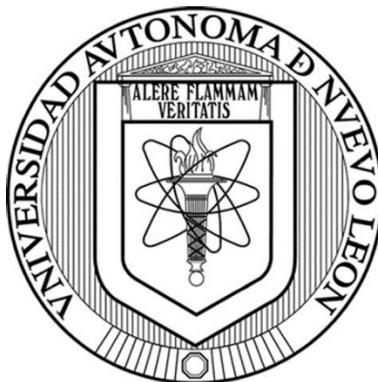


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



***HIDROCARBOXILACIÓN DE METANOL PARA LA
PRODUCCIÓN DE ACETATO DE METILO VÍA
CATÁLISIS HETEROGÉNEA.***

POR

OSCAR DANIEL CÁRDENAS GONZÁLEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos
Sustentables.

Junio, 2020

HIDROCARBOXILACIÓN DE METANOL PARA LA
PRODUCCIÓN DE ACETATO DE METILO VÍA
CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Aprobación de tesis:

—

Dr. Gerardo A. Flores Escamilla

Presidente

—

Dr. Brent Edward Handy

Codirector de tesis

—

Dr. Iván Alonso Santos López

Secretario

—

Dr. Ángel Martínez Hernández

Vocal

—

Dra. Mará Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

HIDROCARBOXILACIÓN DE METANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE ACETATO DE METILO VÍA CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Revisión de tesis:

–

Dr. Brent Edward Handy

Co-asesor

–

Dr. Iván Alonso Santos López

Comité tutorial

–

Dr. Ángel Martínez Hernández

Comité tutorial

–

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz

Comité tutorial

–

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis, el Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla, y mi comité tutorial, los doctores Iván Alonso Santos López, Carlos Javier Lucio Ortiz y Ángel Martínez Hernández, por aportar parte de sus conocimientos y al tiempo dedicado durante las revisiones de la tesis.

Al Dr. Brent Edward Handy, y al grupo de investigación del Laboratorio de Catálisis de la UASLP, por el apoyo y consejos durante las pruebas de microcalorimetría, DRIFTS y fisisorción de N₂, así como las sus atenciones y buena convivencia durante mi estancia.

Al Dr. Jacinto Hernández por facilitar la realización de las pruebas de fisisorción en el Laboratorio de fotocatalisis; así como a las doctoras Lorena y Nora por su ayuda en la facilitación de las pruebas XRD y Raman, respectivamente.

A mi familia, Dalia Angélica, Roberto Cárdenas y Dalia Isabel por siempre estar presentes al dar ánimos y apoyo en estos 2 años. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico obtenido a lo largo de la realización de la tesis.

Por último, a los compañeros de laboratorio Daniel Valdivieso, Lizeth González, Jaime Arredondo, Carlos Castillo, Tatiana Vargas, Joselyn González y Brayan Moreno por su grata compañía brindada en estos dos años de maestría.

RESUMEN

Oscar Daniel Cárdenas González Fecha de graduación:
Universidad Autónoma de Nuevo León Junio, 2020

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: HIDROCARBOXILACIÓN DE METANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE ACETATO DE METILO VÍA CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

Número de páginas: **Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.**

Área de estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método del estudio: En las últimas décadas se ha estudiado el uso de CO₂ como fuente de carbono en la producción de compuestos de alto valor comercial; por ejemplo, el metano y metanol utilizados en la industria energética, acetato de metilo y ácido acético, ambos precursores del acetato de vinilo (área textil, papelera, pigmentos, plásticos). El uso de CO₂ como materia prima en estos procesos plantea una alternativa a futuro para disminuir la concentración de este gas de efecto invernadero. En el presente trabajo se llevó a cabo la reacción de hidrocarboxilación de metanol usando catalizadores de Rh soportado en nanotubos de trititanatos de sodio (NaTNT's) y zeolitas FAU para la producción de acetato de metilo. Los NaTNT's se sintetizaron por el método hidrotermal a 130°C por 60 h. Las zeolitas FAU con relación Si/Al de 5 (SAR=5) fueron sintetizados por el método hidrotermal a 100°C por 8 h con una nucleación previa a temperatura ambiente por 24 h para una completa transformación de los precursores a las estructuras d6R y sodalita. La incorporación de Rh en los soportes se comparó con los métodos de impregnación húmeda en exceso e intercambio iónico usando una solución de RhCl₃·xH₂O. Para el estudio de la actividad catalítica de las muestras se utilizó un reactor de lecho fijo, se analizó el efecto de la temperatura de reacción (130-160°C) y los flujos volumétricos (50-110 mL/min) a una atmósfera de presión. Se hizo un análisis cualitativo y cuantitativo de los productos de reacción con un cromatógrafo de gases, demostrando la actividad catalítica del catalizador de Rh/NaTNT's. Para el tipo de muestra que resultó activa en la reacción de hidrocarboxilación de metanol se hicieron las siguientes pruebas de caracterización, difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía Raman, espectrometría de absorción atómica (EAA), reducción a

temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) con espectrometría de dispersión de energía de Rayos-X (EDS) y mapeo elemental de Rh, fisisorción de N_2 , microcalorimetría de adsorción de CO_2 y espectrometría infrarroja con transformada de Fourier en modo de reflectancia difusa (DRIFTS).

Contribuciones y Conclusiones: Los resultados del análisis cualitativo de los condensados después de la reacción demostraron que el catalizador Rh/NaTNT's fue activo en la hidrocarboxilación de metanol produciendo acetato de metilo (AM) en el intervalo de temperaturas y flujos estudiados, obteniéndose una actividad máxima (expresada en Frecuencia de Cambio -TOF-) de 1.49 molAM/molRh-h a 130°C y 70 mL/min. El catalizador Rh/FAU no mostró actividad, razón por la cual no se le dio continuidad a su caracterización; la falta de sitios básicos débiles activos al CO_2 posiblemente es la razón de la inactividad del catalizador para la reacción de estudio. En estudios catalíticos similares y DRIFTS se probaron las muestras NaTNT's y Rh/NaTNT's sin presencia de CH_3I , respectivamente, resultando inactivas en ambos casos. Estos experimentos destacan la importancia de la presencia del Rh y del promotor CH_3I para la reacción de interés. Los resultados de las pruebas catalíticas fueron complementados con los estudios DRIFTS del catalizador Rh/NaTNT's, en cuyos resultados se encontró evidencia de la formación de AM a partir de 120°C en presencia de CH_3I como promotor. Además, los análisis DRIFTS fueron útiles para conocer las especies activas de CO_2 y metanol en el soporte, destacando la importancia de la presencia de grupos OH superficiales para la activación de los reactivos en fase gas. Los estudios DRX y Raman en los NaTNT's demostraron la presencia de la fase de trititanatos de sodio con una estructura tetraédrica con oxígenos compartidos y otros coordinados con Na, H y Rh. La presencia de este último elemento hace que los enlaces Ti-O sean más fuertes, dando una promoción de estabilidad al soporte. Los estudios EAA y TPR demostraron una mayor carga másica del Rh en los NaTNT's por el método impregnación húmeda en exceso. El mapeo elemental del TEM confirmó la carga másica observada en el análisis EAA. El estudio TEM demostró la morfología nanotubular de los trititanatos formado por enrollamiento de láminas. Los estudios de fisisorción de N_2 mostraron que los NaTNT's tienen mesoporosidad y área superficial alrededor de 180 m^2/g ; la incorporación del Rh en los nanotubos no cambió significativamente el área superficial. Los estudios de microcalorimetría e IR en la adsorción de CO_2 demostraron la presencia de sitios básicos débiles y fuertes (estos últimos a temperaturas de calcinación mayores de 400°C), mientras que los estudios IR en la adsorción de piridina confirmaron que la presencia de Na^+ no genera sitios ácidos Brønsted. Este estudio demuestra la actividad catalítica del Rh soportado en NaTNT's a una temperatura mínima de 120°C y presión atmosférica, destacando la importancia de la presencia del promotor y los grupos OH del soporte para la activación del CO_2 . Desde nuestro conocimiento, este es el primer estudio que se reporta para esta reacción en condiciones heterogéneas. Por lo que los resultados encontrados pueden servir de base para en un futuro tener una ruta química más sustentable para la producción del acetato de metilo o sus derivados. Además, el estudio

ayuda a un mejor entendimiento del uso de NaTNT's como soportes y el efecto del Rh en estos para futuros estudios.

FIRMA DE ASESOR:

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
<u>1.- INTRODUCCIÓN</u>	¡Error! Marcador no definido.
<u>2.- ANTECEDENTES</u>	7
<u>2.1 Nanotubos de titanatos, NaTNT´s</u>	7
<u>2.1.1 Método de síntesis</u>	7
<u>2.1.2 Mecanismo de formación</u>	9
<u>2.1.3 Estructura molecular</u>	11
<u>2.1.4 Sus usos en catálisis heterogénea</u>	12
<u>2.2 Zeolitas Faujasita, FAU</u>	15
<u>2.2.1 Método de síntesis</u>	15
<u>2.2.2 Mecanismo de formación</u>	16
<u>2.2.3 Estructura molecular</u>	18
<u>2.2.4 Sus usos en catálisis heterogénea</u>	12
<u>2.3 Carboxilatos</u>	20
<u>2.3.1 Esterificación de ácido acético</u>	21
<u>2.3.2 Carbonilación de metanol</u>	22
<u>2.3.3 Hidrocarboxilación de metanol</u>	24
<u>2.4 Hipótesis</u>	28
<u>2.5 Objetivo general</u>	28
<u>2.6 Objetivos específicos</u>	29
<u>3.- METODOLOGÍA</u>	30
<u>3.1 Síntesis de catalizadores</u>	30

<u>3.1.1 NaTNT's</u>	30
<u>3.1.2 Zeolitas tipo FAU (SAR=5)</u>	31
<u>3.1.3 Incorporación de Rh en soportes</u>	31
<u>3.2 Pruebas de actividad catalítica</u>	32
<u>3.3 Caracterización de catalizadores</u>	35
<u>3.3.1 Difracción de Rayos X (DXR)</u>	35
<u>3.3.2 Espectrometría de Adsorción Atómica (EAA)</u>	36
<u>3.3.3 Reducción a temperatura Programada (TPR)</u>	36
<u>3.3.4 Microscopia electrónica de Barrido (SEM) con mapeo elemental y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)</u>	37
<u>3.3.5 Espectroscopía Raman</u>	37
<u>3.3.6 Fisisorción de nitrógeno a 77 K</u>	38
<u>3.3.7 Microcalorimetría de adsorción de CO₂</u>	38
<u>3.3.8 Estudios por espectroscopia infrarroja de adsorción de moléculas de prueba en las muestras</u>	39
<u>3.3.8.1 Adsorción y desorción de CO₂ en NaTNT's</u>	40
<u>3.3.8.2 Adsorción y desorción de piridina en NaTNT's</u>	40
<u>3.3.8.3 Adsorción de acetato de metilo en NaTNT's y Rh/NaTNT's</u>	40
<u>3.3.8.4 Adsorción de metanol en Rh/NaTNT's</u>	40
<u>3.3.9 Análisis DRIFTS durante la hidrocarboxilación de metanol</u>	41
<u>4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u>	42
<u>4.1 Difracción de Rayos X (DRX)</u>	42
<u>4.2 Espectrometría de Adsorción Atómica (EAA)</u>	44
<u>4.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)</u>	45
<u>4.4 Microscopia electrónica de Barrido (SEM) con mapeo elemental y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)</u>	47
<u>4.5 Espectroscopía Raman</u>	51
<u>4.6 Fisisorción de nitrógeno a 77 K</u>	53
<u>4.7 Microcalorimetría de adsorción de CO₂</u>	56
<u>4.8 Estudios por espectroscopia infrarroja de adsorción de moléculas de prueba en las muestras</u>	59

<u>4.8.1 Adsorción y desorción de CO₂ en NaTNT's</u>	59
<u>4.8.2 Adsorción y desorción de piridina en NaTNT's</u>	63
<u>4.8.3 Adsorción de acetato de metilo en NaTNT's y Rh/NaTNT's</u>	65
<u>4.8.4 Adsorción de metanol en Rh/NaTNT's</u>	67
<u>4.9 Actividad catalítica</u>	69
<u>4.10 Caracterización de los catalizadores Rh/NaTNT's a través de DRIFTS in-situ durante la hidrocarboxilación de metanol</u>	76
<u>4.11 Estudio por DRIFTS in-situ de la hidrocarboxilación de metanol por pasos</u>	83
<u>5.- CONCLUSIONES</u>	87
<u>6.- RECOMENDACIONES</u>	90
<u>REFERENCIAS</u>	91
<u>APENDICES</u>	95
<u>APENDICE 1. Cromatograma de los condensados de la reacción usando Rh/NaTNT's y Rh/FAU a 120°C</u>	95
<u>APENDICE 2. Isotermas de adsorción de CO₂ a distintas presiones de equilibrio en NaTNT's (cuadros) a 200°C y Rh/NaTNT's (círculos) a 120°C</u>	95
<u>APENDICE 3. IR de adsorción de piridina en NaTNT's mostrando la región de enlaces O-H</u>	95

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. TOF y conversiones de metanol con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\text{-Rh}_2(\text{OAc})_4$	25
2. Actividad catalítica para distintos sistemas de Rh reportados para la hidrocarboxilación de metanol.....	26
3. Asignación de los modos vibracionales de las frecuencias observadas en estudios DRIFTS de adsorción de CO_2 en NaTNT's	62
4. Resultados de actividad catalítica de la hidrocarboxilación de metanol a 130°C y presión atmosférica utilizando Rh/NaTNT's como catalizador. Comprobación de régimen cinético por criterio W-P y modulo ϕ'	72
5. Valores de TOF reportados para la producción de AM en distintos sistemas de reacción por la vía heterogénea.....	75
6. Asignación de bandas obtenidas de análisis DRIFTS de la hidrocarboxilación de metanol en Rh/NaTNT's con 25:1 v/v de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{l}$	77
7. Asignación de bandas obtenidas de análisis DRIFTS de la hidrocarboxilación de metanol en Rh/NaTNT's con 9:1 v/v de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{l}$	80

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Concentraciones (ppm) de CO ₂ en el ambiente con el tiempo.....	2
2. Esquema de factores clave en el tratamiento hidrotermal.	9
3. Modelo esquemático propuesto del mecanismo de enrollamiento de una nanoplaca debido a la generación de vacancias.....	10
4. Estructura atómica de NaTNT's en distintos angulos.	12
5. Mecanismo de formación para la FAU a partir de estructuras 4R's y 6R's con sus desplazamientos Raman	18
6. Mecanismos de reacción para la síntesis de ácido acético a partir de hidrocarboxilación de metanol.....	26
7. Sistema de reacción para pruebas catalíticas.....	35
8. Patrones de difracción de Rayos-X para NaTNT's calcinados (inferior) y Rh/NaTNT's reducido (superior). Recuadro: cálculo de las distancias interplanares con ley de Bragg..	44

9. Representación espacial de los planos cristalográficos de los nanotubos de trititanatos a lo largo de a) la circunferencia y b) del tubo	44
10. Perfiles TPR-H ₂ de las muestras de NaTNT's, Rh/NaTNT's (IH) y Rh/NaTNT's (II).....	47
11. Imágenes a) TEM, b) mapeo elemental y c) EDS para Rh de las muestras de NaTNT's (arriba) y Rh/NaTNT's (abajo).....	49
12. Espectros Raman de NaTNT's (inferior) y de Rh/NaTNT's antes (medio) y después (superior) de tratamiento de reducción a 300°C con H ₂	51
13. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K en muestras de NaTNT's y Rh/NaTNT's.....	54
14. Distribución de poros por método BJH en muestras de NaTNT's y Rh/NaTNT's.	55
15. Microcalorimetría de adsorción de CO ₂ para la muestra NaTNT calcinada a 500°C y Rh ⁰ /NaTNT calcinada a 400 °C y reducidas a 300°C.	58
16. Especies de carbonatos formados en la superficie de los NaTNT's observados en microcalorimetría.	59
17. Espectros IR de NaTNT's en atmosfera de N ₂ después de la exposición de CO ₂ a 25°C	62
18. Espectros IR de adsorción de piridina en NaTNT's a distintas temperaturas de desorción.....	67

19.	Espectro IR de adsorción de AM a 120°C en NaTNT's (línea roja) y Rh/NaTNT's (negra). El cuadro superior muestra el rango de frecuencias de la banda del OH aislado	67
20.	Espectro IR de adsorción de metanol en Rh/NaTNT's a 70°C... ..	68
21.	Efecto del cambio de flujo de alimentación al reactor de lecho fijo sobre la actividad catalítica para Rh/NaTNT a 130°C.	73
22.	Relación entre la producción de acetato de metilo con la temperatura para Rh/NaTNT a 80 mL/min	74
23.	Espectros DRIFTS durante la hidrocarboxilación de metanol en Rh/NaTNT's a distintas temperaturas usando relaciones 25:1 v/v CH ₃ OH/CH ₃ I	77
24.	Espectros DRIFTS durante la hidrocarboxilación de metanol en Rh/NaTNT's a distintas temperaturas usando relaciones 9:1 v/v CH ₃ OH/CH ₃ I	80
25.	Espectros DRIFTS de Rh/NaTNT's reducidos después de ser expuestos secuencialmente a los flujos CO ₂ /H ₂ (espectro negro), CO ₂ /H ₂ /CH ₃ I (rojo) y CO ₂ /H ₂ /CH ₃ OH (azul)	85

CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN

El CO₂ es el gas de efecto invernadero con mayor cantidad de emisiones al ambiente tanto por la actividad humana como de forma natural. Para los años 2004 y 2014, se estimó que las emisiones del CO₂ en toneladas métricas per cápita, a nivel mundial fueron 4.4 y 5, respectivamente [1]. La creciente deforestación y expansión demográfica han originado un aumento exponencial de la presencia del CO₂ en el ambiente con el tiempo [2] (ver Figura 1). Cerca del 30% del CO₂ emitido en el mundo es debido a fenómenos naturales, siendo los incendios y emisiones volcánicas las fuentes más comunes; mientras que, en el sector industrial, el metalúrgico (15%) y energético (25%) son los de mayor aportación a las emisiones de este gas [2]. Es preocupante pensar en el continuo crecimiento de la demanda energética, ya que se asume que el consumo para el 2050 a nivel mundial llegará a los 1.1×10^{21} Joules/h, de los cuales el 80% será obtenido de la quema de fósiles [3].

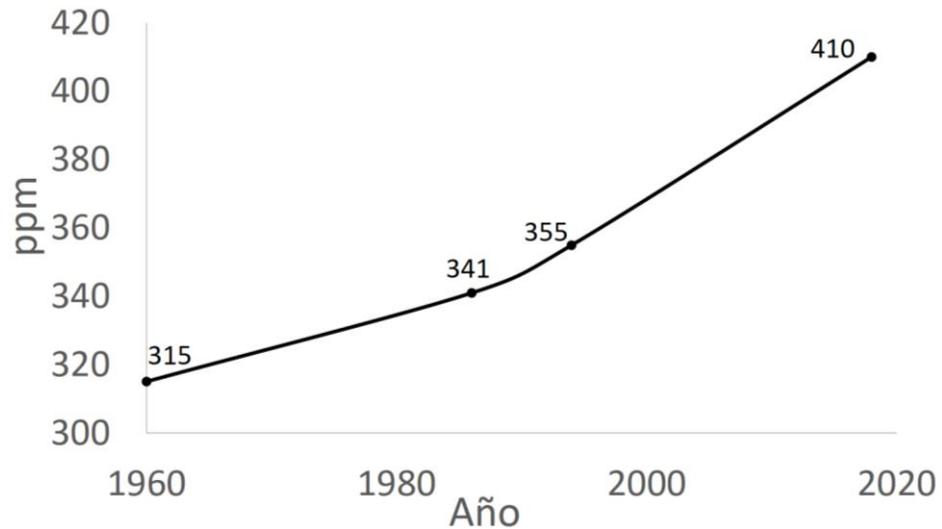


Figura 1. Concentraciones de CO₂ en el ambiente con el tiempo [2].

Entre las estrategias para reducir la concentración del CO₂ en el ambiente, se encuentra el desarrollo de materiales para su captura [4]. Sin embargo, estos procesos son energéticamente costosos y se necesita acoplarlos a otros sistemas para obtener beneficios económicos. Otra alternativa que se considera viable es el uso de CO₂ como fuente de carbono para la producción de productos de alto valor comercial [5] en donde se requieren catalizadores altamente activos. En los últimos años, se ha reportado el uso de catalizadores homogéneos y heterogéneos para diferentes reacciones utilizando CO₂ como reactivo, ya sea en su hidrogenación para producir metano [6-8], su reducción para formar CO [9], carboxilación de dienos, alquinos y alquenos formando ésteres [10], reacciones con aminas [9], etc. Sin embargo, el desarrollo de procesos industriales utilizando CO₂ no se ha extendido como es deseable, debido a algunas dificultades importantes, entre las cuales se puede encontrar la falta de suministros en altas

cantidades de este gas, la activación efectiva de la molécula debido a su baja reactividad y las limitaciones termodinámicas de algunas reacciones.

Una de las especies químicas más importantes por la cantidad demandada en distintas áreas industriales son acetato de metilo (AM) y ácido acético (AA), especies usadas en la producción de vinagre y de distintos hidrocarburos, como el anhídrido acético, acetato de celulosa y acetato de vinilo. Es conocido, que el acetato de vinilo utiliza el 50% de la demanda del ácido acético producido a nivel mundial [11]. Hoy en día, la producción del industrial de ácido acético es a través de la carbonilación de metanol (ecuación 1) por el proceso Monsanto (9 millones de toneladas de ácido acético en 2010, donde el 45% es producido en E.U.A. [11]), en el cual se hace reaccionar CO con metanol usando un complejo organometálico de Rh como catalizador en presencia del promotor CH₃I a temperaturas de 150-250°C y 55-60 bar [12]. La producción de ácido acético a través de la carbonilación de metanol es tan importante que incluso se han desarrollado catalizadores sólidos altamente activos [11-13]. Por otro lado, la principal vía en la producción de acetato de metilo es la esterificación de ácido acético con metanol en presencia de un ácido fuerte a temperaturas de 40-90°C y presiones atmosféricas (ecuación 2) [12-13]. Esta reacción tiene varias desventajas, como su reversibilidad, inhibición por presencia de agua producida y corrosión por uso de ácidos fuertes, haciendo poco rentable esta reacción a escala industrial [11-12].





