica) [7], lo que representa una alternativa viable



para el aprovechamiento del CO<sub>2</sub> y con ello reducir su concentración en el ambiente [8].

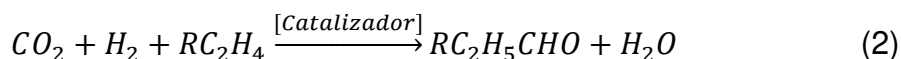
Existe una variedad de reacciones en las que se puede utilizar el CO<sub>2</sub> como molécula de partida incluyendo hidrogenación, carboxilación, hidroformilación, entre otras [5]. Específicamente, en la hidroformilación de alquenos (también llamado proceso Oxo) se producen aldehídos a partir de la reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno (ecuación 1) [9]. Este es un proceso muy importante, ya que a través de él se produce la mayor cantidad de aldehídos a nivel mundial (10.01x10<sup>6</sup> ton/año, de los cuales 1.9, 1.4 y 0.71 x10<sup>6</sup> ton/año se producen en Europa occidental, E.U.A. y Japón respectivamente) [10]. Además, en una etapa secundaria se pueden producir alcoholes de cadena larga [11]. Específicamente en la reacción de hidroformilación de etileno se desea la formación de propanal, el cual es un aldehído de gran importancia a nivel industrial, ya que se usa principalmente como un intermediario reactivo en la fabricación de propanol, ácido propiónico, polivinilos y otros plásticos, así como fragancias y fungicidas [12].



En el proceso original (descubierto por Otto Roelen en 1938) se utilizó un catalizador de cobalto para llevar a cabo la reacción a 100-200 °C y 200-450 bar en condiciones homogéneas [9]. Debido a la importancia de la reacción, a lo largo de los años se han hecho mejoras para alcanzar altas conversiones y selectividades a condiciones moderadas de presión y temperatura. Incluso se han

reportado estudios para llevar a cabo esta reacción en condiciones heterogéneas utilizando catalizadores de metales soportados [13–15].

En los últimos años, se ha propuesto que se puede llevar a cabo la reacción de hidroformilación de alquenos utilizando  $CO_2$  como reactivo en lugar de CO (ecuación 2) [16].



En los estudios publicados, generalmente se realiza la reacción con mezclas sintéticas de los reactivos en condiciones homogéneas a temperaturas moderadas (110-150°C) y presiones altas (30-60 bar) [17,18]. Se han utilizado catalizadores organometálicos en solución principalmente de rutenio en presencia de un promotor (e.g., una sal de Li) para mejorar la selectividad hacia los productos deseados [19]. Los resultados muestran que los promotores tienen un efecto positivo en la reacción, ya que estas sustancias aumentan la actividad catalítica sin ser catalizadores, permitiendo la conversión de alquenos a aldehídos, mientras que el Ru logra aumentar la eficiencia del catalizador en la reacción, en comparación de otros metales como el Rh y Co que originalmente se usaban para esta reacción, esto debido a que los complejos de rutenio han mostrado una quimioselectividad muy alta para los aldehídos [20,21].

Existen pocos trabajos publicados en relación con esta reacción. Además, en todos ellos la reacción se ha estudiado en condiciones homogéneas [16,22]. Es conocido, que en los procesos homogéneos se tiene como desventaja que el catalizador, los reactivos y los productos se encuentran en una sola fase, por lo

que se requieren más etapas de separación para obtener los productos y recuperar el catalizador. Además, hasta la fecha, no existe un estudio de la reacción en condiciones heterogéneas. Por ello, existe la motivación del estudio de la hidroformilación de alquenos utilizando  $\text{CO}_2$  y llevarla a cabo condiciones heterogéneas utilizando catalizadores de metales soportados.

Uno de los nanomateriales que han recibido gran atención en los últimos años, son los nanotubos de titanatos (NaTNT). Los NaTNT tienen un gran potencial, ya que se han utilizado en áreas como la mecánica, eléctrica, biomédica, fotocatalisis y catálisis, [23]. Específicamente, en el área de catálisis, se han utilizado con éxito en reacciones como la oxidación del metanol a dimetoxietano utilizando como catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NaTNT}$  [24], en la oxidación de alcoholes catalizada por  $\text{Ru}/\text{NaTNT}$  [23] o en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  para producir  $\text{CH}_4$  a bajas temperaturas [23,24], por mencionar algunas. Debido a su naturaleza y sus propiedades fisicoquímicas, los NaTNT tienen una alta capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  [26], lo que podría conducir a formar diferentes especies en la superficie rompiendo la estabilidad de la molécula y permitiendo que la reacción de hidroformilación se lleve a cabo, mientras que el rutenio ha demostrado quimioselectividad hacia la formación de aldehídos, además de ser más barato, emplearse en menor cantidad y necesitar condiciones menos severas para ser activo en la reacción de hidroformilación [20].

En este trabajo se reporta el uso de catalizadores de rutenio soportado en NaTNT en la reacción de hidroformilación de etileno para la formación de propanal a presión atmosférica. Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes

técnicas de caracterización avanzadas como difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía Raman, fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA), reducción a temperatura programada (TPR), espectrometría de masas (MS) y espectroscopía infrarroja *in situ* en modo reflectancia difusa (DRIFTS). Los resultados obtenidos fueron relacionados con la actividad de las muestras. Específicamente, los resultados obtenidos por la técnica MS y DRIFTS demostraron la actividad del catalizador tanto en la reacción de hidroformilación, como en la hidrogenación de etileno, dando lugar así a la formación de propanal y etano, respectivamente. Estos resultados son de gran importancia, ya que hasta el momento no se cuenta reportado ningún trabajo en donde se lleven a cabo ambas reacciones en condiciones heterogéneas, a presión atmosférica y temperatura moderada.

## CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES

### 2.1 Hidroformilación de alquenos

La hidroformilación o síntesis oxo es un proceso empleado en la industria para la obtención de aldehídos a partir de olefinas, monóxido de carbono e hidrógeno (Figura 2). Es considerada una reacción de inserción, en la que un átomo de hidrógeno y un grupo formil (CHO) se adicionan al doble enlace de un alqueno [27]. La reacción es no elemental y requiere del uso de catalizadores para observar la formación de los productos a una velocidad considerable. Dicha reacción fue descubierta en 1938 por Otto Roelen en la Ruhrchemie AG, mientras desarrollaba el proceso Fischer-Tropsch. Durante su investigación, Roelen observó, que al hacer reaccionar propileno con CO y H<sub>2</sub> a presiones elevadas (20 a 45 MPa) y temperaturas moderadas (100 a 200 °C), con catalizadores que contenían cobalto, se formaba como producto principal el aldehído n-butanal [28].

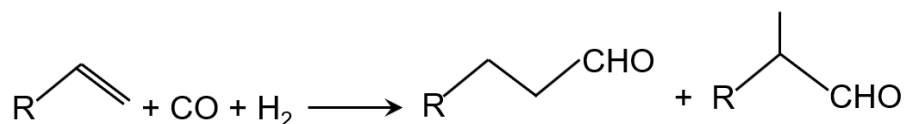


Figura 2. Reacción de hidroformilación de una olefina [27].

La hidroformilación es hoy día es el proceso industrial más importante para la producción de grandes volúmenes de aldehídos a nivel mundial, los cuales se utilizan como intermediarios en la síntesis de alcoholes, dioles, ésteres, aminas,

etc., tanto en la industria química de gran tonelaje (“commodities”), como en la de química fina (“fine chemicals”) [29].

Dicha reacción se ha llevado a cabo en condiciones homogéneas empleando catalizadores de complejos organometálicos de diversos metales de transición como Co, Rh, Ru [20,30,31]. Con el uso del catalizador de cobalto, se requieren condiciones de reacción severas y la selectividad es baja (<70 %); por lo que se propusieron nuevos catalizadores basados en Rh y Ru [32–34]. El uso de complejos organometálicos de Rh con grupos fosfina como ligandos [35], permitió llevar a cabo la reacción en condiciones de temperatura y presión moderadas (55 °C, 5 bar) alcanzando selectividades altas (93%) hacia los aldehídos lineales. Sin embargo, en la actualidad los precursores de rodio son muy caros y se requiere un gran exceso de fosfina (acerca de 100 eq.) para lograr la producción selectiva de aldehído lineal. Por lo tanto, el uso del rutenio se volvió atractivo para alcanzar con mayor eficiencia catalítica para esta reacción. Mitsudo *et al.*[20] emplearon un complejo de rutenio ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) como catalizador para la hidroformilación de  $\alpha$ -olefinas. La hidroformilación de propileno llevó a cabo a 80 atm de gas de síntesis ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ) a 120 – 130 °C, dando como resultado alto rendimiento de aldehídos  $\text{C}_4$  (65 – 93 %), así como la producción selectiva del aldehído lineal (selectividad = 95%). En el caso de la hidroformilación de 1-octeno, se obtuvo un rendimiento moderado de aldehídos  $\text{C}_9$  (45 – 55 %) con alta linealidad (regioselectividad > 95). Demostrando así que, empleando rutenio como catalizador, se obtienen resultados deseables.

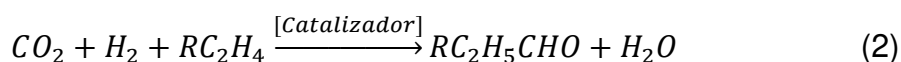
Debido a las dificultades de separación de los productos y la recuperación del catalizador en los procesos homogéneos, se ha propuesto el uso de

catalizadores sólidos en la reacción de hidroformilación de alquenos. Los catalizadores más estudiados son los que contienen Rh, Co o Ru soportados en diversos óxidos metálicos, como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO [36–38]. Como el estudio de Oresmaa *et al.* [39] donde se estudió la hidroformilación de 1-hexeno en una autoclave a 49 atm y 150 °C, empleando un polímero de rutenio [Ru(CO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés) obteniendo un rendimiento del 95 %, el cual es mayor al obtenido en procesos homogéneos (87 %) [40]. Esto se les atribuye a los fragmentos de carbonilos de rutenio distribuidos en la estructura del polímero, estos componentes se disuelven y actúan como catalizadores homogéneos.

Por otra parte, Chuai *et al.* [34] estudiaron la hidroformilación de vinil acetato y ciclohexeno empleando catalizadores de nanopartículas de Rh y Ru soportadas en nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Ambas reacciones se llevaron a cabo a 6 MPa y 100 °C. Los resultados mostraron que el catalizador Rh-Ru/TNT soportados logró una conversión y selectividad del 100 % del vinil acetato, lo cual se puede atribuir a la efectividad del método de síntesis de dicho catalizador el cual logra una buena dispersión de los metales sobre el soporte.

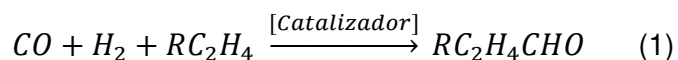
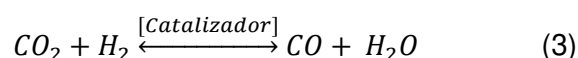
#### 2.1.1 Uso de CO<sub>2</sub> en la hidroformilación de alquenos.

En los últimos años, se ha reportado que la reacción de hidroformilación de alquenos se puede llevar a cabo utilizando CO<sub>2</sub> como reactivo en lugar de CO (ecuación 2) [16,18,19,41–44].



La alternativa propuesta presenta varias ventajas, como el aprovechamiento de las emisiones de CO<sub>2</sub> como molécula de partida para la producción de compuestos de alto valor comercial y disminuir la concentración de este gas de efecto invernadero en la atmósfera (reciclaje de CO<sub>2</sub>).

Existen pocos trabajos publicados hasta la fecha en relación a esta reacción debido a la baja reactividad del CO<sub>2</sub> hacia los alquenos [11,17,41,45]; además, todos los estudios se han realizado en condiciones homogéneas. El primer trabajo reportado fue de Tominaga *et al.*[11], en él se reporta la reacción de hidroformilación de ciclohexeno, en un intervalo de temperatura de 80 a 140 °C y a una presión de 4 MPa, empleando un complejo de rutenio (H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>) y LiCl como promotor. En su trabajo, a partir de estudios cinéticos, proponen que hay dos vías posibles para la síntesis de aldehído: La primera ruta supone que, primero se forma CO a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> por la reacción inversa de desplazamiento agua-gas (RWGS por sus siglas en inglés) (ecuación 3) y después el CO formado reacciona con la olefina para producir así un aldehído (ecuación 1).



La segunda vía propuesta, se trata de la hidrocarboxilación del alqueno con CO<sub>2</sub> (Figura 3). Sin embargo, esta vía no es tan factible, debido a que no se observó la formación de ácido ciclohexano-carboxílico en sus resultados.



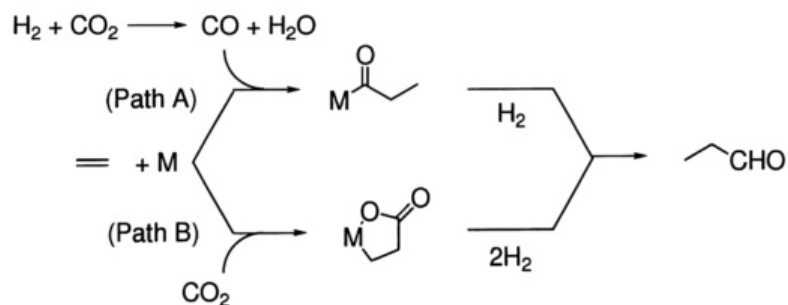


Figura 3. Posibles vías de formación de aldehídos a partir de la hidroformilación de alquenos [11]

En un artículo posterior [45], el mismo grupo investigación llevó a cabo de nuevo la reacción de hidroformilación de ciclohexeno utilizando complejos de rutenio con distinta nuclearidad ( $H_4Ru_4(CO)_{12}$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$ ) en conjunto con un promotor de sales de halógenos (LiCl, NaCl, LiBr, KCl), así como las mismas condiciones de presión y temperatura (4 MPa y 80 – 140 °C) [45]. En este nuevo trabajo se analizó el efecto de la presencia de las sales halógenas como promotores, así como la hidrogenación de los aldehídos formados a través de la hidroformilación de olefinas. Los resultados demostraron que la presencia de sales como promotores mejora la selectividad de la reacción hacia el aldehído, evitando la hidrogenación del alqueno (formación de alcanos). De igual manera como resultados observaron que este proceso se comprende de tres reacciones: hidrogenación de  $CO_2$  a CO (RWGS), hidroformilación con CO e hidrogenación del aldehído a alcohol.

Por otra parte, Fujita *et. al* [17] estudiaron el efecto de la presión del  $CO_2$  e  $H_2$  en la reacción de hidroformilación de ciclohexeno en condiciones homogéneas, utilizando un catalizador de  $Ru_3(CO)_{12}$  y LiCl como promotor. Se encontró que con

el aumento de las presiones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  (2 a 8 MPa), se disuelven cantidades más grandes de estos reactivos gaseosos en la fase líquida lo que permite obtener mayores selectividades y rendimientos. De manera más explícita, especifican que el aumento de la presión de  $\text{H}_2$  aumenta la tasa de formación del alcohol (ciclohexano-metanol), mientras que el rendimiento del aldehído (ciclohexano-carboxaldehído) disminuye. Por otro lado, el aumento de la presión del  $\text{CO}_2$ , tiene un efecto positivo en la etapa posterior de la hidrogenación del aldehído formado a alcohol y evitar la hidrogenación directa del alqueno [17]. Sin embargo, es importante remarcar que hasta la fecha los estudios sólo han sido realizados con mezclas sintéticas de los reactivos, lo que representa una oportunidad para futuros estudios trabajar con mezclas reales.

Tomando en cuenta los resultados de los estudios citados anteriormente se podría destacar que los efectos de los promotores, el metal activo y la buena disposición de  $\text{CO}_2$  en el medio son determinantes para alcanzar alta actividad y selectividad en la reacción de hidroformilación hacia la formación de aldehídos. Se considera que esto es de gran importancia puesto que se desea para este trabajo utilizar un catalizador bifuncional capaz de activar la molécula de  $\text{CO}_2$  en su superficie y con sitios activos útiles para conducir la reacción hacia la formación de aldehídos o alcoholes, siendo esto un reto para llevar a cabo esta reacción en condiciones heterogéneas. Tomando en cuenta estos requerimientos del catalizador, se propone el uso de catalizadores de rutenio soportado en nanotubos de titanatos de sodio.

## **2.2 Uso los Nanotubos de titanatos en catálisis heterogénea**

En 1998 Kasuga *et al.* [46] publicaron el primer estudio acerca de la síntesis de nanotubos a partir de dióxido de titanio (obtenido previamente por el método sol-gel) con un tratamiento hidrotérmal, por 20 h a 110°C en una solución acuosa 5-10 M de NaOH. Utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM), demostraron la formación de las nanoestructuras tubulares (Figura 4). Durante la caracterización se dieron cuenta que el SiO<sub>2</sub> era removido de manera eficiente durante los lavados y que su presencia en la síntesis no influía en la formación de los nanotubos.

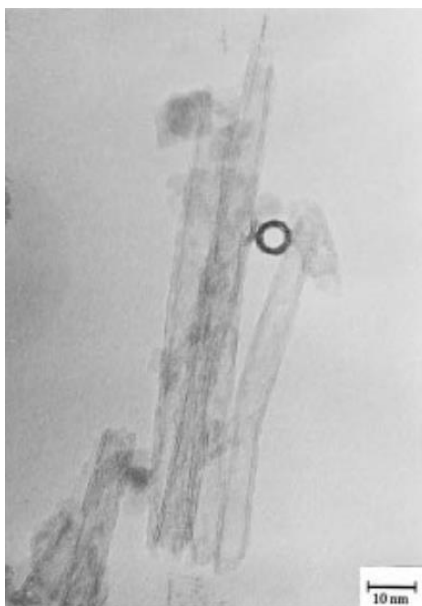


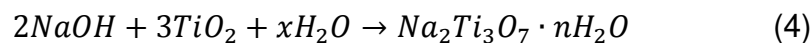
Figura 4. Micrografía TEM de nanotubos de TiO<sub>2</sub> sintetizados durante 20 h a 110°C en solución 10 M de NaOH [46]

Además, determinaron el área superficial de los nanotubos, obteniendo un valor aproximado de  $\approx 400 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual anticipó un gran potencial de este material para catálisis, adsorción y desodorización, teniendo diversas aplicaciones como la purificación del ambiente, descomposición del ácido carbónico, así como la generación de hidrógeno, entre otros [46].

En el año 2001 Du *et al.* [47] realizaron la síntesis hidrotermal de los nanotubos en condiciones similares a las del grupo de Kasuga (a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , en solución  $10 \text{ M}$  de  $\text{NaOH}$  durante  $24$  a  $72 \text{ h}$ ) pero emplearon un precursor diferente del Ti (tetrabutil de titanato ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ )) en lugar de  $\text{Ti}-(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ . A través de la caracterización del material obtenido por XRD, descubrieron que la fase cristalina de los nanotubos no coincidía con la del  $\text{TiO}_2$  (anatasa o rutilo), si no que los patrones de difracción se asemejaban más a una estructura de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , por lo que decidieron que sin importar el contenido de hidrógeno presente en la muestra deberían de llamarse nanotubos de titanatos, asignándole así este nombre al material. Sin embargo, aún existe el debate en la elucidación de la estructura cristalina de los nanotubos de titanatos, ya que algunos autores encuentran trititanatos ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), mientras que otros hexatitanatos ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) [48,49]. Otros trabajos posteriores lograron la síntesis de nanotubos de titanatos sin la necesidad de utilizar  $\text{SiO}_2$  [50–53], por lo que es posible la formación de estos nanomateriales empleando como precursor únicamente  $\text{TiO}_2$  fase anatasa, rutilo o P25 (mezcla de ambas fases).

Después del descubrimiento del grupo de Kasuga, otros grupos de investigación se enfocaron en desarrollar nuevos métodos de síntesis de nanotubos (e.g., oxidación anódica y sol-gel) [54,55]. Sin embargo, el más

utilizado en la actualidad sigue siendo el método hidrotermal por su sencillez y bajo costo; siendo así la reacción de la síntesis hidrotermal para la formación de nanotubos (ecuación 4):



El método hidrotermal se ha estudiado ampliamente [56–60] haciendo variaciones en las concentraciones de NaOH, tiempo y temperatura de reacción dentro de la autoclave, para observar el cambio en la morfología de los nanomateriales (nanopartículas, nanotubos, nanobarras, etc.). Debido al interés de dichas condiciones Liu *et al.* [60] elaboraron diagramas de fase morfológica tanto de las condiciones hidrotermales como de los precursores de TiO<sub>2</sub> (anatasa, rutilo y Degussa P25) (Figura 5), los cuales ayudan a determinar las condiciones óptimas para la síntesis del nanomaterial de interés.

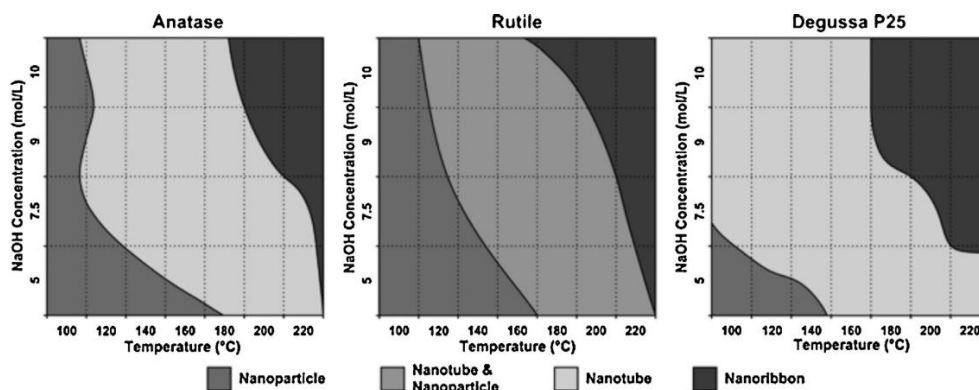


Figura 5. Dependencia de los diagramas de fase morfológica tanto de las condiciones hidrotermales como de los precursores de TiO<sub>2</sub> [60].

Debido a las propiedades que cuentan los nanotubos como alta área superficial, morfología mesoporosa e intercambio iónico, se han utilizado en

aplicaciones ambientales como en la remoción de colorantes [61] y de metales pesados [62], lo cual convierte a este material una alternativa viable para combatir la contaminación medioambiental.

Se han publicado algunos estudios en los que los nanotubos de titanatos han sido utilizados por sí mismos como catalizadores en reacciones como la de Friedel-Crafts (FC) en la alquilación de tolueno (con un rendimiento del 92 %) [63], en la hidrólisis de COS y COS<sub>2</sub> (con rendimientos de aproximadamente 15 %) [64], oxidación de CO (con rendimientos de hasta 63 %) [65], así como la esterificación del ciclohexanol y ácido acético (con rendimiento del 55 %) [66], por mencionar algunos ejemplos.

Sin embargo, son más utilizados como soportes de partículas de metales de transición y nobles en reacciones específicas [25,26,67,68].

Tabla 1. Antecedentes del uso de catalizadores de nanotubos de titanatos con metales soportados.

Aplicación	Catalizador	Condiciones	Actividad	Resultados	Ref.
Oxidación de metanol	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TNT	T= 150 °C P= 0.1 MPa	Conv.= 96 % Sel. = 33 %	- Área superficial estable. - Reactividad deseable para la oxidación selectiva del metanol.	[24]
Hydrogenación de CO <sub>2</sub>	Rh/TNT	T= 220°C P= 0.1 MPa	Conv.=1.4 %	Disociación del CO <sub>2</sub> depende del grado de reducción del metal depositado. Ésta ocurre tanto en el metal, como en el soporte.	[25]
Hydrogenación de CO <sub>2</sub>	Pt/TNT	T= 25-300°C P= 0.1 MPa	N/A	- Morfología y sodio presente de los NaTNT mejoran la adsorción de CO <sub>2</sub> . - Disociación del CO <sub>2</sub> en la superficie de los nanotubos (ecuación 5). $CO_2 \rightarrow CO_{ad} + O_{ad}$ (5)	[26]
Reacción de cambio agua a gas (WGS)	Au/TNT	T= 140 – 300 °C P= 0.03 MPa	Conv.= 22 %	Presencia de protones en el soporte podría tener impacto en la actividad de los catalizadores.	[69]
Hydrogenación de cinamaldehído	Pt/TNT	T = 40 °C P = 1 MPa	Conv.= 27 – 50 % Sel.= 80 – 87 %	- Densidad electrónica donada por el soporte al Pt. - Mayor densidad de electrones en las partículas de Pt promueve la formación de cinamaldehído.	[70]

Todas las aplicaciones reportadas de los nanotubos de titanato en catálisis enfatizan los beneficios de una alta área superficial junto con la versatilidad de la química de la superficie y las interacciones electrónicas entre catalizador y soporte, que mejoran la actividad catalítica. Por ello, se considera que los NaTNT tienen un potencial importante en la aplicación en catálisis heterogénea y sus propiedades pueden ser útiles en la reacción de estudio de este proyecto.

### **2.3 Catalizadores de rutenio soportado en nanotubos de titanatos**

Catalizadores de rutenio soportado en nanotubos de titanatos se han propuesto en diferentes reacciones. Bavykin *et al.* [68] sintetizaron estos catalizadores y fueron probados como catalizadores en la oxidación selectiva de alcohol bencílico a benzaldehído, a 116 °C y 0.8 MPa. Eligieron el método de intercambio iónico para depositar las partículas de Ru lo que les permitió obtener muestras con una carga considerable de Ru y una distribución uniforme de partículas pequeñas del metal (características demostradas por sus resultados de TEM). Las partículas del metal decoraron ambas superficies de los nanotubos (interna y externa). Se encontró que el catalizador tenía una buena actividad (TOF  $\sim 450 \text{ h}^{-1}$ ) cuando tenía de carga del metal entre 0.5 y 9% en peso. Los autores atribuyeron la alta actividad de los catalizadores de Ru a la alta dispersión del óxido hidratado de rutenio depositado en los catalizadores con alta carga del metal, lo que fue confirmado por los estudios de microscopía.

Otra aplicación que se le ha dado a este catalizador es en la descomposición de amoníaco. Klerke *et al.* [71] utilizaron rutenio soportado en



nanotubos de titanatos en conjunto de un promotor de cerio para esta reacción a 400 °C. Dentro de sus resultado resaltan que la actividad catalítica relativamente alta del rutenio sobre los titanatos puede explicarse por el efecto promotor de los metales alcalinos presentes en la red cristalina de los nanotubos. Además, un catalizador con alta área superficial, como los nanotubos de titanatos, favorece la dispersión de las nanopartículas de Ru en la superficie, sin embargo, para que el catalizador sea activo, la carga de metal debe de ser entre 1 y 5 % en peso.

## **2.4 Hipótesis**

Los catalizadores de rutenio soportado en nanotubos de titanatos, con estructuras simples y uniformes, son activos en la reacción de hidroformilación de etileno utilizando CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.

## **2.5 Objetivo general**

Sintetizar catalizadores de rutenio soportado en nanotubos de titanatos que sean activos en la reacción de hidroformilación de etileno en condiciones heterogéneas, a presión atmosférica.

## **2.6 Objetivos específicos**

- Sintetizar nanopartículas simples y uniformes de metales soportados en nanotubos de titanatos.
- Obtener catalizadores activos y selectivos en la reacción.
- Determinar la influencia de variables estructurales del catalizador en la reacción.

## **CAPÍTULO 3.- MARCO TEÓRICO**

### **3.1 Efecto de los promotores en la catálisis**

Los promotores son sustancias que no son catalíticamente activas, pero aumentan la actividad de los catalizadores [72]. En catálisis homogénea se han usado fosfinas y ligandos como promotores. Un ejemplo aplicado es el caso de la producción del *n*-butanal a través de la hidroformilación en donde se han probado catalizadores de cobalto, cobalto + fosfina y rodio + fosfina, siendo esta última combinación la que ha mostrado mayor selectividad (92-95 %) hacia la formación del producto deseado. El ciclo catalítico y los intermedios catalíticos para el proceso basado en rodio más fosfina (Rh/PPh<sub>3</sub>) se muestran en la Figura 6. Es importante tener en cuenta que la hidroformilación con rodio también puede efectuarse en ausencia de fosfina. En tal situación el CO actúa como el ligando principal [27].

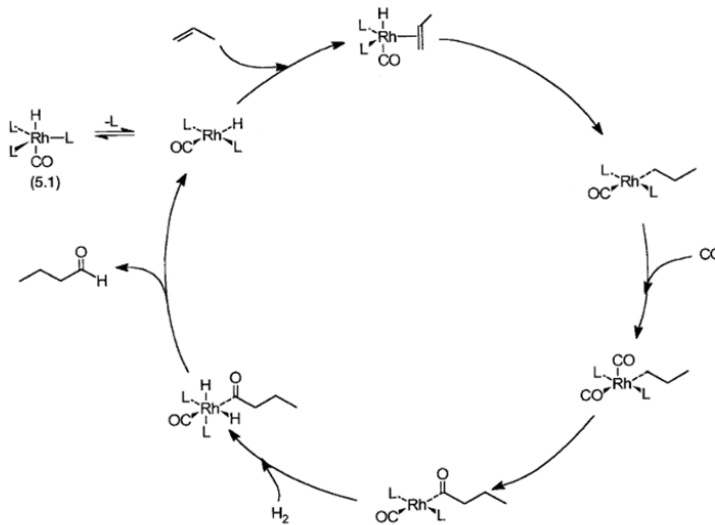


Figura 6. Ciclo catalítico básico para la hidroformilación de propileno con catalizador basado en Rh / PPh<sub>3</sub>. Donde L = grupo fosfina [27]

En el caso de la catálisis heterogénea se han empleado como promotores diversas sustancias como HCl, MgO, ZnO [72]. Sin embargo, los metales alcalinos y las tierras raras son los que comúnmente se emplean para reacciones como en la aromatización de alcanos en catalizadores de platino, en donde las vías de reacción disociativas no selectivas que conducen a la formación de gas y coque que pueden suprimirse mediante la aleación con estaño [72]. Otro ejemplo sería el uso de potasio como promotor en la hidrogenación de CO utilizando catalizadores de Pt, Ni y Ru, en donde el K promueve la disociación del CO. En estos casos, los promotores se implementaron para influir en la estabilidad de los materiales de soporte. Sin embargo, los promotores también pueden ser usados para suprimir actividad indeseable en los materiales de soporte, tales como la formación de coque [72]. La interacción entre los componentes del catalizador, los materiales de soporte y los promotores puede llegar a ser compleja, por lo que adaptar un

catalizador a los requisitos de un proceso industrial es una tarea creativa que requiere tiempo.

### **3.2 Síntesis de nanotubos de titanatos**

Para la síntesis de NaTNT se han desarrollado tres rutas principales: el método, de sol-gel, oxidación anódica y síntesis hidrotérmica.

El método de sol-gel permite construir materiales que tienen una morfología regular y controlada a escala nanométrica debido al uso de plantillas con dimensiones específicas. En un proceso típico, los reactivos precursores que contienen titanio experimentan hidrólisis sol-gel. Los titanatos formados permiten polimerizar o depositar en la plantilla. La posterior eliminación del material de plantilla y la calcinación produce TNT cristalino. La ventaja principal de este método es el control estricto sobre el tamaño y la morfología del TNT. Las aplicaciones de este método pueden estar limitadas debido al costo debido a que las plantillas sólo se utilizan una vez, la inestabilidad a largo plazo de los TNT o el uso de otros reactivos costosos [73].

En el método de oxidación anódica se pueden construir películas ordenadas y cristalinas de  $\text{TiO}_2$  inmovilizadas en una superficie de lámina de titanio. A través de este método se tiene buen control del tamaño de poro, buena uniformidad, y alta área superficial específica. Las aplicaciones más importantes de estos nanomateriales son en electroquímica, fotocatalisis y superficies auto-limpiables. Sin embargo, este proceso puede considerarse no amigable con el medio

ambiente, ya que durante la anodización de la lámina de Ti se utilizan soluciones de ácido fluorhídrico altamente tóxicas. Además, esta técnica puede ser difícil de ampliar para la producción de cantidades comerciales de TNT ya que se obtiene una cantidad pequeña de material en cada síntesis [73].

Desde el punto de vista del impacto medio ambiental y el costo de operación para la producción a gran escala, el método hidrotérmal es la mejor alternativa, ya que este método es simple, de bajo costo y eficiente, obteniendo productos de alta pureza y con morfología deseada [74]. Si bien la síntesis hidrotérmal es un método común ampliamente utilizado para preparar catalizadores de zeolita en la industria, este método se ha adaptado para producir altos rendimientos de NaTNT con poros amplios y estructuras nanotubulares únicas [46]. Los nanotubos obtenidos por este método tienen como características alta área superficial, orientación aleatoria, morfología mesoporosa, intercambio iónico, así como estabilidad térmica [53].

En una síntesis hidrotérmal típica, el  $\text{TiO}_2$  o su precursor se disuelve en una solución acuosa concentrada de NaOH para formar una mezcla y luego se traslada a una autoclave, en la que la mezcla puede convertirse en una estructura tubular (titanato) cristalizada de tamaño nanométrico en un rango de temperatura hidrotérmal típico de 110 a 150 °C. Luego, a través del posterior lavado del material resultante con una solución acuosa ácida diluida o disolventes como el agua, se puede lograr un rendimiento de productos nanotubulares cercano al 100%. Aunque todo el proceso de síntesis parece ser muy simple, cada paso incluye la elección de precursores de  $\text{TiO}_2$  (fase rutilo, anatasa o brookita) (Figura 7), la condición hidrotérmal (temperatura, la concentración de reactivos y la

duración hidrotermal) y el posterior procedimiento de lavado juega un papel crucial en el control de la estructura (cristalografía y morfología) y las propiedades fisicoquímicas de los productos NaTNT finales [60].

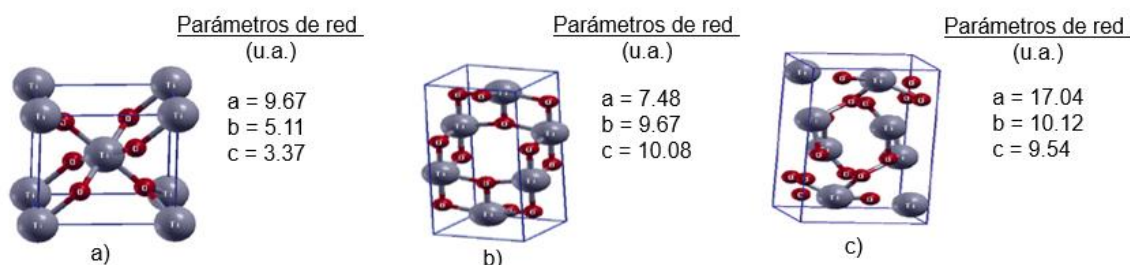
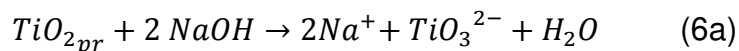


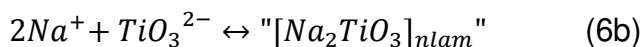
Figura 7. Celdas unitarias de a) rutilo, b) anatasa y c) brookita (celdas tetragonal simple, tetragonal centrada en el cuerpo y ortorrómbico) con sus parámetros de red [53].

En cuanto al mecanismo de formación de los nanotubos, se ha reportado que los NaTNT se forman cuando el material se recristaliza en una hoja de trititanato; esto ocurre cuando el material se transforma a partir del  $TiO_2$  (fase anatasa) en nanotubos por crecimiento de cristales orientados de  $TiO_6$  resultantes del dismantelamiento alcalino del precursor (ecuación 6a); éstas se agrupan en forma de nanolámina (ecuación 6b), que posteriormente se curva hacia arriba en un nano lazo o nano bucle de espiral simple, espiral múltiple, o con sección transversal en forma de cebolla (ecuación 6c), resultando así su geometría nanotubular característica (Figura 8) [57,75].

Disolución del precursor de  $TiO_2$ :



Disolución – cristalización de las nanoláminas:



Enrollamiento de las nanoláminas:

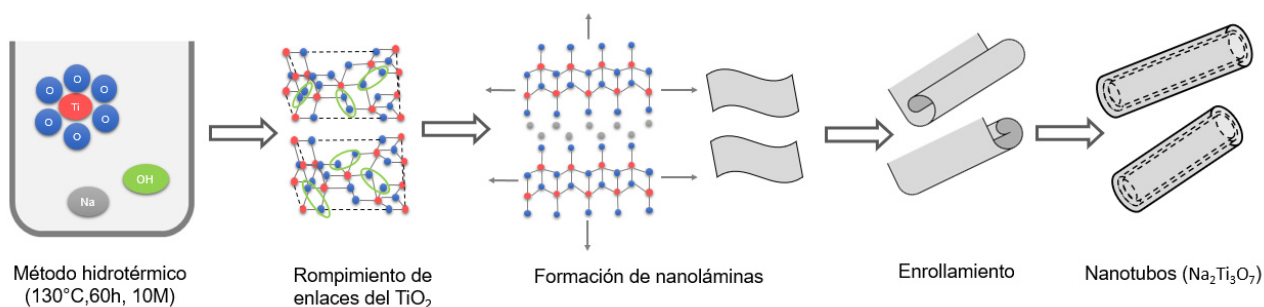
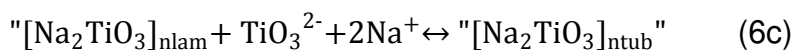


Figura 8. Mecanismo de formación de nanotubos de titanatos.

### **3.3 Síntesis de catalizadores**

La elección del método de síntesis adecuado de los catalizadores de Ru soportado es una etapa muy importante para lograr obtener catalizadores altamente activos y selectivos. En el presente proyecto se eligieron tres métodos de síntesis: impregnación, deposición-precipitación e impregnación modificada (intercambio iónico) tomando en cuenta algunos trabajos anteriores donde utilizaron catalizadores de Ru soportado en nanotubos de titanatos para otro tipo de reacciones como la hidrogenólisis de glicerol [76] y la oxidación selectiva de alcoholes [68]. A continuación, se describirán de manera general detalles sobre los métodos de síntesis.





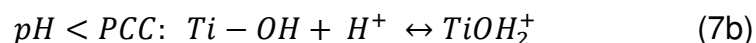
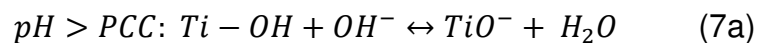
En el caso del método IMP, consiste en preparar una solución acuosa de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y añadir los NaTNT con agitación continua a temperatura ambiente. Sin embargo, es difícil la eliminación de las especies cloruro resultantes de la síntesis, presentes en la superficie del catalizador sintetizado por este método. Estas especies favorecen la sinterización del metal en el soporte, causando la acumulación del metal y una baja dispersión de éste en la superficie de los nanotubos, logrando así una menor actividad del catalizador sintetizado por esta metodología.

#### Método Impregnación Modificada (IM)

Esta metodología fue tomada del trabajo de Bavykin *et al.* [68], en donde emplearon el catalizador de Ru/NaTNT para la oxidación selectiva de alcoholes, logrando un rendimiento del 75 % y una selectividad del 98 % gracias a la síntesis efectiva del catalizador. El principio de esta síntesis es el intercambio iónico que se lleva a cabo entre los iones  $\text{Na}^+$  presentes en los nanotubos de titanatos, y los iones de  $\text{Ru}^{n+}$  que se encuentran en la solución de  $\text{RuCl}_3$ . Para que el intercambio iónico se lleve a cabo de manera exitosa es necesario modificar el pH de la solución acuosa en donde se mezcla la sal del metal ( $\text{RuCl}_3$ ) y el soporte (NaTNT), por lo que se tiene que tomar en cuenta el punto de carga cero (PCC) del soporte.

Según Tokudome *et al.* [79], el PCC de los NaTNT es de 5.5 y cuando el pH es mayor a ese valor, se tiene una superficie con carga negativa (ecuación 7a),

mientras que si el pH es menor al PCC de los NaTNT, se tiene una superficie con carga positiva (ecuación 7b).



Primeramente, en la síntesis se hace una solución acuosa de  $RuCl_3$  y se le agrega HCl para que los NaTNT tengan una superficie con carga positiva, lo que promueve que las partículas de rutenio se depositen en la superficie del soporte como  $Ru(OH)_3$ ; después se filtra y se hacen lavados con agua desionizada para eliminar el exceso de HCl y algunos iones  $Cl^-$  presentes en el catalizador. A continuación, se vuelve a formar una solución acuosa con el filtrado y se modifica el pH con solución NaOH para que los NaTNT tengan una superficie con carga negativa, ocasionando la unión de oxiclорuros de rutenio ( $Ru(OH)Cl_3$ ) en forma acuosa catiónica. Después del filtrado de dicha solución, se seca al vacío a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas, esto para favorecer que las partículas del metal puedan acceder a las paredes de la cavidad interna de los NaTNT y eliminar el exceso de agua [80].

### **3.4 Caracterización de catalizadores por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier *in situ* en modo reflectancia difusa (DRIFTS)**

La espectroscopia infrarroja (IR) recibe su nombre por la región del espectro electromagnético implicada. Esta técnica estudia la absorción de radiación

electromagnética con longitudes de onda entre  $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR):  $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; IR medio:  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ; IR lejano:  $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ . La interacción de la radiación con la materia puede producir cambios en los momentos dipolo de los enlaces químicos, los cuales se traducen en vibraciones o rotaciones específicas de ellos. Cuanto más fuertes o rígidos son los enlaces químicos mayores son las frecuencias observadas; las masas menores tienden a originar frecuencias mayores [81]. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de esta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

Los estudios de espectroscopia IR se llevan en un espectrofotómetro que utiliza la transformada de Fourier (FTIR), lo cual ayuda a mejorar la calidad de los espectros y minimiza el tiempo requerido para la obtención de datos. En el FTIR se pueden realizar mediciones en tres modos distintos: modo transmisión, modo de reflexión total atenuada (ATR), y modo reflectancia difusa.

El modo transmisión es el más común, se obtiene el espectro IR al pasar radiación a través de una muestra y se determina que fracción de esta radiación ha sido transmitida en la misma dirección que la luz incidente [81]. Este modo es regido por la ley de Beer- Lambert, la cual propone que la absorbancia o transmitancia de una muestra a determinada longitud de onda depende de la cantidad de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar por la muestra.

En el modo ATR (Attenuated Total Reflection), la radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito [82].

El modo reflectancia difusa (DRIFTS) se utiliza para obtener espectros de muestras con una preparación mínima, donde ésta se deposita en forma de polvo dentro de una celda diseñada para este propósito. La reflexión difusa es el reflejo de la luz u otras ondas o partículas de una superficie, de manera que un rayo que incide en la superficie se dispersa en muchos ángulos en lugar de en un solo ángulo como en el caso de la reflexión especular. La celda consta de varias ventanas por donde entra el haz incidente y éste se refleja. Las reflexiones emitidas por la muestra dentro de la celda son captadas por un conjunto de espejos elipsoidales, que posteriormente son dirigidas hacia el detector (Figura 10). Este modo es descrito por la teoría de Kubelka-Munk, la cual representa la fracción de la intensidad específica de la luz absorbida y esparcida por unidad vertical de longitud, es decir, nos proporciona toda la cantidad de luz que es absorbida y esparcida a lo largo de todo el espesor del material. Esta teoría se utiliza para describir las propiedades ópticas de materiales no homogéneos, en donde el esparcimiento domina sobre la absorción, por lo que se aplica a sistemas con un campo de aplicación muy amplio [83].

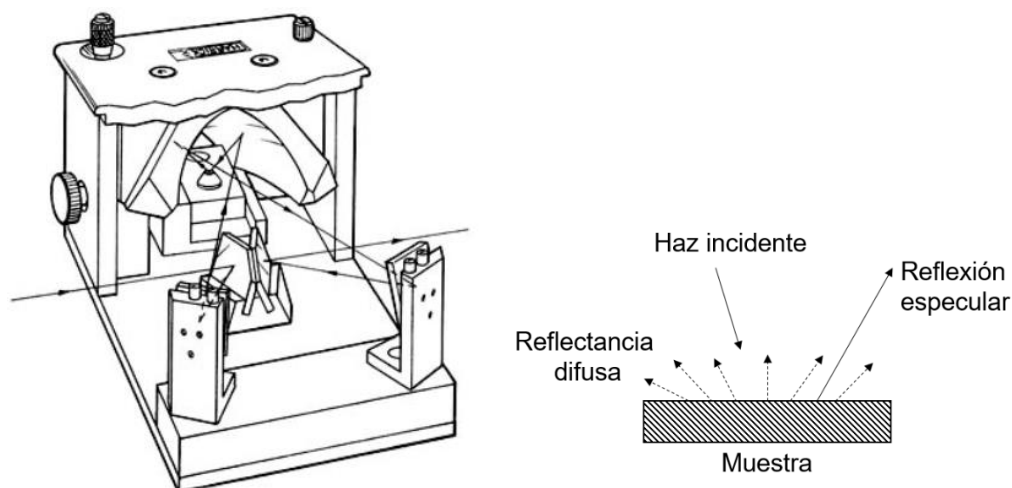


Figura 10. a) Vista interior del accesorio de reflectancia difusa [84], b) reflectancia difusa

La técnica de DRIFTS es cada vez más utilizada para llevar a cabo la caracterización de muestras sólidas *in-situ* (i.e., en condiciones de reacción). Sin embargo, generalmente es considerada como una técnica cualitativa [85]. Las ventajas de utilizarla *in situ* es que es posible identificar especies superficiales en las muestras sólidas en tiempo real; es decir, mientras ellos funcionan como catalizadores. Los resultados permiten proponer especies intermedias en las reacciones, lo cual sería imposible utilizando técnicas *ex-situ*. Además, se pueden utilizar moléculas de prueba para evaluar ciertas propiedades y características de los sitios activos en los catalizadores, como la acidez, basicidad, estado de oxidación de metales, ambiente químico, etc. [86].

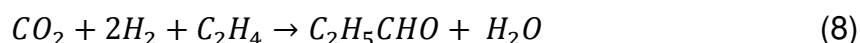
### **3.5 Análisis termodinámico de las reacciones presentes en el sistema**

El estudio termodinámico de un sistema de reacciones que ocurren de forma simultánea en un reactor es muy importante para establecer las condiciones

de operación adecuadas. A pesar de que en el sistema no se alcance el equilibrio de las reacciones, se debe tomar en cuenta para tener valores límite de composición que cada especie que participa puede alcanzar.