Estudios recientes [14-16] han demostrado que es posible sintetizar ácido acético [14-16] y acetato de metilo como subproducto [14-15] utilizando CO₂ en lugar de CO usando Rh. Esto representa una gran ventaja puesto que se sustituye el CO por una fuente abundante de carbono. Además, de contribuir a la mitigación del CO₂. Esta reacción, llamada hidrocarboxilación de metanol (ecuación 3), es termodinámicamente favorable para el AA ($\Delta G^\circ = -63.6$ kJ/mol o $K_{eq} = 1.39E^{11}$) [5]; por lo tanto, se esperaría obtener altas conversiones en la reacción. Además, en dichos artículos reportan la presencia de AM a tiempos cortos de reacción debido a una reacción en serie de la esterificación del AA con metanol con la única diferencia que no se usaron ácidos para catalizar la reacción (ecuación 4).



En dichos estudios, la reacción se ha estudiado a diferentes condiciones de temperatura (150-220°C), presiones (8-10 MPa), catalizadores (Rh, Ru), ligandos (imidazola, piridina) y promotores de reacción (LiI, LiCl, NaI). Además, se hicieron bajo condiciones homogéneas [14,15], por lo que la recuperación del catalizador y la separación de los productos es complicada y costosa. Por lo tanto, existe el interés en este proyecto de diseñar catalizadores sólidos de metales soportados eficientes para llevar a cabo el proceso de la hidrocarboxilación de metanol a presión atmosférica y temperaturas moderadas.

Las propiedades fisicoquímicas de los soportes usados en la catálisis heterogénea son muy importantes para lograr una alta actividad en la reacción, entre las cuales destacan una alta área superficial, estabilidad térmica, presencia de sitios activos y una interacción metal/suporte favorable. Se ha reportado, que óxidos metálicos con presencia de iones K^+ o Na^+ en su estructura, presentan una alta capacidad de quimisorción de CO_2 y mayor estabilidad mecánica [17-19]. No obstante, dichas especies adsorbidas de CO_2 no deben adsorberse fuertemente (podrían quedar inmóviles en la superficie y bloquear sitios activos), sino que deben ser reactivas para permitir el avance de la reacción [20]. En los últimos años, se ha puesto especial interés en los nanotubos de titanatos ($NaTNT$'s, $Na_2Ti_3O_7$), estos nanomateriales se han utilizado en diferentes áreas, incluyendo en la fotocatalisis [21], energía [22] y catálisis [18,19,23]. La presencia de Na^+ entre las capas de los nanotubos le proporciona estabilidad estructural y provee cierta basicidad [20], lo que permite la adsorción de CO_2 para formar carbonatos, bicarbonatos o formatos (estos últimos en presencia de H_2) [17,24]. De igual forma, las zeolitas tipo faujasita con iones Na^+ (NaY) podrían ser útiles como soportes debido a características similares a las deseadas en los $NaTNT$'s [13,25-27], incluso se han reportado capacidades de adsorción de CO_2 superiores que en los mismos $NaTNT$'s [28].

La mayoría de los estudios de carbonilación de metanol recurren al metal Rh como catalizador por su capacidad de formar enlaces C-C entre especies adsorbidas de Rh-CO y Rh- CH_3 [11-13,16-17,21]. Estudios recientes han demostrado también la capacidad del rodio soportado para formar Rh-CO a partir

de CO₂ en presencia de hidrógeno [29,30]. Se ha encontrado que los carbonilos de rodio funcionan como intermediarios para la formación de ácido acético y acetato de metilo durante la carbonilación de metanol o dimetileter (DME) [16-17,21,31-32].

En el presente trabajo, se propuso la síntesis de un catalizador de Rh soportado en NaTNT's y zeolitas FAU para la conversión CO₂ a acetato de metilo a través de la hidrocarboxilación de metanol vía catálisis heterogénea. Consideramos que los resultados obtenidos son de relevancia ya que no se ha estudiado dicha reacción en sistemas catalíticos heterogéneos.

CAPITULO 2.

ANTECEDENTES.

2.1 Nanotubos de titanatos.

2.1.1 Método de síntesis.

Los nanotubos fueron sintetizados por primera vez por Kasuga et al., [33] por el método hidrotermal usando nanopartículas de TiO₂ anatasa. A más de 20 años del descubrimiento de la morfología nanotubular, se han reportado otros métodos de síntesis, como el método de anodizado [34] o por sol-gel apoyado con plantillas [35]. Sin embargo, debido a su simplicidad y buenos resultados, actualmente el método hidrotermal es el más utilizado [20,36-38].

A raíz de los resultados de Kasuga en 1998, muchos investigadores han estudiado las variables clave en la obtención de la morfología nanotubular, como lo son el tamaño de partícula del precursor, tiempo y temperatura del tratamiento hidrotermal, el efecto de distintos tipos de soluciones usadas en los lavados, entre otras [36-38]. Chien et al., [36] encontraron por fisisorción de N₂ y TEM, que los nanotubos lavados con HCl aumentan su área superficial específica; sin embargo, si el lavado es demasiado ácido (pH<3) se transforman en anatasa, lo cual no es adecuado. Por el contrario, Hernández et al., [37] reportaron que sin importar el tipo de solvente utilizado (e.g., agua, etanol, HNO₃ o HCl), el TiO₂ se

transforma totalmente en nanotubos. Sin embargo, por medio de análisis EDS, encontraron un efecto del tipo de lavado sobre el contenido final de Na^+ . Además, se encontró que al utilizar rutilo en vez de anatasa se requiere mayor tiempo y temperatura en el tratamiento hidrotérmal, lo que demuestra la importancia del precursor utilizado en la síntesis. En el caso de la estabilidad térmica de los nanotubos, Liu et al., [38] encontraron a través de fisisorción, DRX y TEM que los NaTNT's con mayor cantidad de Na^+ presentaron una mejor estabilidad térmica al mantener su estructura cristalina y morfología después de ser calcinados en un rango de 400-500°C. En conclusión, podemos decir que el tipo y tamaño de partícula de precursor TiO_2 , las condiciones del tratamiento hidrotérmal, los lavados ácidos y calcinación, afectan la transformación del TiO_2 a nanotubos, así como la estabilidad térmica en la calcinación. Liu et al., [39] comparó con espectros Raman el efecto de la cantidad de agua desionizada usada en los lavados de muestras de TiO_2 Degussa después de un tratamiento hidrotérmal, observando desplazamientos característicos de la morfología nanotubular (188, 271, 441 y 652 cm^{-1}) en muestras donde no se habían hecho lavados. En dicho trabajo concluye el autor que los lavados influyen solo en la cristalinidad y estabilidad térmica, mas no en la morfología. A una conclusión similar llegaron Chen et al., [40], apoyados con TEM, observaron la morfología nanotubular en muestras de TiO_2 anatasa tomadas a distintos tiempos de un tratamiento hidrotérmal con NaOH a 110°C, obteniéndose una conversión de casi el 100% de anatasa a las 20 h de tratamiento. En la Figura 2 se presenta un esquema de los factores que intervienen en la formación y estabilidad térmica de las nanoestructuras 1D de TiO_2 obtenidas por tratamiento hidrotérmal [34].

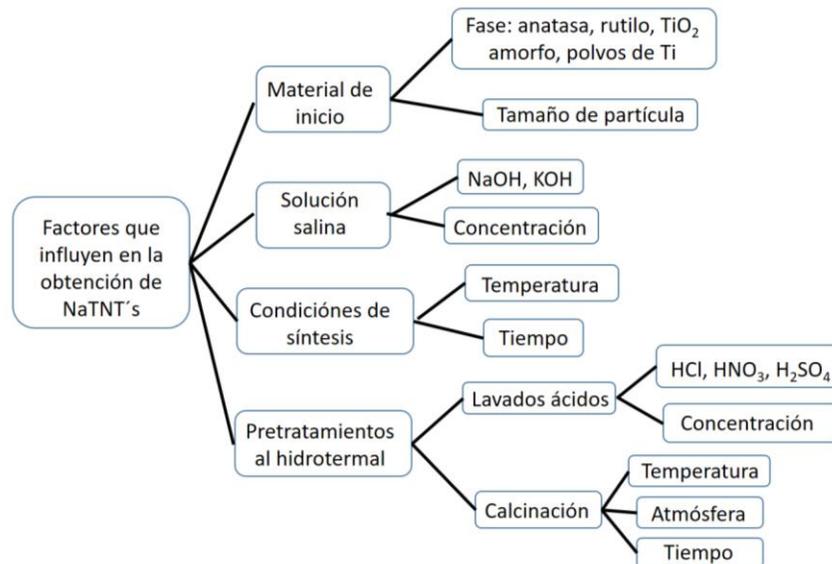


Figura 2. Esquema de factores clave en el método de tratamiento hidrotérmal.

2.1.2 Mecanismo de formación de nanotubos.

Pese al gran número de investigaciones relacionadas con la formación de nanotubos a partir de TiO_2 , aún hay incertidumbre sobre la secuencia de pasos a su formación. El mecanismo más aceptado por un gran grupo de investigadores es que los nanotubos se forman al generar defectos superficiales y al intercambiar iones de Na^+ por H^+ en las nanoplacas que se forman durante el tratamiento hidrotérmal [33,36-38]. Apoyándose con Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM por sus siglas en inglés), Kukovecz et al., [41] reportaron la formación de nanotubos de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, propusieron como primer paso la disociación de la anatasa en octaedros TiO_6 los cuales empiezan a enlazarse formando nanoplacas; estas nanoplacas se van apilando unas con otras en no más de 5 unidades [41]. Al hacer los lavados, encontraron que las nanoplacas exteriores se enrollaban hasta el punto de desprenderse de las nanoplaca adyacente. Apoyando el mecanismo propuesto por Kukovecz, Zhang

et al., [42] argumentan que la fuerza tensora que genera el enrollamiento es el resultado de diferencias de ambientes químicos entre nanoplacas al hacer el intercambio iónico. Una representación del mecanismo se presenta en la Figura 3. Al igual que ellos, otros autores [33,36-38,41] propusieron que los nanotubos se forman después de los lavados ácidos después del tratamiento hidrotermal.

Sin embargo, en investigaciones más recientes [39-40] con estudios Raman y TEM se ha demostrado que la formación de la morfología nanotubular se realiza durante el tratamiento hidrotermal, refutando la idea discutida en el párrafo anterior.

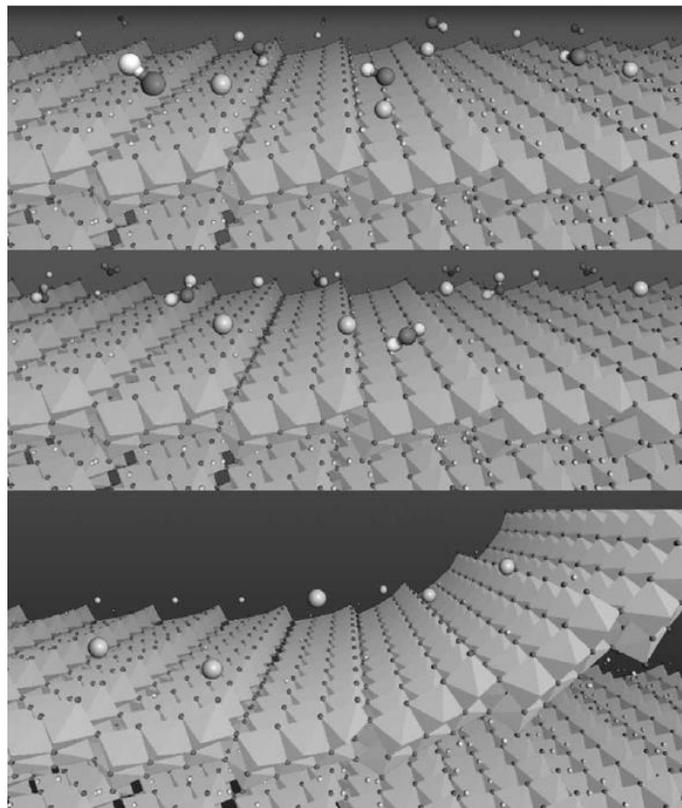


Figura 3. Modelo esquemático propuesto del mecanismo de enrollamiento de una nanoplaca debido a sustitución de Na^+ superficial (esferas negras) por H^+ (esferas blancas) y generación de vacancias al hacer lavados con agua. Imagen adaptada de Zhang [40].

2.1.3 Estructura molecular.

Hoy en día se han aceptado muchas estructuras moleculares a los nanotubos de titanatos, como lo son $H_xNa_{2-x}Ti_3O_7$ [20,39-40], $H_xNa_{2-x}Ti_2O_5$ [36], $H_{0.7}Ti_{1.825}\Lambda_{0.175}O_4$ (Λ =vacancia) [43], entre otras; de las cuales, la estructura de trititanatos es la más aceptada. En los trititanatos, el valor de X aumenta con la cantidad y naturaleza del ácido usado en los lavados. Los trititanatos de sodio (valor de X cercano a 0) son obtenidos cuando se usa agua desionizada o etanol [37]. Dichos trititanatos sódicos presentan una estructura monoclinica ($a=8.571$ Å, $b=3.804$ Å, $c=9.135$ Å, $\beta=101.57^\circ$) con un grupo espacial $P2_1/m$, tal y como se reportó por primera vez por Andersson et al., [44] en 1960. El acomodo atómico de los trititanatos es de 3 octaedros de TiO_6 compartiendo bordes en todas direcciones y los 2 en los extremos compartiendo esquinas opuestas [45-46], tal y como se muestra en la Figura 4.

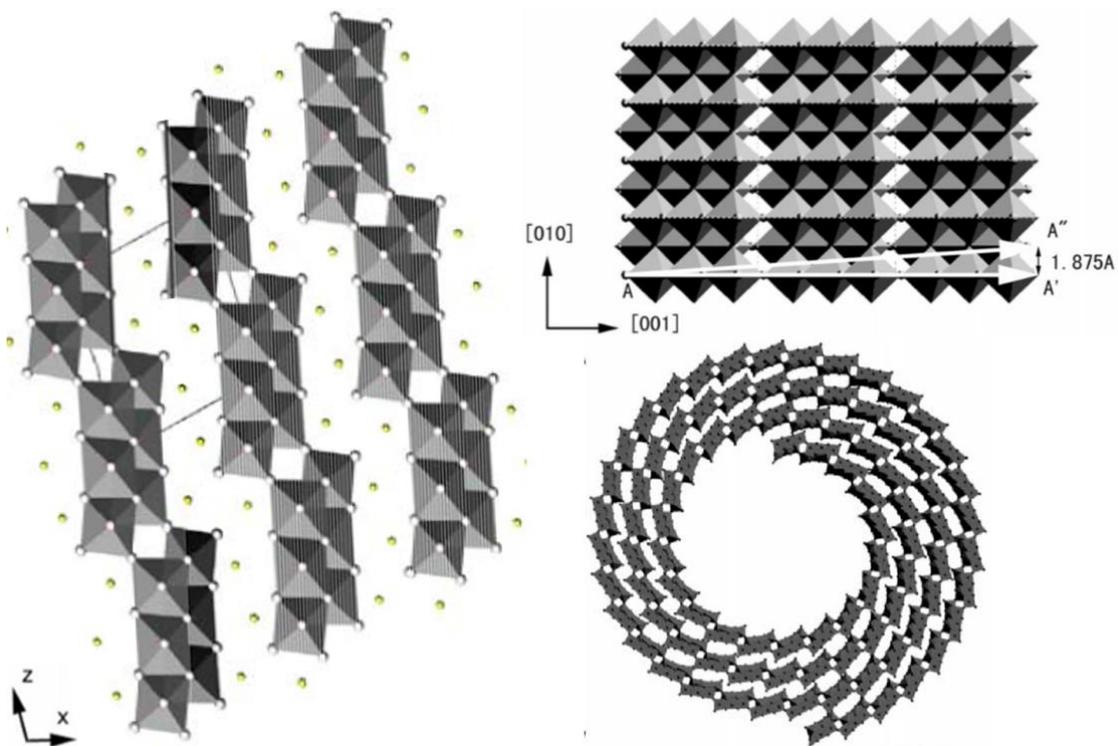


Figura 4. Estructura atómica de los NaTNT's vista en distintas direcciones. Imágenes adaptadas de Viana (izquierda) [45] y Chen (derecha) [46].

2.1.4 Usos en catálisis heterogénea.

Las características de los NaTNT's hacen de éste un soporte multiusos en distintas áreas, incluyendo catálisis y fotocatalisis [20,47-48] hasta sistemas de tratamiento de gases [28]. Una característica de los NaTNT's es que presentan sitios básicos superficiales, razón por la cual son muy estudiados en reacciones donde se precisan moléculas ácidas, como lo son sulfuros [20], ácidos grasos [47-48], CO_2 [20,28], etc. Santos-López. et al., [20] utilizaron nanotubos de titanatos modificados X-NaTNT's (X= K, Mg, Ba, Zn) como catalizadores en la hidrólisis de CS_2 y COS. Obtuvieron un aumento en la actividad catalítica en los soportes modificados debido a la presencia de grupos hidroxilo. Sus resultados de microcalorimetría de adsorción de CO_2 muestran que los NaTNT's presentan

una cobertura de 9 $\mu\text{mol/g}$ con calores de adsorción de 190-80 kJ/mol, mientras que en los nanotubos modificados las coberturas aumentan significativamente (hasta 160 para K-NaTNT's), razón por la cual se atribuye una mejor actividad de los catalizadores modificados. El aumento de los calores de adsorción en los X-NaTNT's es debido a una menor interacción de los mismos cationes con los sitios básicos fuertes (Ti-O^-). Martínez et al., [47] usaron NaTNT's en la transesterificación de aceite de soja con metanol para la producción de biodiesel. En sus pruebas aumentaron la basicidad del material con el uso de diferentes cantidades de Na_2CO_3 . Con resultados de TPD- CO_2 , encontraron que la presencia del carbonato aumentaba en un factor de 2.24 veces la cantidad de CO_2 . Los resultados de la reacción mostraron que la conversión del aceite pasaba de 14% (NaTNT) a 97% (10% Na_2CO_3 /NaTNT) a los 30 min. Hipólito P. et al., [48] también llevó a cabo la transesterificación de aceite de soja con metanol solo que en este caso se sustituyó el carbonato por iones K^+ . Con resultados de TPD- CO_2 , encontraron que la presencia del K^+ disminuía hasta un 12% la cantidad de CO_2 adsorbido en NaTNT's. Mientras que los resultados de la reacción mostraron que, a 60 min la conversión del aceite se incrementó de 58% (NaTNT) a 96.2% (KNaTNT con relación molar K/Na de 0.25). Upendar K. et al., [28] utilizó tres tipos de soportes TiO_2 , NaTNT's y KTNT's para estudiar el efecto de la temperatura y la presencia de agua en la adsorción y desorción de CO_2 . Los resultados indicaron que el aumento de la temperatura afectaba negativamente la capacidad de adsorción del CO_2 , otros autores han encontrado resultados similares [20]. Mientras que la presencia de agua aumentó la capacidad de

adsorción (en los 3 soportes); pero, los NaTNT's presentaron mayor capacidad de adsorción de CO₂ (casi el doble comparado con el TiO₂). En base a los resultados de las referencias citadas, podemos concluir que las capacidades y calores de adsorción de CO₂ en los nanotubos de titanatos aumentan debido a una menor interacción catión-anión favoreciendo la interacción del CO₂ con el anión; también que la temperatura afecta los mismos parámetros por la naturaleza exotérmica de la adsorción del CO₂.

Los NaTNT's también han mostrado buena sinergia con algunos metales de transición para distintas reacciones al compararse con otros óxidos y con distintas morfologías de titanatos, como lo son nanoplacas, nanocables y nanobarras [49-50]. Chuai et. al. [49], estudiaron la reacción de hidroformilación de acetato de vinilo para producir acetoxipropanal usando Rh soportado en diferentes nanotubos de titanatos modificados con distintos metales alcalinos. En dicho estudio, encontraron un efecto positivo en la actividad catalítica y selectividad hacia el aldehído de los catalizadores Rh/TNT's P5 modificados, destacando aquellos modificados con iones Na como los más activos (TOF de 2930 h⁻¹) y los ácidos como los menos activos (2500 h⁻¹). Los autores atribuyen una mejor actividad y selectividad en soportes modificados al poder polarizante de los cationes, lo que conlleva a una mejora en la adsorción del CO en el Rh. Además, la mejora de actividad al usar soportes modificados se puede atribuir a una mayor cantidad de Rh soportado (0.38% peso en soportes con Na, K y Li contra 0.35% para el soporte ácido). Toth et al., [50] estudiaron la hidrogenación del CO₂ usando Rh, Au y Rh/Au soportados en nanotubos y nanocables ácidos H₂Ti₃O₇, así como TiO₂. Los estudios de catálisis arrojaron que el Rh soportado

en TiO₂ fue el más activo (6.7% de conversión de CO₂ a los 80 min), seguido de los nanocables (1.5 veces menor) y por último los nanotubos (6.7 veces menor). Según los autores, la ruta de activación del CO₂ es a través de las vacancias O⁻² formadas de la reducción de los metales. En el caso de los nanotubos, estas vacancias se reoxidán con el agua fuertemente adsorbida en la microporosidad de los nanotubos reduciendo dichos sitios activos del CO₂. En el mismo trabajo reportan que la adición del Au reduce la actividad catalítica debido a que el Au se aglomeraba alrededor del Rh, impidiendo cualquier interacción con los reactivos lo cual fue demostrado por estudios EELS con XPS

2.2 Zeolitas FAU.

2.2.1 Método de síntesis.

Las zeolitas tipo FAU (también llamadas Y) fueron sintetizadas por primera vez en su forma de sodio en 1964 por la Unión Carbide en 1964 [51]. Actualmente el método de síntesis de zeolitas FAU más recurrido debido a su simplicidad es el método hidrotermal [26,52-53]. Al igual que en los NaTNT's, la variación de las condiciones o parámetros del método hidrotermal (precursores, uso de agentes direccionantes de estructura, temperaturas y tiempos de nucleación y cristalización, relaciones Si/Al, etc) ha sido tema de interés en los últimos años para el direccionamiento hacia la estructura cristalina de interés [26,52-53]. Oleksiak et. al. [26] construyó un diagrama ternario de los elementos Si/Al/NaOH para la obtención de las estructuras LTA y FAU después de un tratamiento hidrotermal de 7 días a 65°C. En este mismo trabajo reportaron estudios de análisis XRD a distintos tiempos de tratamiento, observando que la estructura

LTA se formaba a tiempos cortos y posteriormente se descomponía formando la estructura FAU. Stanislav et. al. [52] sintetizó FAU y EMT por tratamiento hidrotermal a 65°C por 24 h sin la necesidad de agentes o aditivos estructurantes. En dicho trabajo reportaron con análisis TEM un crecimiento en las 3 dimensiones del cristal con el tiempo del tratamiento y que los mismos cristales sufrían del escalonamiento de Oswald. Maldonado et. al. [53] también reportaron 2 diagramas ternarios similares al reportado por Oleksiak [26]. En este trabajo modificaron las condiciones de temperatura y tiempo del tratamiento hidrotermal y, apoyados con análisis XRD, concluyeron que al aumentar la temperatura y tiempos de tratamiento hidrotermal la estructura LTA se descomponía en SOD (100°C) y CAN (180°C) mientras que la estructura FAU se descomponía a GIS (100°C) y ANA (180°C).

2.2.2 Mecanismo de formación.

Los mecanismos para la formación de la estructura FAU ya han sido ampliamente estudiadas después de su descubrimiento en la década de los 60's, siendo los estudios Raman y DRX los más recurridos para el estudio del mecanismo de formación ya que nos dan información de la estructura y acomodo atómico. Inagaki et. al [54] sintetizaron FAU por método hidrotermal a 35°C y monitorearon los tiempos de tratamiento con resultados de caracterización DRX, Raman y Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR por sus siglas en inglés) para Si y Al. Los resultados del estudio DRX y Raman a tiempos menores de 6 días mostraron la presencia de señales asociadas a las unidades 4R y 6R y después de 6 días se empezaba a formar la estructura FAU debido a

la interacción de las estructuras 4MRs y 6MRs formando la estructura D6R y la caja β , comúnmente también llamado sodalita. El estudio de Si NMR también demostró la formación de la estructura D6R a los 6 días al formarse señales intensas de $(\text{AlO})_4\text{Si}$ y $(\text{Al})_3\text{Si}(\text{SiO})$. De igual forma, el estudio Al NMR arrojó, bajo el mismo tiempo de tratamiento, un desplazamiento de la señal del enlace Si-O-Al de 60 a 63 ppm asociado a un mayor ángulo de dicho enlace por la formación de dicha estructura. Jin S. et. al [55] estudió el comportamiento de los espectros Raman de la muestra sólida con el tiempo, encontrando que la muestra sufre de una desilicación (SiO_4) durante la nucleación y en la cristalización estos vuelven a incorporarse en la estructura sólida. De igual forma observaron que las intensidades de las señales del miembro 4MR's (575 cm^{-1}) y 6DR (500 cm^{-1}) bajan con la creciente presencia del D6R y la supercaja β ($298, 380$ y 514 cm^{-1}) mostrando ser intermediarios a la formación de la supercaja. Xiong G., et al [56] llegaron a las mismas conclusiones que los investigadores antes mencionados. En la Figura 5 se presenta el mecanismo propuesto por Xiong [56] para la formación de la sodalita. En resumen, las mezclas de los precursores a tiempos cortos forman las estructuras 4MR's y 6MR's (proceso llamado nucleación) para posteriormente dar la formación de la estructura D6R durante el tratamiento hidrotermal (cristalización).

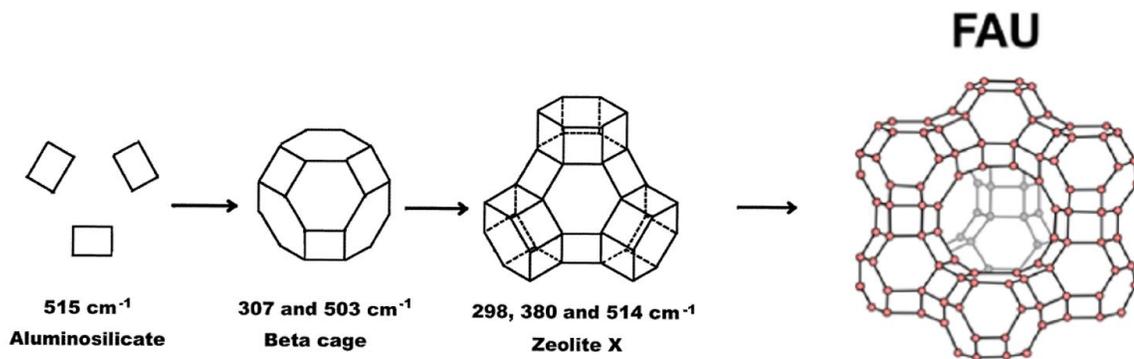


Figura 5. Mecanismo de formación para la FAU a partir de estructuras 4R's y 6R's con sus desplazamientos Raman. Imágenes adaptadas de Oleksiak [26] y Xiong [56].

2.2.3 Estructura molecular.

Las zeolitas FAU tienen una estructura formada a partir de enlaces T-O-T (T= Si o Al) formando tetraedros con relaciones Si/Al generalmente superiores a la unidad por problemas asociados a la regla de Lowenstein, la cual limita estructuras donde se hallan enlaces Al-O-Al [26,51-56] por problemas de inestabilidad. Las formaciones de los tetraedros se acomodan formando estructuras S6R y S4R que forman la estructura sodalita, las cuales cada arista de sus caras S6R están conectadas a más planos S4R y S6R de otras sodalitas. Cuando 6 de estas estructuras contiguas se conectan, forman un microporo de 1 nm de diámetro llamado supercaja [26,51-56]. En la figura 5 se muestra la estructura final de la zeolita que se describe previamente.

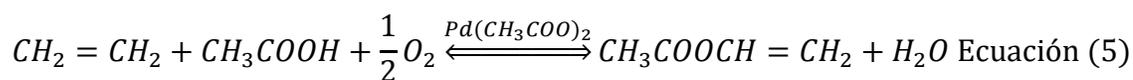
2.2.4 Sus usos en catálisis heterogénea.

Esta zeolita sintética inicialmente era destinada a ser usada como sorbente cuando se sintetizó por primera vez en 1964, pero al poco tiempo se le encontró uso como catalizador heterogéneo para el agrietamiento catalítico fluidizado (FCC) de hidrocarburos [51]. Actualmente es usado ampliamente como

intercambiador de iones, un agente de sorción y como tamiz por la presencia de microporosidad debido principalmente a su excelente estabilidad térmica, volumen y tamaños de poros, alta regenerabilidad y alta área superficial específica [25,27,51]. Yuzaki et. al [25] usaron zeolitas NaY (FAU) y USY (FAU ultra estable) con otros óxidos en la descomposición de N_2O en presencia de Rh, presentando mejores actividades catalíticas para estas zeolitas con TOF de 2.73 y $12 \times 10^{-3} s^{-1}$, respectivamente. A pesar de que las zeolitas NaY presentaron una mayor dispersión de Rh (95%) que su similar USY (62%), estos fueron menos activos; esto se puede deber a una mayor SMSI en el soporte NaY evitando la reducción del metal. En el caso de la diferencia de dispersión, esto se puede deber a una mayor área superficial específica del NaY (reportado entre 800-1000 vs 695 m^2/g para el USY en este trabajo). Bando et. al [27] llevaron a cabo la hidrogenación de CO_2 a altas presiones con un análisis *in-situ* de Espectroscopía de Adsorción de Rayos X por Estructura Fina (XAFS por sus siglas en inglés) usando zeolitas NaY con Rh soportado. encontraron con este estudio que la muestra reducida y gastada después de la reacción mantuvo la distancia de enlace Rh-Rh en 0.269 nm y su número de coordinación pasó a ser de 7.7 a 8.1. También compararon el efecto de la presencia de Li, obteniendo los mismos resultados. Sin embargo, observaron que la temperatura de reducción con este catión era mayor (462 K vs 404 K). Esto se puede deber a un menor tamaño de partículas del Rh para el soporte con Li (0.8 vs 1.3 nm), en donde la interacción SMSI es más fuerte.

2.3 Carboxilatos

El acetato de vinilo (AV) es un compuesto vinílico oxigenado e incoloro con alta demanda a nivel mundial principalmente para la producción acetato de polivinilo (50%) y alcohol polivinílico (32%), los cuales son polímeros usados en la fabricación de plásticos/pigmentos y adhesivos de papel/cartón, respectivamente [57]. Para los años 2004, 2006 y 2008 se produjeron 4.3, 4.9 y 8 millones de toneladas a nivel mundial de AV, respectivamente [57-59] con un aumento del 2.5 a 4% cada año en los últimos 5 años [59-60]. Actualmente el AV se produce usando ácido acético (AA) en la acetoxilación de acetileno (ecuación 5) o con acetato de metilo (AM) en la hidrocarbonilación de acetato de metilo (ecuación 6) [57-59]. La velocidad con la que aumenta la demanda de AV cada año (4%) es mayor que la del crecimiento de producción de AA (2.5%) y AM (0.8%), por lo que la producción de AV se ve limitada por la disposición de dichos compuestos desde hace años [57-60] como ocurre en la unión europea desde el 2005, al importar el 20% de su demanda de ácido acético [61].



El acetato de metilo es un compuesto químico usado como precursor de otros compuestos químicos en distintas áreas industriales (textil, polímeros, pinturas, etc.). Debido al crecimiento de estas industrias, su producción crecerá

0.8% en los próximos años generando ventas de 110 y 170 millones de dólares para los años 2019 y 2024, respectivamente [60].

Hoy en día existen muchos estudios sobre rutas químicas para producir acetato de metilo, como la esterificación de ácido acético con metanol, carbonilación de metanol o DME, y la hidrocarboxilación de metanol por mencionar algunos [11-13,31,62-64].

2.3.1 Esterificación de ácido acético.

Esta reacción se estudió por primera vez por Rolfe y Hinsel W. en 1931 en condiciones homogéneas usando ácido clorhídrico como catalizador [62]. Esta reacción presenta varias limitantes (uso de ácidos fuertes, reversibilidad y desactivación por presencia de agua), afectando la rentabilidad del proceso, razón por la cual sigue siendo muy estudiada a nivel laboratorio [62-63]. Mallaiah M. et al., [62] compararon la cinética de reacción a 25-80°C por la vía homogénea y heterogénea usando como catalizadores ácido sulfúrico y resinas ácidas de intercambio iónico, respectivamente. En este estudio encontraron que las conversiones al equilibrio eran las mismas para ambas vías catalíticas (70% de ácido acético), pero a tiempos cortos era mejor la vía homogénea (50 min vs 200 min por la vía heterogénea) por no presentar la resistencia a transferencia de masa intrapartícula. También, en el mismo estudio reportan mejores conversiones (90%) al aumentar la relación molar inicial a 1:4 de ácido acético con respecto al metanol. Lux S. et. al., [63] también estudiaron la cinética de esterificación de ácido acético en fase líquida usando una sílica ácida dentro de un reactor por lotes. También en este trabajo se reportan mejores conversiones

(de 40 a 80% con 200 min de reacción) al aumentar la relación de ácido acético con el metanol de 1:1 a 4:1 y también al aumentar la temperatura de reacción de 35 a 50°C.

2.3.2 Carbonilación de metanol.

Esta reacción para la producción de ácido acético fue desarrollada y comercializada por la empresa BASF en la década de 1950 usando yoduro de cobalto como catalizador en condiciones homogéneas a 250°C y 600 bar. En el proceso se obtenían conversiones del 90% con respecto al metanol y 70% con respecto al CO, generando productos orgánicos secundarios, por lo que se requieren de procesos de separación caros para obtener el ácido con la pureza suficiente [12]. Dos décadas después aparece el proceso Monsanto, el cual logró mejores selectividades (99% con metanol y 85% con CO) bajo condiciones de operación menos extremas (175°C, 30 bar) usando el complejo $RhI_2(CO)_2$ como catalizador y yoduro de metilo como promotor. Actualmente el 55% de la demanda de ácido acético es producido por este proceso [12].

La carbonilación de metanol también se ha explorado vía catálisis heterogénea en los últimos años [13,31,62-63]. Flores-Escamilla et al., [31] llevó a cabo la carbonilación de metanol en fase gas a 140°C y 1 atm usando 2% Rh/TiO₂ como catalizador y CH₃I como promotor para producir acetato de metilo. En dicho trabajo se reportaron estudios de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier en modo Reflectancia Difusa (DRIFTS por sus siglas en inglés) in-situ. Se identificaron algunas especies superficiales que participan activamente en la

reacción, tanto en el soporte como en las partículas de Rh, destacando la importancia de realizar estudios in-situ. Liu et al., [13] llevaron a cabo un estudio cinético de la carbonilación de metanol en fase gas a 185°C y 1.2 MPa usando Rh soportado en distintos óxidos y en carbón activado. El mejor catalizador fue 1.6% masa Rh/carbon con una conversión igual a 90% a 220°C. Los principales productos de reacción fueron AA, AM, ácido yodhídrico (*HI*) y dimetileter (*DME*). En el estudio se propuso un mecanismo de reacción, donde el AA se produce de la reacción del complejo acetil de yoduro-Rh con metanol, mientras que el AM y HI por la esterificación del AA con metanol. Además, se concluyó que la relación de alimentación en volumen de CH₃OH/CH₃I no favorece a la reacción cuando es menor de 3 unidades, debido a la poca presencia de metanol para regenerar el HI a CH₃I. Kapoor et al [62] estudiaron el uso de rodio soportado en hidratalcita (Mg/Al=2) en la carbonilación de metanol en fase líquida a 200°C con 780 mmol metanol, 35 mmol de CH₃I y 0.5 MPa de CO. Los productos obtenidos después de 4 h de reacción fueron en su mayoría DME, seguido de AM y por último acetaldehído; no reportaron AA ni CO₂. Se determinó que el CH₃I es indispensable para la formación de AM. Debido a la ausencia de AA, los investigadores propusieron que el AM se forma por carbonilación de DME. Además, se probó el efecto de la carga de Rh en el catalizador sobre la conversión encontrando una carga óptima de 1.7% masa para una conversión de 16%.

En resumen, podemos concluir que la carbonilación de metanol por la vía heterogénea u homogénea presentan similares condiciones de reacción y ruta de formación de productos. En dichos estudios destacan la adición oxidativa del

yoduro en el Rh y la eliminación reductiva del complejo acetyl (formado en sitios de Rh en una etapa anterior), el cual reacciona con agua o metanol para producir el producto de carbonilación.

2.3.3 Hidrocarboxilación de metanol.

Qingli Q. et al. [14] en 2016 fueron de los primeros en reportar la producción de ácido acético vía catálisis homogénea por medio de hidrocarboxilación de metanol a una presión total de 8 MPa y 200°C. En dicho estudio, probaron distintos catalizadores bimetálicos de Ru/Rh utilizando como precursores complejos organometálicos. El $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\text{-Rh}_2(\text{OAc})_4$ demostró ser el mejor catalizador con una conversión de metanol de 70.8% a las 12 horas y frecuencia de cambio (TOF por sus siglas en inglés) de 30.8 molAA/mol-cat-h (ver Tabla 1). También, se reportó el efecto de distintos ligandos y promotores sobre la tasa de reacción, siendo la imidazola y Lil los que más favorecen la reacción, respectivamente. Se propuso que el buen desempeño de la imidazola fue debido a su buena capacidad de coordinación con el centro activo del Rh; mientras que el Lil ayuda a la estabilidad del catalizador y favorece la formación del enlace C-C por su naturaleza altamente nucleofílica. El *1,3-dimethyl-2-imidazolidinona (DMI)* fue usado en la reacción como solvente por ser una base de Lewis débil, favoreciendo la quimisorción del CO_2 ; el efecto de la DMI es el análogo a los iones Na^+ o K^+ en los estudios de catálisis heterogénea discutidos en las secciones 2.1.4. Los productos secundarios de la reacción fueron CH_4 , etanol, acetato de etilo y de metilo. Se propuso un mecanismo de reacción (parte

izquierda de Figura 6) a partir de análisis de espectrometría de masas en pruebas catalíticas y sustituyendo el CO₂ por CO, isótopos y especies deuteradas.

Tabla 1.
TOF y conversiones de CH₃OH con Ru₃(CO)₁₂-Rh₂(OAc)₄ para la hidrocarboxilación de metanol en fase líquida.

Ligando	Promotor	Solvente	TOF ^a (h ⁻¹)	Eficiencia ^b (%)
Imidazola	Lil	DMI	30.8	70.8
-	Lil	DMI	5.5	12.7
Piridina	Lil	DMI	3.7	8.3
PPN-Cl	Lil	DMI	12.1	27.7
Imidazola	Lil	NMP	20	45.6

Condiciones de reacción: 40 μmol Ru y 40 μmol Rh (base metal), 0.75 mmol de ligando, 3 mmol de promotor, 2 mL de solvente, 12 mmol de CH₃OH, 4MPa de CO₂ y 4MPa de H₂ (a temperatura ambiente), 200 °C por 12 h.

^a TOF expresado en moles de ácido acético producido por moles de Rh por h en estado estacionario.

^b Eficiencia es basada en el metanol alimentado (100 × moles de ácido acético producido por mol de metanol alimentado).

De forma similar Cui M. et al. [15] estudiaron la producción de ácido acético en fase líquida por la hidrocarboxilación de metanol a 10 MPa y 180 °C. Utilizaron distintos catalizadores basados en complejos de Rh y estudiaron el efecto de los ligandos y de los promotores utilizados. Los resultados muestran que utilizando Rh₂(CO)₄Cl₂ como catalizador, 4-metilimidazola (4-MI) como ligando, DMI como solvente y en presencia de LiCl como co-catalizador y Lil como promotor, se obtiene la mejor actividad catalítica (81.8% de conversión, con una TOF de 26.2 h⁻¹, ver tabla 2). Los autores sugieren que la alta selectividad alcanzada fue

gracias a la coordinación del ion I⁻ con átomos de Rh, ya que evita los ataques nucleofílicos al Rh, promueve la formación del enlace C-C y estabiliza el catalizador con el enlace fuerte que forman.

También, realizaron pruebas catalíticas utilizando CO en lugar CO₂. Sin embargo, no se observó la formación de ácido acético, sólo detectaron trazas de CH₄, etanol y acetato de etilo y de metilo. Esto puede indicar que la ruta de reacción se lleva a cabo por una adición oxidativa no disociativa del CO₂. Además, a partir de los resultados de NMR propusieron un mecanismo de reacción el cual se presenta en la parte derecha de la Figura 6.

Tabla 2.

Actividad catalítica para distintos sistemas de Rh reportados para la hidrocarboxilación de metanol en fase líquida

Catalizador	Cocatalizador/Promotor	Solvente	TOF ^a (h ⁻¹)	Eficiencia ^b (%)
Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂	LiCl/LiI	DMI	26.2	81.8
Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂	LiI	DMI	5.5	17
RhCl ₃	LiCl/LiI	DMI	11.2	34.9
Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂	LiBF ₄ /LiI	DMI	9.5	29.8
Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂	LiCl/LiI	NMP	3.2	10.1

Condiciones de reacción: 30 μmol Rh (base metal), 0.5 mmol 4-MI, 4 mmol cocatalizador, 1 mmol de promotor, 2 mL de solvente, 12 mmol de metanol, 5 MPa de CO₂ y 5 MPa de H₂ (a temperatura ambiente), 180 °C, 15 h.

^a TOF expresado en moles de ácido acético producido por moles de Rh por h en estado estacionario.

^b Eficiencia es basada en el metanol alimentado (100 × moles de ácido acético producido por mol de metanol alimentado).

Se han reportado 2 mecanismos de reacción por la vía catálisis homogénea de la hidrocarboxilación (ver Figura 6). Ambas rutas son similares: el primer paso es la adición oxidativa del CH₃I en el Rh; el segundo paso es el ataque no disociativo del CO₂ en el Rh provocando un reacomodo de los mismos ligandos formándose el complejo de acetyl de Rh; posteriormente se disocia y reacciona el H₂ en el complejo de Rh (o Ru) con los grupos acetyl y yoduro formándose AA y HI, respectivamente; el HI al final reacciona con el metanol reactivando el CH₃I e iniciando el ciclo.