En este proyecto se realizó un estudio termodinámico con el objetivo de determinar la concentración en el equilibrio de los componentes de las siguientes reacciones: hidroformilación de etileno (ecuación 8), reacción inversa de desplazamiento agua a gas (RWGS) (ecuación 3) y la hidrogenación de etileno (ecuación 9). En primer lugar, es importante tomar en cuenta la reacción RWGS, ya que Tominaga *et al.* [11] reportaron que primero se lleva a cabo esta reacción para la formación de CO y éste es utilizado como reactivo, en conjunto con H<sub>2</sub> y la olefina, para formar aldehídos por medio de la reacción hidroformilación de alquenos. Sin embargo, se ha demostrado que la reacción de hidrogenación del alqueno se encuentra en competencia, ya que esta reacción es favorecida por la termodinámica; es por eso que este grupo de investigación en un trabajo posterior [45] proponen el uso de LiCl como promotor para aumentar la selectividad a la formación del aldehído de interés.

#### Hidroformilación de etileno



#### Reacción de cambio agua a gas inversa (RWGS)



#### Hidrogenación de etileno



En la Tabla 2 se muestran los  $\Delta G^{\circ}_{298K}$  y  $\Delta H^{\circ}_{298K}$  de las reacciones en condiciones estándar que pueden ocurrir dentro del sistema de reacción establecido.

Tabla 2. Entalpías estándar de reacción y energía de Gibbs estándar para las reacciones presentes en el sistema de reacción.

Reacción	$\Delta G^{\circ}_{298K}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{298K}$ (kJ/mol)	Referencia
Hidroformilación de etileno	- 44.4	-171.1	[87]
Reacción cambio de agua a gas inversa (RWGS)	25.53	41.17	*[este estudio]
Hidrogenación de etileno	-100.46	-136.91	*[este estudio]

\*Valores calculados a partir de las propiedades termodinámicas reportadas en [88,89].

En la Figura 11 se muestra el comportamiento de la constante de equilibrio de cada reacción (ecuaciones 3,8 y 9) con respecto a la temperatura. Se observa que las reacciones de hidroformilación e hidrogenación de etileno son termodinámicamente favorecidas (i.e.,  $\Delta G^{\circ} < 0$ ); mientras que la reacción RWGS tiene un  $\Delta G^{\circ}$  positivo, por lo que no es favorecida a presión atmosférica y en el intervalo de temperatura considerado. Por otro lado, de acuerdo con los valores de  $\Delta H^{\circ}$ , se observa que las reacciones de hidrogenación e hidroformilación son exotérmicas; tomando en cuenta estos valores y tomando en cuenta la energía

libre de Gibbs, se puede observar el equilibrio de las reacciones de hidroformilación y de hidrogenación son favorecidas a temperaturas relativamente bajas (Figura 11). Sin embargo, se deben tomar en cuenta las limitaciones cinéticas (energía de activación) para establecer la temperatura adecuada del sistema. De acuerdo con estos resultados, en las pruebas catalíticas se esperaría obtener una mayor formación del producto de la hidrogenación (etano). Por ello, el diseño de un buen catalizador es determinante, esto significa proporcionarle las propiedades específicas para dirigir la selectividad hacia la formación de propanal.

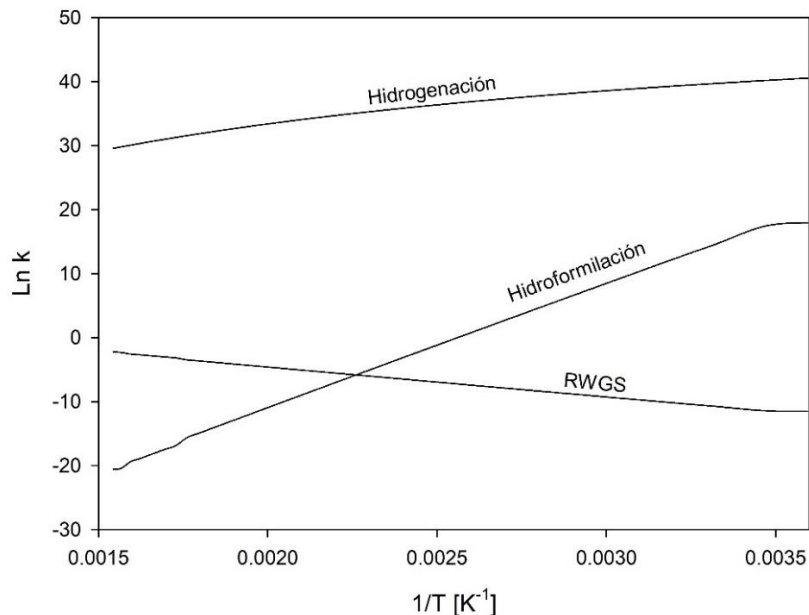


Figura 11. Constantes de equilibrio a diferentes temperaturas para las reacciones presentes en el sistema de reacción.



## **CAPÍTULO 4.- METODOLOGÍA**

### **4.1. Síntesis de nanotubos de titanatos por método hidrotérmico**

Se pesaron 2.66g de  $\text{TiO}_2$  (anatasa, Sigma-Aldrich), se mezclaron con 100mL de una solución 10 M de NaOH (Macron Fine Chemicals<sup>TM</sup>, pureza >99%) y se agitó vigorosamente por media hora. Después, la solución se colocó en un recipiente de teflón dentro de una autoclave la cual se calentó lentamente hasta los 130 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 horas. Al terminar el tratamiento hidrotérmico el sólido ( $\text{NaTNT}$ ) se recuperó y se lavó con agua desionizada hasta que el pH del agua de lavado fuese aproximadamente 7. Después se secó a 110 °C y se calcinó en presencia de aire (Infra, grado extra seco) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 400 °C por 2 horas en un horno cerámico. Finalmente, la muestra se guardó sellada dentro de un desecador.

### **4.2. Síntesis de catalizadores de rutenio soportado**

En las tres metodologías para la síntesis de catalizadores se preparó una solución de 100 mL con sal de rutenio ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 40 – 49% en peso de Ru, Sigma-Aldrich) con la masa suficiente para alcanzar 2% en peso en el sólido final. Previo a las pruebas catalíticas se hizo un tratamiento de reducción a cada muestra de Ru soportado en atmósfera de  $\text{H}_2$  (Infra, grado cromatográfico

99.998%) a 200 °C durante una hora (se propuso esta temperatura de reducción con base a la bibliografía [76,80]). Los residuos generados de la síntesis de los catalizadores, así como del uso de los mismo, fueron clasificados y dispuestos según la normatividad del departamento de residuos y medio ambiente de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

#### *4.2.1 Método de impregnación*

La solución de Ru se agitó por 10 minutos para después agregar 1 g de soporte, manteniendo la agitación por dos horas a temperatura ambiente. Después, se filtró el sólido y se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de cloruros<sup>1</sup>. Luego se secó a 60°C en aire estático hasta alcanzar peso constante.

#### *4.2.2 Método deposición – precipitación*

La solución de Ru se agitó y se calentó lentamente hasta 40 °C, para luego ajustar a un pH de 10 utilizando una solución de 0.1 M de NaOH o de HCl. Después, se agregó 1 g de soporte, se ajustó nuevamente el pH y se mantuvo en agitación continua por 2 horas. A continuación, se filtró y se lavó el sólido resultante, para eliminar los restos de impurezas y finalmente se secó a 120°C por 12 horas.

---

<sup>1</sup> Se utilizó una prueba cualitativa, en la cual se tomó una alícuota del agua de lavado de la muestra y se agregaron unas gotas de una solución preparada de AgNO<sub>3</sub> 10 M. Si existe una cantidad considerable de iones Cl<sup>-</sup> en el agua, éstos reaccionan para formar AgCl, el cual es precipitable y le confiere turbidez intensa al agua.

#### *4.2.3 Método de impregnación modificada*

Se agregaron 100  $\mu\text{L}$  de HCl a la solución preparada de Ru y se agitó durante 10 minutos. A continuación, se agregó 1 g de soporte y se mantuvo la agitación por 30 minutos a temperatura ambiente. Después, se filtró y se lavó con agua desionizada la mezcla para eliminar el exceso de cloruros. A continuación, se mezcló el lodo restante del filtro con 100 ml de agua desionizada y se modificó el pH con una solución 0.1M de NaOH hasta alcanzar un valor de 10. Finalmente, el sólido se filtró y se secó por 2 horas a 80 °C al vacío.

### **4.3. Caracterización de los catalizadores**

Las muestras de Ru/NaTNT fueron reducidas con un flujo de 50 mL/min de 5% H<sub>2</sub> balance Ar a 200 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min durante una hora, previo a sus análisis.

#### *4.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)*

La naturaleza cristalina de las muestras de NaTNT fue analizada por medio de la técnica de XRD en un difractómetro de rayos-X para polvos marca SIEMENS modelo D-5000, con una radiación  $\text{K}\alpha$  de Cu de 1.5418 Å, un voltaje de aceleración de 35 kV y una corriente de 25 mA, dentro de un intervalo de medición de 2 a 90° del ángulo  $2\theta$ .

#### 4.3.2. Espectroscopía Raman

Se obtuvieron espectros de los NaTNT calcinados a 400 °C y del catalizador Ru/NaTNT (IM) reducido en hidrógeno, por espectroscopia Raman en un equipo Xplora™ de Horiba. Las mediciones se hicieron con un láser de Ar, con potencia de 15 mW, a 532 nm en un intervalo de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , y una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

La muestra se preparó tomando una pequeña cantidad de muestra y depositándola en un vial con isopropanol (para SEM) y con etanol (para TEM), homogenizándola con un baño sónico durante 5 minutos. Posteriormente, se colocó una pequeña gota sobre la rejilla de Cu con recubrimiento de carbón y se introdujo en el equipo correspondiente para su análisis. Los análisis microestructurales para la técnica SEM fueron realizados por un microscopio electrónico de barrido (FEI-Helios Nanolab 600) con un voltaje de aceleración de 5 kV y una magnificación de 100 000x, así como se realizó el análisis EDS en el mismo equipo para la muestra de NaTNT. Mientras que para la técnica TEM se utilizó un microscopio marca FEG, modelo Tecnai F30, con un voltaje de aceleración de 300 kV. Las micrografías obtenidas por la técnica TEM se presentan en modalidad de campo claro, así como de campo oscuro (HAADF o contraste Z).

#### 4.3.4 Fisisorción de nitrógeno

Para el análisis de la muestra de NaTNT por fisisorción de nitrógeno, se pesaron 0.15 g de muestra, después se le realizó el pretratamiento, el cual consiste en la desgasificación de la muestra bajo vacío a 250 °C durante 4 horas. Posteriormente, la celda se cubrió por un baño de nitrógeno líquido a nivel constante para mantener la temperatura (77 K) durante el experimento. Para la isoterma de adsorción se hicieron dosis de N<sub>2</sub> en fase gaseosa hasta llegar al equilibrio y de manera inversa para el proceso de desorción, utilizando un equipo que consta de un sistema de medición de presión, sistema de vacío y una sección volumétrica de un calorímetro Tian-Calvet (Figura 12).

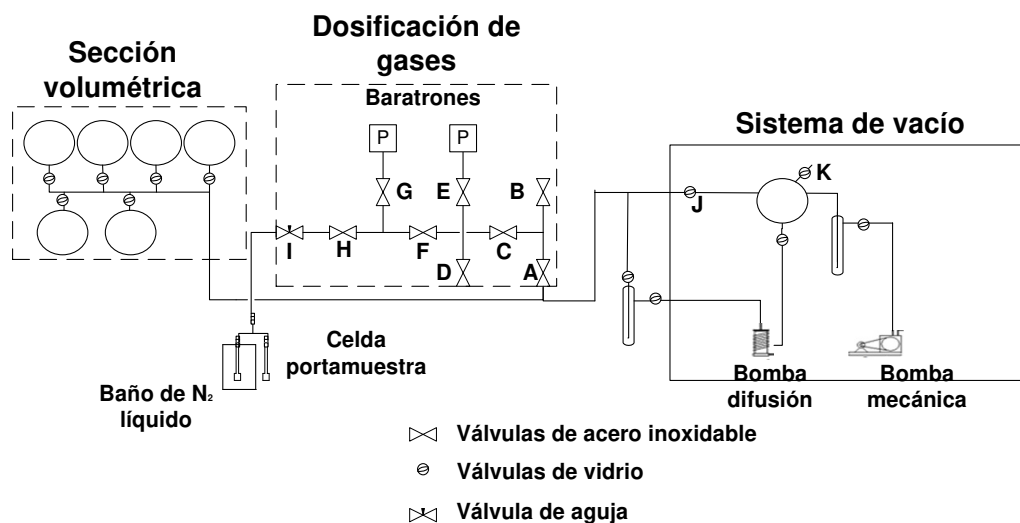


Figura 12. Diagrama del equipo utilizado para determinar propiedades texturales

Los datos registrados de presiones de dosis, presiones de equilibrio, temperatura de dosis y volúmenes muertos, se utilizaron para construir la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K (apéndice A). A partir de las isotermas de adsorción

se determinó el área superficial específica por medio del método Brunauer-Emmet-Teller (BET) y se determinó la distribución de tamaño de poro el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

#### *4.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)*

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en una termobalanza marca TA Instruments, modelo 500, analizando 6.5 mg de la muestra de NaTNT sin calcinar, desde temperatura ambiente hasta 700 °C con rampa de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire (Infra, grado extra seco) con un flujo de 50 mL/min.

#### *4.3.6. Reducción a temperatura programada (TPR)*

La metodología de esta técnica fue similar para los tres catalizadores evaluados (Ru/NaTNT IMP, Ru/NaTNT DP, Ru/NaTNT IM). En los tres casos la muestra se secó por 24 horas a 110 °C antes del análisis. Se pesaron 0.1 g, se hizo una pastilla de la muestra en la prensa a una presión de 0.5 ton y se colocó dentro del reactor de cuarzo en forma de "U", soportada en fibra de vidrio. Se midió un flujo aproximado de 50 mL/min de gas 5% H<sub>2</sub> balance Ar y se calentó a 400 °C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Los perfiles de TPR se obtuvieron monitoreando el cambio de la señal del hidrógeno ( $m/z = 2$ ) por medio de un espectrómetro de masas (MS) Omnistar™ Pfeiffer en modo multi-ión, acoplado a la salida del reactor.

#### **4.4. Pruebas catalíticas en reacción de hidroformilación de etileno**

Como parte de las actividades del proyecto de tesis se diseñó e instaló un sistema de reacción en conjunto con estudiantes de licenciatura para llevar a cabo pruebas catalíticas con las muestras sintetizadas (Figura 13). El reactor de prueba es un reactor tubular de lecho fijo fabricado en Pyrex con diámetro interno de 1.5 cm, el cual tiene en el centro de su longitud una placa porosa de vidrio donde se colocan las muestras sólidas. El reactor se coloca dentro de un horno cerámico abatible (Prendo, modelo HAC-2) que cuenta con un controlador de temperatura programable. Además, se instalaron las líneas de acero, conexiones, válvulas de acero inoxidable 316 (Swagelok) con diámetro de 1/8 de pulgada; así como controladores de flujo de los gases (VICI, modelo 100) para alimentar la mezcla reactiva hacia el reactor.

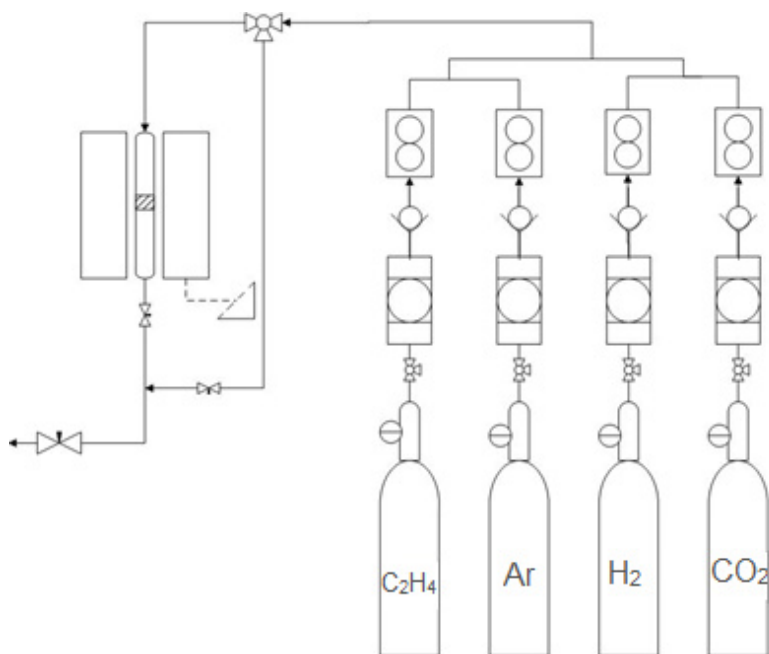


Figura 13. Diagrama para el sistema de reacción.

#### *4.4.1. Pruebas catalíticas utilizando espectrometría de masas*

A pesar de que se contaba en el laboratorio con el sistema para las pruebas catalíticas, el cromatógrafo de gases disponible no estaba aún en buenas condiciones para analizar los productos gaseosos de la reacción, por lo que para evaluar de forma cualitativa la actividad de las muestras de Ru soportado se realizaron pruebas en un equipo del laboratorio de catálisis en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. En los experimentos, se colocó la muestra (Ru/NaTNT (IMP), Ru/NaTNT (DP) y Ru/NaTNT (IM)) en un reactor de cuarzo tipo “U” dentro de un horno cerámico cilíndrico y se fluyó a través de él una mezcla de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:Ar con relación 4:1:1:4, teniendo un flujo total de 250 mL/min de la mezcla reactiva. Después, la temperatura del horno se incrementó la temperatura de 25 a 400 °C a razón de 10 °C/min. El efluente del reactor se conectó a un espectrómetro de masas (MS) Omnistar™ Pfeiffer con detector Faraday, donde se obtuvieron los espectros de masas en modo multi-ión. Los productos fueron monitoreados durante la reacción, observando el comportamiento de los fragmentos del  $m/z = 1$  al  $m/z = 60$ , sin embargo, se graficaron los fragmentos principales de los productos obtenidos durante la reacción: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ( $m/z = 30$ ), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO ( $m/z = 58$ ), buteno ( $m/z = 41$ ) y H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ).

#### *4.4.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier in situ en modo reflectancia difusa (DRIFTS)*



Las pruebas de caracterización de los catalizadores por DRIFTS se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro IR marca Bruker modelo Vector 22, con detector DTGS y equipado con una celda de reacción Harrick Praying Mantis™. Estas pruebas de caracterización *in-situ* sólo se realizaron para el catalizador de Ru/NaTNT sintetizado por el método impregnación modificada (IM) puesto que como se observará en los resultados fue el único que mostró actividad para la formación del producto deseado (propanal).

La entrada de gas de la celda estaba conectada directamente a un sistema de flujo formado por un conjunto de válvulas que permitían controlar los flujos de los reactivos en la alimentación de la celda, teniendo una mezcla de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:Ar con relación molar 4:1:1:4, la temperatura fue modificada de 25 a 300 °C. Los espectros fueron recolectados con 128 barridos y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.5. Pruebas adsorción y de reacción con especies adsorbidas**

Espectroscopia IR es una técnica muy poderosa para la identificación de especies adsorbidas sobre catalizadores sólidos. En este proyecto es de importancia la identificación de las especies formadas por la presencia del CO<sub>2</sub>, etileno o propanal en la superficie del catalizador. Sin embargo, debido a la falta de estudios IR de estos compuestos sobre muestras de titanatos se propusieron los experimentos que se describen a continuación. Se utilizó la celda de reacción del FTIR para llevar a cabo pruebas de adsorción de propanal, CO<sub>2</sub> y etileno sobre los catalizadores de Ru soportado (IM). Previo a las pruebas se realizaron dos tratamientos a las muestras; el primero fue un tratamiento en flujo de Ar (50

mL/min) a 300 °C para eliminar posibles impurezas sobre la superficie y después un tratamiento en una mezcla de 20% H<sub>2</sub>/ Ar (20 mL/min) a 200 °C para la reducción del estado de oxidación del Ru. Después, se dejó enfriar la celda para continuar con las pruebas de adsorción y/o reacción en el catalizador. Cada prueba se llevó a cabo con metodología diferente, las cuales se describen a continuación:

#### *4.5.1. Adsorción de propanal*

Se inyectaron ~0.05 mL de propanal a la entrada de la celda en flujo continuo de Ar (50 mL/min) y se tomaron espectros a temperatura ambiente, después se incrementó la temperatura de la celda a 70 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se tomaron espectros a esta temperatura.

#### *4.5.2. Adsorción de CO<sub>2</sub>*

Se fluyeron a la celda 10 mL /min de CO<sub>2</sub> y 55 mL/min de Ar a temperatura ambiente durante 30 min. Después, se cerró el flujo de CO<sub>2</sub>, fluyendo sólo Ar para evacuar el CO<sub>2</sub> en fase gaseosa e identificar las especies adsorbidas. A continuación, se incrementó la temperatura de la celda a 70 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min aún en presencia de Ar.

#### *4.5.3. Reactividad de especies de CO<sub>2</sub> adsorbidas en la muestra de Ru/NaTNT con H<sub>2</sub> y etileno*

En otro tipo de experimento, se llevó a cabo la adsorción de  $\text{CO}_2$  tal como se describió en la sección 4.6.2. Después de la adsorción de  $\text{CO}_2$ , teniendo la muestra de Ru soportado dentro de la celda a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y en presencia de Ar se expuso a un flujo de  $\text{H}_2$  (4 mL/min). Después se introdujo a la celda un flujo de 5 ml/min de 20%  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}$ . A continuación, se agregaron 5 ml/min de  $\text{CO}_2$  a la mezcla reactiva gaseosa. Finalmente, cambiaron los flujos de la mezcla reactiva (5 ml/min de  $\text{CO}_2$ , 20 ml/min de  $\text{H}_2$  y 25 ml/min de  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) y se tomaron los espectros a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *4.5.4. Hidrogenación de etileno*

Se fluyeron 25 ml/min de 20%  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}$  a temperatura ambiente durante 10 min. Luego se retiró el flujo de etileno y se agregaron 4 ml/min de  $\text{H}_2$ . Se incrementó la temperatura a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y se tomó un espectro en atmósfera de  $\text{H}_2$ . Finalmente se agregaron 5 ml/min de  $\text{CO}_2$  y se tomó el último espectro.

## CAPÍTULO 5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Caracterización de las muestras NaTNT y Ru/NaTNT

#### 5.1.1 Difracción de rayos-X (XRD)

En la Figura 14 se muestra el patrón de difracción obtenido de una muestra de NaTNT calcinada a 400 °C. En ella se observa la formación de picos en el ángulo  $2\theta$  centrados a  $\sim 11.9$ , 24.5, 29.3, 48.2 y 62.5°, correspondientes a los planos (200), (110), (211), (020) y (422), respectivamente. Estos picos corresponden a trititanatos de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), de acuerdo con la carta JCPDS 01-072-0148.