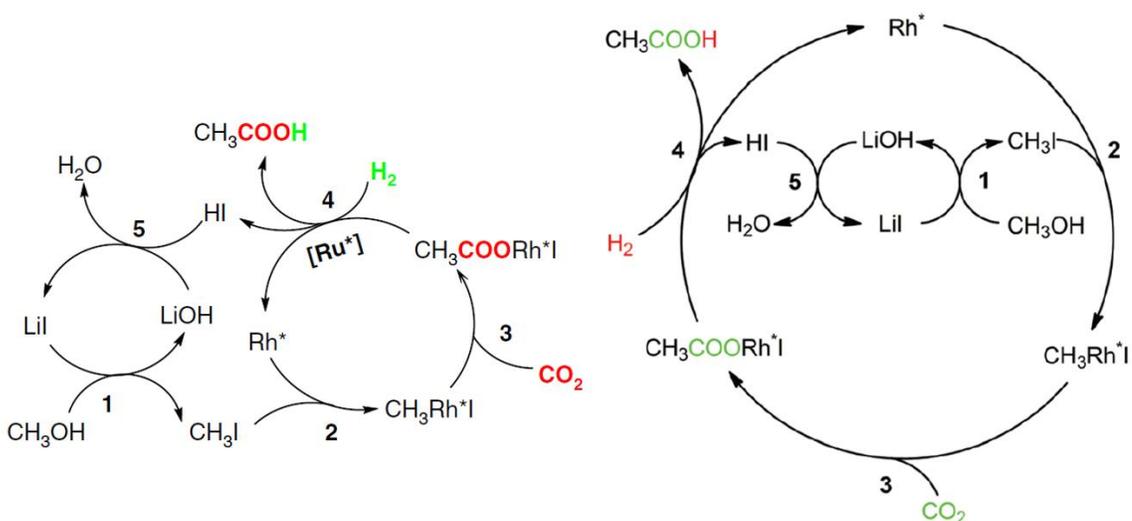


Figura 6. Mecanismos de reacción para la síntesis de AA a partir de hidrocarboxilación de metanol para el sistema de Qingli (izquierda) y Meng (derecho). Imágenes adaptadas de [14-15].

Una desventaja del sistema propuesto por Meng Cui., son el uso de LiI como promotor y el uso de cocatalizador de sales de Li, los cuales son muy corrosivos y costosos. Además, el catalizador tiene baja reciclabilidad y los tiempos de reacción son más altos que los reportados por Qingli Q.

Lo expuesto en los párrafos anteriores demuestran la viabilidad de hidrocarboxilación de metanol para producir ácido acético usando un catalizador de Rh. Estos estudios reportan la reacción vía catálisis homogénea, lo que involucra algunas desventajas, como las altas presiones de operación y que la recuperación de los productos y del catalizador es complicada. Estas desventajas podrían superarse con el desarrollo de un proceso heterogéneo. La propuesta es desafiante, puesto que se requiere un catalizador con la capacidad de activar la molécula de CO₂ en su superficie y con sitios activos (nanopartículas de Rh y promotores) para conducir la reacción de forma selectiva. Es deseable, además, utilizar soportes que proporcionen una alta área superficial para aumentar la dispersión de las partículas de Rh y evitar la aglomeración [56].

2.4 Hipótesis

Los catalizadores de rodio soportado en NaTNT's y FAU son activos y selectivos en la hidrocarboxilación de metanol en fase gas.

2.5 Objetivo general

Sintetizar catalizadores de Rh soportado en NaTNT's y FAU activos y selectivos para la conversión de CO₂ a acetato de metilo.

2.6 Objetivos específicos.

1. Sintetizar nanotubos de titanatos y zeolitas FAU con las propiedades adecuadas (área superficial y sitios básicos) para la reacción de estudio.
2. Depositar nanopartículas de rodio altamente dispersas sobre la superficie de los soportes por el método de impregnación húmeda en exceso.
3. Evaluar las propiedades estructurales de los catalizadores por técnicas avanzadas de caracterización.
4. Evaluar la actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores en la reacción de estudio.

CAPITULO 3.

METODOLOGÍA.

3.1 Síntesis de catalizadores.

3.1.1 Síntesis de NaTNT's.

La síntesis de nanotubos se llevó a cabo como lo reporta Santos-López et al. [20]. Se mezclaron 2.66 g de TiO_2 (fase anatasa, Sigma-Aldrich) con 100 mL de una solución de NaOH 10 M y se agitaron vigorosamente por 30 min. Después, se trasladó la mezcla en un vaso de teflón de 140 mL de volumen y se colocó dentro de una autoclave de acero inoxidable. El recipiente se cerró y se calentó lentamente hasta 130 °C manteniéndose a esta temperatura por 60 h. Terminado el tratamiento hidrotérmico, el sólido se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo un pH cercano a 7. El sólido retenido en el papel filtro (Whatman, Grado 5 cualitativo) se secó a 110 °C por 24 h y se calcinó a 400 °C por 2 h a una tasa de 10 °C/min con un flujo de 100 mL/min de aire grado extra seco (Infra, $\text{H}_2\text{O} < 10$ ppm); los gases emergentes (aire y vapor de agua) fueron liberados al ambiente y la muestra fue guardada en un desecador. El agua desionizada usada en los lavados (aproximadamente 2 L con pH promedio de 9) y el papel filtro gastado se colocaron en los recipientes "A" y "Basura industrial", respectivamente, para su posterior pretratamiento según los lineamientos de regulación de FCQ, UANL

3.1.2 Síntesis de Zeolitas FAU (SAR=5).

Las zeolitas FAU fueron sintetizadas por la vía hidrotermal como lo reporta Oleksiak M. et al., [26]. Se prepararon soluciones a partir de precursores de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Sigma Aldrich, grado reactivo,), Ludox AS-40 sílice coloidal (Sigma Aldrich, 40%,) y NaOH (Sigma Aldrich, 98%); los cuales se mezclaron y agitaron por 24 h. Luego la mezcla fue tratada hidrotermalmente a 100°C por 8 h. El sólido se secó a 100°C por 24 h y fue calcinado a distintas temperaturas por 2 h con aire extra seco a una tasa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La disposición de los gases emergentes, filtro y agua desionizada usada para los lavados fue similar a lo mencionado en la síntesis de NaTNT's (sección 3.1.1).

3.1.3 Incorporación de Rh en soportes.

Las muestras con Rh se sintetizaron por 2 métodos: impregnación húmeda en exceso (IH) y por intercambio iónico (II); en ambos casos, utilizando RhCl_3 hidratado (Sigma Aldrich, 38-40% Rh) como precursor. Para la síntesis de IH, se mezclaron 1 g de soporte (NaTNT's y FAU) con 100 mL de una solución de RhCl_3 hidratado con la cantidad suficiente de Rh para obtener 2% en peso teórico de Rh/soporte (0.054 g); se mezclaron por 1 h con agitación magnética y otra más con un baño ultrasónico; la suspensión fue lavada con agua desionizada para remover cloruros presentes. El sólido lavado se secó a 60°C por 24 h y se guardó en un desecador. Para el caso del método por II, se utilizó la misma metodología reportada por Bavykin et. al., [65]. Para este método, se mezclaron 0.054 g del precursor de Rh con 100 mL de agua desionizada a 200 rpm y se agregó gota a

gota 0.1 mL de una solución de HCl concentrado. A esta misma solución se agregó 1 g del soporte y se dejó en agitación por 1 h. una vez terminado el tiempo de agitación, el sólido fue lavado por centrifugado con agua desionizada. Posteriormente, la solución lechosa fue secada y mezclada con 100 mL de agua desionizada para después añadir gota a gota una solución 0.2 M de NaOH hasta alcanzar un pH de 10. Por último, el sólido fue filtrado por gravedad con papel filtro y secado en vacío a 80°C por 2 h. La disposición del filtro y agua desionizada usada para los lavados fue similar a lo mencionado en la síntesis de NaTNT's (sección 3.1.1).

3.2 Pruebas catalíticas en la reacción de hidrocarboxilación de metanol a presión atmosférica.

Las pruebas catalíticas de la reacción se realizaron un sistema prototipo que se encuentra en las instalaciones del Laboratorio de Análisis Físicoquímico (FCQ-UANL), tal como se muestra en la Figura 7. El sistema consta de un reactor de pyrex de lecho fijo de 1 cm que tiene una placa de vidrio poroso para soportar al catalizador. El reactor se coloca dentro de un horno abatible con control de temperatura. En todas las pruebas catalíticas se usaron ~30 mg de catalizador. Previo a las pruebas de reacción, las muestras se redujeron a 300 °C por 1 h con un flujo de 50 STP mL/min al 20%v/v de H₂ balance con Ar. Los flujos de gases para la reacción (CO₂, H₂ y Ar, flujo total igual a 140 mL min⁻¹ STP) se controlaron con un flujómetro de gases ADM Agilent y un sistema de válvulas de aguja. Los gases fueron burbujeados en un recipiente que contiene una mezcla de 10 mL

de CH₃OH/CH₃I (relación v/v de 9:1), el cual se mantuvo a 0°C durante la reacción con ayuda de un baño (inciso "d" de Figura 7). El flujo de salida del baño de los metilos se alimentó a la entrada del reactor de lecho fijo. El efluente del reactor, se burbujeó en un recipiente con 4 mL de agua desionizada a 0°C, para condensar el metanol y los posibles productos de reacción obtenidos en 5 h. Los gases no condensados fueron liberados al ambiente. El análisis cualitativo y cuantitativo del condensado se hizo con un cromatógrafo de gases (CG) Modelo Varian 3350 usando una columna DB WAX (Fase estacionaria: etilenglicol; 30 m de largo, 0.25 mm de diámetro y 0.25 µm de película) con un detector FID. Para poder separar los compuestos condensados, las condiciones del método usado en el CG son las siguientes: las temperaturas de inyección y detector fueron de 200 y 180°C, respectivamente; temperatura inicial de la columna igual a 30°C y se mantuvo por 3 min para después calentarse a 150°C con una rampa de 20°C/min manteniéndose por 3 min. Se realizaron inyecciones del condensado y de los compuestos puros a modo de referencia en el CG: metanol (CTR Scientific, 99.9%), AM (Sigma Aldrich, 99.5%) y AA (Sigma Aldrich, 99.7%) para determinar los tiempos de retención respectivos. También, se llevaron a cabo corridas para elaborar una curva de calibración del AM y cuantificar la actividad de los catalizadores.

En experimentos similares, se estudió el efecto del flujo volumétrico de gases (modificando el flujo de 50 a 110 STP mL/min usando relaciones molares CH₃OH:CO₂:H₂:Ar de 2:1:1:X) sobre la frecuencia de cambio a 130 °C (TOF, por sus siglas en inglés; unidades en mol deAM/ mol deRh-h) para asegurar que el

sistema operara en el régimen cinético. Para ello, se utilizaron dos indicadores: El criterio Weisz-Prater [66] y el módulo de Weisz (ϕ') [67]. Se ha reportado la formación de productos secundarios a partir de 140°C en un sistema similar al estudiado [31], por lo cual, se eligió trabajar inicialmente con una temperatura de 130°C.

Una vez determinadas las condiciones de reacción libres de limitaciones de transferencia de masa en el catalizador, se analizó la actividad catalítica (expresada en TOF) variando la temperatura de reacción de 130 a 160°C con un flujo de gases de 80 STP mL/min. En dicho estudio, se construyó una gráfica de TOF vs temperatura.

Todos los catalizadores gastados y los condensados se pusieron a disposición del “Almacén de Residuos Peligrosos” en los recipientes B (sólidos y sales inorgánicas) y A (soluciones salinas inorgánicas, bases inorgánicas, ácidos orgánicos), respectivamente, para su posterior tratamiento según los lineamientos de regulación de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Los gases de salida fueron liberados al ambiente con una temperatura de 25°C.

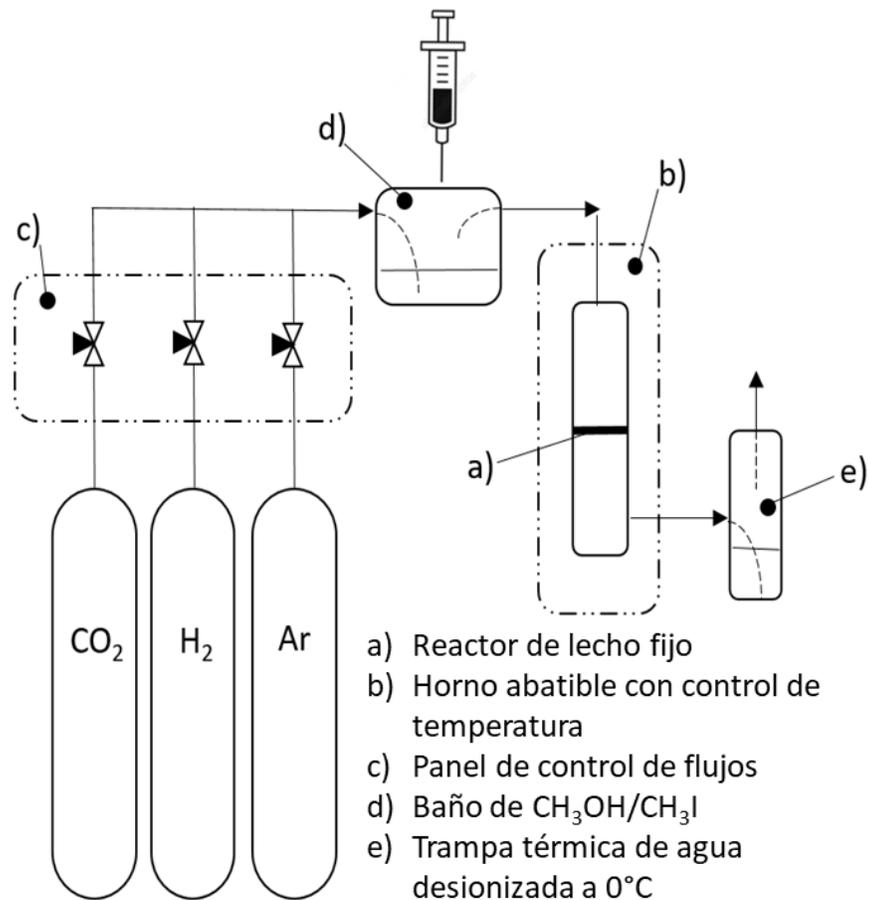


Figura 7. Sistema de reacción para pruebas catalíticas.

3.3 Caracterización de catalizadores.

3.3.1 Difracción de Rayos-X (DRX).

Las fases cristalinas presentes en NaTNT's y zeolitas fueron determinadas por Difracción de Rayos-X (DRX) utilizando un equipo BRUKER modelo AXS D2 PHASER con un voltaje de aceleración 30 kV y corriente de 10 mA con fuente de radiación de $\text{Cu K}\alpha$ con longitud de onda de 1.54 \AA . Para llevar a cabo la prueba, se colocaron aproximadamente 10 mg de muestra calcinada y previamente secada a 120°C sobre la celda haciéndose girar en un rango de 5

hasta 90° del ángulo 2θ . En el caso de la muestra Rh/NaTNT, el análisis se hizo posterior a una reducción a 300°C por 2h con un flujo de 20 mL/min H_2/Ar al 10% v/v.

3.3.2 Espectrometría de absorción atómica (EAA).

La determinación del contenido en %masa de Rh presente en los NaTNT's sintetizados por los métodos IH e II (sección 3.1.3) fueron obtenidas por Espectrometría de Absorción Atómica usando un equipo Thermo Scientific modelo iCE3000 SERIES. Las muestras fueron pretratadas y analizadas tal como lo dicta la norma ASTM E400-02 usando el método de digestión con agua regia como pretratamiento de los catalizadores.

3.3.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Se llevó a cabo este estudio para determinar la temperatura de reducción del Rh hasta su estado metálico. Este estudio también provee información de la interacción del metal con el soporte; así como de la carga másica del Rh. En el método, se colocaron aproximadamente 0.03 g de muestra en una celda de cuarzo similar a un reactor de lecho fijo. El reactor se colocó dentro de un horno con control PID de temperatura hacia el cual se fluyeron 20 mL min^{-1} de una mezcla 10% v/v de H_2/Ar a 25°C hasta que las señales TCD fueran estables. EL efluente de salida del reactor, se condujo hacia una trampa de humedad y un detector de conductividad térmica (TCD). Después, se incrementó la temperatura en el sistema una tasa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 900°C .

3.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) y mapeo elemental.

La morfología y dimensiones de los NaTNT's y Rh/NaTNT's fueron analizadas por TEM usando un microscopio electrónico modelo JEOL 2100 hr-TEM con 1 nm de resolución y 200 kV. Con este mismo equipo se pudo determinar la dispersión atómica del Rh con análisis elemental EDS y además se hizo un mapeo elemental para obtener una relación atómica de los elementos presentes. Para dicho estudio, se prepararon suspensiones de las muestras de Rh en agua y se trataron en un baño ultrasónico por 15 min. Se tomaron alícuotas de la suspensión y se dejaron caer sobre rejillas de cobre con cubierta de carbón tipo telaraña (tamaño de malla igual a300). Después, fueron secadas bajo una luz de 60 W. Se obtuvieron imágenes en campo claro y se hizo el análisis de ellas con el programa Digital Micrograph.

3.3.5 Espectroscopía Raman.

El análisis de espectroscopía Raman nos permitió obtener evidencia de la estructura de los soportes, así como el efecto que tiene la presencia del Rh antes y después de la reducción. El equipo usado para las muestras de NaTNT's y Rh/NaTNT's fue un espectrofotómetro modelo DXR 780nm Filter con una fuente de radiación de 780 nm; los espectros fueron recolectados a una potencia de 5 mW y resolución de 1.5 cm^{-1} . Antes de realizar los análisis, se verificó que no se presentara fluorescencia y que el ocular estuviera bien enfocado. Para el estudio, se usaron aproximadamente 10 mg de muestra previamente seca a 120°C ; en el

caso de la muestra de Rh reducida, ésta se redujo a 300°C por 2 horas con 20 mL/min de H₂/Ar al 10% v/v.

3.3.6 Fisisorción de nitrógeno a 77 K.

El área superficial específica de las muestras NaTNT's y Rh/NaTNT's fue determinada por el método BET a partir de isothermas de adsorción de N₂ a 77 K en un equipo convencional de fisisorción Micromeritics TriStar II Plus 3.01. Las dosis de N₂ fueron de 10-30 torr hasta una presión de 702.6 torr de equilibrio. Para el análisis se usaron 0.13 g de sólido y fueron desgasificados *in situ* a 200°C en vacío. Los datos de equilibrio de desorción se utilizaron para determinar el tamaño y distribución de los poros por el método BJH.

3.3.7 Microcalorimetría de adsorción de CO₂.

Se hicieron estudios de calorimetría de adsorción de CO₂ para determinar la naturaleza de los sitios básicos y su correspondiente el calor de adsorción del en las muestras NaTNT's y Rh/NaTNT's. Las pruebas se hicieron con un microcalorímetro tipo Tian-Calvet acoplado con 2 sistemas de bombas de vacío en serie (bomba de vacío Adixen Modelo Pascal 2005SD y bomba dosificadora de alto vacío Alcatel Modelo PAD285A con sensor Pirani) y usando un sistema de barómetros MKS de alta precisión para obtener una presión de vacío menor de 0.001 torr. Para llevar a cabo el análisis, se colocaron en un tubo de cuarzo 0.6 g de sólido en forma de pellet y se montó al sistema de vacío. Las muestras se calentaron a 200°C por 5 horas para eliminación de humedad y verificación de ausencia de fugas. Posteriormente, las muestras se calcinaron con una dosis de

300 torr de O₂ a (500°C para NaTNT's y 400°C para Rh/NaTNT's) por 20 min y se desgasificó hasta llegar al equilibrio. Para la muestra con Rh, ésta se redujo a 400°C con una dosis de 300 torr de H₂ hasta el equilibrio. La muestra se enfrió a la temperatura deseada de adsorción (200°C para NaTNT's y 120°C para Rh/NaTNT's) y se hicieron dosificaciones de 1-3 torr de CO₂ hasta llegar al equilibrio. Para las muestras de Rh, se hizo un pretratamiento de reducción con H₂ después de la oxidación con O₂, ambas a 400°C bajo una atmosfera de 300 torr.

3.3.8 Análisis DRIFTS en pruebas de adsorción y desorción.

Este tipo de análisis de espectroscopia infrarroja se hizo con el fin de identificar especies superficiales formadas a partir de la adsorción de moléculas prueba en los sitios activos del soporte. Además, las temperaturas de desorción dan información de la fuerza de las interacciones. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca Bruker Modelo VECTOR22 con un voltaje de 2 mV. Los espectros se recolectaron con 100 barridos en el intervalo del infrarrojo medio de 4000-400 cm⁻¹ y resolución de 4 cm⁻¹. Para hacer las pruebas, aproximadamente 30 mg de muestra fueron colocados dentro de una celda tipo *mantis religiosa* marca *Harrick*. previo a las pruebas de adsorción, los NaTNT's se trataron con 50 mL/min de N₂ puro a 400°C por 30 min y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. En el caso de los catalizadores con Rh, solo se redujeron con un flujo de 50 mL/min de 20%H₂/Ar a 300°C por 1 h. Para una mejor presentación, los espectros fueron restados

respecto a un espectro base; es decir, el espectro de la muestra después del tratamiento térmico tomado a temperatura ambiente.

3.3.8.1 Adsorción y desorción de CO₂ en NaTNT's.

Las muestras pretratadas fueron expuestas a un flujo de 20 mL/min de CO₂ a temperatura ambiente. Después de 15 min de exposición de CO₂, se cambió el flujo de CO₂ por N₂ y se tomó un espectro a los 2 min. Posteriormente, se tomaron espectros a distintas temperaturas de calentamiento hasta llegar a 425 °C.

3.3.8.2 Adsorción y desorción de piridina en NaTNT's.

Las muestras pretratadas fueron expuestas a un flujo de 20 mL/min de N₂ a temperatura ambiente. Después de 15 min de exposición de N₂, se inyectaron 0.1 mL de piridina y se tomó un espectro a los 2 min. Posteriormente, se tomaron espectros a distintas temperaturas de calentamiento hasta llegar a 300°C.

3.3.8.3 Adsorción de metanol en NaTNT's y Rh/NaTNT's.

Las muestras pretratadas fueron expuestas a un flujo de 20 mL/min de N₂ a 70°C. Después de 15 min de exposición de N₂, se inyectaron 10 µL de metanol y se tomó un espectro a los 2 min.

3.3.8.4 Adsorción de acetato de metilo en NaTNT's y en Rh/NaTNT's.

Este estudio se llevó a cabo como referencia, ya que no hay antecedentes de un estudio IR para la adsorción de AM en nanotubos de titanatos. Las muestras

pretratadas fueron expuestas a un pulso de 10 μL de AM a 25°C acarreado con un flujo de 40 STP mL/min de Ar. A los 15 min las muestras se calentaron a 120°C y se tomaron los espectros.

3.3.9 Análisis DRIFTS durante la hidrocarboxilación de metanol.

El equipo utilizado fue un equipo Bruker Modelo VECTOR22. Para los espectros se colectaron 100 escaneos en un rango de 4000-400 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} . Para hacer las pruebas, aproximadamente 30 mg de muestra fueron colocados en una celda *Mantis religiosa* marca *Harrick*. Previo a la reacción, el catalizador se redujo con 70 mL/min de 20%v/v de H_2/Ar a 300°C por 1 h. Para el análisis DRIFTS, se tomaron espectros a distintas temperaturas de reacción desde 50 hasta 250°C usando 55 mL/min de Ar, 15 mL/min de H_2 y 5 mL/min de CO_2 acarreado vapores de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{I}$ con 2 distintas relaciones v/v a 0°C. Se tomaron espectros a 50, 100 y 120°C usando una relación de volúmenes 25:1 de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{I}$. A este punto no se detectaron bandas asociadas al AM, sin embargo, en los experimentos si hubo producción de AM a 120°C, razón por la cual se añadió mayor cantidad del promotor hasta llegar a una relación volumétrica de 9:1. Posteriormente se tomaron espectros a 120, 150 y 250°C. Cada espectro tomado después de la reacción se restó con un espectro base (antes de la reacción) para analizar solo las bandas obtenidas después de la adición de los reactivos.

CAPÍTULO 4.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Como se comentó previamente, en este trabajo se propuso el uso de 2 soportes (NaTNT's y zeolitas FAU) para la reacción de la hidrocarboxilación de metanol. En pruebas catalíticas preliminares, donde se utilizaron las muestras Rh/FAU no se observó en el cromatógrafo la presencia de algún producto de hidrocarboxilación (i.e., acetato de metilo o ácido acético) (Apéndice 1), razón por la cual no se dio seguimiento a los estudios de caracterización ni de actividad. La inactividad observada al usar la zeolita podría deberse a la ausencia de sitios básicos para adsorber CO₂ [68]. Thang et al. [68], reportaron, de acuerdo con sus estudios microcalorimetría de adsorción de CO₂ en FAU (SAR=2.55) a 34°C, valores muy bajos de calores de fisorción (Q<40 kJ/mol), lo cual condujo a que las zeolitas fueran inactivas en la reacción.

Por las razones mencionadas en los anteriores párrafos, en este capítulo se presentarán y discutirán resultados exclusivamente de las muestras NaTNT's y Rh/NaTNT's

4.1 Difracción de Rayos-X (DRX).

Se llevó a cabo un estudio DRX para conocer la estructura cristalina y distancias interplanares de los titanatos sintetizados por el tratamiento

hidrotermal. Además, se puede identificar si la incorporación de Rh en la superficie de los NaTNT's afecta la estructura cristalina del soporte, o de la morfología por el ensanchamiento de algunas señales.

En la Figura 8 se muestran los difractogramas obtenidos a las muestras de NaTNT's (inferior) y Rh/NaTNT's (superior). El ruido presente es asociado en parte a un tamaño pequeño de cristal [69]. En ambos patrones, se observan señales a $10.1-10.6^\circ$, 24.5° , $28.4-28.8^\circ$, 48.5° y 62° en el ángulo 2θ que corresponden los planos cristalinos (200), (110), (003), (020) y (422) [70], respectivamente, los cuales se atribuyen a la fase cristalina de trititanatos de sodio, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de acuerdo con la carta JCPDS 31-1329. La Figura 9 muestra la representación espacial de dichos planos [70]. En la parte superior de la Figura 8 se muestran las distancias interplanares obtenidas con la ley de Bragg, las cuales son similares a estudios reportados por otros autores usando una metodología similar [20,36,70]. Las señales asociadas a los planos (200) y (003) presentan ensanchamiento debido a la distorsión angular de la celda cristalina [36] a lo largo del radio del tubo y a la proyección normal de esta misma al momento de formarse el nanotubo. Por otro lado, el plano (020), el cual tiene dirección al eje tubular, no muestra tal ensanchamiento. Estos resultados pueden explicar que la estructura octaédrica TiO_6 sufre distorsión a lo largo del eje de circunferencia [36]. Con la incorporación del Rh en los NaTNT's (difractograma superior), no se encontraron señales por la presencia del metal debido a que se usaron cantidades más bajas que el límite de detección del XRD (5% en peso) [69]. Además, de forma indirecta, la ausencia de señales para el Rh puede indicar

la formación de pequeñas nanopartículas bien dispersas en la superficie. Se puede observar un desplazamiento del pico 10.6 a 10.1° del plano (200), lo que implica una mayor distancia interplanar (de 8.35 a 8.7 Å); esta expansión se puede atribuir a una mayor cantidad de agua adsorbida en la muestra con Rh [20], o a una expansión de la estructura cristalina debido al intercambio del Na⁺ por Rh y su posterior reducción [71-72]. El intercambio iónico puede ocurrir debido a la débil interacción del Na⁺ en el soporte [71] y a la diferencia de radios iónicos de estos mismos (1.02 y 0.81 Å para Na⁺ y Rh³⁺, respectivamente, para una coordinación de 6) [71-73]. Se ha reportado un resultado similar al impregnar distintos metales en NaTNT's [71-72]. La expansión pudo tener lugar después de la reducción del Rh en la muestra. El tamaño del radio iónico del Rh metálico es 1.34 Å y, además, se ha reportado que la dispersión de este metal en soportes disminuye después de reducirse [73-74].

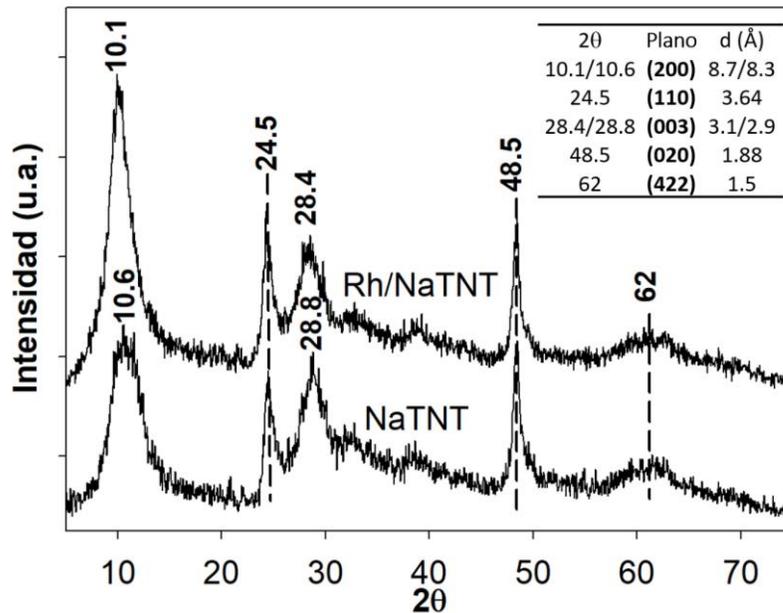


Figura 8. Patrones de difracción de Rayos-X para NaTNT's calcinados (inferior) y Rh/NaTNT's reducido (superior) sintetizada por IH. Recuadro: cálculo de las distancias interplanares con ley de Bragg.

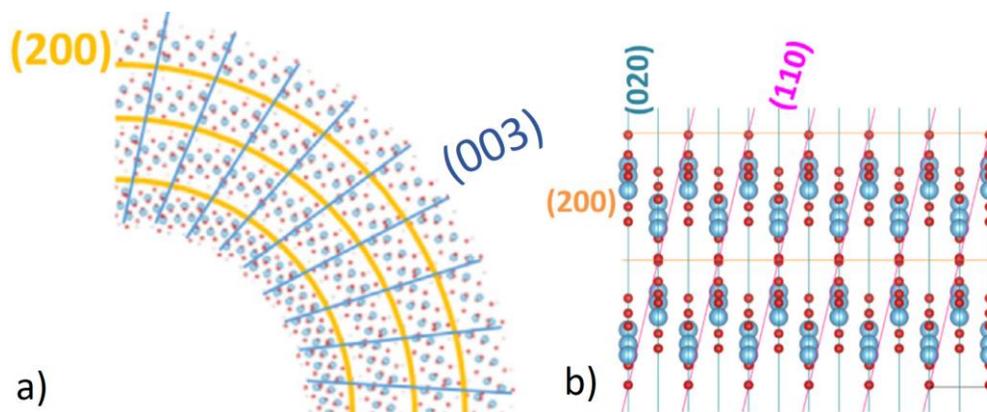


Figura 9. Representación espacial de los planos cristalográficos de los nanotubos de trititanatos a lo largo de a) la circunferencia y b) del tubo. Círculos azules: átomos de Ti; círculos rojos: átomos de Oxígeno Imagen adaptada de Luciana et. al. [70].

Podemos concluir que, bajo las condiciones del tratamiento hidrotermal, es posible sintetizar una única fase cristalina de trititanato de sodio con morfología nanotubular. También hay que destacar que la presencia de Rh en la superficie no provoca el colapso de la estructura del trititanato original. Se ha reportado que diferentes metales, Pt por ejemplo, pueden desestabilizar la estructura de los NaTNT's formando TiO_2 [72].

4.2 Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).

El estudio de EAA para Rh se llevó a cabo con la finalidad de comparar la carga másica depositada del metal de interés en los NaTNT's al utilizar dos distintos métodos de síntesis de catalizadores: por impregnación húmeda en exceso (IH), e intercambio iónico (II). Se obtuvieron valores de 2.52 y 0.96 %peso, respectivamente. Dichos resultados son acordes a lo observado, ya que el color de los catalizadores por el método IH presentaban un color amarilloso (característico del Rh_2O_3) más intenso que aquellos preparados por II [75]. Una

posible causa de una menor carga depositada por el método de II se puede deber a una insuficiente cantidad de HCl usada para alcanzar el pH óptimo en la solución de RhCl_3 . Las condiciones del método de II fueron tomadas de referencia para dopar RuCl_3 en NaTNT's, la cual, dicha sal clorada de Ru es más ácida en agua (pH~2) que su similar de Rh (pH~3.5) [76,77]. Borg H. et al. [77], estudiaron el efecto del pH de la solución del RhCl_3 (pH de 2 a 6) con las cantidades impregnadas de Rh en alúmina (p.l:7-8), reportando un pH óptimo en 4.

El resultado obtenido por el método IH (2.52%) fue mayor que la carga buscada (2%). Asociamos esto a una sobreestimación del peso molecular del precursor, $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, el cual se consideró que estaba tetrahidratado, lo que llevó a usar mayores cantidades de la fuente de Rh. Otras razones de esta diferencia entre la carga real y teórica pueden ser por presencia de interferencia espectral o debido a una falta de corrección de fondo por efecto matriz durante el análisis [78].

4.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Además de la carga de metal soportado, es importante la dispersión, la temperatura de reducción del metal y la interacción metal-soporte. Los estudios TPR nos ofrecen información completa de estas características, razón por la que se vuelve a hacer la comparativa de los métodos IH e II con el estudio antes mencionado

En la Figura 10 se muestran los perfiles de TPR para las muestras de NaTNT's y aquellos soportados con Rh por los métodos IH e II. Para el perfil de

los NaTNT's, se observó una señal ancha entre 480-800°C con un máximo en 659°C asociado al colapso de la morfología nanotubular del soporte y/o por la reducción del Ti^{4+} a Ti^{3+} [21,79-81]. En el caso de las muestras con Rh, ambas mostraron perfiles de reducción similar. Estos muestran señales de 91-123°C atribuidas a la reducción de especies tipo Rh^{3+} a Rh^0 que interactúan débilmente con el soporte [21,79]. Las otras señales en 225-254°C y de 320-370°C son asociadas a la reducción de las especies Rh^{3+} a Rh^+ y Rh^+ a Rh metálico interactuando directamente con el soporte [21,79]. La señal en 467°C es asociada a la reducción de las especies RhO_x que se encuentran entre el Rh metálico y el soporte [21,79]. La intensidad de las señales y el área bajo la curva fue mayor con el método de IH, asociando esto a una mayor carga de Rh sobre la superficie por este método. Estos resultados son similares a lo observado por el análisis EAA. La mayor carga másica de Rh por el método IH es la razón por la cual se decidió usar este método para las posteriores síntesis y estudios del catalizador. Por otro lado, las señales a mayores temperaturas por el método II son asociadas a una mayor interacción metal-soporte [21]. También se puede observar un desplazamiento de la temperatura de colapso del soporte en presencia de Rh. Esto se asocia a una mayor fuerza de enlace Ti-O cuando estos están coordinados con el Rh que con el Na^+ .

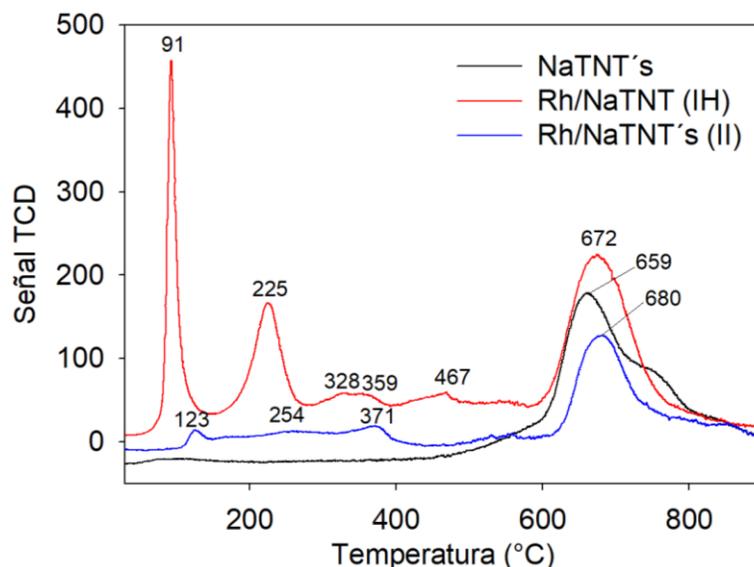


Figura 10. Perfiles TPR-H₂ de las muestras de NaTNT's, Rh/NaTNT's (IH) y Rh/NaTNT's (II).

A manera de conclusión sobre este análisis, el método IH presenta mayor carga másica de Rh en la superficie de los NaTNT's. Dichos resultados están en concordancia con lo observado en el estudio EAA. También es importante destacar que la presencia de Rh promueve estabilidad térmica a la estructura del soporte.

4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con mapeo elemental y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

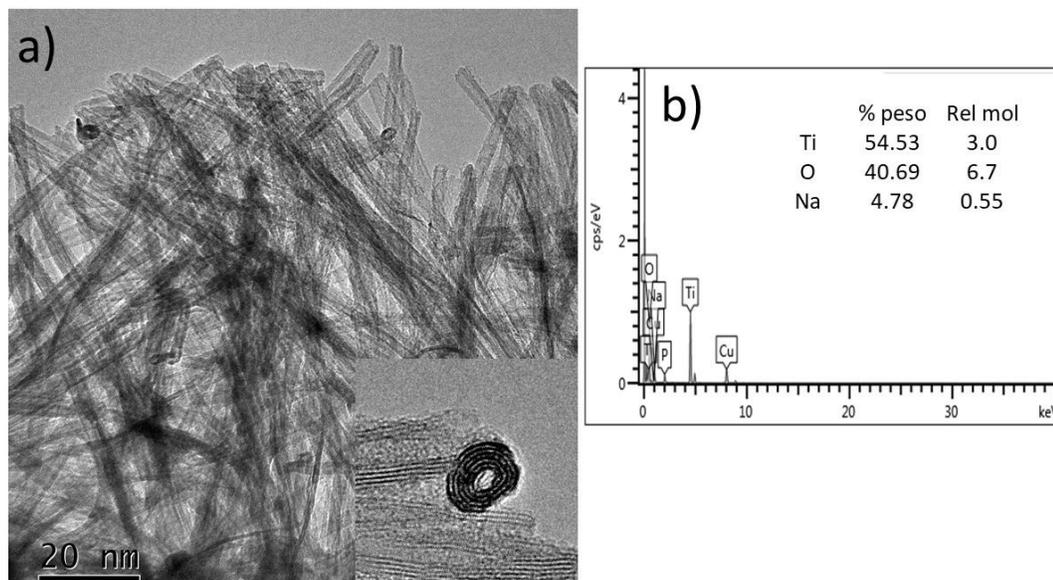
Los análisis TEM son muy importantes ya que se puede confirmar la vía de formación de la morfología nanotubular del soporte, así como determinar sus dimensiones. Las mismas imágenes también ayudaron a determinar el tamaño de los cúmulos de Rh en la superficie. Se tomó un espectro EDS para determinar la relación atómica presente en la muestra y comparar dicha relación con los

tritanatos. Por último, un mapeo elemental con EDS se hizo para confirmar una buena dispersión del Rh.

En la Figura 11 se muestran las imágenes TEM y resultados del análisis EDS de las muestras NaTNT's y Rh/NaTNT's. En las imágenes TEM de la muestra de NaTNT's se aprecia una morfología nanotubular multicapas de 4 a 6 capas, la distancia interlaminar calculada fue de 0.76 nm en promedio, menor al calculado en el análisis DRX (0.83 nm). La diferencia podría deberse a que el cálculo por la ley de Bragg conduce a un valor promedio de la muestra, mientras que en las imágenes TEM se midieron las distancias interlaminares de forma puntual para algunos nanotubos. Los nanotubos presentaron longitudes variables de 60-200 nm con diámetros internos de 3.9 a 5.1 nm y externos de 10-12 nm [19-20]. La diferencia de capas en un mismo nanotubo demuestra que el mecanismo de formación del nanotubo es por enrollamiento. El estudio EDS presentó una relación molar 0.55/3/6.7 de Na/Ti/O, respectivamente, similar a una estructura de un trititanato, $Ti_3O_7^{2-}$, tal como se observó en el análisis DRX. Sin embargo, la presencia del elemento Na^+ fue menor de lo esperado (relación molar 2/3 de Na/Ti). Otros autores han reportado resultados EDS similares al nuestro, reportando una relación molar de Na/Ti de 0.32/3 y 0.27/3 [71]. La baja relación obtenida se puede atribuir a una sustitución del Na^+ por H durante el pretratamiento de la muestra en el baño ultrasónico. Para la muestra Rh/NaTNT's se observaron nanotubos de dimensiones similares con aglomerados de rodio dispersos uniformemente (ver EDS) y se determinaron tamaños de partícula de 1.3 a 1.9 nm a lo largo del soporte. Estas observaciones demuestran que la presencia de Rh no afecta la morfología del soporte, complementando los

resultados de DRX. En el mapeo elemental de esta muestra, el porcentaje en peso del Rh fue alrededor de 2.2%, similar a lo observado en el análisis EAA. El aumento de la presencia de O se asocia a Rh oxidado y/o al mayor contenido de humedad.

NaTNT's



Rh/NaTNT's

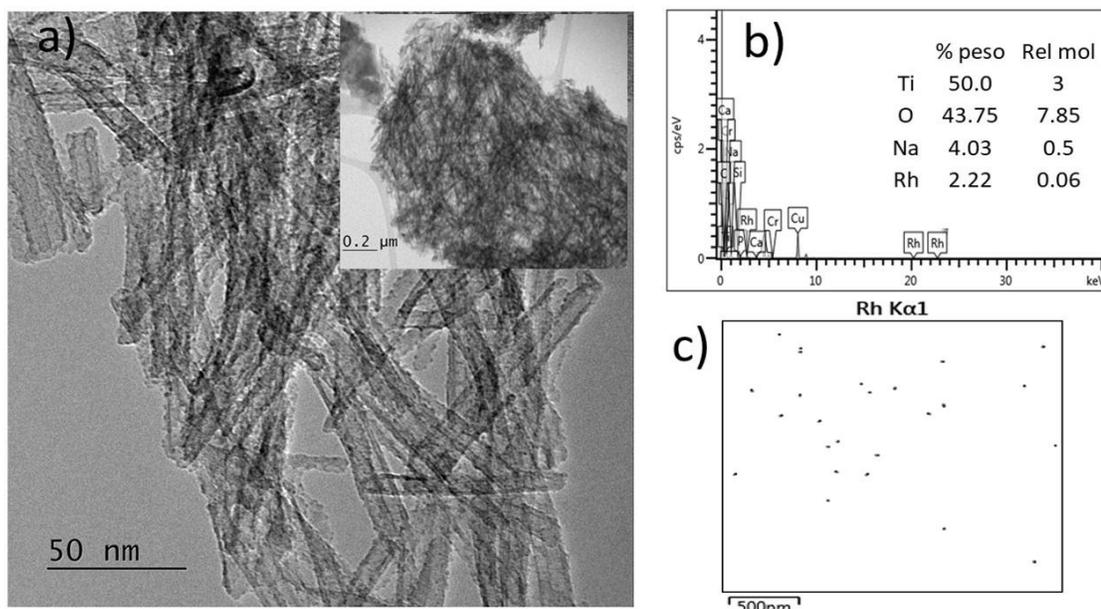


Figura 11. Imágenes a) TEM, b) EDS y c) mapeo elemental con EDS para Rh de las muestras de NaTNT's (arriba) y Rh/NaTNT's (abajo).

Se puede concluir que se obtuvo una morfología nanotubular de los trititanatos, como se comentó en el DRX. Las imágenes mostradas en la Figura 11 muestran que dichos soportes se forman por enrollamiento. Además, los mapeos elementales arrojaron una relación atómica similar a la reportada para los trititanatos y una buena dispersión del Rh a lo largo del soporte se observa en el EDS.