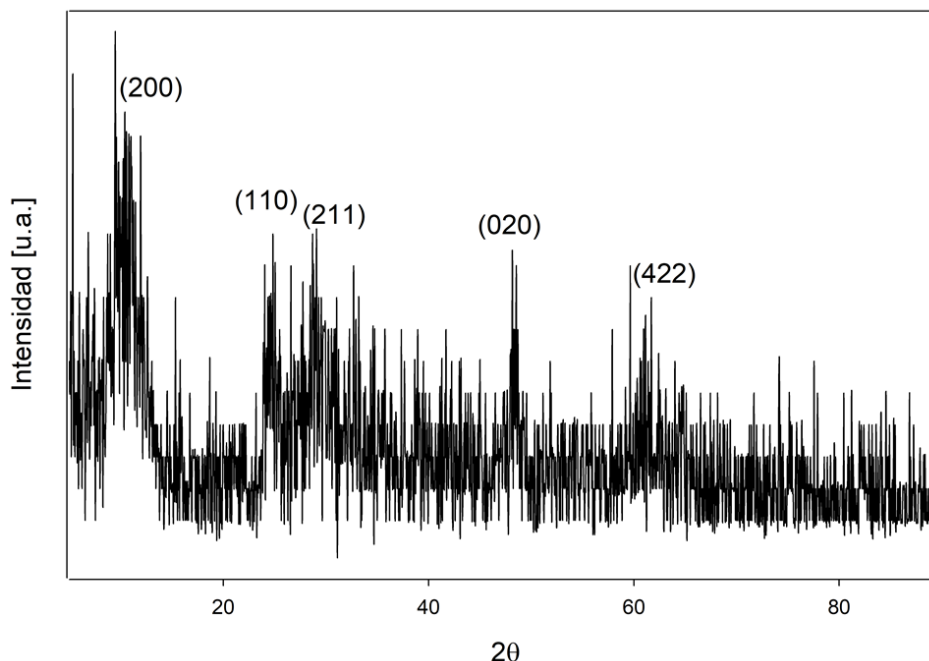


Figura 14. Patrón de difracción de rayos-X para los NaTNT.

El difractograma aparece poco definido debido al tamaño nanométrico de las estructuras, a defectos en la superficie o a la presencia de agua (la cual puede modificar los parámetros de red) por el tratamiento hidrotérmico [49]. Los planos con mayor difracción presentan picos más altos. El pico amplio del plano (200), corresponde a la difracción de la intercapa de los nanotubos de titanato sintetizados; considerando este plano y tomando en cuenta la Ley de Bragg, se calculó la distancia interlaminar de los NaTNT (apéndice A), obteniendo un valor de 0.743 nm. Este valor es similar a lo reportado por otros autores (0.72 nm) [57], para NaTNT sintetizados con condiciones de síntesis del método hidrotérmal parecidas a las de este proyecto.

Por otra parte, el pico correspondiente al plano (020) indica que, para formar nanotubos, las capas octaédricas de  $\text{TiO}_6$  se curvan a lo largo de la dirección [001] de la estructura ortorrómbica con el eje del tubo a lo largo de la dirección [100] [90]. Así mismo, se observó que no hubo formación de picos característicos del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa, lo que nos indica que todo el precursor se transformó en nanotubos de titanatos.

El patrón de XRD coincide con los informados previamente para los nanotubos de titanato [75,91,92], lo que implica que se obtuvo una estructura nanotubular similar en este trabajo.

### *5.1.2 Espectroscopía Raman*

En la Figura 15 se muestra el espectro Raman de los NaTNT y de la muestra Ru/NaTNT (IM) reducida. En el espectro inferior, correspondiente a los

NaTNT, se puede observar la formación de bandas a 190, 280, 445, 665, 695 y 910  $\text{cm}^{-1}$  todas ellas asignadas a trititanatos de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ).

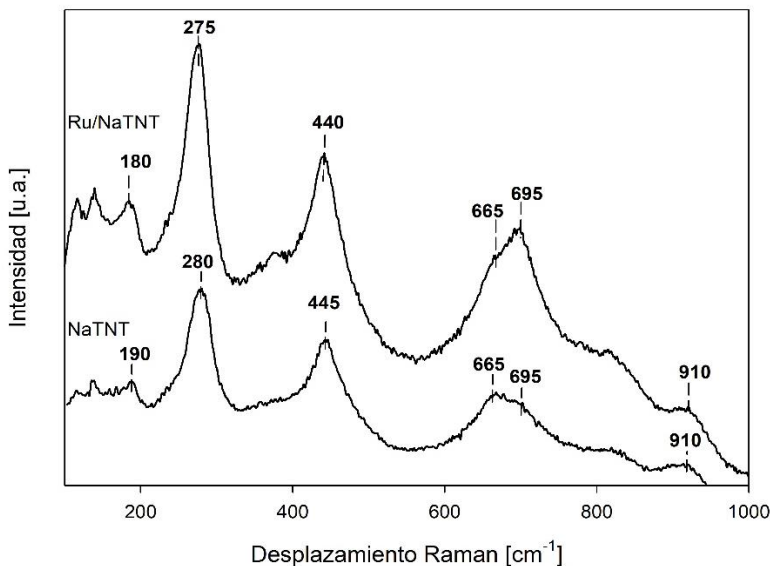


Figura 15. Espectros Raman de los NaTNT y Ru/NaTNT.

En el espectro se observan bandas de baja intensidad a 190 ( $\delta_{\text{Na-O-Ti}}$ ) y 910  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Ti-O-Na}}$  en la intercapa), así como bandas de mayor intensidad a 280 ( $\nu_{\text{Ti-O}}$ ), 445 ( $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ ), 665 y 695 (Ti-O-Na) [64]. No se observaron bandas correspondientes a la fase anatasa, por lo que se deduce que el precursor se transformó en su totalidad en nanotubos de titanatos. El espectro Raman para los NaTNT muestra evidencia de la presencia de  $\text{Na}^+$  en los nanotubos, lo que le proporciona ciertas propiedades al nanomaterial tales como una mejor estabilidad térmica [93], mejora intercambio iónico, ya que los iones de  $\text{Na}^+$  pueden intercambiarse por iones metálicos (en este caso de Ru) durante la síntesis del catalizador [23] y aumenta la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  [94]. Por otro lado, en el espectro de la muestra de Ru soportado se observan bandas casi a la misma frecuencia de los titanatos puros. No se encontraron bandas características de enlaces Ru con otro

elemento como Ru—O ó Ru—Na. Sin embargo, se observa el desplazamiento de algunas bandas: de 190 a 180  $\text{cm}^{-1}$ , de 280 a 275  $\text{cm}^{-1}$  y de 445 a 440  $\text{cm}^{-1}$ . Estos desplazamientos se podrían atribuir a la interacción de las partículas de Ru con el soporte o por el intercambio de cierta cantidad de  $\text{Na}^+$  por Ru durante la síntesis del catalizador, resultados similares fueron obtenidos por otros autores [95,96].

### 5.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 16 muestra una micrografía SEM obtenida de nanotubos de titanato sintetizados por el método hidrotérmal a partir de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa a 130  $^\circ\text{C}$  durante 60 h en solución 10 M de NaOH y calcinados a 400  $^\circ\text{C}$ .

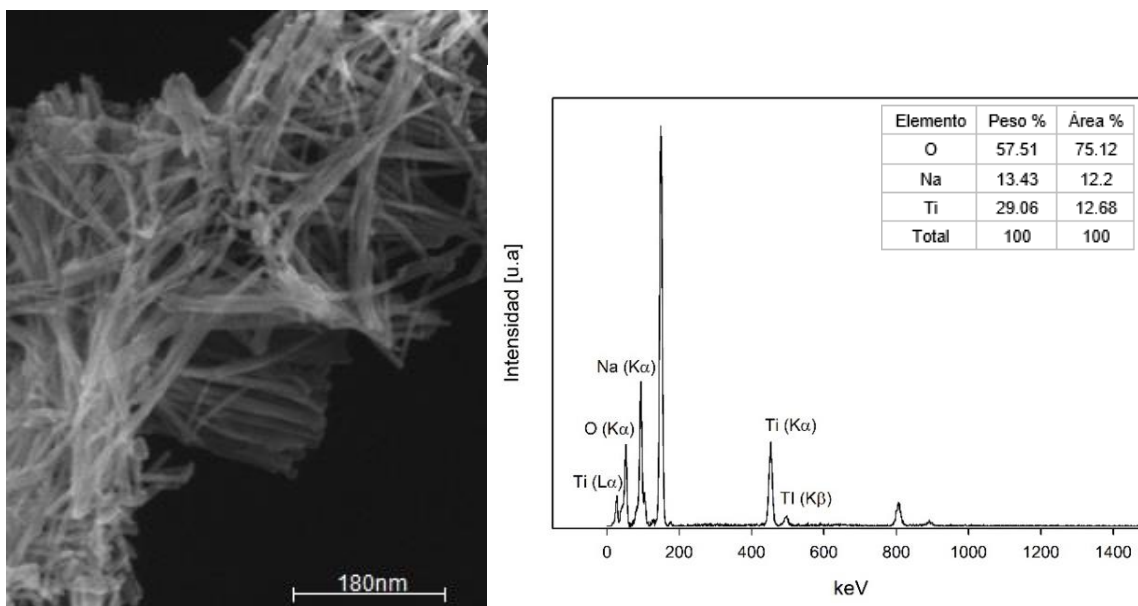
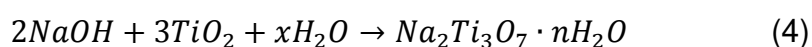


Figura 16. a) Micrografía de NaTNT sintetizados por el método hidrotérmico, b) espectro EDS de los NaTNT.

Durante el tratamiento hidrotérmal, el precursor ( $\text{TiO}_2$ ) reacciona con el NaOH formando una fase desordenada de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , la cual está presente en la

estructura formada por capas. El  $TiO_2$  es un óxido anfótero, es decir, que puede reaccionar como ácido o como base dependiendo del pH de la solución donde se encuentre. Debido a que la reacción se llevó a cabo en una solución 10 M de NaOH el  $TiO_2$  actúa como ácido para reaccionar con el NaOH (altamente alcalino), para producir titanatos en capas de  $Na_2Ti_3O_7$  y agua, de acuerdo con la siguiente ecuación [74]:



Por otra parte, la Figura 16 b) muestra el espectro SEM-EDS del mismo material, el cual indica que los NaTNT están compuestos de principalmente de O (57.5 %), Ti (29.06 %) y Na (13.43 %). Además, aparecen señales características de Cu, Si y Al, pero estos elementos forman parte de la rejilla de transmisión y del porta muestras del equipo. Al igual que los resultados de XRD y espectroscopia Raman, la información del análisis EDS confirma la presencia Na en los NaTNT, los cual es importante por las propiedades que le proporciona al nanomaterial descritas en párrafos anteriores.

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

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para obtener los valores de diámetro interno y externo promedio, así como la distancia interlaminar de los NaTNT y el tamaño de las partículas de Ru soportado.



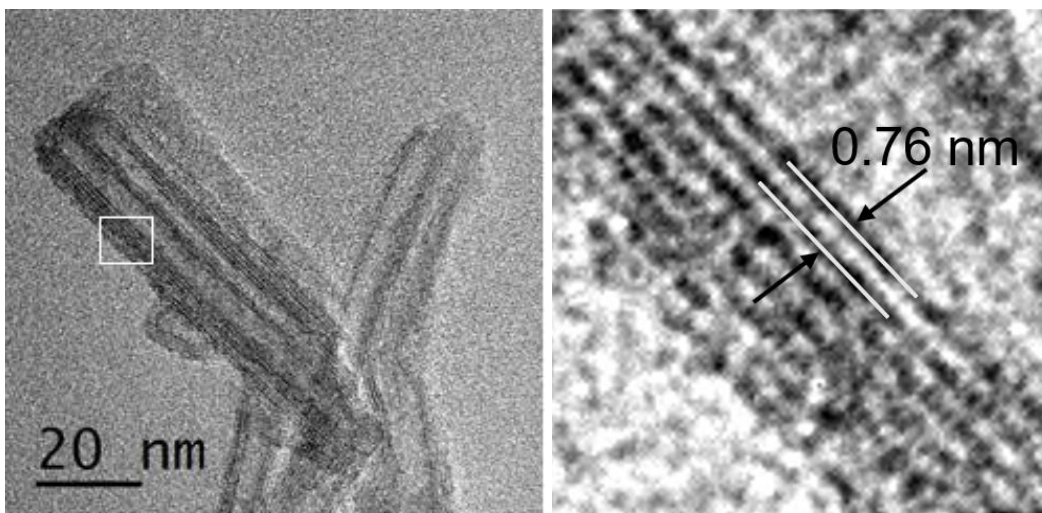


Figura 17. a) Micrografía TEM de Ru/NaTNT (IM); b) Medición de la distancia interlaminar de los NaTNT.

La formación de la estructura en capas de NaTNT se muestra en la micrografía TEM (Figura 17 a), corroborando la transformación del precursor en un material con morfología tubular abierta en los extremos, con longitud micrométrica, así como con arreglo aleatorio entre los titanatos, ya que no se observan láminas sin enrollar o  $\text{TiO}_2$  (fase anatasa) sin transformarse.

Diferentes micrografías de la muestra Ru/NaTNT (IM) fueron analizadas con el programa Gatan Digital Micrograph, los NaTNT presentaron un diámetro externo promedio de 10.65 nm, diámetro interno promedio de 4.62 nm; estos valores son cercanos a previos (8-10 nm, 3-4 nm) [97–99].

Por otra parte, las mediciones indicaron que los NaTNT presentan una distancia interlaminar aproximada de 0.76 nm (Figura 17 b), la cual es cercana al valor obtenido por la ley de Bragg de 0.74 nm (apéndice A), así como al valor reportado en otros trabajos (0.72 nm) [57,100].

### 5.1.5 Fisisorción de nitrógeno

La Figura 18 presenta una isoterma de adsorción correspondiente a los NaTNT sintetizados por el método hidrotérmal.

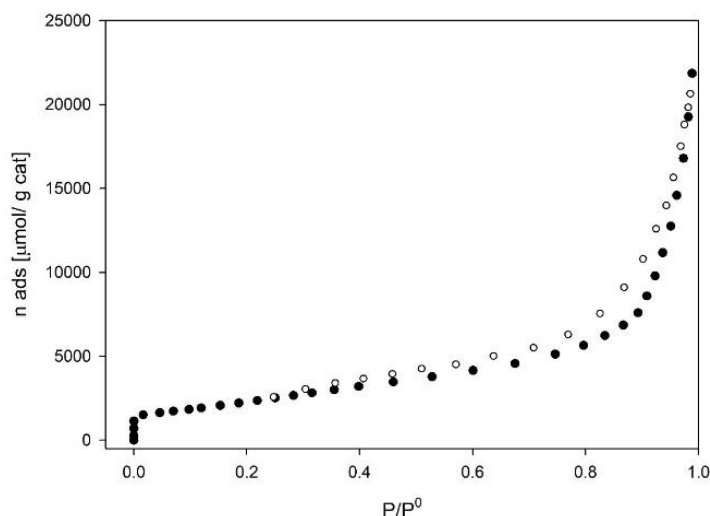


Figura 18. Isotherma de adsorción – desorción de los nanotubos de titanatos.

El cálculo del área superficial por el método BET a partir de los datos de equilibrio fue de  $195 \text{ m}^2/\text{g}$  (apéndice A), el cual es aproximado a otros trabajos reportados para muestras sintetizadas en condiciones similares [56,68]. La isoterma de adsorción obtenida es de tipo IV, según la IUPAC, característica de materiales mesoporosos ( $2\text{nm} < \text{diámetro} < 50\text{nm}$ ). El tipo de histerétesis en la isoterma puede considerarse intermedia entre H3 ( $P/P_0 > 0.8$ ) y H4 ( $0.4 < P/P_0 < 0.8$ ). La histerétesis tipo H3, según la IUPAC, pertenece a tipo de sólidos constituidos por partículas en forma de placas, dando origen a los poros entre placas paralelas, lo cual coincide con el espacio formado por el arreglo aleatorio de los nanotubos observado en la Figura 17. Por otra parte, la histerétesis tipo H4 se puede asignar a poros más pequeños [57]. Considerando la morfología del material observada por TEM (Figura 16 a), los poros más pequeños pueden

corresponder a los poros dentro de los nanotubos y el diámetro de estos poros es igual al diámetro interno de los nanotubos.

El resultado obtenido para nanotubos de titanatos por el método BET, demuestra un aumento significativo en el área superficial del material en comparación con su precursor  $\text{TiO}_2$  (fase anatasa) con  $\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  [101], lo cual hace a los nanotubos un material atractivo para su aplicación en la catálisis.

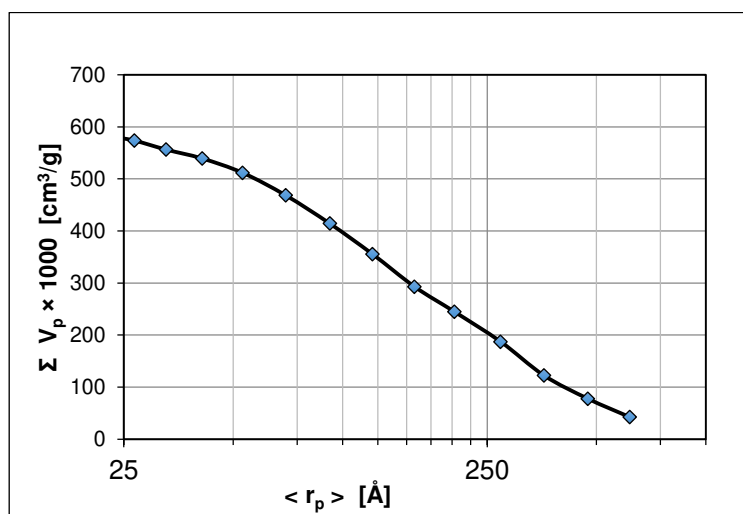


Figura 19. Volumen de poro de la muestra NaTNT obtenido por el método BJH

Por otra parte, en la Figura 19 se muestra el gráfico correspondiente al volumen de poro de la muestra NaTNT obtenido por el método BJH, en donde arroja un valor de  $0.574 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Este valor es mayor al reportado en otros trabajos ( $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) [57]; esto se puede deber a la diferencia de diámetro entre el trabajo citado (8.5 nm) y esta investigación realizada (10.65 nm), sin embargo, la diferencia no es significativa.

### 5.1.6 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Después de sintetizar y calcinar una muestra de NaTNT se analizó por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en un intervalo de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente, obteniendo así el espectro que se presenta en la Figura 20.

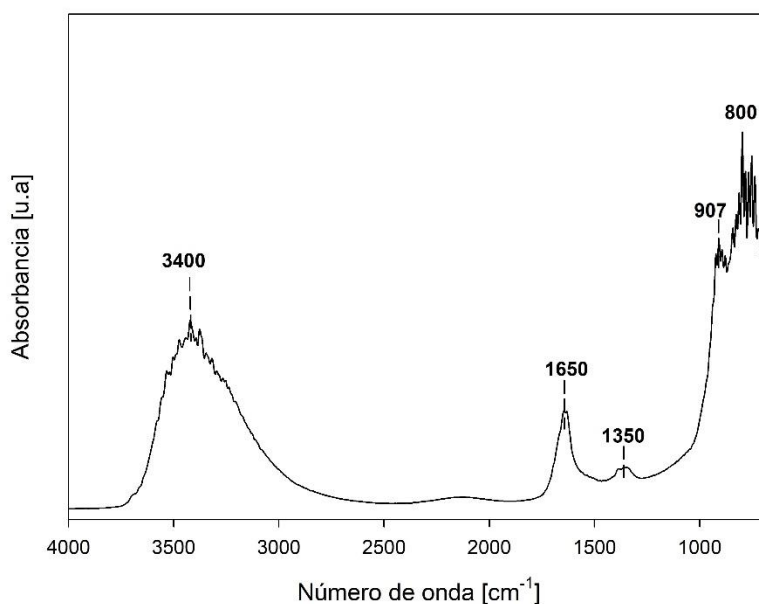


Figura 20. Espectro infrarrojo de los titanatos de sodio

Se observan bandas a  $1650 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{H-O-H}}$ ) y a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), debido a la existencia de agua residual y de grupos hidroxilo presentes en la muestra [102]. Por otra parte, la banda a  $1350 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a carbonatos formados por la adsorción de  $\text{CO}_2$  presente en el ambiente [64]. Además, se observa una banda a  $907 \text{ cm}^{-1}$  característica de la vibración de estiramiento  $\text{Ti-O}$  ( $\nu_{\text{Ti-O}}$ ) [103], donde el número de coordinación del Ti es 4.

### 5.1.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para analizar la estabilidad térmica de los NaTNT, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico en atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta los 700 °C, con el objetivo de conocer la posibilidad de cambios estructurales del material cuando es sometido a temperaturas moderadas-elevadas.

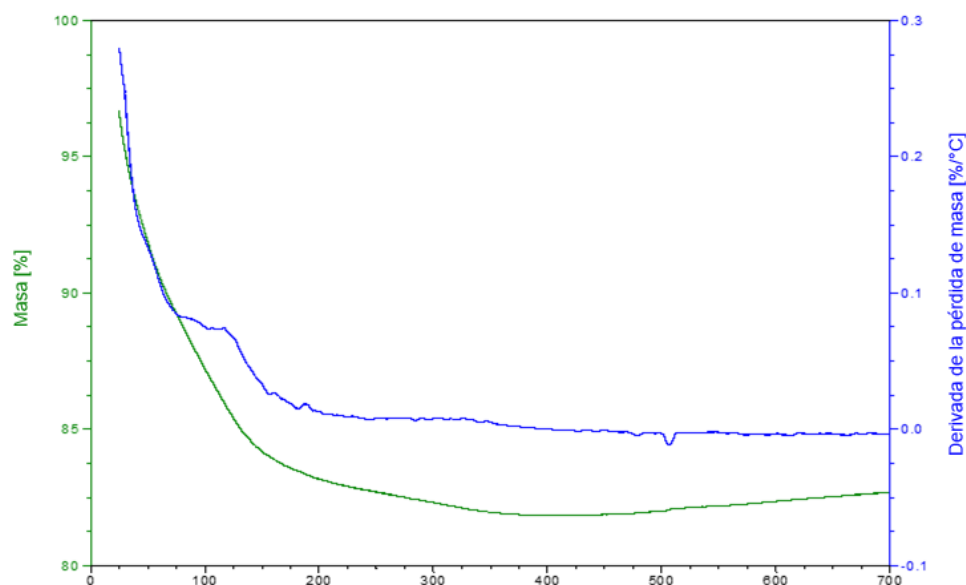


Figura 21. Termograma de la muestra NaTNT

En el análisis de los resultados de la curva TGA (Figura 21), se cuantificó una pérdida de masa total de 19% en el intervalo de temperatura ambiente hasta 700°C. En general, la pérdida de peso entre temperatura ambiente hasta los 130 °C se debe a la pérdida de agua adsorbida en la superficie del material. Cuando la temperatura excede los 200 °C, las moléculas de agua intercaladas, como las de

H<sub>2</sub>O molecular disociado, H<sub>2</sub>O molecular fisisorbido y H<sub>2</sub>O molecular quimisorbido, son removidas. Esta pérdida también incluye la disminución de enlaces Ti-OH que no presentan estructura nanotubular [104]. Por otra parte, los resultados indican que los NaTNT son estables hasta los 500 °C; el evento presentado a esta temperatura puede atribuirse a un cambio de fase estructural en donde a temperaturas mayores de 550°C los NaTNT se convierten en anatasa y después vuelven a recristalizarse en Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> después de los 800 °C [60,105]. Dicha estabilidad se debe al Na<sup>+</sup> residual resultante de los lavados con agua desionizada, en comparación con los nanotubos cuyo lavado después del tratamiento hidrotermal se hace con HCl (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>), causando que a 500 – 600 °C las estructuras nanotubulares colapsen y se transformen en estructuras irregulares de gran tamaño [60,73].

## **5.2 Catalizadores Ru/NaTNT**

### *5.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR)*

Para estudiar la reducibilidad de las muestras se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) empleando un flujo de 50 mL/min de 5% H<sub>2</sub> balance Ar, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Se llevaron a cabo pruebas de reducción de los tres tipos de catalizadores sintetizados: impregnación (IMP), deposición-precipitación (DP) e impregnación modificada (IM). Los perfiles de reducción obtenidos se presentan en la Figura 22.