4.5 Espectroscopía Raman.

Los resultados de DRX y TEM confirmaron el éxito en la síntesis de los nanotubos de trititanatos y la deposición de pequeñas partículas de Rh bien dispersas sobre la superficie. Para obtener información del arreglo atómico se utilizó espectroscopia Raman.

En la Figura 12 se muestran los espectros Raman de los NaTNT's y las muestras que contienen Rh antes y después de la reducción. Todos los espectros mostraron bandas en 193, 281, 445, 670-698 y 915-925 cm^{-1} las cuales han sido asignadas a estiramientos de enlaces Ti-O de los trititanatos de sodio [39,45,82-84]. La banda en 193 y 915 cm^{-1} son asociadas al modo flexión y estiramiento del enlace Ti-O coordinado con iones Na^+ . Las bandas a 281 y 670-690 cm^{-1} son asociadas a los modos de estiramiento Ti-O-Ti de octaedros TiO_6 compartiendo un par de oxígenos y la banda en 445 cm^{-1} asociada a los estiramientos Ti-O-Ti en los octaedros donde el oxígeno está coordinado con 4 átomos de Ti (a lo largo del tubo).

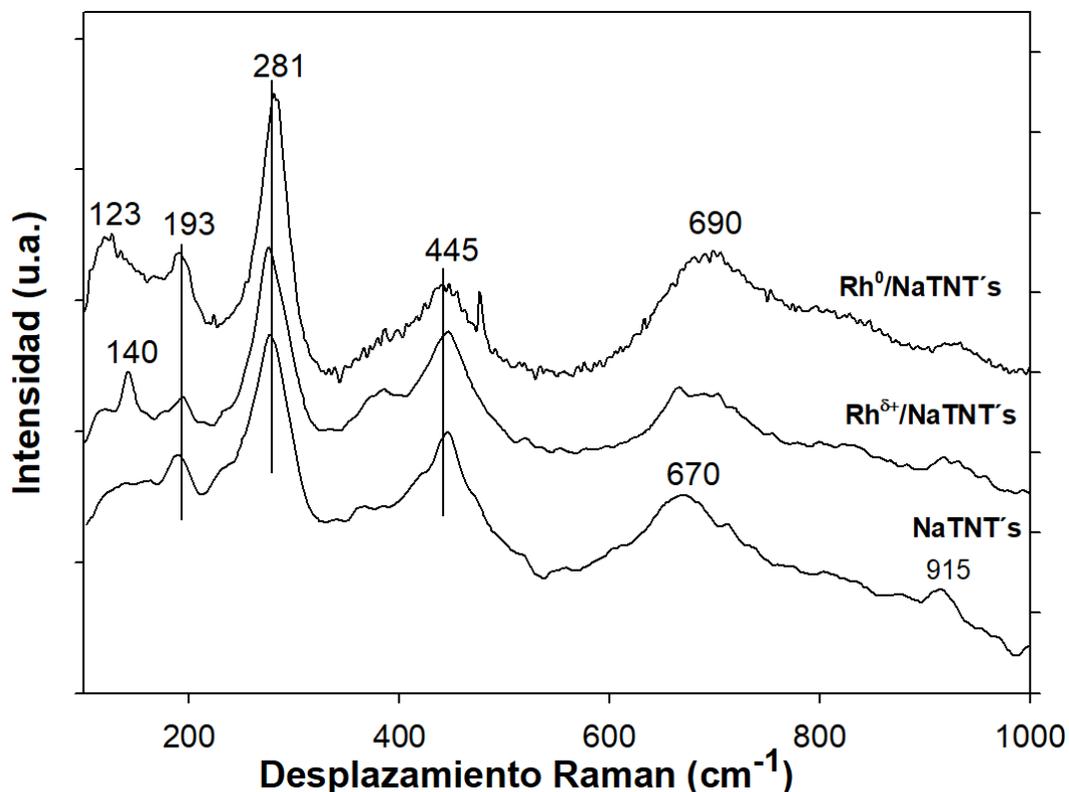


Figura 12. Espectros Raman de NaTNT's (inferior) y de Rh/NaTNT's antes (medio) y después (superior) de tratamiento de reducción a 300°C con H_2 .

Para la muestra que contiene rodio oxidado, aparecieron bandas adicionales a 123, 140 y 385 cm^{-1} . La primera banda es asignada al modo flexión O-Ti-O coordinado con Na^+ [85], mientras que las otras 2 bandas son asociadas a la presencia de anatasa (E_g a 142 cm^{-1} ; B_{1g} a 385 cm^{-1}). Para la primera banda, quizás esta no aparece en el espectro de NaTNT's debido a un aumento en la resolución de los desplazamientos con la cantidad de agua usada en los lavados, tal como reportaron Liu et al., [39]. El efecto de los lavados también ha sido observado en FTIR [86]. Las bandas asociadas a anatasa aparecen posiblemente por una incompleta transformación del precursor [84]. En los análisis de DRX (ver Figura 8) no se identificó la presencia de fase anatasa, posiblemente debido a una menor sensibilidad de detección (fases no

detectables con menos de 5% peso) comparada con el análisis Raman (2% peso) [83]. Se observó un ligero desplazamiento de la banda asociada al Ti-O coordinado, de 915 a 920 cm^{-1} . Este cambio es asociado a una fuerza de enlace más fuerte entre estos átomos [8,83] debido al intercambio de iones Na^+ por átomos de Rh. El espectro no presentó bandas características de óxido de rodio (530 cm^{-1}) [87], posiblemente a una baja carga másica en la superficie y buena dispersión [8], tal como se observó en las imágenes TEM.

Para la muestra de Rh reducido (espectro superior) se puede apreciar la ausencia de la fase anatasa y que tampoco hubo desplazamientos de las señales con la reducción. Este espectro confirma que la presencia de Rh no modifica la estructura del soporte. La banda en 470 cm^{-1} es asociado a ruido cósmico [88].

Los resultados confirmaron que la estructura de los trititanatos es formada de octaedros de titanatos con pares de oxígenos compartidos y otros oxígenos coordinados con átomos de Na^+ o formando enlaces covalentes O-H. Dichos enlaces coordinados y grupos OH pueden ser de utilidad porque confieren basicidad a la superficie del soporte, favoreciendo la interacción con el CO_2 (ácido).

4.6 Fisisorción de N_2 a 77 K.

Una característica deseada en un catalizador sólido es una alta área superficial específica del soporte, ya que esto puede favorecer una mayor distribución del metal soportado y mayor presencia de sitios activos. Por lo que

se llevó a cabo el análisis de isothermas obtenidas en la fisisorción de N_2 para las muestras NaTNT's y Rh/NaTNT's.

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de los NaTNT's y Rh/NaTNT's se muestran en la Figura 13. Las isothermas de sorción de ambas muestras corresponden al tipo IV según la clasificación IUPAC [89], característico de un sólido con microporosidad ($D_p < 2$ nm), y mesoporosidad ($2 < D_p < 50$ nm) [82-83]; el consumo con tendencia asintótica en presiones relativas cercana a 1 es asociada al llenado de los mesoporos y macroporos [90]. El ciclo de histéresis obtenido es la combinación de H1 y H3, según clasificación IUPAC [89-90]. La forma del ciclo de histéresis encontrado en presiones relativas cercanas a la unidad es del tipo H3, asociado a la condensación capilar en mesoporos no uniformes en sólidos aglomerados [90]; la forma con la que cierra el ciclo de histéresis es del tipo H1, el cual es asociado a la condensación capilar en poros cilíndricos abiertos y uniformes [90]. El área superficial específica, obtenida por el método BET considerando un intervalo de presiones relativas entre 0.06 y 0.3 es de 180.2 y 201 m^2/g para las muestras de NaTNT's y Rh/NaTNT's, respectivamente; dichos resultados son parecidos a lo reportado por otros autores [72,91-93]. Cohelo et al [72] reportaron un aumento en el área específica al incorporar Co, Ni y Pt en NaTNT's, asociando este resultado a expansión de los nanotubos, lo que lleva a consumir mayores cantidades de N_2 [89-90]. Esto se confirma con el aumento de la porosidad en la muestra de Rh/NaTNT's, incrementando de 0.675 cm^3/g para NaTNT's a 0.75 cm^3/g para la muestra con Rh impregnado. Los valores de las constantes C de la ecuación BET para los NaTNT's y Rh/NaTNT's fueron de 65.32 y 56.48, respectivamente; este valor es

relacionado con la energía de interacción entre la monocapa (calor de adsorción) y la superficie (calor de licuefacción).

Utilizando la curva de desorción, se obtuvo la distribución de volúmenes de poros por el método BJH con corrección Harkins-Jura con un valor n igual a la unidad, el cual es recomendado para mesoporos de forma cilíndrica abiertos. Los resultados se muestran la Figura 14. En ambas muestras se observaron una distribución de poros con diámetros de 3.75 - 4.1 nm y de 36.7 nm. Los poros son asociados al diámetro interno de los nanotubos y por aglomeración de nanotubos, respectivamente [91,94]. Dicha porosidad fue observada también en el análisis TEM.

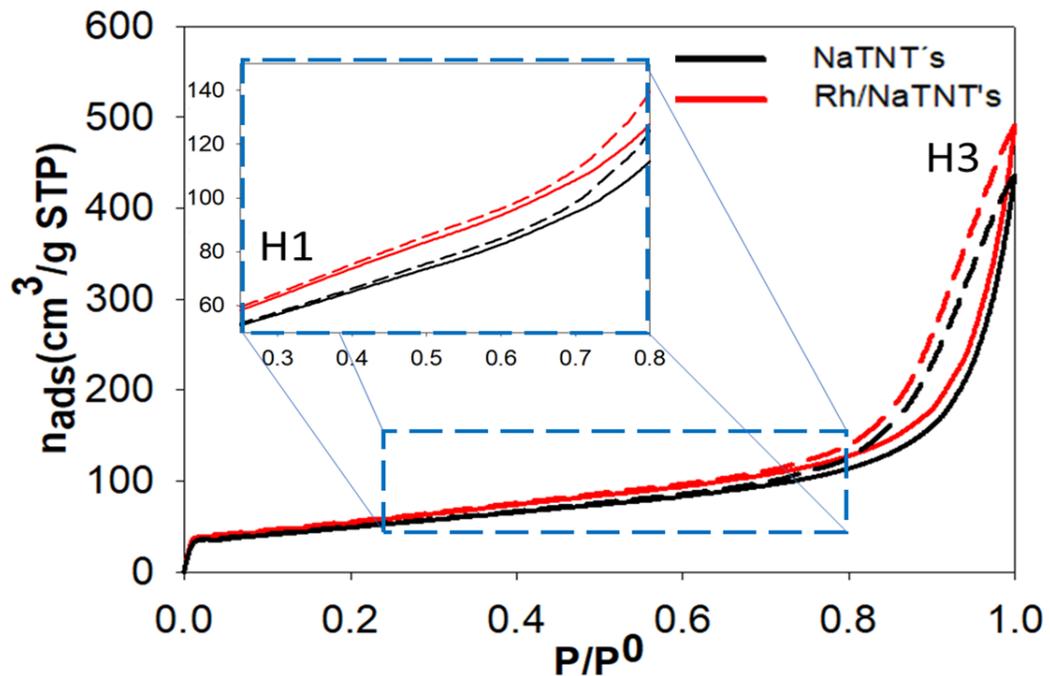


Figura 13. Isothermas de adsorción (línea sólida) y desorción (línea discontinua) de N_2 a 77 K en muestras de NaTNT's y Rh/NaTNT's.

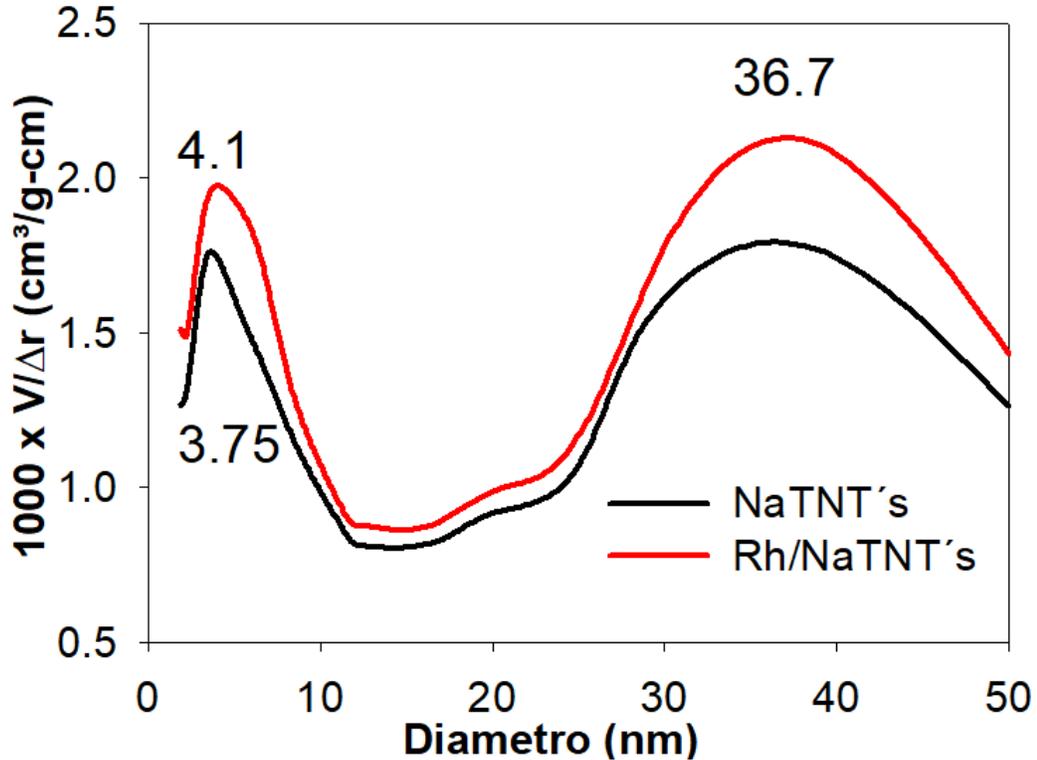


Figura 14. Distribución de poros por método BJH en muestras de NaTNT's y Rh/NaTNT's.

Estos resultados de adsorción de N₂ demuestran que la incorporación de Rh en el soporte no modifica de forma significativa las propiedades texturales de los NaTNT's.

4.7 Microcalorimetría de adsorción con CO₂ en NaTNT's y Rh/NaTNT's.

Los resultados de las pruebas de calorimetría de adsorción de CO₂ para las muestras NaTNT's y Rh⁰/NaTNT's se muestran en la Figura 15, los cuales fueron importantes para demostrar la presencia y naturaleza de sitios básicos, así como observar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción. Las temperaturas de adsorción se muestran entre paréntesis. Además, se incluye en la figura los intervalos del calor diferencial de adsorción del CO₂ en los sitios

básicos presentes del soporte. La asignación de los sitios básicos y sus intervalos de calor de adsorción son asignados con base en referencias [20,88]. Como se muestra en la Figura 15, los NaTNT's presentan sitios básicos fuertes (coberturas cercanas a $0.1 \mu\text{mol/g}$) con un calor de adsorción de 195 kJ/mol , así como una población marcada de sitios básicos débiles ($2.15 \mu\text{mol/g}$) con calores diferenciales rondando en 80 kJ/mol . Dicha tendencia de decaimiento lineal del calor con la cobertura es característica en óxidos metálicos con propiedades anfóteras, como lo muestran los NaTNT's, TiO_2 y aluminatos [20,88]. Comparando los resultados con referencias, los calores diferenciales son similares a lo reportado por otros autores, sin embargo, las coberturas obtenidas fueron mucho más bajas a las mismas condiciones experimentales ($9 \mu\text{mol/g}$) [20]. La posible razón de la baja cobertura es debido al colapso de la muestra compactada (pastilla). Esto pudo generar resistencia a la transferencia de masa llevando a tener bajas coberturas a tiempos prolongados de equilibrio. En el Apéndice 2 se muestra la isoterma de adsorción de CO_2 con la presión de equilibrio, observándose un comportamiento lineal, característico en procesos de adsorción con resistencia a la transferencia de masa y a una superficie insaturada de adsorbente en el adsorbato.

Para la muestra Rh/NaTNT's, se presentó una población de sitios básicos con fuerzas intermediarias/débiles entre 115 y 100 kJ/mol (mayores que la muestra de NaTNT's) y la cobertura de CO_2 presentó un aumento de casi 3 veces ($8.4 \mu\text{mol/g}$) a menores presiones de equilibrio (4 veces menos) con respecto a los nanotubos sódicos. Esto confirma que en la microcalorimetría aplicada en los

NaTNT's hubo resistencia a la transferencia de masa (ver Apéndice 2). El aumento del calor de adsorción puede ser atribuido a una mayor fuerza de interacción del CO₂ en los sitios básicos, mientras que el aumento de la cobertura puede ser asociada a la ausencia de resistencia de transferencia de masa y a la misma naturaleza exotérmica de la adsorción del gas en los sitios básicos del soporte [30,50,95-96]. En el Apéndice 2 se muestra la isoterma de adsorción de CO₂ con la presión de equilibrio para la muestra de Rh/NaTNT's, observándose un comportamiento logarítmico, característico de una saturación o de máxima cobertura del adsorbente en la superficie.

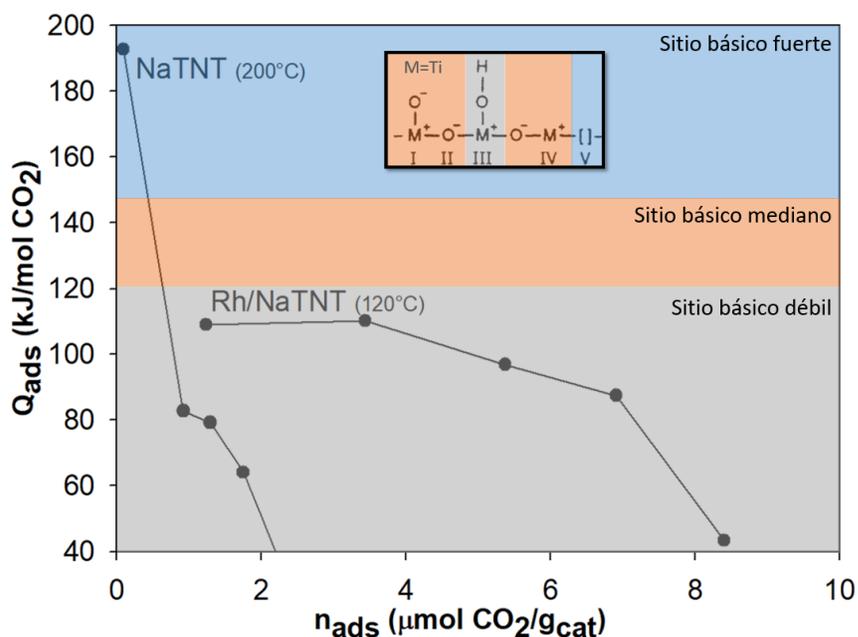


Figura 15. Microcalorimetría de adsorción de CO₂ para la muestra NaTNT's calcinada a 500°C y Rh⁰/NaTNT's calcinada a 400 °C y reducida a 300°C.

La presencia de sitios fuertes en los NaTNT's se podría deber a la presencia de vacancias de O debido a una deshidroxilación parcial durante la calcinación a 500°C formando especies de carbonatos bidentados [20,88,96]. Por

otro lado, la marcada población de sitios básicos débiles en ambas muestras es debido a grupos OH presentes después de la calcinación y a especies bidentadas débilmente adsorbidas con iones Na^+ [20,84]. En la Figura 17 se muestra un esquema de las especies de carbonatos antes mencionadas. En el caso de la muestra con Rh, la ausencia de los sitios fuertes es debido a una calcinación a menor temperatura (400°C vs 500°C en NaTNT's) [30,97]. En resumen, ambas muestras presentaron sitios básicos débiles capaces de reaccionar con el CO_2 , los cuales son de suma importancia, ya que durante la reacción estas especies de carbonatos serán los intermediarios a la ruta de la formación de iones acetato, tal como han reportado otros autores [30,83,86].

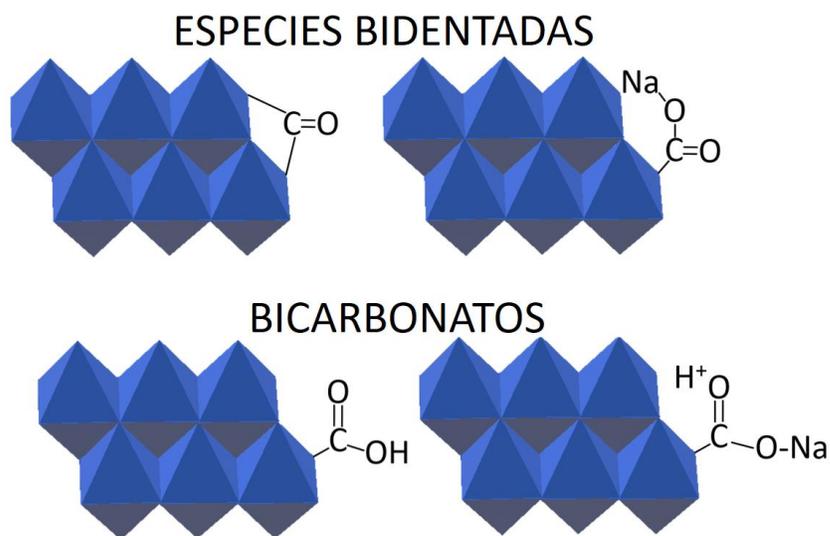


Figura 16. Especies de carbonatos formados en la superficie de los NaTNT's observados en microcalorimetría.

El aporte de los resultados de este experimento es de suma importancia, ya que se comprobó la capacidad de adsorber CO_2 del soporte, destacando la presencia de una población de sitios básicos débiles capaces de adsorber al CO_2 .