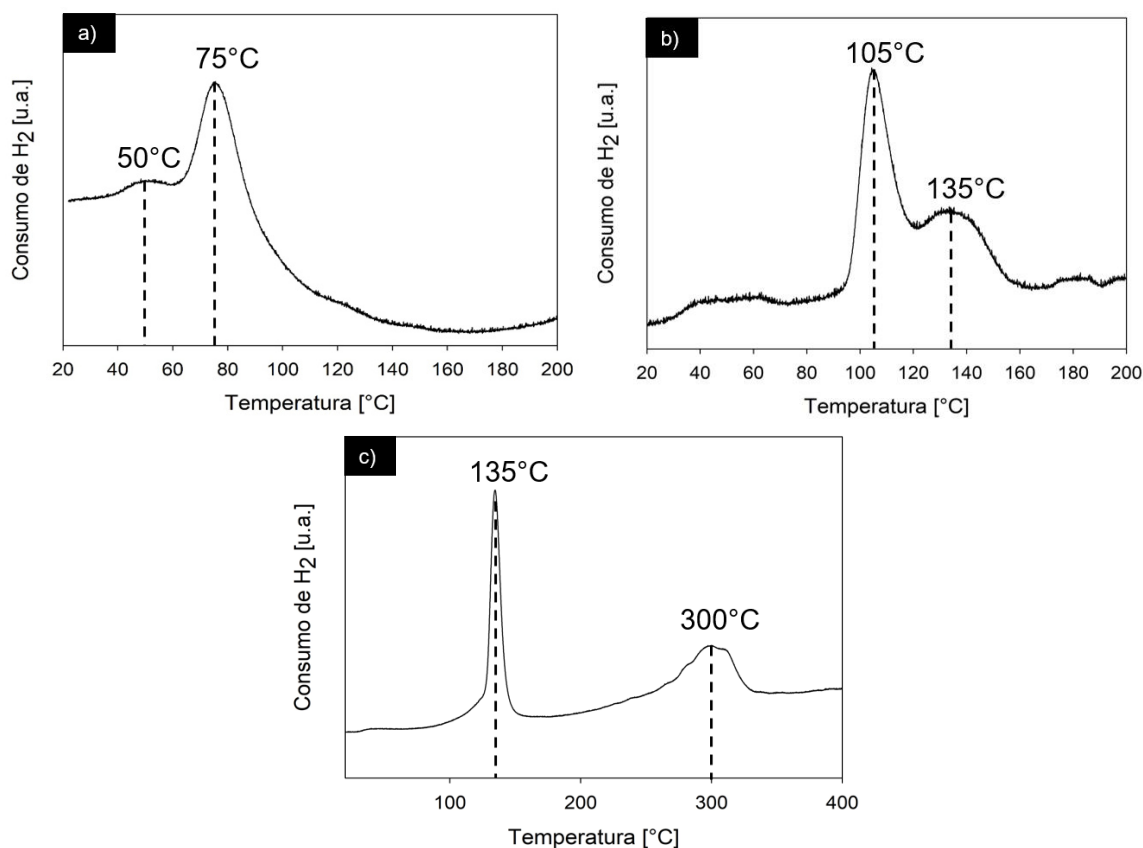
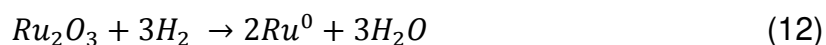


Figura 22. Perfiles de reducción para los catalizadores a) Ru/NaTNT (IMP), b) Ru/NaTNT (DP), c) Ru/NaTNT (IM).

Vale la pena resaltar que ninguna de las muestras fue calcinada (oxidada) después de su preparación como se indicó en la sección de metodología experimental. En la Figura 22 a) se presenta el perfil de reducción correspondiente al catalizador de rutenio sintetizado por el método impregnación, presentando un primer evento de reducción con un máximo a 50 °C correspondiente a la reducción de Ru<sup>2+</sup>, posteriormente se observa un evento prominente a 75 °C, el cual podría deberse a la reducción del Ru<sup>3+</sup> [106,107]. El pico de reducción se observa ancho lo que podría indicar que los iones de Ru se encuentran en diferentes ambientes

químicos sobre la superficie del catalizador [106]. Por el método de síntesis empleado se esperaría que dicho máximo se deba a la presencia de  $\text{RuCl}_3$  interactuando débilmente con la superficie de la muestra, aunque también se ha reportado que el  $\text{RuCl}_3$  puede ser oxidado a  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  por la exposición al aire incluso a temperatura ambiente [108], para cualquiera de las mencionadas especies el pico de reducción podría asociarse a la reducción de  $\text{Ru}^{3+}$ .

Por otra parte, en la Figura 22 b) se presenta el perfil de reducción correspondiente al catalizador sintetizado por el método deposición precipitación. El perfil de reducción presenta el mayor pico de reducción a  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , correspondiente a la reducción paulatina de  $\text{Ru}^{3+}$  a  $\text{Ru}^0$  (ecuación 12), seguido de un pico más amplio a  $135\text{ }^\circ\text{C}$ , asignado a la reducción de los oxicloruros de rutenio ( $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ) formados durante la exposición al aire en la preparación del catalizador [106,108]; sin embargo, también podría deberse a que en el método de síntesis se fija el pH de la suspensión para formar hidróxido de rutenio, el cual se deposita-precipita sobre el soporte. Al igual que la muestra preparada por impregnación, los picos anchos indican que los iones de rutenio se encuentra en diferentes sitios [77].



Los perfiles de temperatura correspondientes a los catalizadores sintetizados por los métodos impregnación y deposición-precipitación, se presentan hasta los  $200\text{ }^\circ\text{C}$  debido a que posterior a esa temperatura no se registraron cambios referentes a la reducción del catalizador.



En la Figura 22 c) se muestra el perfil de reducción para el catalizador sintetizado por impregnación modificada mostrando dos eventos de reducción; el primer evento a 135 °C podría atribuirse a la reducción del  $\text{Ru}^{3+}$  que interactúa débilmente con el soporte [108,109]. En este método de síntesis se modifica el pH de la suspensión para mejorar el intercambio entre los iones de  $\text{Ru}^{3+}$  y sitios específicos de la superficie de los nanotubos, por lo que se esperaría tener especies  $\text{RuCl}_3$ . Además, se observa otro pico de reducción a 300 °C el cual se puede atribuir a la reducción de  $\text{Ru}^{3+}$  con una interacción fuerte con el soporte [106]. Esta evidencia indica que con las condiciones establecidas en el método de síntesis por intercambio iónico se incrementó la fuerza de interacción entre el rutenio y el soporte, lo cual podría ser importante para mantener la estabilidad del catalizador durante la reacción. Además, por la forma aguda de los picos de reducción se podría decir que en este caso las partículas del metal son más uniformes comprobándose por la técnica TEM (Figura 23).

### *5.2.2 Microscopía electrónica de transmisión*

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas (los cuales se discuten en la siguiente sección), el catalizador Ru/NaTNT sintetizado por impregnación modificada (IM) fue el único activo, para la formación del aldehído. Por lo que se eligió esta muestra para su análisis por microscopía electrónica de transmisión. Se obtuvieron imágenes en campo oscuro (contraste Z o HAADF) y en campo claro (BF-TEM).

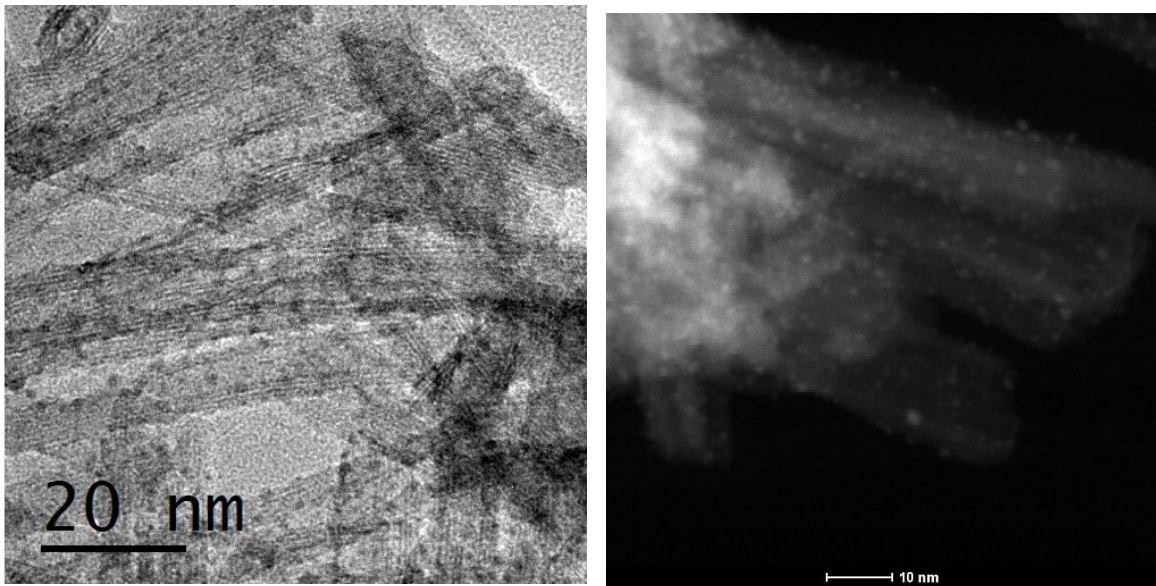


Figura 23. Micrografía TEM de la muestra Ru/NaTNT en a) campo claro (BF-TEM) y b) HAADF de la muestra Ru/NaTNT (IM).

En la Figura 23 se presentan dos micrografías del catalizador sintetizado por impregnación modificada. En ellas, se puede apreciar la distribución de las partículas de rutenio en los NaTNT. En la micrografía en campo claro (Figura 23a) fue difícil distinguir las partículas de Ru, por lo que se utilizaron imágenes en campo oscuro (los puntos brillantes corresponden al Ru soportado) para determinar los tamaños de partícula. Se puede observar que las partículas son uniformes y bien distribuidas sobre la superficie de los nanotubos. Utilizando el programa Digital Micrograph se analizaron varias micrografías obteniendo un diámetro promedio de partícula de 0.8 nm con una desviación estándar de  $\pm 0.1$  nm. Con los resultados del análisis se construyó una gráfica de distribución de tamaños de partícula de Ru mostrada en la Figura 24.

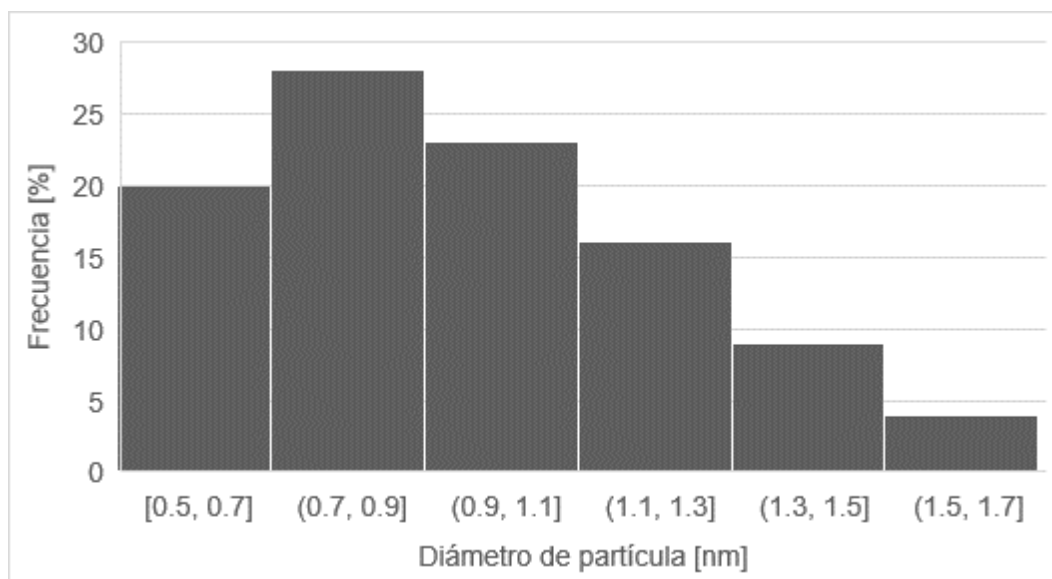


Figura 24. Distribución del diámetro promedio de partícula de Ru soportado en NaTNT por medio de la síntesis impregnación modificada.

Por otra parte, tomando en cuenta las dimensiones de los NaTNT y el tamaño de partícula calculado del Ru, se esperaría encontrar partículas del metal en la cavidad interior de los nanotubos [68].

### **5.3. Pruebas catalíticas para la hidroformilación de etileno**

#### *5.3.1 Pruebas catalíticas por espectrometría de masas (MS)*

El análisis de la reacción de hidroformilación de etileno por espectrometría de masas consistió en colocar 0.1 g de catalizador en un reactor de cuarzo en forma de “U” dentro de un horno con control e indicador de temperatura. La salida del reactor se conectó con la entrada del espectrómetro de masas. Se fluyó la mezcla reactiva a la entrada del reactor y se registraron los espectros para los fragmentos principales de cada uno de los reactivos y productos.

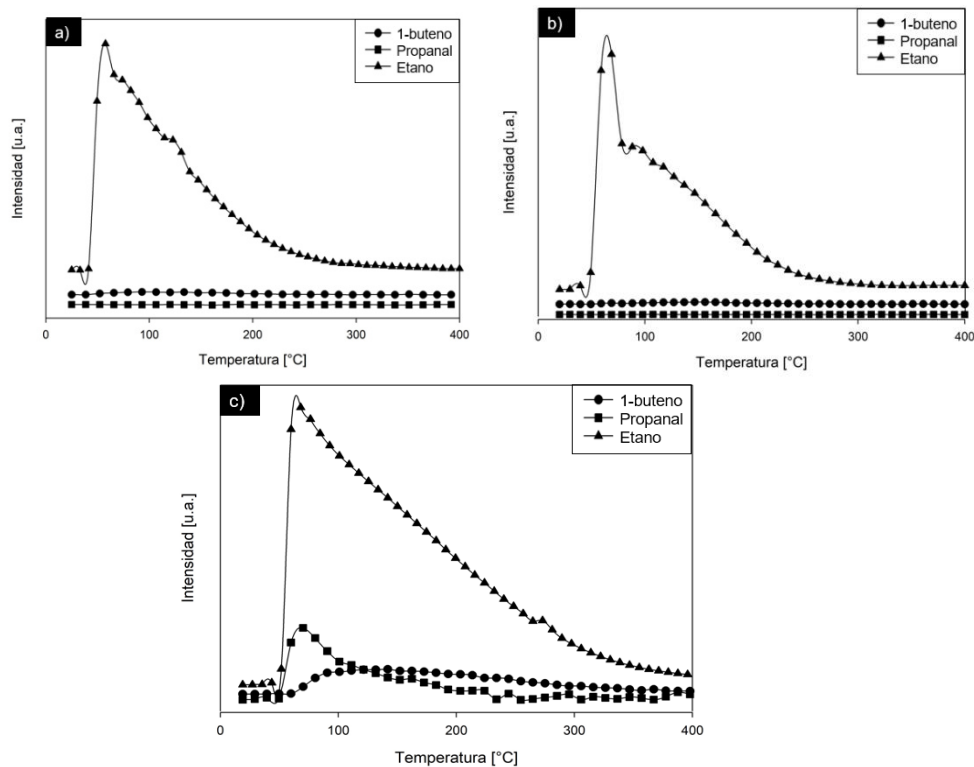


Figura 25. Señales del MS con respecto a la temperatura para los fragmentos principales de los productos de la reacción de hidroformilación e hidrogenación de etileno [(▲) etano, (●) 1- buteno, (■) propanal], utilizando 0.1 g de a) Ru/NaTNT (IMP), b) Ru/NaTNT (DP), c) Ru/NaTNT (IM). Mezcla reactiva  $H_2:CO_2:C_2H_4:Ar$  (con relación molar 4:1:1:4)

Las Figuras 25 a) y b) muestran las señales del MS de los principales fragmentos de los productos de las reacciones de hidroformilación e hidrogenación de etileno empleando los catalizadores Ru/NaTNT (IMP) y Ru/NaTNT (DP). En ambas figuras se observa el aumento sólo de la señal del fragmento ( $m/z = 30$ ) con un máximo a aproximadamente 53 y 60 °C, respectivamente. Dicho fragmento corresponde a la formación de etano como producto de la reacción de hidrogenación de etileno. También, se puede observar que la señal del fragmento

( $m/z = 58$ ) correspondiente al propanal se mantiene constante, lo que indica la nula formación de este producto.

Por otra parte, la Figura 25 c) muestra los resultados de MS de las pruebas catalíticas utilizando la muestra IM. Se observa que a aproximadamente 70 °C las señales del  $C_2H_6$  ( $m/z = 30$ ),  $C_2H_5CHO$  ( $m/z = 58$ ) y buteno ( $m/z = 41$ ) aumentan debido a la formación de estos productos durante la reacción. Es claro que el propanal se encuentra en menor proporción en comparación con el etano. Los resultados indican que el catalizador Ru/NaTNT (IM) es activo para las reacciones de hidrogenación, dimerización e hidroformilación de etileno a temperaturas moderadas. A pesar de que la señal para el propanal es menor que la del etano (lo cual indica cualitativamente una menor selectividad hacia al aldehído) consideramos que estos resultados son de gran importancia, debido a que hasta la fecha no existe ningún trabajo publicado donde se muestre evidencia de la formación de propanal vía catálisis heterogénea.

La disminución de la señal de los productos formados puede deberse a la desactivación del catalizador por la acumulación de hidrocarburo formado y etileno fuertemente adsorbido en la superficie del catalizador [110–112].

Se han publicado algunos trabajos del uso de catalizadores de Ru soportado en la hidroformilación de etileno, pero utilizando CO como reactivo y no  $CO_2$  [113–115]. Por ejemplo, Fukuoka *et al.* [113] sintetizaron catalizadores de Ru y Ru-Co sobre carbón amorfo y los probaron en la reacción a 170 °C y 0.1 MPa. Sus resultados muestran que los catalizadores tienen mayor selectividad hacia el producto de hidrogenación ( $\frac{r_{etano}}{r_{propanal}} = 8.57$ ) y que en el caso de los catalizadores

bimetálicos el Co actúa como un promotor que acelera la inserción de CO en las especies de Ru-etil, el cual es un paso elemental crucial en la reacción. De forma similar, Xiao *et al.* [115], probaron catalizadores de Ru-Co soportados en MgO y SiO<sub>2</sub> a 345 – 473 K y 0.1 MPa, obteniendo selectividades comparables a las de Fukuoka *et al.* ( $\frac{r_{etano}}{r_{propanal}} = 8.9$ , con SiO<sub>2</sub> como soporte). Proponen que la diferencia de actividad entre las muestras se debe a diferentes condiciones como la estructura de la superficie y sitios activos, así como la dispersión y carga del metal. Pero sobre todo a la naturaleza de los soportes y la sinergia que existe entre los átomos de Ru y Co para la formación rápida del etil enlazado al metal (intermediario). A pesar de que los estudios citados fueron realizados utilizando CO como reactivo, pueden ser útiles para explicar los detalles mecanísticos de la reacción en el presente proyecto.

En el caso de la hidrogenación de etileno, algunos grupos de investigación han reportado el estudio de la actividad de catalizadores de Rh [112], Ru [116–118], Pt [116], Pd [116] e Ir [119] soportados en óxidos metálicos y zeolitas [118] a bajas temperaturas (~300 K). La naturaleza ácido-básica del soporte, el tamaño de las partículas de metal y la fuerza de la adsorción del etileno al metal tienen un efecto muy importante sobre la tasa de hidrogenación de etileno [112,116,119]. Además, puede existir otra reacción en competencia en la que se produce buteno a partir de la dimerización de etileno [112,117]. Se ha postulado que cuando el metal soportado está en forma de cúmulos o partículas, se promueve la disociación de H<sub>2</sub>, por lo que se favorece la hidrogenación de etileno, mientras que cuando se depositan complejos mononucleares de metal en la superficie se

favorece la dimerización [112,117]. En nuestro caso, de acuerdo con la evidencia de TEM (para la muestra Ru/NaTNT IM) se obtienen partículas de Ru conformadas por decenas de átomos sobre los NaTNT, y de los resultados de MS se encontró mayor formación de etano que de buteno (Figura 25c), por lo que nuestros resultados están de acuerdo con la hipótesis de Serna *et al.* [112]. Resultados similares fueron obtenidos por catalizadores de Ru soportado en zeolita tipo Y por Ogino *et al.* [120]. La inactividad de las muestras Ru/NaTNT (DP) y Ru/NaTNT (IMP) hacia la dimerización de etileno podría deberse a que poseen tamaños de partícula grandes en comparación con el catalizador Ru/NaTNT (IM), aunque se requerirán estudios posteriores para confirmar esta hipótesis.

#### **5.4 Caracterización *in-situ* por espectroscopía infrarroja en modo reflectancia difusa (DRIFTS)**

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas, el catalizador Ru/NaTNT sintetizado por el método de impregnación modificada fue el único activo para la reacción de hidroformilación de etileno. Por ello, se eligió este catalizador para realizar pruebas de reactividad con los componentes de la mezcla reactiva y pruebas de caracterización en condiciones de reacción por DRIFTS. El objetivo de estos experimentos fue encontrar evidencia de los posibles mecanismos de reacción.

### 5.4.1 Adsorción de propanal

Debido a la falta de estudios IR de adsorción de propanal sobre NaTNT y Ru/NaTNT, se llevó a cabo este experimento para demostrar la formación de las bandas características del aldehído adsorbido en el catalizador IM a temperatura ambiente y a 70 °C. Los resultados se muestran en la Figura 26 y para una mejor descripción se resumen las asignaciones de las bandas en la Tabla 3. Las asignaciones de las bandas se hicieron tomando como referencia estudios de adsorción de propanal en óxidos metálicos.

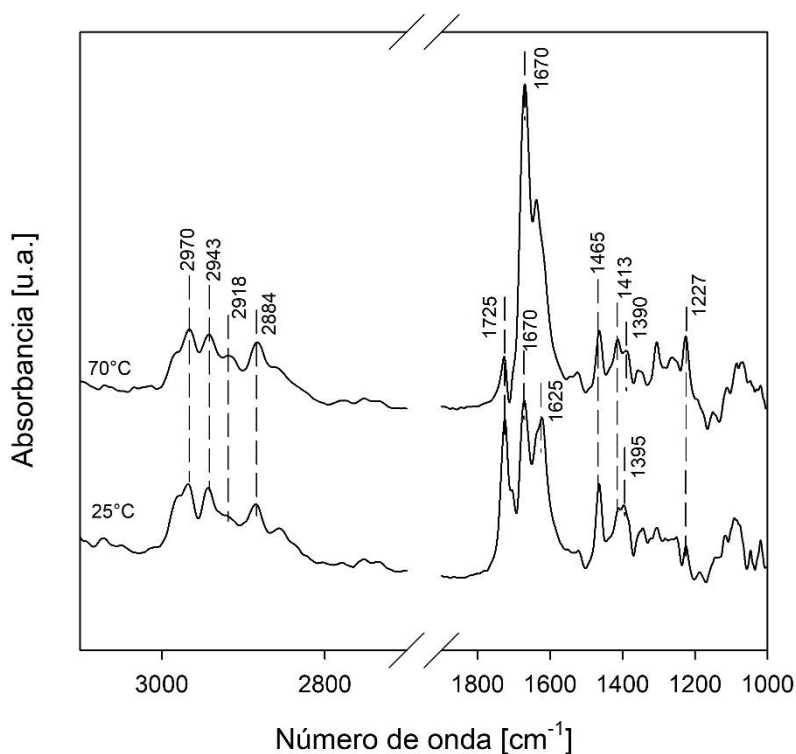


Figura 26. Evolución de los espectros IR del propanal adsorbido en la superficie del catalizador Ru/NaTNT (IM) a 25 y 70 °C.



Tabla 3. Frecuencias observadas y su asignación durante la adsorción de propanal

Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Asignación	Referencia
1227	$\nu_{\text{as}}[\text{CCC}]$	[121]
1390	$\delta_{\text{(CH)}}$	[122]
1395	$\delta_{\text{[CH(O)]}}$	[122]
1413	$\delta_{\text{(CH}_2\text{)}}$ propanal fase gas	[122]
1465	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	[122]
1625	$\delta_{\text{O-H}}$ agua	[123]
1670	$\nu_{\text{CO}}$	[124]
1725	$\nu_{\text{CO}}$	[125]
2884	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	[125]
2918	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	[121]
2943	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	[125]
2970	$\nu_{\text{(CH}_3\text{)}}$	[126]

#### 5.4.2 Adsorción de $\text{CO}_2$

Se realizaron experimentos de adsorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente y a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  sobre la muestra Ru/NaTNT, con el objetivo de recolectar espectros IR e identificar las distintas especies formadas, las cuales serán de utilidad para discutir los resultados de la reacción de hidroformilación y las pruebas de reactividad.

En la Figura 27 se presentan espectros IR en la región de  $2000 - 1100\text{ cm}^{-1}$  de la muestra Ru/NaTNT después de la adsorción a  $25$  y  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Se puede observar la formación de varias bandas cuyos máximos se encuentran en frecuencias cercanas en ambos espectros, lo que podría indicar que en este intervalo no ocurre un cambio de las especies superficiales por efecto de la temperatura.

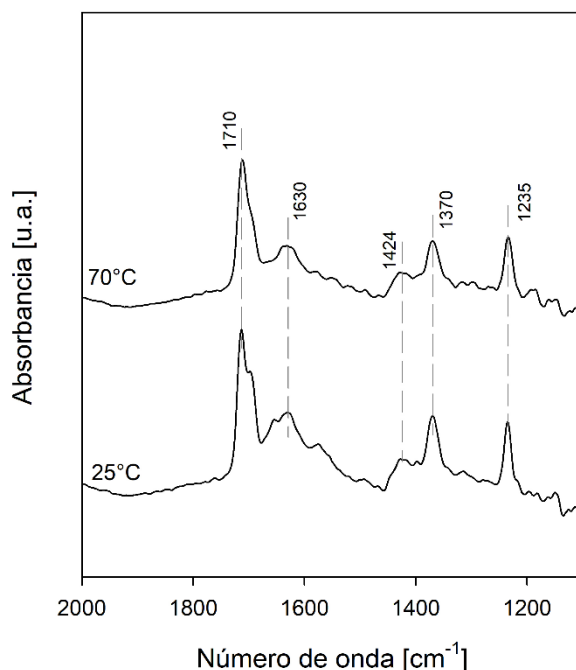


Figura 27. Espectros sustraídos de la muestra Ru/NaTNT en flujo de argón, después de la adsorción de CO<sub>2</sub>.

El espectro de la Figura 27 muestra una banda a 1710 cm<sup>-1</sup>, la cual se asigna al estiramiento del enlace C–O, ( $\nu_{\text{CO}}$ ) de especies de carbonatos puenteados adsorbidos en el soporte [127–129]. La banda a 1630 cm<sup>-1</sup> es característica de la vibración de flexión del enlace O–H ( $\delta_{\text{OH}}$ ), por la presencia de agua adsorbida en la muestra [130]. Por otro lado, la banda a 1424 cm<sup>-1</sup> se puede asignar al modo de vibración  $\nu_{3\text{OCO}}$  de bicarbonatos [129,131,132], mientras que la banda a 1370 cm<sup>-1</sup> se asigna al modo vibracional  $\nu_{\text{sCO}}$  de carbonatos monodentados adsorbidos al soporte [127,131,132] y la banda a 1235 cm<sup>-1</sup> se puede deber a la presencia del ión carboxilato en la superficie [129,133]. La disminución de la intensidad de las bandas se puede atribuir a la desorción de dichas especies presentes en la superficie del catalizador, por efecto del aumento de la temperatura en la celda.

Estos resultados confirman la formación de diferentes especies derivadas de la adsorción del  $\text{CO}_2$ , las cuales pueden ser importantes para formar intermediarios durante la reacción de hidroformilación. Además, se ha reportado que la presencia de  $\text{Na}^+$  en los nanotubos de titanatos aumenta la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  [26], por lo que las especies pueden tener mejor disponibilidad en la superficie del catalizador para llevar a cabo la reacción. En la Figura 28 se presenta un esquema de las especies superficiales identificadas.

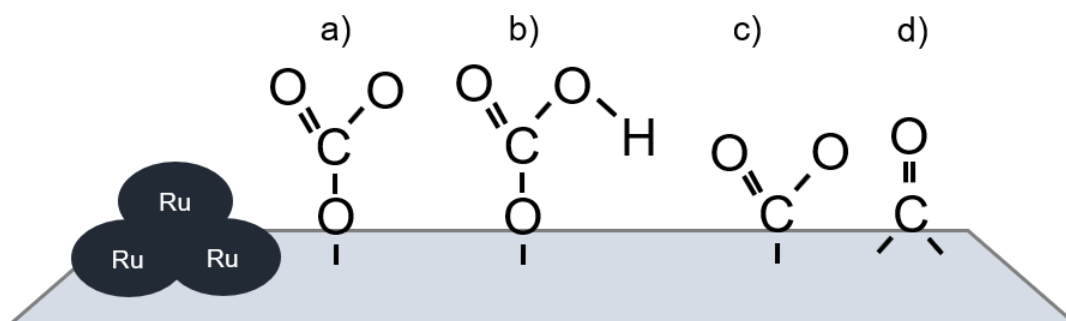


Figura 28. Esquema de especies superficiales resultantes de la adsorción de  $\text{CO}_2$  en el catalizador Ru/NaTNT (IM). a) carbonato monodentado; b) bicarbonato; c) carboxilato; d) carbonato puenteado.

#### 5.4.3 Reacción de hidroformilación

En la Figura 29 se presenta la evolución de los espectros IR obtenidos del catalizador Ru/NaTNT (IM) en presencia de la mezcla reactiva  $\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{C}_2\text{H}_4:\text{Ar}$  con respecto al aumento de la temperatura. Se tomaron los espectros cada  $50\text{ }^\circ\text{C}$  manteniendo constante la temperatura mientras se completaban los barridos de cada espectro ( $\sim 10$  min).

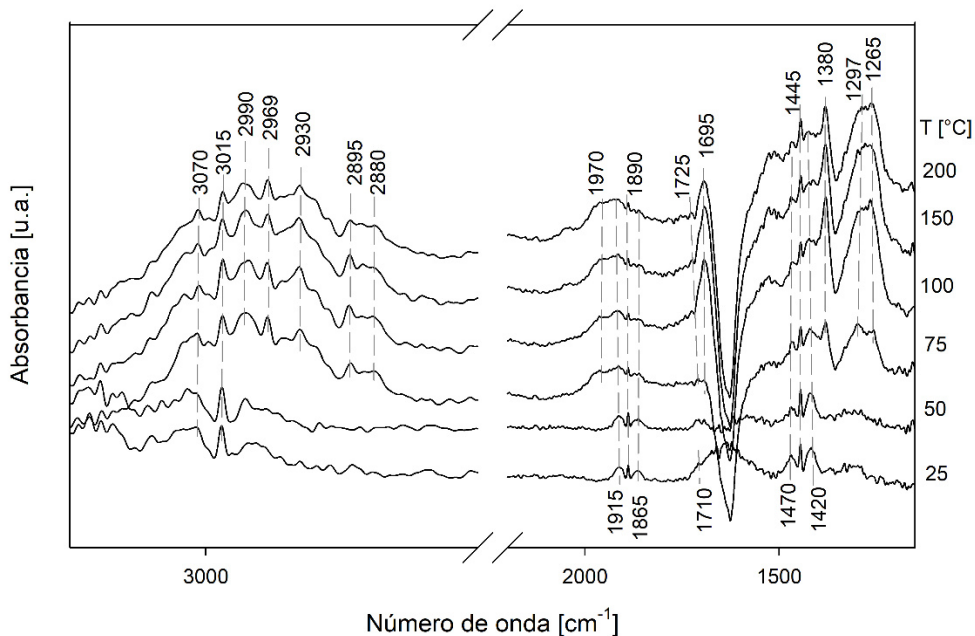


Figura 29. Evolución de los espectros IR de la muestra Ru/NaTNT (IM) en la reacción de hidroformilación de etileno

En el espectro inicial se observa la formación de bandas relacionadas con la presencia de etileno en fase gaseosa a 3070, 3015, 2990 y 2969  $\text{cm}^{-1}$  debidas al estiramiento y combinación de vibraciones del enlace C-H, las bandas a 1915, 1890 y 1865  $\text{cm}^{-1}$  por el tijereteo del enlace C-H y las bandas a 1470, 1445 y 1420  $\text{cm}^{-1}$  por la flexión (deformación) del enlace C-H, respectivamente [115,134]. También, se observan bandas relacionadas con especies derivadas de la adsorción de  $\text{CO}_2$ ; es decir, carbonatos puenteados a 1710  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ) y carbonatos monodentados a 1370  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ) (Sección 5.4.2). A medida que se incrementa la temperatura en la celda, se puede observar la formación nuevas bandas a 2930, 2895, 2880, 1970, 1725, 1695, 1380, 1297 y 1265  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas a 2895 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas al  $\nu_s\text{CH}$  y al  $\delta_d\text{CH}$  del etano gaseoso [135]. Estas bandas aparecen a aproximadamente la misma temperatura a la cual

se observó la formación de etano por el MS en las pruebas catalíticas, por lo que estos resultados de IR confirman la formación de dicho compuesto. Por otro lado, las bandas a 2930 y 2880  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a vibraciones del enlace C—H del grupo etil enlazado a Ru [112]. La formación de estas bandas indica que el etileno fue parcialmente hidrogenado para dar lugar a la formación de estas especies, las cuales han sido consideradas como intermediarios en ambas reacciones, la hidrogenación e hidroformilación de etileno [112,136]. La banda a 1265  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asignada una combinación del estiramiento del enlace C=C ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ) y el tijeeteo del  $\text{CH}_2$  para el etileno unido por enlaces  $\pi$  al Ru [117]. Esto puede indicar que parte del etileno se enlaza de forma molecular en los sitios de Ru.

Además, las bandas 1970 y 1695  $\text{cm}^{-1}$  se han asignado al  $\nu\text{CO}$  de carbonilos linealmente enlazados a Ru [115] y a especies acilo de Ru [115,136,137], respectivamente. Ambas especies han sido propuestas previamente como intermediarios en la hidroformilación de etileno. A la par de la formación de las bandas de carbonilos de Ru y especies acilo de Ru, se observa la formación de una banda poco intensa a 1725  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es característica del  $\nu\text{CO}$  para propanal adsorbido (Tabla 3) [115] esta evidencia confirma la formación del aldehído y es complementada con los resultados de MS. Los resultados de este experimento con la muestra Ru/NaTNT (IM) como catalizador sugieren que la reacción de hidroformilación de etileno utilizando  $\text{CO}_2$  sucede de forma análoga a cuando se utiliza CO [115]; es decir, a través de especies etil-Ru, Ru-CO y acilo de Ru como intermediarios.

#### 5.4.4 Pruebas de reactividad en el catalizador

En los resultados de caracterización *in-situ* durante la reacción de hidroformilación (sección anterior) se identificaron algunas especies que pudieran considerarse como intermediarios. Por ello, se decidió realizar algunas pruebas de reactividad sobre el catalizador IM para monitorear posibles cambios de ellas, en condiciones similares a las de reacción. Para esto, primero se fluyó  $\text{CO}_2$  y Ar a temperatura ambiente para formar las especies adsorbidas de  $\text{CO}_2$ , luego se quitó el flujo de  $\text{CO}_2$  y se incrementó la temperatura a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Después, se introdujo  $\text{H}_2$  y etileno a la celda para hacer reaccionar los gases con las especies adsorbidas de  $\text{CO}_2$ . Los resultados se muestran en la Figura 30.

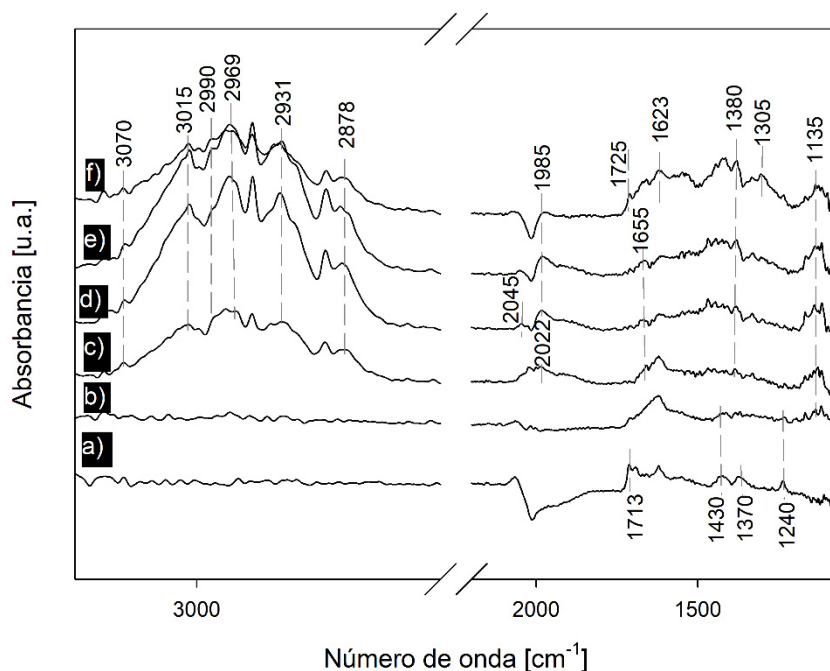


Figura 30. Evolución de los espectros IR en las pruebas de reactividad del catalizador Ru/NaTNT (IM). a) adsorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente, b) flujo

de Ar, c) adsorción de CO<sub>2</sub> a 70 °C. d) Flujo de H<sub>2</sub>, e) adición de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, f) adición de CO<sub>2</sub>.

En los dos primeros espectros se observa la formación de bandas relacionadas con la formación de varias especies superficiales como carbonatos puenteados (1713 cm<sup>-1</sup>), bicarbonatos (1430 cm<sup>-1</sup>), carboxilato (1655, 1240 cm<sup>-1</sup>) y carbonatos monodentados (1370 cm<sup>-1</sup>), cuyas asignaciones se discutieron en la sección 5.4.2. Al introducir la mezcla de hidrógeno y etileno a la celda, se observan cambios en las características del espectro. Por un lado, se observa la aparición de las bandas características del etileno en fase gaseosa (3070, 3015, 2990 y 2969 cm<sup>-1</sup>), las bandas asignadas a vibraciones del enlace C-H de la especie CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Ru (2931 y 2878 cm<sup>-1</sup>) y de las bandas de etano en fase gaseosa (2893 y 1380 cm<sup>-1</sup>). Por otro lado, se observa la disminución en intensidad de las bandas relacionadas con las especies de carbonatos, mientras que aparecen bandas características de carbonilos enlazados de forma lineal al Ru (2045, 2022, 2002 y 1985 cm<sup>-1</sup>). Esto podría indicar que las especies de carbonato en la superficie de los NaTNT se convierten en CO adsorbido en sitios de Ru. El rutenio tiene la capacidad de disociar al H<sub>2</sub> produciendo especies de Ru-H [138], las cuales pueden reaccionar con las especies carbonato adsorbidas en el soporte, promoviendo la disociación del CO<sub>2</sub> para convertirse en CO. Además, se ha reportado que la presencia de iones alcalinos en los catalizadores puede promover la adsorción y disociación del CO<sub>2</sub>. Los iones alcalinos (e.g., Na<sup>+</sup>) en la cercanía de las partículas pueden provocar una transferencia de carga ión-metal hacia un enlace  $\pi$  vacío del CO<sub>2</sub>, lo que conduce a la formación de un intermediario inestable que se convierte en

especies carbonato [139]. De igual forma, a la par de la formación de los carbonilos de Ru, aparece una banda a  $1725\text{ cm}^{-1}$ , debida a la presencia de propanal adsorbido en la superficie, confirmando la formación del producto de hidroformilación. Estos resultados indican que el catalizador utilizado tiene un carácter bifuncional; es decir, algunas especies se forman en los sitios del Ru (i.e., Ru-CO, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Ru, Ru-H) mientras que en el soporte se forman otras (i.e., especies de carbonatos y propanal adsorbido). Todas las especies discutidas son importantes para la formación de los productos.

#### *5.4.5 Adsorción y reactividad de etileno*

En otro experimento de reactividad con el catalizador Ru/NaTNT (IM), se fluyó C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Ar a temperatura ambiente durante 10 min con el objetivo de observar la adsorción de etileno en el catalizador. Luego se retiró el flujo de etileno y se agregó H<sub>2</sub> a la mezcla y se incrementó la temperatura a 70 °C. Finalmente, se agregó CO<sub>2</sub> a la mezcla reactiva para identificar posibles cambios en las especies derivadas de la adsorción de etileno. Los resultados se muestran en la Figura 31.



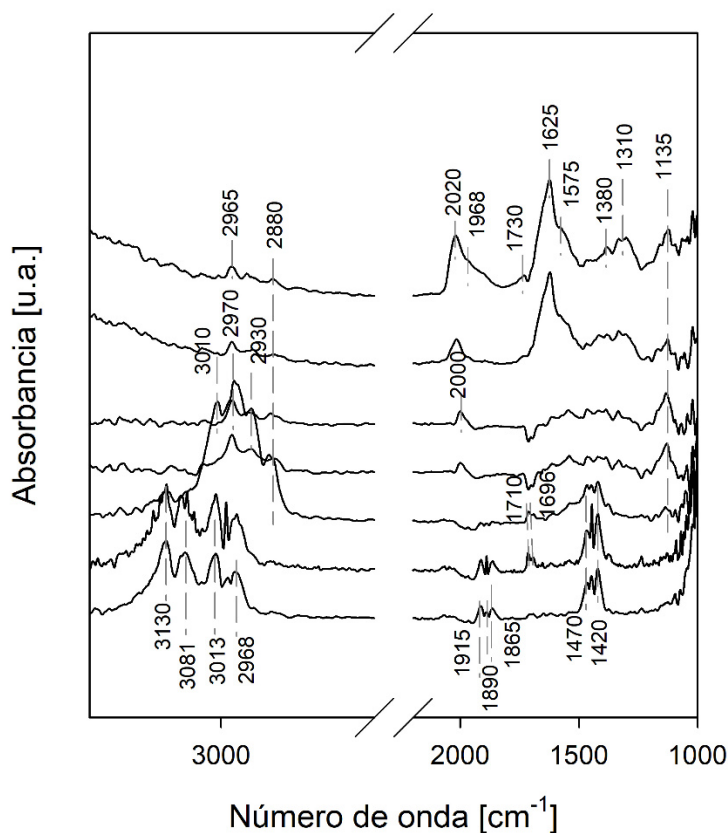


Figura 31. Evolución de los espectros IR para la adsorción y reactividad de etileno.

En el espectro inicial (catalizador en flujo de etileno) se observan las bandas debidas a las vibraciones de etileno en fase gas (3130, 3081, 3013, 2968, 1915, 1890, 1865, 1470, 1420  $\text{cm}^{-1}$ ). También, se observa la formación de una banda a 1710  $\text{cm}^{-1}$  la cual ha sido asignada al estiramiento del enlace C=O ( $\nu_{\text{CO}}$ ) de acetaldehído adsorbido [130,140,141]. Una posible explicación para la formación de acetaldehído es la siguiente: Se ha propuesto que el etileno puede reaccionar con grupos OH de la superficie de catalizadores dando lugar a especies de etóxidos, los cuales se deshidrogenan para producir acetaldehído adsorbido [141]. Al quitar el flujo de etileno hacia la celda y con la introducción del hidrógeno las características del espectro cambian. Se forman bandas relacionadas con la

presencia de etano ( $3010, 2970, 2930, 2880 \text{ cm}^{-1}$ ) y la especie etil-Ru ( $2930$  y  $2880 \text{ cm}^{-1}$ ), lo cual indica que está ocurriendo la hidrogenación de etileno. Además, se observa la formación de una banda a  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , característica de carbonilos de Ru enlazados de forma lineal [115]. En estas condiciones de reacción, los carbonilos de Ru pueden haberse formado a partir de la descomposición del acetaldehído recién formado. Con la introducción de la mezcla  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  a la celda, las bandas relacionadas con la especie etil-Ru prácticamente desaparecen, mientras que las bandas de carbonilos de Ru aumentan en intensidad y aparecen una banda a  $1730$  y un hombro a  $1696 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales como ya se mencionó antes son características del propanal y la especie acilo de Ru, respectivamente.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización *in situ* por DRIFTS de la muestra Ru/NaTNT (IM) durante la reacción de hidroformilación y las pruebas de reactividad, se propone a manera de resumen la siguiente ruta de reacción. Primero, el Ru disocia al  $\text{H}_2$  para formar especies Ru-H. El etileno puede enlazarse por enlaces  $\pi$  a sitios de Ru donde reacciona con el  $\text{H}_2$  disociado para formar la especie  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Ru}$ . Si la especie etil-Ru se hidrogena, entonces se genera el etano en fase gaseosa (Figura 32).

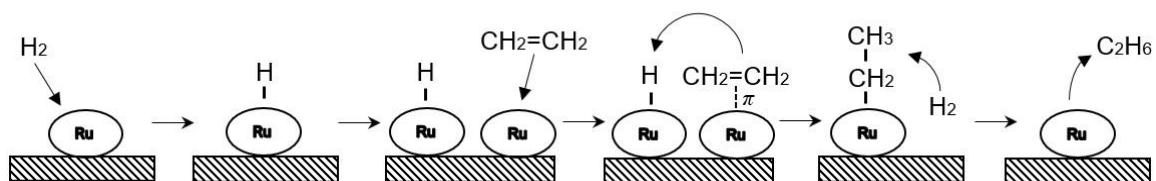


Figura 32. Esquema del mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidrogenación de etileno en condiciones heterogéneas

Por otro lado, en el soporte se forman diferentes especies de carbonatos (Figura 28), las cuales en la cercanía de las partículas de Ru y en presencia de  $H_2$  reaccionan para formar especies Ru-CO. El complejo Ru-CO reacciona con el  $CH_3CH_2^-$  quimisorbido en los sitios de Ru para formar la especie acilo de Ru ( $CH_3CH_2C=O-Ru$ ) la cual puede reaccionar con Ru-H para producir el propanal que migra a la superficie del soporte (Figura 33).