La presencia de estos sitios débiles es importante ya que pueden formar especies adsorbidas en la superficie que pueden reaccionar [30].

4.8 Estudios por espectroscopia infrarroja de adsorción de moléculas de prueba en las muestras.

4.8.1 Adsorción y desorción de CO₂ sobre NaTNT's.

Es conocido que, debido a su carácter ácido, el CO₂ puede utilizarse como molécula de prueba para identificar sitios básicos en la superficie de sólidos [88-98]. Por ejemplo, se puede enlazar con los grupos OH aislados de la superficie para formar bicarbonatos, con iones oxígeno para formar diferentes tipos de carbonatos, especies de carboxilatos, entre otras [30,88-98]. Cuando el CO₂ se adsorbe para formar estas especies, puede utilizarse espectroscopia IR para identificarlas, pues aparecen diferentes bandas de absorción que son específicas para cada especie. La basicidad de los sitios es importante en las reacciones de conversión de CO₂, ya que los sitios débiles forman especies de carbonatos reactivos [30,84,88].

En la Figura 17 se presentan los espectros IR obtenidos de los NaTNT's en atmosfera de N₂ después de ser expuestos a CO₂. Debido a que los carbonatos muestran bandas de absorción en un intervalo de 1200-2000 cm⁻¹, se decidió hacer el análisis en este intervalo de frecuencia. En el espectro a 25 °C aparecen bandas a 1230, 1400 y 1641 cm⁻¹ asignadas a los modos vibracionales δ_4 C-OH, ν_3 (OCO)_s y ν_3 (OCO)_a de las especies de iones bicarbonato [20,30,99-102]; las

bandas a 1447, 1661, 1920 cm^{-1} son asignadas a los modos vibracionales δ C-OH, $\nu_4(\text{C-O})_a$ y $\nu(\text{C-O-Na})$ de especies de carbonatos enlazados al sodio [103-104]; las bandas a 1706 y 1762 cm^{-1} son asociadas a los modos vibracionales $\nu_2(\text{OCO})_s$ y $\nu_3(\text{OCO})_a$ de especies de carbonatos bidentados con iones Na^+ [100-101]; la banda a 1365 cm^{-1} es atribuida al modo $\nu_3(\text{OCO})_s$ de carbonatos monodentados [100]; la banda a 1586 cm^{-1} es atribuida al modo $\nu_2(\text{OCO})_s$ de especies bidentadas por presencia de vacancias de O [96-97] y la banda a 1626 cm^{-1} es asociada al modo flexión del agua [20]. Dichas especies de carbonatos son representadas en la Figura 16 y las asignaciones de sus bandas de absorción correspondientes se muestran en la Tabla 3. La presencia del bicarbonato de sodio confirma la interacción del sodio con CO_2 [20,103]. Los bicarbonatos o especies bidentadas con Na son asociados a la adsorción de CO_2 en sitios básicos débiles (O-H, O-Na), tal y como se encontró en el análisis de microcalorimetría de adsorción con CO_2 (sección 4.7), en donde se encontró una cobertura de 2.15 $\mu\text{mol/g}$ de estos sitios. Para el espectro de 75°C, las intensidades de los modos vibracionales de los bicarbonatos o los bidentados de sodio disminuyeron y casi desaparecieron a 125°C. Esto confirma la débil interacción de dichas especies en la superficie [20,30]. Se puede observar que las especies monodentadas se desorben a 175°C resultado de una débil interacción del CO_2 con el oxígeno superficial. Por último, las bandas atribuidas a carbonatos bidentados mantienen su intensidad a 425°C, lo que demuestra una fuerte interacción ácido-base [20,101]. De forma similar, los resultados de calorimetría mostraron altos valores de calores de

adsorción de 180 KJ/mol para este tipo de carbonatos. Estos resultados confirman la presencia de sitios activos al CO₂ de baja basicidad capaces de formar bicarbonatos, los cuales han sido propuestos como intermediarios de reacción (para formar carbonilos de Rh y acetatos) en reacciones de hidrogenación de CO₂ [30,88,95].

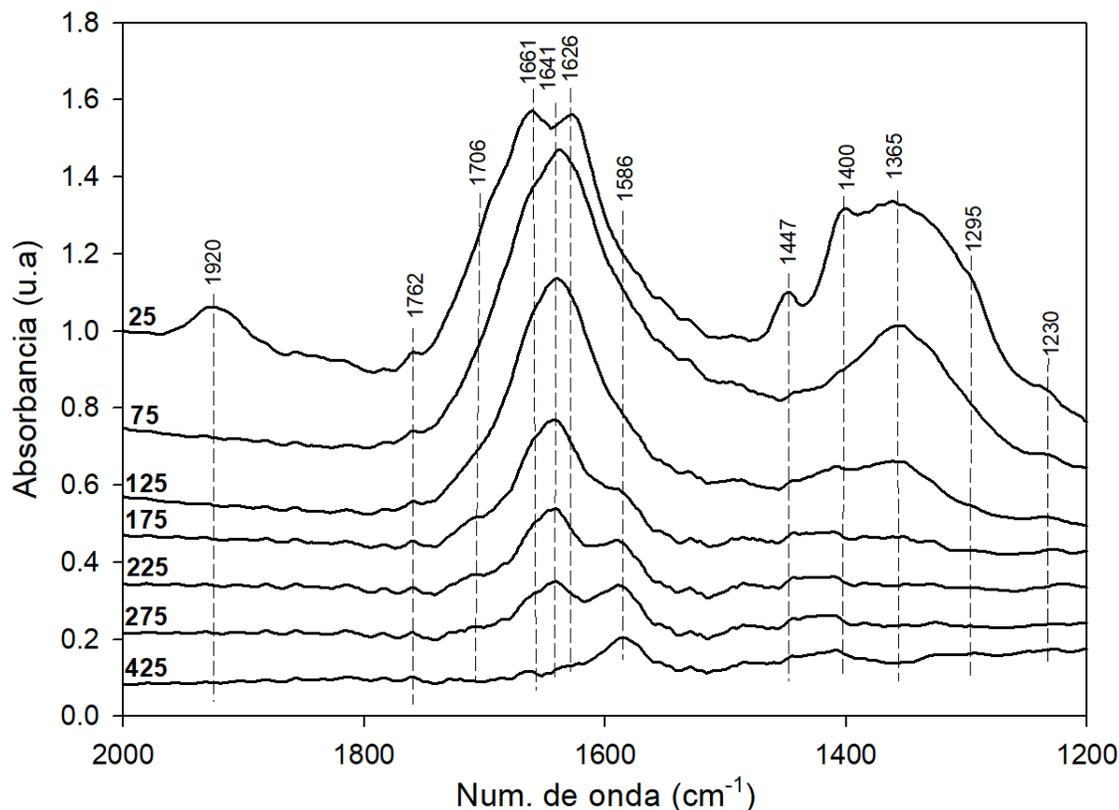


Figura 17. Espectros IR de NaTNT's en atmosfera de N₂ después de la exposición de CO₂ a 25°C

Tabla 3.

Asignación de las bandas de absorción IR y frecuencias observadas durante la adsorción de CO₂ sobre NaTNT's.

Frecuencia cm ⁻¹	Modo de vibración	Especie química	Ref.
1230	δ ₄ C-OH	Ion bicarbonato	30,99-102

1295	δ C-OH	NaHCO ₃	103-104
1365	ν_3 (OCO) _s	Carbonato Monodentado	100
1400	ν_3 (OCO) _s	Ion bicarbonato	30,99-102
1447	ν_2 (C-O) _s	NaHCO ₃	103-104
1586	ν_3 (OCO) _a	Carbonato bidentado	20,100-101
1626	δ H ₂ O	Agua	20
1641	ν_3 (OCO) _a	Ion bicarbonato	20,30,99-102
1661	ν_4 (C-O) _a	NaHCO ₃	103-104
1706	ν_3 (OCO) _a	Carbonato bidentado	20,100-101
1762	ν_3 (OCO) _a	Carbonato bidentado	20,100-101
1920	ν (CO-Na)	NaHCO ₃	103-104

4.8.2 Adsorción y desorción de piridina en NaTNT's.

Así como el CO₂ es usado como molécula de prueba para identificar sitios básicos, la piridina es usada para identificar sitios ácidos en la superficie de un catalizador. Conocer la presencia y la acidez de dichos sitios en el soporte es importante ya que pueden inhibir la adsorción de moléculas de carácter ácido (como el CO₂) por repulsión electrostática, así como generar productos secundarios o productos fuertemente enlazados en la superficie [100-107]. Los espectros IR de los NaTNT's en atmósfera de N₂ después de la adsorción de piridina a distintas temperaturas de desorción se muestran en la Figura 18. Las señales de las bandas de los modos vibracionales ν_8 CCN (1650-1570 cm⁻¹) son

relacionados con la interacción de la piridina con sitios ácidos, por lo que se estudiaron las bandas observadas en este intervalo de frecuencias [105-107]. Después de inyectar la dosis de piridina, se observaron bandas de absorción intensas a 1591, 1580, 1573 cm^{-1} y una de baja intensidad en 1614 cm^{-1} . En el intervalo característico de enlaces O-H (Apéndice 3), se encontró una banda ancha atribuida a la vibración de enlaces OH de agua fisisorbida (3000-3400 cm^{-1}) y una señal con intensidad negativa a 3700 cm^{-1} asociada a la interacción de los grupos Ti-OH con la piridina. La señal negativa es debido a que los espectros fueron restados de un espectro base. Dicho espectro base o blanco presentaba una mayor señal en el rango asociado al grupo Ti-OH previo a la adsorción de la molécula prueba. La banda a 1580 cm^{-1} es atribuida al modo de vibración ν_8 CCN de la piridina fase gas [105] mientras que las bandas a 1614 y 1591 cm^{-1} son atribuidas al modo de vibración ν_8 CCN de la piridina coordinada con sitios ácidos Lewis Ti^{4+} (L-py) y con grupos OH (H-py), respectivamente [105-107]. No se identificaron sitios Brönsted (ν_8 CCN en 1630-1650 cm^{-1} y ν_{19} CCN en 1500-1550 cm^{-1}) por presencia de iones Na^+ ; resultados similares fueron reportados para NaTNT's y zeolitas NaY [106-107]. Como era de esperarse, las evoluciones de las intensidades de las bandas de las especies disminuyeron con la temperatura, siendo la especie L-py la menos fuertemente adsorbida. Por otro lado, la banda de absorción del grupo TiO-H (Apéndice 3) aumentó con la temperatura debido a la desorción de la piridina H-py [105]. Estos resultados de adsorción y desorción de piridina fueron importantes, ya que demuestran que la presencia de los iones Na^+ no generan acidez. Además, este estudio demuestra la presencia de sitios

ácidos Lewis en el soporte cuando es calcinado a 500°C. Dichos sitios ácidos pueden ser los responsables de la formación de carbonatos bidentados estables observados durante los estudios de microcalorimetría y adsorción de CO₂.

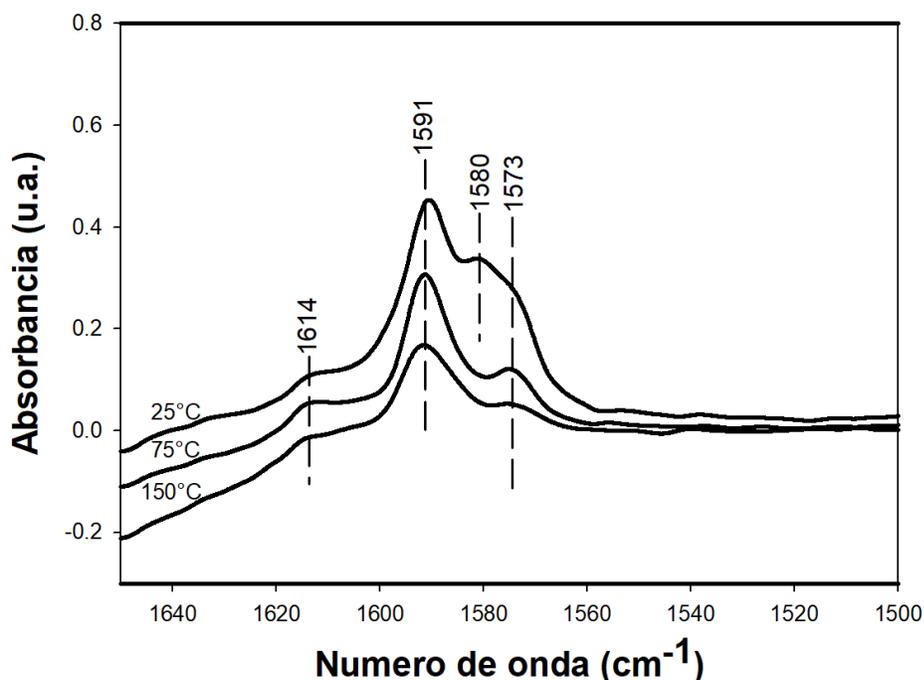


Figura 18. Espectros IR de adsorción de piridina en NaTNT's a distintas temperaturas de desorción.

4.8.3 Adsorción de acetato de metilo a 120°C en NaTNT's y Rh/NaTNT's.

En las pruebas catalíticas se encontró como producto principal de la hidrocarboxilación de metanol al acetato de metilo. Por ello, debido a la falta de estudios reportados, se decidió realizar pruebas de adsorción de este compuesto por DRIFTS para identificar las posibles bandas características de acetato de metilo sobre NaTNT's y Rh/NaTNT's.

En la Figura 19 se muestran los espectros de absorción de acetato de metilo a 120°C en NaTNT's y Rh/NaTNT's. Ambos espectros presentan bandas en 1054 (ν_s O-CH₃), 1160 (ρ C-CH₃), 1290 (ν_s C-CH₃), 1381 (ν_s C-OCH₃), 1438 (ρ_a O-CH₃), 1730

($\nu_{\text{C=O}}$), 2844 ($2\delta_{\text{s C-CH}_3}$), 2920 ($\nu_{\text{s C-CH}_3}$), 2950 ($\nu_{\text{s O-CH}_3}$), 2990 ($\nu_{\text{a C-CH}_3}$) y 3015 cm^{-1} ($\nu_{\text{a O-CH}_3}$) atribuidas al acetato de metilo adsorbido [108-112]. Además, aparece una banda a 3664 cm^{-1} característica del estiramiento del enlace de grupos OH aislados. Se observa que después de la adsorción del acetato de metilo su intensidad disminuye, por lo que posiblemente el acetato de metilo forma puentes de hidrógeno con estos grupos OH, tal como otros autores han reportado [108,111-112].

Por otro lado, en el espectro de NaTNT's aparecen algunas bandas características de grupos metoxi a 2817 ($\nu_{\text{s O-CH}_3}$) y entre 1020-1120 cm^{-1} ($\nu_{\text{r O-CH}_3}$), y de acetatos superficiales a 1530- 1590 cm^{-1} ($\nu_{\text{-COO-}}$) [31,108,110-112] La formación de estas especies se debe a la descomposición del AM. La banda en 1663 ($\nu_{\text{C=O}}$) ha sido asignada por distintos autores a una posible oligomerización del acetato de metilo [108,111,113].

En el espectro de Rh/NaTNT's se observan algunos cambios respecto al de los NaTNT's. La intensidad de la banda del acetato superficial disminuyó (1530-1590 cm^{-1}) mientras que aparecen dos bandas a 1687 y 2020 cm^{-1} , las cuales han sido asignadas a especies Rh(I)-acetil ($\nu_{\text{C=O}}$) y Rh-CO ($\nu_{\text{C=O}}$), respectivamente [31,114]. Estas observaciones sugieren la descomposición del acetato de metilo adsorbido o una difusión del acetato superficial hacia el Rh. Debido al estado electrónico insaturado del Rh, posiblemente formó un enlace con el acetato.

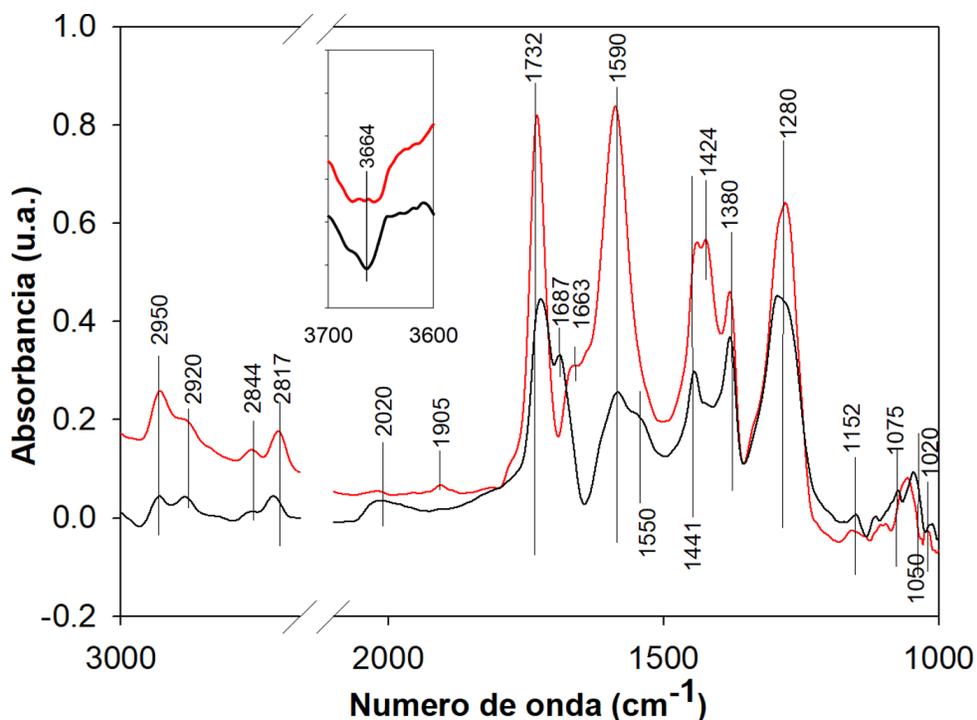


Figura 19. Espectro IR de adsorción de AM a 120°C en NaTNT's (línea roja) y Rh/NaTNT's (negra). El cuadro superior muestra el rango de frecuencias de la banda del OH aislado.

4.8.4 Adsorción de metanol a 70°C en Rh/NaTNT's.

En la Figura 20 se muestra el espectro de la adsorción del metanol a 70°C, en el cual aparecen bandas a 1053, 1113, 1151, 1393, 1443, 1612, 1667, 1713, 1773, 2020, 2335, 2529, 2600, 2830, 2926, 3113 y 3435 cm^{-1} ; también se presentaron 2 bandas con intensidades negativas en 3670 y 3720 cm^{-1} . Estas últimas 2 bandas son asociadas a grupos OH superficiales y sus intensidades negativas confirman la interacción de estos grupos con el metanol [105,111-112]. Las mismas bandas fueron observadas en la adsorción de AM. Las bandas a 1053, 1113, 1151, 1441, 2830 y 2926 cm^{-1} han sido asignadas a los modos vibracionales $\nu(\text{CO})$, $\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{CH}_3)$, $2\delta(\text{CH}_3)$ y $\nu(\text{CH})$ de grupos metoxi, mientras que la banda a 1612 cm^{-1} es asociada a la presencia de agua fisisorbida [31,115].

Se ha reportado que los grupos metoxi se forman por la disociación de metanol adsorbido. Las bandas a 2020 y 2335 cm^{-1} son características a los modos vibracionales $\nu(\text{CO})$ de Rh-CO y CO_2 , esto puede indicar descomposición del metanol sobre la superficie [31]. La banda en 2335 cm^{-1} también puede asociarse a la presencia del CO_2 ambiental en la celda. Las otras bandas en 1713, 1773, 2529 y 2600 son asignadas a la presencia de formaldehído, el cual es el producto intermediario a la formación de los carbonilos de Rh [116-118]. Estos resultados sugieren que el metanol se disocia para formar grupos metoxi, los cuales se convierten en formaldehído y posteriormente en carbonilos de Rh.

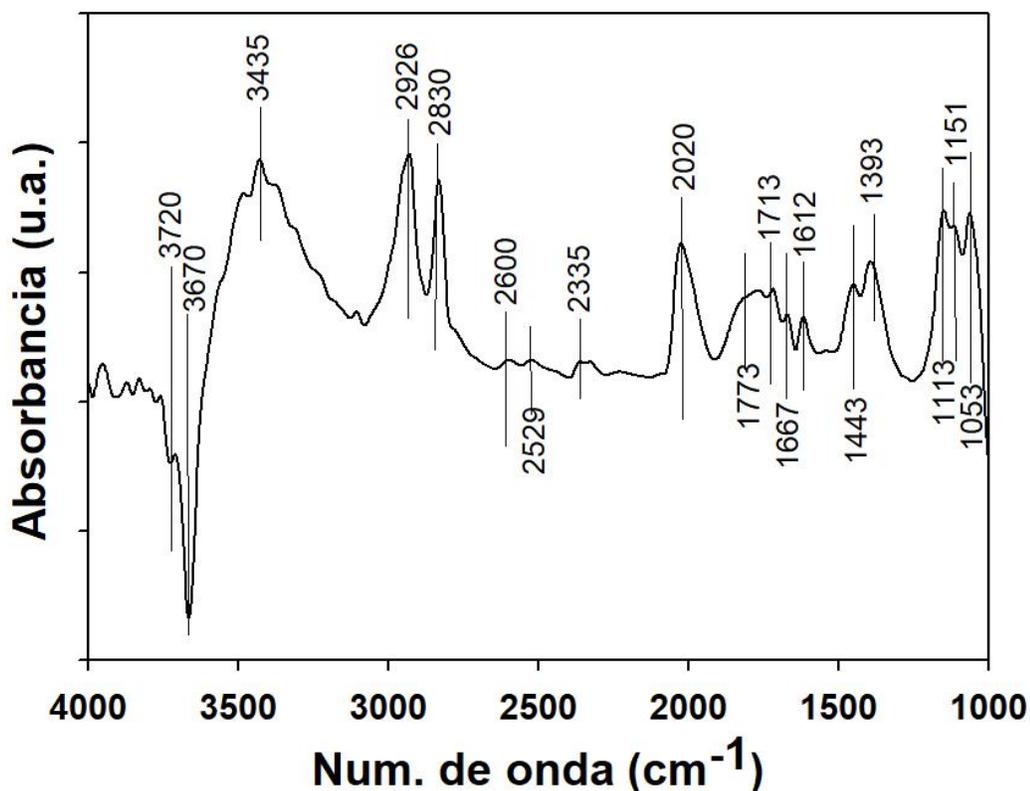


Figura 20. Espectro IR de adsorción de metanol en Rh/NaTNT's a 70°C.