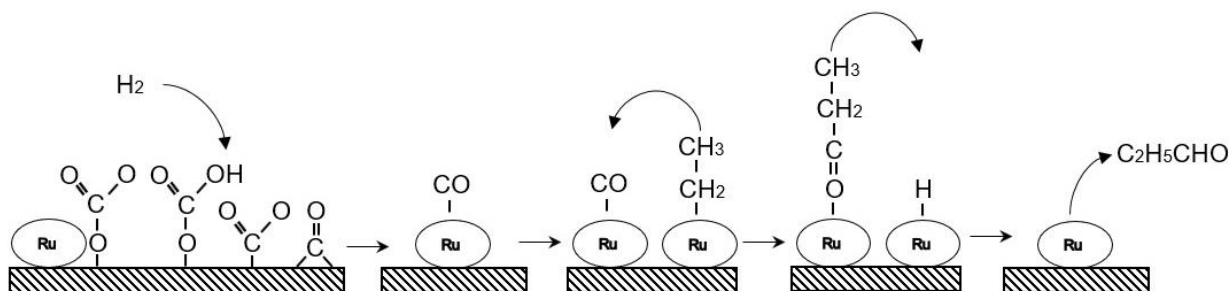


Figura 33. Esquema del mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidrogenación de etileno en condiciones heterogéneas

## **CAPÍTULO 6.- CONCLUSIONES**

En este proyecto de investigación se desarrolló la síntesis reproducible de un catalizador de Ru soportado en nanotubos de titanatos activo en la reacción de hidroformilación de etileno utilizando  $\text{CO}_2$  como reactivo.

A través de los resultados de caracterización de XRD y espectroscopia Raman se demostró que los nanotubos sintetizados por el método hidrotérmico presentan multicapas y tienen una fase cristalina de trititanatos de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). Además, Los resultados del análisis de las micrografías SEM demostraron la morfología nanotubular del soporte y su arreglo aleatorio con dimensiones aproximadas de 10 nm de diámetro externo y longitud mayor a 100 nm. Por otra parte, el análisis EDS demostró la presencia de Na en los nanotubos la cual se considera importante para proveer estabilidad térmica a los nanotubos y promover la adsorción efectiva del  $\text{CO}_2$  durante la reacción. También, los NaTNT fueron caracterizados por fisisorción de  $\text{N}_2$ , cuyos resultados, por el método BET, mostraron que el catalizador se considera un material mesoporoso con área superficial de  $195 \text{ m}^2/\text{g}$ . Mientras que los resultados obtenidos por el método BJH indican que los nanotubos cuentan con un volumen de poro de  $0.574 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Los catalizadores de Ru soportado se sintetizaron por tres métodos diferentes: Impregnación, deposición-precipitación, impregnación modificada. Los perfiles de TPR de estos catalizadores mostraron evidencia de la reducción de especies de  $\text{Ru}^{3+}$  a diferentes temperaturas dependiendo del método de preparación. En el caso de la muestra IM se encontró un pico de reducción atribuible a iones de Ru con interacción más fuerte con el soporte en comparación

con los otros métodos. Las micrografías TEM de la muestra IM demostraron una muy buena dispersión y uniformidad de las partículas de Ru con un tamaño promedio de 0.8 nm.

En las pruebas catalíticas todos los catalizadores mostraron actividad hacia la formación de etano (reacción de hidrogenación) a una temperatura aproximada de 60 °C y 1 atm de presión. Sólo la muestra Ru/NaTNT (IM) también mostró actividad hacia la formación del propanal (reacción de hidroformilación) a aproximadamente 70 °C y 1 atm de presión. Este resultado es importante puesto que no existe hasta la fecha un reporte publicado en donde se lleve a cabo esta reacción bajo estas condiciones. Se propone que diferencia entre la actividad catalítica de las muestras se debe a la distribución uniforme de las pequeñas partículas de Ru soportadas, las cuales podrían tener una interacción electrónica con los sitios de Na<sup>+</sup> del soporte para activar de forma efectiva al CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, el catalizador Ru/NaTNT (IM) fue caracterizado en condiciones de reacción a través de DRIFTS. Estos resultados muestran que el catalizador tiene un carácter bifuncional, puesto que ocurre la formación de especies intermediarias en el soporte (e.g., carbonatos, propanal adsorbido) y otras en los sitios de Ru (e.g., Ru-CO, Ru-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Ru-CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Estas especies se relacionaron para proponer un mecanismo de reacción para la reacción de hidroformilación e hidrogenación de etileno bajo las condiciones de reacción propuestas en este trabajo.

## **CAPÍTULO 7.- RECOMENDACIONES**

Debido a limitaciones del proyecto, se hacen las siguientes recomendaciones para continuar con el tema de investigación:

Por medio de cromatografía de gases (GC) en conjunto con el sistema de reacción, evaluar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador en la reacción de hidroformilación de etileno.

Estudiar la desactivación del catalizador por medio de espectrometría de masas en conjunto con las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) o espectroscopia Raman para confirmar la formación de coque.

Incorporar en la síntesis del catalizador el promotor LiCl, evaluar este nuevo catalizador bajo las mismas condiciones de reacción que el catalizador Ru/NaTNT (IM) y comparar resultados de actividad, selectividad y rendimiento.

Hacer un estudio más profundo acerca de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de catalizador empleando a técnica de micro calorimetría.

## APÉNDICE A

### Cálculo de la distancia interplanar aplicando la ley de Bragg

**Ley de Bragg**

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$$

Donde:

$\lambda$ = longitud de onda de los rayos X

$d$ = distancia entre los planos de la red cristalina

$\theta$ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

$n$ = orden de difracción

Si se desea saber la distancia interplanar, la ley de Bragg sería:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta}$$

Donde:

$$\lambda = 1.5418 \text{ \AA} = 0.15418 \text{ nm}$$

$$2\theta = 11.9^\circ \therefore \theta = 5.95^\circ$$

$$n = 1$$

Siendo así:

$$d = \frac{(1)(0.15418 \text{ nm})}{(2)(\text{sen } 5.95^\circ)} = 0.743 \text{ nm}$$

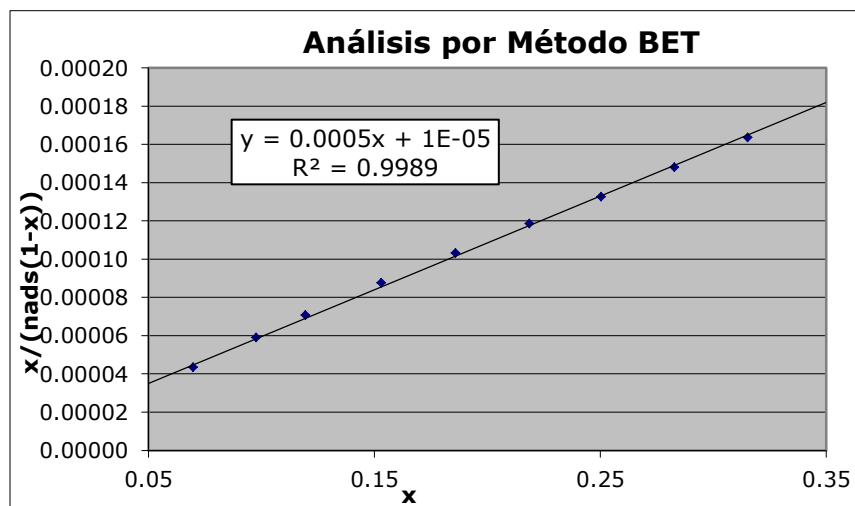
## Cálculo del área superficial por el método BET

Resultados						Analisis BET	
#	Peq	Peq/P°	n <sub>ads,l</sub>	n <sub>ads</sub>	V <sub>ads</sub> STP	X	Y
			(μmol/g)	(μmol/g)	(cc STP/g)		
1.	0.00	0.0000	0.0	0.0	0.0	0.000	0.000000
2.	0.00	0.0000	261.6	261.6	5.9	0.000	0.000000
3.	0.00	0.0000	433.6	695.2	15.6	0.000	0.000000
4.	0.06	0.0001	431.8	1127.0	25.3	0.000	0.000000
5.	10.40	0.0167	374.0	1501.0	33.6	0.017	0.000011
6.	28.60	0.0460	130.0	1631.1	36.6	0.046	0.000030
7.	43.40	0.0698	90.6	1721.7	38.6	0.070	0.000044
8.	60.70	0.0976	107.3	1829.0	41.0	0.098	0.000059
9.	74.30	0.1195	88.1	1917.0	43.0	0.119	0.000071
10.	95.20	0.1531	145.6	2062.7	46.2	0.153	0.000088
11.	115.60	0.1859	148.4	2211.0	49.6	0.186	0.000103
12.	136.00	0.2187	147.8	2358.8	52.9	0.219	0.000119
13.	155.70	0.2504	156.5	2515.4	56.4	0.250	0.000133
14.	175.90	0.2828	147.7	2663.0	59.7	0.283	0.000148
15.	196.10	0.3153	150.5	2813.5	63.1	0.315	0.000164
16.	220.70	0.3549	181.1	2994.6	67.1	0.355	0.000184
17.	247.60	0.3981	202.6	3197.1	71.7	0.398	0.000207
18.	285.70	0.4594	264.9	3462.0	77.6	0.459	0.000245
19.	328.60	0.5284	314.7	3776.8	84.6	0.528	0.000297
20.	373.70	0.6009	370.6	4147.3	92.9	0.601	0.000363
21.	419.90	0.6752	422.5	4569.9	102.4	0.675	0.000455
22.	464.00	0.7461	552.1	5121.9	114.8	0.746	0.000574
23.	495.40	0.7966	530.3	5652.3	126.7	0.797	0.000693
24.	518.80	0.8342	582.1	6234.4	139.7	0.834	0.000807
25.	539.20	0.8670	616.3	6850.7	153.5	0.867	0.000952
26.	555.40	0.8931	735.1	7585.9	170.0	0.893	0.001101
27.	565.00	0.9085	1001.4	8587.3	192.4	0.909	0.001156
28.	574.00	0.9230	1191.5	9778.8	219.2	0.923	0.001225
29.	582.60	0.9368	1389.1	11167.9	250.3	0.937	0.001327
30.	591.40	0.9510	1575.3	12743.2	285.6	0.951	0.001521
31.	598.00	0.9616	1838.6	14581.8	326.8	0.962	0.001716
32.	605.30	0.9733	2209.9	16791.8	376.3	0.973	0.002171
33.	610.80	0.9821	2471.3	19263.0	431.7	0.982	0.002856
34.	615.00	0.9889	2586.3	21849.3	489.7	0.989	0.004078
35.	624.30	1.0039	-347.9	21501.4	481.9	1.004	-0.012113



36.	621.90	1.0000	-463.2	21038.2	471.5	1.000	9.853449
37.	613.00	0.9857	-395.0	20643.3	462.6	0.986	0.003335
38.	610.70	0.9820	-821.9	19821.3	444.2	0.982	0.002750
39.	606.40	0.9751	-1018.7	18802.7	421.4	0.975	0.002080
40.	602.30	0.9685	-1293.5	17509.1	392.4	0.968	0.001755
41.	594.30	0.9556	-1865.5	15643.6	350.6	0.956	0.001376
42.	586.60	0.9432	-1657.7	13985.9	313.4	0.943	0.001188
43.	575.20	0.9249	-1387.2	12598.6	282.3	0.925	0.000978
44.	560.80	0.9017	-1801.4	10797.2	242.0	0.902	0.000850
45.	539.90	0.8681	-1694.0	9103.2	204.0	0.868	0.000723
46.	513.50	0.8257	-1558.3	7544.8	169.1	0.826	0.000628
47.	478.30	0.7691	-1248.3	6296.6	141.1	0.769	0.000529
48.	440.30	0.7080	-796.9	5499.7	123.3	0.708	0.000441
49.	396.20	0.6371	-491.5	5008.2	112.2	0.637	0.000351
50.	354.70	0.5703	-498.6	4509.5	101.1	0.570	0.000294
51.	317.00	0.5097	-257.9	4251.7	95.3	0.510	0.000245
52.	284.80	0.4579	-310.8	3940.9	88.3	0.458	0.000214
53.	253.00	0.4068	-269.0	3671.9	82.3	0.407	0.000187
54.	221.70	0.3565	-264.0	3407.9	76.4	0.356	0.000163
55.	189.00	0.3039	-372.4	3035.5	68.0	0.304	0.000144
56.	154.00	0.2476	-464.0	2571.5	57.6	0.248	0.000128

Estadística ( ptos 0.05 < x < 0.35 )			
m	0.0004899	1.04647E-05	b
SE_m	0.0000055	1.1744E-06	SE_b
r2	1.00	1.79E-06	SE_y
F	7981.73	9	grados lib.
SS(Y)	0.00	2.86977E-11	SS(resid)



Se utilizaron los valores de la gráfica de  $\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)}$  contra  $p/p^0$ , en un rango de entre 0.05 y 0.35 de  $p/p^0$  para el cálculo de  $n_m$  y  $C$  de la ecuación de BET y así obtener el  $A_{BET}$  del material.

Para el cálculo  $C_{BET}$

$$C_{BET} = \frac{0.0004899 + 1.04647E^{-05}}{1.04647E^{-05}}$$

$$C_{BET} = 47.81$$

Para el cálculo  $n_m$

$$n_m = 1/(0.0004899 + 1.04647E^{-05})$$

$$n_m = 1998.67$$

Para el cálculo  $S_{BET}$

$$S_{BET} = n_m * NAV * 0.000001 * a_m$$

Donde:

$$NAV = 6.022E^{+23}$$

$$a_m = 1.62E^{-19}$$

Sustituyendo:

$$S_{BET} = 1998.67 * 6.022E^{+23} * 0.000001 * 1.62E^{-19}$$

$$S_{BET} = 195m^2/g$$

### Cálculo del volumen específico de poros dentro de los NaTNT

Tomando en cuenta estos valores se puede determinar el volumen específico de poros dentro de los nanotubos [57]:

$$V_{int} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{r^2}{(r + h)^2 - r^2}$$

Donde:

$\rho$ = densidad del cristalito de  $\text{TiO}_2$

$r$ = radio del nanotubo

$h$ = grosor de la pared de los nanotubos

Sustituyendo los valores obtenidos por las técnicas de caracterización de los NaTNT se tiene:

$$V_{int} = \frac{1}{(4.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^3)} \cdot \frac{(5.32 \text{ nm})^2}{(5.32 \text{ nm} + 0.76 \text{ nm})^2 - (5.3 \text{ nm})^2}$$
$$V_{int} = 0.754 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] NOAA-ESRL, Daily CO<sub>2</sub>, (2018). <https://www.co2.earth/daily-CO2>.
- [2] Y. Coronado, R.M. Gonzáles, Contaminacion del aire y su control, (2013).
- [3] G. Monbiot, Sources Of World's Co<sub>2</sub> Emissions, (2008).  
<https://www.pbs.org/wgbh/pages/frontline/heat/etc/worldco2.html> (accessed July 16, 2018).
- [4] L.F. Vega, Usos del CO<sub>2</sub>: un camino hacia la sustentabilidad, Primera Ed, Plataforma Tecnológica Española del CO<sub>2</sub>, 2013.
- [5] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazabal, J. Perez-Ramirez, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, Status and perspectives of CO<sub>2</sub> conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3112.  
doi:10.1039/c3ee41272e.
- [6] M. Aresta, A. Dibenedetto, Utilisation of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock: opportunities and challenges., *Dalton Transactions* (Cambridge, England : 2003). (2007) 2975–2992. doi:10.1039/b700658f.
- [7] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis, *Nature Communications.* 6 (2015) 1–15.  
doi:10.1038/ncomms6933.
- [8] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide., *Chemical Society Reviews.* 40 (2011) 3703–27. doi:10.1039/c1cs15008a.
- [9] R.H. Crabtree, P. Fajarnés, E. V., *Química organometálica de los metales de*

transición, Universitat Jaume, 1997.

- [10] K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrial organic chemistry, Wiley-VCH, 2003.
- [11] K. Tominaga, Y. Sasaki, Ruthenium complex-catalyzed hydroformylation of alkenes with carbon dioxide, 1 (2000) 6–8.
- [12] S. Shirley, Propionaldehyde, (2015).
- [13] K.K. Bando, K. Asakura, H. Arakawa, K. Isobe, Y. Iwasawa, Surface Structures and Catalytic Hydroformylation Activities of Rh Dimers Attached on Various Inorganic Oxide Supports, 3654 (1996) 13636–13645.
- [14] M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, Hydroformylation of simple olefins catalyzed by metals and clusters supported on unfunctionalized inorganic carriers, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 111 (1996) 203–237. doi:10.1016/1381-1169(96)00211-7.
- [15] F. Ungváry, Application of transition metals in hydroformylation, Coordination Chemistry Reviews. 213 (2001) 1–50. doi:10.1016/S0010-8545(00)00293-9.
- [16] T. Morimoto, K. Kakiuchi, Minireviews Evolution of Carbonylation Catalysis : No Need for Carbon Monoxide, 0192 (2004) 5580–5588. doi:10.1002/anie.200301736.
- [17] S. Fujita, S. Okamura, Y. Akiyama, M. Arai, Hydroformylation of Cyclohexene with Carbon Dioxide and Hydrogen Using Ruthenium Carbonyl Catalyst : Influence of Pressures of Gaseous Components, (2007) 749–759.
- [18] S. Jääskeläinen, M. Haukka, The use of carbon dioxide in ruthenium carbonyl catalyzed 1-hexene hydroformylation promoted by alkali metal and alkaline earth salts, 247 (2003) 95–100. doi:10.1016/S0926-860X(03)00063-2.

- [19] Q. Liu, L. Wu, I. Fleischer, D. Selent, R. Franke, Development of a Ruthenium / Phosphite Catalyst System for Domino Hydroformylation – Reduction of Olefins with Carbon Dioxide, (2014) 6888–6894. doi:10.1002/chem.201400358.
- [20] T. Mitsudo, N. Suzuki, T. Kondo, Y. Watanabe, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/1,10-phenanthroline-catalyzed hydroformylation of  $\alpha$ -olefins, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 109 (1996) 219–225. doi:10.1016/1381-1169(96)00013-1.
- [21] C. Erkey, E. Lozano, S. Georg, Hydroformylation of ethylene in supercritical carbon dioxide using Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub> as a catalyst precursor, *Catal. Commun.* 3 (2002) 213–219.
- [22] A. Sánchez López, F. Cuenú Cabezas, A. García Ríos, E. Díaz López, Estudio teórico sobre el mecanismo de reacción de hidroformilación, en fase homogénea, catalizada por un nuevo complejo de rodio, (2015). <http://repositorio.uniquindio.edu.co/handle/123456789/513>.
- [23] D. V. Bavykin, F.C. Walsh, Elongated titanate nanostructures and their applications, *European Journal of Inorganic Chemistry*. (2009) 977–997. doi:10.1002/ejic.200801122.
- [24] J. Liu, Y. Fu, Q. Sun, J. Shen, TiO<sub>2</sub> nanotubes supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane, *Microporous and Mesoporous Materials*. 116 (2008) 614–621. doi:10.1016/j.micromeso.2008.05.032.
- [25] M. Tóth, J. Kiss, A. Oszkó, G. Pótári, B. László, A. Erdohelyi, Hydrogenation of carbon dioxide on Rh, Au and Au-Rh bimetallic clusters supported on

- titanate nanotubes, nanowires and TiO<sub>2</sub>, *Topics in Catalysis*. 55 (2012) 747–756. doi:10.1007/s11244-012-9862-7.
- [26] K.P. Yu, W.Y. Yu, M.C. Kuo, Y.C. Liou, S.H. Chien, Pt/titania-nanotube: A potential catalyst for CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation, *Applied Catalysis B: Environmental*. 84 (2008) 112–118. doi:10.1016/j.apcatb.2008.03.009.
- [27] S. Bhaduri, M. Doble, *Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [28] A. Aragon, Estudio catalítico de los complejos de Ru(II) con ligandos trifenilfosfina y aminopiridina, empleados para la Hidroformilación de 4-Alilanol en fase homogénea, 2011.
- [29] C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner, H.-W. Bohnen, Carbon Monoxide and Synthesis Gas Chemistry, in: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, n.d.: pp. 29–194. doi:10.1002/9783527618231.ch2a.
- [30] P.C.J. Kamer, A. Van Rooy, G.C. Schoemaker, P.W.N.M. Van Leeuwen, In situ mechanistic studies in rhodium catalyzed hydroformylation of alkenes, *Coordination Chemistry Reviews*. 248 (2004) 2409–2424. doi:10.1016/j.ccr.2004.06.006.
- [31] R.F. Heck, D.S. Breslow, The Reaction of Cobalt Hydrotetracarbonyl with Olefins, *Journal of the American Chemical Society*. 83 (1961) 4023–4027. doi:10.1021/ja01480a017.
- [32] Q. Sun, Z. Dai, X. Liu, N. Sheng, F. Deng, X. Meng, F.S. Xiao, Highly efficient heterogeneous hydroformylation over rh-metalated porous organic polymers: Synergistic effect of high ligand concentration and flexible

- framework, *Journal of the American Chemical Society*. 137 (2015) 5204–5209. doi:10.1021/jacs.5b02122.
- [33] N. Navidi, J.W. Thybaut, G.B. Marin, Experimental investigation of ethylene hydroformylation to propanal on Rh and Co based catalysts, *Applied Catalysis A: General*. 469 (2014) 357–366. doi:10.1016/j.apcata.2013.10.019.
- [34] H. Chuai, X. Liu, Y. Chen, B. Zhu, S. Zhang, W. Huang, Hydroformylation of vinyl acetate and cyclohexene over TiO<sub>2</sub>nanotube supported Rh and Ru nanoparticle catalysts, *RSC Advances*. 8 (2018) 12053–12059. doi:10.1039/c8ra01399c.
- [35] V. Agabekov, W. Seiche, B. Breit, Rhodium-catalyzed hydroformylation of alkynes employing a self-assembling ligand system, *Chemical Science*. 4 (2013) 2418–2422. doi:10.1039/C3SC50725D.
- [36] X. Qiu, N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto, Promoting effect of noble metals to Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for hydroformylation of 1-hexene, *2* (2001) 75–80.
- [37] R.L. Pruett, J.A. Smith, A Low-Pressure System for Producing Normal Aldehydes by Hydroformylation of  $\alpha$  Olefins, *Journal of Organic Chemistry*. 34 (1969) 327–330. doi:10.1021/jo01254a015.
- [38] F. Ungváry, Application of transition metals in hydroformylation, *Coordination Chemistry Reviews*. 251 (2007) 2087–2102. doi:10.1016/j.ccr.2007.02.018.
- [39] L. Oresmaa, M.A. Moreno, M. Jakonen, S. Suvanto, M. Haukka, Catalytic activity of linear chain ruthenium carbonyl polymer [Ru(CO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> in 1-hexene hydroformylation, *Applied Catalysis A: General*. 353 (2009) 113–116. doi:10.1016/j.apcata.2008.10.028.



- [40] M.A. Moreno, M. Haukka, A. Turunen, T.A. Pakkanen, Monomeric ruthenium carbonyls containing 2-substituted pyrazines: From synthesis to catalytic activity in 1-hexene hydroformylation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 240 (2005) 7–15. doi:10.1016/j.molcata.2005.06.028.
- [41] S. Fujita, S. Fujisawa, B.M. Bhanage, M. Arai, Hydroformylation of 1-hexene catalyzed with rhodium fluorinated phosphine complexes in supercritical carbon dioxide and in conventional organic solvents : effects of ligands and pressures, (2002) 1479–1484. doi:10.1039/b203657f.
- [42] A. Correa, R. Martín, Metal-Catalyzed Carboxylation of Organometallic Reagents with Carbon Dioxide \*\*, (2009) 6201–6204. doi:10.1002/anie.200900667.
- [43] T. Sakakura, J. Choi, H. Yasuda, Transformation of Carbon Dioxide, American Chemical Society. (2007).
- [44] Y. Tsuji, T. Fujihara, Carbon dioxide as a carbon source in organic transformation : carbon – carbon bond forming reactions by transition-metal catalysts, (2012) 9956–9964. doi:10.1039/c2cc33848c.
- [45] K. Tominaga, Y. Sasaki, Ruthenium-catalyzed one-pot hydroformylation of alkenes using carbon dioxide as a reactant, 220 (2004) 159–165. doi:10.1016/j.molcata.2004.06.009.
- [46] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*. 14 (1998) 3160–3163. doi:10.1021/la9713816.
- [47] G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L. Peng, G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L. Peng, Preparation and structure analysis of titanium oxide

- nanotubes, 3702 (2001). doi:10.1063/1.1423403.
- [48] G.D. Hyushin, Hydrothermal crystallization of  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , and  $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$  in the  $\text{NaOH-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system at a temperature of  $500^\circ\text{C}$  and a pressure of 0.1 GPa: The structural mechanism of self-assembly of titanates from suprapolyhedral clusters, *Crystallography Reports*. 51 (2006) 715–723. doi:10.1134/S1063774506040304.
- [49] R.A. Zárate, S. Fuentes, A.L. Cabrera, V.M. Fuenzalida, Structural characterization of single crystals of sodium titanate nanowires prepared by hydrothermal process, *Journal of Crystal Growth*. 310 (2008) 3630–3637. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.05.020.
- [50] Q. Chen, W. Zhou, G.H. Du, L.M. Peng, Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment, *Advanced Materials*. 14 (2002) 2000–2003. doi:10.1002/1521-4095(20020903)14:17<1208::AID-ADMA1208>3.0.CO;2-0.
- [51] O. V. Yakubovich, V. V. Kireev, Refinement of the crystal structure of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , *Crystallography Reports*. 48 (2003) 24–28. doi:10.1134/1.1541737.
- [52] S.H. Lim, J. Luo, Z. Zhong, W. Ji, J. Lin, Room Temperature Hydrogen Uptake by  $\text{TiO}_2$  Nanotubes, *Inorg. Chem*. 44 (2005) 4124–4126.
- [53] D. V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Protonated titanates and  $\text{TiO}_2$  nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications, *Advanced Materials*. 18 (2006) 2807–2824. doi:10.1002/adma.200502696.
- [54] K.C. Schwartzenberg, K.A. Gray, Nanostructured Titania: the current and future promise of Titania nanotubes, *Catalysis Science & Technology*. 2 (2012) 1617. doi:10.1039/c2cy00538g.

- [55] S. Venkatachalam, H. Hayashi, T. Ebina, H. Nanjo, Preparation and Characterization of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin Films by Hydrothermal and Anodization Methods, in: *Optoelectronics - Advanced Materials and Devices*, InTech, 2013. doi:10.5772/51254.
- [56] A. Nakahira, T. Kubo, C. Numako, Formation mechanism of TiO<sub>2</sub>-derived titanate nanotubes prepared by the hydrothermal process, *Inorganic Chemistry*. 49 (2010) 5845–5852. doi:10.1021/ic9025816.
- [57] D. V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Journal of Materials Chemistry*. 14 (2004) 3370. doi:10.1039/b406378c.
- [58] Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Synthesis and Thermal Analyses of TiO<sub>2</sub>-Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method, *Journal of Materials Research*. 19 (2004) 982–985. doi:10.1557/JMR.2004.0128.
- [59] H.H. Ou, S.L. Lo, Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application, *Separation and Purification Technology*. 58 (2007) 179–191. doi:10.1016/j.seppur.2007.07.017.
- [60] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, J.W. Schwank, A review on TiO<sub>2</sub>-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications, *Catalysis Today*. 225 (2014) 34–51. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.090.
- [61] R. Camposeco, S. Castillo, J. Navarrete, R. Gomez, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles, *Catalysis Today*. 266

- (2016) 90–101. doi:10.1016/j.cattod.2015.09.018.
- [62] W. Liu, W. Sun, Y. Han, M. Ahmad, J. Ni, Adsorption of Cu ( II ) and Cd ( II ) on titanate nanomaterials synthesized via hydrothermal method under different NaOH concentrations : Role of sodium content, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 452 (2014) 138–147. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.03.093.
- [63] M. Kitano, K. Nakajima, J. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, Protonated titanate nanotubes as solid acid catalyst, *Journal of Catalysis*. 346 (2017) 161–169. doi:10.1016/j.jcat.2016.12.015.
- [64] I.A. Santos-López, B.E. Handy, R. García-De-Leon, Titanate nanotubes as support of solid base catalyst, *Thermochimica Acta*. 567 (2013) 85–92. doi:10.1016/j.tca.2013.01.005.
- [65] R. Camposeco, S. Castillo, I. Mejia, V. Mugica, R. Carrera, A. Montoya, M. Morán-pineda, Active TiO<sub>2</sub> nanotubes for CO oxidation at low temperature, *Molecular Engineering*. 17 (2012) 81–88. doi:10.1016/j.catcom.2011.10.022.
- [66] C.H. Lin, S.H. Chien, J.H. Chao, C.Y. Sheu, Y.C. Cheng, Y.J. Huang, C.H. Tsai, The synthesis of sulfated titanium oxide nanotubes, *Catalysis Letters*. 80 (2002) 153–159. doi:10.1196/annals.1419.026.
- [67] X. Yang, W. Wang, L. Wu, X. Li, T. Wang, S. Liao, Effect of confinement of TiO<sub>2</sub>nanotubes over the Ru nanoparticles on Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*. 526 (2016) 45–52. doi:10.1016/j.apcata.2016.07.021.
- [68] D. V Bavykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, TiO<sub>2</sub> nanotube-supported ruthenium (III) hydrated oxide : A highly active catalyst

for selective oxidation of alcohols by oxygen, 235 (2005) 10–17.

doi:10.1016/j.jcat.2005.07.012.

- [69] V. Idakiev, Z.Y. Yuan, T. Tabakova, B.L. Su, Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*. 281 (2005) 149–155.  
doi:10.1016/j.apcata.2004.11.021.
- [70] C.Y. Hsu, T.C. Chiu, M.H. Shih, W.J. Tsai, W.Y. Chen, C.H. Lin, Effect of electron density of Pt catalysts supported on alkali titanate nanotubes in cinnamaldehyde hydrogenation, *Journal of Physical Chemistry C*. 114 (2010) 4502–4510. doi:10.1021/jp9095198.
- [71] A. Klerke, S.K. Klitgaard, R. Fehrmann, Catalytic ammonia decomposition over ruthenium nanoparticles supported on nano-titanates, *Catalysis Letters*. 130 (2009) 541–546. doi:10.1007/s10562-009-9964-4.
- [72] J. Hagen, *Industrial Catalysis, Second*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006.
- [73] K.C. Schwartzberg, K.A. Gray, Nanostructured Titania: The current and future promise of Titania nanotubes, *Catalysis Science and Technology*. 2 (2012) 1617–1624. doi:10.1039/c2cy00538g.
- [74] M.H. Razali, A.F. Mohd Noor, A.R. Mohamed, S. Sreekantan, Morphological and structural studies of titanate and titania nanostructured materials obtained after heat treatments of hydrothermally produced layered titanate, *Journal of Nanomaterials*. 2012 (2012). doi:10.1155/2012/962073.
- [75] Ä. Kukovecz, E. Horva, Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes, (2005) 17781–17783.

- [76] M. Balaraju, V. Rekha, B.L.A.P. Devi, R.B.N. Prasad, P.S.S. Prasad, N. Lingaiah, Surface and structural properties of titania-supported Ru catalysts for hydrogenolysis of glycerol, *Applied Catalysis A: General*. 384 (2010) 107–114. doi:10.1016/j.apcata.2010.06.013.
- [77] V.P. Kumar, Y. Harikrishna, N. Nagaraju, K.V.R. Chary, Characterization and reactivity of TiO<sub>2</sub> supported nano ruthenium catalysts for vapour phase hydrogenolysis of glycerol, *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*. 53 (2014) 516–523.
- [78] J.A. Rard, Chemistry and Thermodynamics of Ruthenium and Some of Its Inorganic Compounds and Aqueous Species, *Chemical Reviews*. 86 (1986) 731. doi:10.1021/cr00074a600.
- [79] H. Tokudome, M. Miyauchi, Electrochromism of titanate-based nanotubes, *Angewandte Chemie - International Edition*. 44 (2005) 1974–1977. doi:10.1002/anie.200462448.
- [80] D. V Bavykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski, L. Torrente-Murciano, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Deposition of Pt, Pd, Ru and Au on the surfaces of titanate nanotubes, (2006). doi:10.1007/s11244-006-0051-4.
- [81] J.L. Serrano Martínez, Instrumentación y método de análisis químico - Espectroscopía infrarroja, (2009).
- [82] L. Triana Cruz, B. Esquivel Rodríguez, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, (2018).  
[http://cciqs.unam.mx/index.php?option=com\\_content&view=article&id=113&Itemid=86](http://cciqs.unam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=113&Itemid=86).
- [83] A.C. Keiman Freire, Propiedades ópticas de polímeros aplicadas a pinturas

- decorativas, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [84] S.P. Harrick, *The Praying Mantis*, 3 (n.d.) 3–4.
- [85] A. Aguirre, *Estudios Mecanísticos y Cinéticos Empleando Micro-Reactores Espectroscópicos*, Universidad Nacional del Litoral, 2016.
- [86] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis A: General*. 151 (1997) 223–246.  
doi:10.1016/S0926-860X(96)00267-0.
- [87] X. Xiaoding, J.A. Moulijn, Mitigation of CO<sub>2</sub> by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products, *Energy and Fuels*. 10 (1996) 305–325. doi:10.1021/ef9501511.
- [88] J.. Smith, H.. Van Ness, M.. Abbott, *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, Séptima ed, MC-Graw Hill, México, 2007.
- [89] NIST Standard Reference Data Program, Carbon dioxide, (2009).  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>.
- [90] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, Crystal Structures of Titanate Nanotubes : A Raman Scattering Study, 48 (2009) 1423–1432.
- [91] W. Chen, X. Guo, S. Zhang, Z. Jin, TEM study on the formation mechanism of sodium titanate nanotubes, *Journal of Nanoparticle Research*. 9 (2007) 1173–1180. doi:10.1007/s11051-006-9190-6.
- [92] T.C. Chiu, H.Y. Lee, P.H. Li, J.H. Chao, C.H. Lin, Effects of interfacial charge and the particle size of titanate nanotube-supported Pt nanoparticles on the hydrogenation of cinnamaldehyde, *Nanotechnology*. 24 (2013).

doi:10.1088/0957-4484/24/11/115601.

- [93] E. Morgado, M.A.S. de Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo, A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content, *Solid State Sciences*. 8 (2006) 888–900. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.039.
- [94] H. Onishi, Y. Iwasawa, Atom-resolved observation of Na ensembles activating CO<sub>2</sub> adsorption on a TiO<sub>2</sub>(110)-(101) surface as the genesis of basic sites, *Catalysis Letters*. 38 (1996) 89–94. doi:10.1007/BF00806905.
- [95] T.M.F. Marques, C. Luz-Lima, M. Sacilloti, K. Fujisawa, N. Perea-Lopez, M. Terrones, E.N. Silva, O.P. Ferreira, B.C. Viana, Photoluminescence Enhancement of Titanate Nanotubes by Insertion of Rare Earth Ions in Their Interlayer Spaces, *Journal of Nanomaterials*. 2017 (2017). doi:10.1155/2017/3809807.
- [96] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G.S. Filho, A.A. Hidalgo, J.M. Filho, O.L. Alves, Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study, *Vibrational Spectroscopy*. 55 (2011) 183–187. doi:10.1016/j.vibspec.2010.11.007.
- [97] E. Morgado, M.A.S. De Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content, 8 (2006) 888–900. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.039.
- [98] K.A. Borges, L.M. Santos, R.M. Paniago, N.M. Barbosa Neto, J. Schneider, D.W. Bahnemann, A.O.T. Patrocinio, A.E.H. Machado, Characterization of a highly efficient N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared via factorial design,



- New J. Chem. 40 (2016) 7846–7855. doi:10.1039/C6NJ00704J.
- [99] A. Turki, H. Kochkar, C. Guillard, G. Berhault, A. Ghorbel, Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid, *Applied Catalysis B: Environmental*. 138–139 (2013) 401–415. doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.020.
- [100] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.M. Peng, The structure of trititanate nanotubes, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 58 (2002) 587–593. doi:10.1107/S0108768102009084.
- [101] I.A. Santos-López, *Propiedades catalíticas de nanotubos de óxidos metálicos*, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2013.
- [102] X. Sun, Y. Li, Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes, *Chemistry - A European Journal*. 9 (2003) 2229–2238. doi:10.1002/chem.200204394.
- [103] L. Xiong, C. Chen, Q. Chen, J. Ni, Adsorption of Pb ( II ) and Cd ( II ) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method, *Journal of Hazardous Materials*. 189 (2011) 741–748. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.006.
- [104] L. Qian, Z. Du, S. Yang, Z. Jin, Raman study of titania nanotube by soft chemical process, 749 (2005) 103–107. doi:10.1016/j.molstruc.2005.04.002.
- [105] Á. Kukovecz, K. Kordás, J. Kiss, Z. Kónya, Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires, *Surface Science Reports*. 71 (2016) 473–546. doi:10.1016/j.surfrep.2016.06.001.
- [106] K.V.R. Chary, C.S. Srikanth, Selective hydrogenation of nitrobenzene to

- aniline over Ru/SBA-15 catalysts, *Catalysis Letters*. 128 (2009) 164–170.  
doi:10.1007/s10562-008-9720-1.
- [107] X. Sun, Y. Li, Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes, *Chemistry - A European Journal*. 9 (2003) 2229–2238.  
doi:10.1002/chem.200204394.
- [108] V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P.C. L'Argentièrre, N.S. Fígoli, XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Applied Surface Science*. 210 (2003) 222–230. doi:10.1016/S0169-4332(03)00146-6.
- [109] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.E. Scott, J. Goldwasser, A study of the ruthenium-alumina system, *Applied Catalysis A: General*. 170 (1998) 307–314. doi:10.1016/S0926-860X(98)00061-1.
- [110] W.J. Kim, E.W. Shin, J.H. Kang, S.H. Moon, Performance of Si-modified Pd catalyst in acetylene hydrogenation: Catalyst deactivation behavior, *Applied Catalysis A: General*. 251 (2003) 305–313. doi:10.1016/S0926-860X(03)00367-3.
- [111] A.S. Crampton, M.D. Rötzer, F.F. Schweinberger, B. Yoon, U. Landman, U. Heiz, Ethylene hydrogenation on supported Ni, Pd and Pt nanoparticles: Catalyst activity, deactivation and the d-band model, *Journal of Catalysis*. 333 (2016) 51–58. doi:10.1016/j.jcat.2015.10.023.
- [112] P. Serna, B.C. Gates, Zeolite- and MgO-supported rhodium complexes and rhodium clusters: Tuning catalytic properties to control carbon-carbon vs. carbon-hydrogen bond formation reactions of ethene in the presence of H<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*. 308 (2013) 201–212. doi:10.1016/j.jcat.2013.07.005.
- [113] A. Fukoka, H. Matsuzaka, M. Hidai, M. Ichikawa, Selective Olefin

- Hydroformylation on Carbon-supported Ru and Ru-Co carbonyl Cluster-derived Catalysts, *Chemistry Letters*. (1987) 941–944.
- [114] L. Huang, Y. Xu, Synergy of ruthenium and cobalt in SiO<sub>2</sub>-supported catalysts on ethylene hydroformylation, *Applied Catalysis A: General*. 205 (2001) 183–193. doi:10.1016/S0926-860X(00)00573-1.
- [115] F.-S. Xiao, M. Ichikawa, Catalytic Performance and Mechanism for Oxygenated Compound Formation for Ethylene Hydroformylation over Supported Ru-M Bimetallic Carbonyl Cluster-Derived Catalysts, *Journal of Catalysis*. (1994).
- [116] T.P. Beebe, J.T. Yates, Infrared spectroscopic investigation of the ethylene chemisorption reaction on supported metallic catalyst surfaces: Ethylidyne formation on platinum, rhodium, palladium, and ruthenium supported on alumina, *The Journal of Physical Chemistry*. 91 (1987) 254–257. doi:10.1021/j100286a003.
- [117] I. Ogino, B.C. Gates, Molecular chemistry in a zeolite: Genesis of a zeolite y-supported ruthenium complex catalyst, *Journal of the American Chemical Society*. 130 (2008) 13338–13346. doi:10.1021/ja804265r.
- [118] S. Bhatia, X. Wu, D.K. Sanders, B.C. Gerstein, M. Pruski, T.S. King, Ethene Hydrogenation Over Silica-Supported Ru and Ru-Cu Bimetallic Catalysts: The Role Of Defects And Special Sites, 12 (1992) 165–175.
- [119] A.M. Argo, J.F. Odzak, B.C. Gates, Role of cluster size in catalysis: Spectroscopic investigation of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ir<sub>4</sub> and Ir<sub>6</sub> during ethene hydrogenation, *Journal of the American Chemical Society*. 125 (2003) 7107–7115. doi:10.1021/ja027741f.

- [120] I. Ogino, B.C. Gates, Role of the support in catalysis: Activation of a mononuclear ruthenium complex for ethene dimerization by chemisorption on dealuminated zeolite Y, *Chemistry - A European Journal*. 15 (2009) 6827–6837. doi:10.1002/chem.200900927.
- [121] G.A. Guirgis, B.R. Drew, T.K. Gounev, J.R. Durig, Conformational stability and vibrational assignment of propanal, *Spectrochimica Acta Part A*. 54 (1998) 123–143.
- [122] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, V.S. Escribano, FTIR studies on the selective oxidation and combustion of light hydrocarbons at metal oxide surfaces. Part 2. Propane and propene oxidation on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 92 (1996) 1587. doi:10.1039/ft9969201587.
- [123] S.S.C. Chuang, S.I. Pien, Infrared spectroscopic studies of ethylene hydroformylation on Rh/SiO<sub>2</sub>: An investigation of the relationships between homogeneous and heterogeneous hydroformylation, *Journal of Molecular Catalysis*. 55 (1989) 12–22. doi:10.1016/0304-5102(89)80238-X.
- [124] S. Nishiyama, T. Hara, S. Tsuruya, M. Masai, Infrared spectroscopy study of aldehydes adsorbed on Rh-Sn bimetallic systems: Selective activation of aldehydes by tin, *Journal of Physical Chemistry B*. 103 (1999) 4431–4439. doi:10.1021/jp984553w.
- [125] K.H. Dostert, C.P. O'Brien, F. Mirabella, F. Ivars-Barceló, S. Schaueremann, Adsorption of acrolein, propanal, and allyl alcohol on Pd(111): A combined infrared reflection-absorption spectroscopy and temperature programmed desorption study, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18 (2016) 13960–

13973. doi:10.1039/c6cp00877a.

- [126] R. Shekhar, M.A. Barteau, R. V. Plank, J.M. Vohs, Adsorption and Reaction of Aldehydes on Pd Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry B*. 101 (1997) 7939–7951. doi:10.1021/jp971077l.
- [127] L.F. Liao, C.F. Lien, D.L. Shieh, M.T. Chen, J.L. Lin, FTIR study of adsorption and photoassisted oxygen isotopic exchange of carbon monoxide, carbon dioxide, carbonate, and formate on TiO<sub>2</sub>, *Journal of Physical Chemistry B*. 106 (2002) 11240–11245. doi:10.1021/jp0211988.
- [128] M. Li, U. Tumuluri, Z. Wu, S. Dai, Effect of dopants on the adsorption of carbon dioxide on ceria surfaces, *ChemSusChem*. 8 (2015) 3651–3660. doi:10.1002/cssc.201500899.
- [129] W. Su, J. Zhang, Z. Feng, T. Chen, P. Ying, C. Li, Surface phases of TiO<sub>2</sub> nanoparticles studied by UV raman spectroscopy and FT-IR spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 7710–7716. doi:10.1021/jp7118422.
- [130] J. Rasko, F. Solymosi, Infrared Spectroscopic Study of the Photoinduced Activation of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and Rh/TiO<sub>2</sub> Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry*. 98 (1994) 7147–7152. doi:10.1021/j100080a009.
- [131] K. Bhattacharyya, A. Danon, B. K. Vijayan, K. a. Gray, P.C. Stair, E. Weitz, Role of the Surface Lewis Acid and Base Sites in the Adsorption of CO<sub>2</sub> on Titania Nanotubes and Platinized Titania Nanotubes: An in Situ FT-IR Study, *The Journal of Physical Chemistry C*. 117 (2013) 12661–12678. doi:10.1021/jp402979m.
- [132] C.E. Nanayakkara, W.A. Larish, V.H. Grassian, Titanium dioxide

nanoparticle surface reactivity with atmospheric gases, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and NO<sub>2</sub>: Roles of surface hydroxyl groups and adsorbed water in the formation and stability of adsorbed products, *Journal of Physical Chemistry C*. 118 (2014) 23011–23021. doi:10.1021/jp504402z.

- [133] S. Chen, T. Cao, Y. Gao, D. Li, F. Xiong, W. Huang, Probing surface structures of CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and Cu<sub>2</sub>O nanocrystals with CO and CO<sub>2</sub> chemisorption, 2016. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06158.
- [134] G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, A. Janin, J.C. Lavalley, FT-IR study of molecular interactions of olefins with oxide surfaces, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 43 (1987) 489–496. doi:10.1016/0584-8539(87)80049-1.
- [135] P.G. Peterson, T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*, (1972).
- [136] T. Ibusuki, K. Takeuchi, Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *Journal of Molecular Catalysis*. 88 (1994) 93–102. doi:10.1016/0304-5102(93)E0247-E.
- [137] G. Srinivas, S.S.C. Chuang, In situ IR Study of the Reactivity of Rh(CO)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Derived from Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> for CO Insertion, *Physical Chemistry*. 98 (1994) 3024–3031.
- [138] D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over sprayed Ru / TiO<sub>2</sub> @ zeolite particles and strong metal ± support interaction, 180 (1999).
- [139] A.P. Farkas, F. Solymosi, Activation and Reactions of CO<sub>2</sub> on a K-Promoted Au(111) Surface, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 113 (2009) 19930–

19936.

- [140] M. Baldi, F. Milella, G. Ramis, V. Sanchez Escribano, G. Busca, An FT-IR and flow reactor study of the selective catalytic oxy-dehydrogenation of C3 alcohols on Mn3O4, *Applied Catalysis A: General*. 166 (1998) 75–88. doi:10.1016/S0926-860X(97)00242-1.
- [141] E. Sanchez Vicente, G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sanchez Escribano, G. Busca, V. Lorenzelli, Fourier transform infrared spectroscopic studies of the reactivity of vanadia-titania catalysts toward olefins. 2. Ethylene, *The Journal of Physical Chemistry*. 94 (1990) 8945–8950. doi:10.1021/j100389a017.

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

**Alejandra Chávez Mulsa**

Candidata para el Grado de

Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: Uso del CO<sub>2</sub> en la hidroformilación de etileno en condiciones heterogéneas utilizando catalizadores de Ru soportado en nanotubos de titanatos.

Edad: 26 años

Campo de estudio: Catálisis heterogénea

Biografía:

Datos personales: Nacida en Durango, Dgo., México el 14 de julio de 1992.

Hija de Alejandro Chávez Álvarez y María del Pilar Mulsa Torres.

Educación: Egresada del Instituto Tecnológico de Durango.

Grado obtenido: Ingeniera Bioquímica

Fecha de grado: Febrero, 2016