4.9 Actividad catalítica.

Antes de estudiar el efecto de la temperatura y flujo volumétrico con la velocidad de reacción, se llevaron a cabo pruebas catalíticas preliminares de los catalizadores de Rh/NaTNT's para demostrar su actividad. Dicho estudio se hizo con un flujo total de 140 STP mL/min de gases con una relación mol 1:1 de CO₂/H₂ a 130°C. En los cromatogramas de los productos de reacción se encontraron 2 picos, asociados a acetato de metilo (AM) (t_r=1.7 min) y metanol (t_r=2 min) (Apéndice 1); no hubo presencia de ácido acético (AA) (t_r=3.5 min). En experimentos similares se probaron los NaTNT's como catalizadores. En dicho escenario no se presentó la formación de AM o algún otro producto, confirmando la importancia de la presencia del Rh durante la reacción.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de las pruebas catalíticas y la evaluación del criterio Weisz-Prater (W-P) y por el módulo Weisz (ϕ') a 130°C con distintas velocidades de flujo.

Según el criterio W-P, las reacciones se encuentran en ausencia de resistencia a la transferencia de masa interna cuando se cumple la siguiente condición [66]:

$$N_{W-P} \leq \frac{\Re R_p^2}{C_s D_{ef}} \leq 0.3 \quad \text{Ecuación (7)}$$

donde \Re es la tasa de producción de AM por volumen de reacción, R_p es el radio promedio del tamaño de partícula del soporte, D_{ef} es la difusividad efectiva del metanol y C_s es la concentración del metanol en la superficie del catalizador. Para este cálculo se consideró que no hay resistencia a la

transferencia interfacial o externa, de modo que, la concentración de metanol superficial es igual a la concentración inicial en el seno de los gases ($C_s=C_0$). El tamaño de partícula se delimitó usando un tamiz 250 (0.058 mm), mientras que la difusividad efectiva se calculó con la ecuación de Bosenquet (Ecuación 8). Dicha ecuación es expresada de la siguiente manera [66,119]:

$$D_{ef} = \frac{1}{\frac{1}{D_d} + \frac{1}{D_{Kn}}} \quad \text{Ecuación (8)}$$

donde D_b y D_{Kn} son la difusividad molecular en la fase gas (Ecuación 9) y difusividad en los poros con ecuación de Knudsen (Ecuación 10), respectivamente. Ambas son basadas en la teoría de los gases y son expresadas de la siguiente manera:

$$D_b = \frac{\lambda_g}{3} \left(\frac{8Tk_B}{\pi m} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación (9)}$$

$$D_{Kn} = \frac{d_p}{3} \left(\frac{8Tk_B}{\pi m} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación (10)}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, m es el peso molecular del metanol, d_p es el diámetro de poro promedio y λ_g es la distancia libre de colisión, la cual es estimada con la Ecuación 11 considerando un diámetro molecular (σ) de 450 Å.

$$\lambda_g = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 C_0} \quad \text{Ecuación (11)}$$

Los valores promedio para D_b y D_{Kn} fueron de 1.38 y 0.048 cm²/s, respectivamente. Estos números demuestran que el efecto de la difusión molecular es despreciable comparada con la relacionada a los poros, obteniéndose errores de estimación en la difusión efectiva menores de 4%.

En el caso del cálculo del módulo Weisz, φ' (Ecuación 12) [67], la ausencia de la resistencia de transferencia interna se demuestra cuando el módulo adimensional es mucho menor de la unidad. Dicho módulo se expresa de la siguiente forma:

$$\varphi' < \frac{\Re L^2}{C_0 D_{ef}} < 1 \quad \text{Ecuación (12)}$$

donde \Re , D_{ef} y C_0 son los mismos parámetros usados en el criterio W-P, y L es la dimensión característica entre el volumen de poros y área del catalizador.

Como podemos ver en la Tabla 4, la desigualdad mostrada en la Ecuación 1 para el criterio W-P se cumple en todo el rango de flujos usados, demostrando la ausencia de resistencia a la transferencia interna en el rango de flujos usados. Además, en el caso del módulo φ' , también se cumple la condición que los valores sean menores a 1 en todo el rango estudiado, confirmando lo asentado por el criterio W-S. Ambos parámetros confirman que los experimentos se realizaron en el régimen cinético. Para que el primer término no se cumpliera para los flujos usados, el tamaño de radio de partícula debería superar 0.5 centímetros. Por otro lado, no hay condiciones experimentales realistas para que la condición del módulo φ' no sea cumplido.

Para los cálculos de difusión efectiva se obtuvieron valores promedio de 1.38 y 0.048 cm²/s para la difusión molecular del metanol en los gases y en los poros, respectivamente. Estos números demuestran que el efecto de la difusividad molecular es despreciable al compararla con la relacionada a los poros, obteniéndose errores de estimación de difusión efectiva menores de 4% al no ser considerada.

Tabla 4. Resultados de actividad catalítica de la hidrocarboxilación de metanol a 130 °C y presión atmosférica utilizando Rh/NaTNT's como catalizador.

Comprobación de régimen cinético por criterio W-P y modulo ϕ' .

Flujo mL/min	TOF molAM/molRh-h	Criterio W-P	Módulo Weitz
		$R_p^2 R_p^2 / C_0^2 D_{eff}$ adim.	ϕ' adim.
50	1.05	5.65E-06	1.12E-13
70	1.48	8.2E-06	1.62E-13
80	1.41	8.24E-06	1.63E-13
90	0.49	2.29E-06	4.53E-14
110	0.15	7.81E-07	1.55E-14

Masa de catalizador = 30 mg

En la Figura 21 se presentan los valores de la actividad catalítica, TOF (molAM/molRh-h), con el flujo. Considerando una dispersión del 100%, los TOF rondan entre 0.15 y 1.49 molAM/molRh-h, con un máximo a 70 mL/min.

El aumento de la actividad con el flujo hasta alcanzar el punto máximo puede ser asociado a una mayor cantidad del CO₂ adsorbido en el catalizador. El aumento del flujo volumétrico podría promover la transferencia de calor durante el proceso de adsorción del CO₂ en el soporte. [74]. Por lo tanto, más

CO₂ adsorbido. Esto último favorece la formación de dicarbonilos, los cuales son especies intermediarias a la formación del acetyl de Rh [11,13]. La posterior disminución de producción con el flujo se asocia la disminución del tiempo de residencia o una posible desactivación o competencia entre el CO₂ y metanol por los sitios activos del soporte [74].

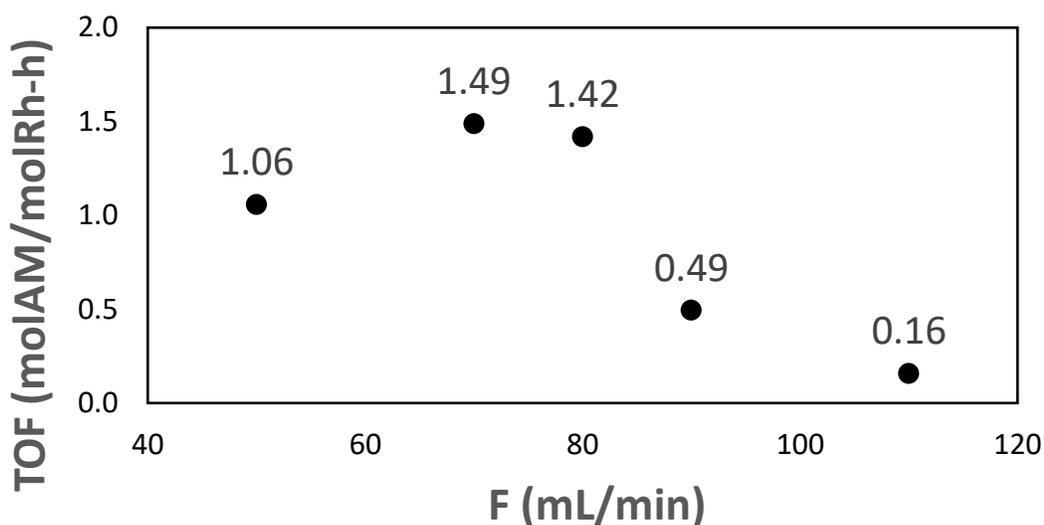


Figura 21. Efecto del cambio de flujo de alimentación al reactor de lecho fijo sobre la actividad catalítica para Rh/NaTNT's a 130°C.

En la Figura 22 se muestra los resultados de la variación de la actividad catalítica del Rh/NaTNT's con la temperatura, de 130 a 160°C, con un flujo fijo de 80 mL/min. Se observa una tendencia descendente de la producción de acetato de metilo con la temperatura, disminuyendo, cerca del 40% a 160°C. Esta disminución se debe posiblemente a una reacción en competencia, a la deshidratación de metanol para producir DME [120] o debido a una disminución de la capacidad de adsorción de CO₂ en el soporte a esas condiciones [20,31]. Schiffino et. al. [120], llevaron a cabo un estudio de la deshidratación del metanol

en alúmina usando espectrometría de masas. Los autores proponen que el DME se forma por la reacción entre de los grupos metoxi y el metanol molecularmente adsorbido en el soporte. Esta reacción puede suceder en los NaTNT's de forma similar. El DME a condiciones normales se encuentra en fase gas, razón por la cual no fue captado en la trampa térmica.

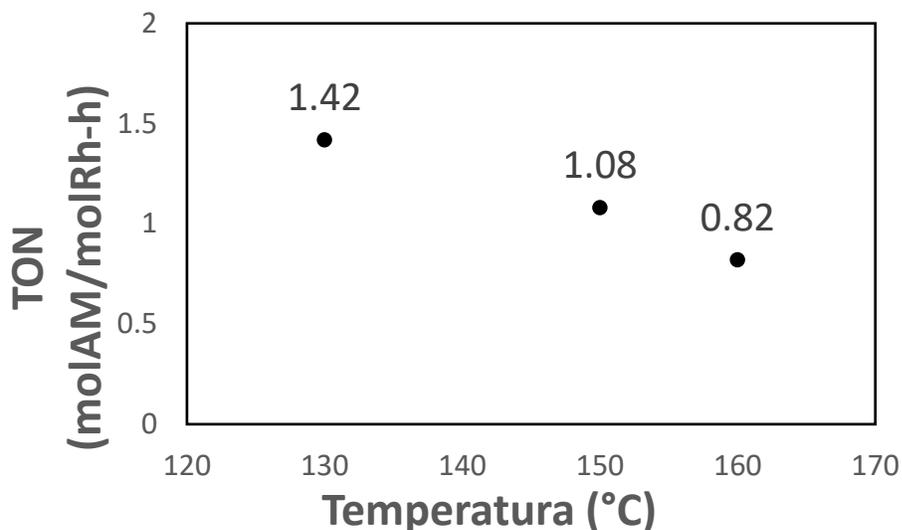


Figura 22. Relación entre la producción de acetato de metilo con la temperatura para Rh/NaTNT's a 80 mL/min.

En el sistema de reacción, fue complicado capturar los productos gaseosos no condensables; por ello, no se reportan valores de selectividad para todos los productos. En su lugar se decidió utilizar el valor de TOF para comparar la tasa de producción de acetato de metilo con otros estudios reportados en sistemas heterogéneos [121-126]. La selectividad de los catalizadores hacia los productos de interés depende de muchas variables como las condiciones de reacción, la cantidad de catalizador utilizada, la carga másica del metal soportado, dispersión, etc. Puesto que en este caso se compara con una reacción

y tipos de catalizadores distintos, consideramos que la comparación del TOF es más directa, tal como lo recomendó M. Boudart hace algunos años [127].

Se observa en la tabla 5 que otros autores han alcanzado mayor actividad en la producción de acetato de metilo; sin embargo, se debe tener presente que en caso de la hidrocarboxilación de metanol se requieren dos reacciones secuenciales. Primero tiene que ocurrir la transformación del CO₂ a CO, el cual una vez formado, reacciona con metanol y el promotor para formar el acetato de metilo. Por lo que consideramos que la ruta propuesta en este proyecto es prometedora, pero tiene como etapa crucial la activación efectiva del CO₂. Estudios posteriores requerirán mejorar las características del catalizador para incrementar la tasa de reacción de la primera etapa.

Tabla 5.

Valores de TOF reportados para la producción de AM en distintos sistemas de reacción por la vía heterogénea.

Catalizador	% p, SAR o H ⁺	Condiciones de reacción	TOF molAM/*-h	Ref
Rh/TiO ₂ **	2%	1 atm 140°C	700.4	113
Cu/MOR**	2.4% SAR=8	10 atm 300°C	1.33	126
Zn/MOR**	3.05% Zn SAR=6.5	10 atm 210°C	0.302	126
H-MOR**	0.55 mmolH ⁺ /g	0.85 atm 200°C	0.43	124
Au/TiO ₂ ***	3.1%	1 atm 200°C	1122.9	123

RhCl ₃ /NaX ^{***}	0.25%	1 atm 250°C	69.6	125
RhCl(CO)(PPh ₃) ₂ / Al ₂ O ₃ ^{***}	1.39%	1 atm 250°C	55.7	125
Rh(CO) ₃ /C ^{***}	3%	1 atm 250°C	34.8	125
RhCl ₃ /NaX ^{***}	1%	1 atm 250°C	13.9	125
Cu/TiO ₂ -SiO ₂ ^{***}	10.25%	10 atm 230°C	1.09	121
H-MOR ^{***}	SAR=10	1.7 atm 150°C	0.92	122

*=mol de metal soportado, Al⁺ o H⁺.

**=carbonilación de DME.

***=carbonilación de metanol.

4.10 Caracterización de los catalizadores Rh/NaTNT's a través de DRIFTS

in-situ durante la hidrocarboxilación de metanol.

Durante las pruebas catalíticas se confirmó que los catalizadores Rh/NaTNT's son activos en la reacción de hidrocarboxilación de metanol a presión atmosférica y temperaturas de 130-160°C. Para tratar de explicar lo que sucede de forma general en la superficie del catalizador, se llevó a cabo la caracterización de los catalizadores por espectroscopia IR in-situ.

El primer experimento fue el estudio en condiciones de reacción con el incremento de la temperatura. Los espectros tomados a distintas temperaturas de la reacción de hidrocarboxilación de metanol se muestran en la Figura 23. La Figura se dividió en regiones del infrarrojo medio para una mejor presentación: 2200-1900 (imagen insertada) y 1900-1000 cm⁻¹. Los espectros fueron tomados

a temperaturas de reacción de 50°C (negro), 100°C (rojo) y 120°C (azul), con una relación volumen CH₃OH/CH₃l de 25:1. La asignación de los modos vibracionales de las bandas observadas se muestran en la Tabla 6.

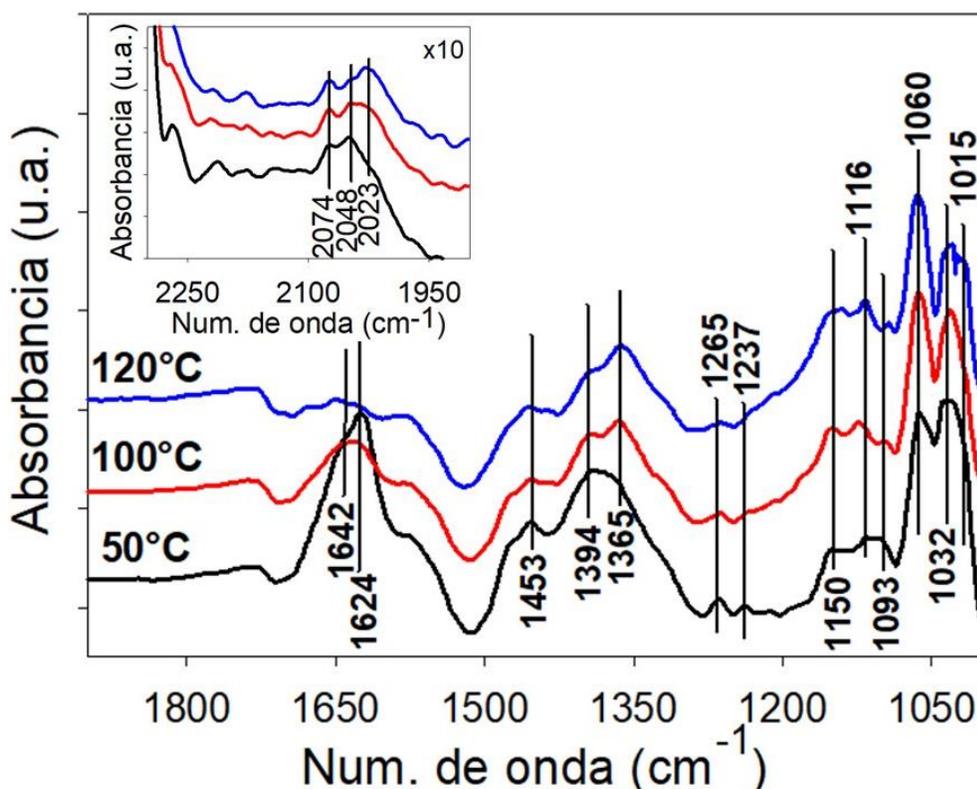


Figura 23. Espectros DRIFTS durante la hidrocarboxilación de metanol en Rh/NaTNT's a distintas temperaturas usando relaciones 25:1 v/v CH₃OH/CH₃l.

Tabla 6.

Asignación de bandas obtenidas de análisis DRIFTS de la hidrocarboxilación de metanol en Rh/NaTNT's con 25:1 v/v de CH₃OH/CH₃l.

Frecuencia cm-1	Modo de vibración	Especie química	Ref
1015	v OC	CH ₃ O _(ads) triple Puente	31
1032	v OC	CH ₃ O _(ads) doble Puente	31
1060	v OC	CH ₃ OH _(ads)	31

1093-1105	ν OC	Dimetileter	113
1120	ν OC	CH ₃ O _(ads) lineal	31
1150	ρ (CH ₃)	CH ₃ O _(ads) lineal	31
1230	δ_4 C-OH	Ion bicarbonato	30,100-103
1237	ρ (CH ₃) _s	CH ₃ l	31
1265	ρ (CH ₃) _a	CH ₃ l	31
1365	ν_3 (OCO) _s	Carbonato monodentado	100
1394	ν_3 (OCO) _a	Bicarbonato	30,100-101
1624	ν_2 (OCO) _a	Agua	20
1642	δ H ₂ O	Ion bicarbonato	30,100-102
2018	ν (C=O) _s	Rh-(CO) ₂	31,112
2048	ν C=O	H-Rh-CO	50
2074	ν (C=O) _a	Rh-(CO) ₂	31,112

Para el espectro negro (50°C), en la región de 1700 – 1000 cm⁻¹, aparecen bandas las cuales en experimentos previos de adsorción de CO₂ se asignaron a especies de bicarbonatos (1642, 1394 y 1230 cm⁻¹), carbonatos bidentados (1571 cm⁻¹) y carbonatos monodentados (1365 cm⁻¹) [30,90,100-101,103]. También, aparece una banda a 1624 cm⁻¹ asignada a la flexión del enlace OH de agua adsorbida y dos bandas a 1265 y 1237 cm⁻¹ características del CH₃l gaseoso [31]. Por otro lado, las bandas a 1015, 1032, 1116 y 1150 cm⁻¹ son asociadas a especies metoxi lineales (1150/1116 cm⁻¹), doble puente (1032 cm⁻¹) y triple puente (1015 cm⁻¹) las cuales se forman por la disociación del enlace O—H del

metanol sobre la superficie [31]. En la región de estiramiento del enlace C—O aparecen 3 bandas, a 2077 y 2020 cm^{-1} que se asignan a especies de dicarbonilos de rodio $\text{Rh}-(\text{CO})_2$ [31,114], mientras que la banda a 2048 cm^{-1} se atribuye al complejo carbonil hidruro de rodio H-Rh-CO [50]. Es conocido, que partículas de rodio dispersas en soportes tiene la habilidad de convertir al CO_2 en carbonilos de rodio en presencia de hidrógeno [30,50]. Se ha propuesto que los bicarbonatos superficiales se convierten en formatos en presencia de H_2 , los cuales reaccionan con el Rh para dar lugar a la formación de carbonilos de Rh. Para los espectros a 100 y 120°C (rojo y azul, respectivamente), solo se observaron cambios en las intensidades de las bandas. Por ejemplo, las intensidades del bicarbonato, CH_3I y agua adsorbida disminuyeron. En la región de los carbonilos, la intensidad de la banda en 2020 cm^{-1} aumentó, mientras que la intensidad en 2077 cm^{-1} se mantuvo constante; esto se explica a un posible traslape entre modos vibracionales del dicarbonilo de Rh con un carbonilo de Rh lineal.

En los espectros mostrados en la Figura 23 no se formaron bandas características del acetato de metilo (producto de interés). En las pruebas la producción de este compuesto comenzó alrededor de 120 °C; sin embargo, la relación de $\text{CH}_3\text{I}/\text{CH}_3\text{OH}$ era más alta en esas pruebas. Por ello, se decidió inyectar una cantidad extra del promotor en la alimentación (relación 9:1 v/v $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{I}$), los resultados se muestran en la Figura 24 y la asignación de las bandas correspondientes en la Tabla 7. Se recolectó un nuevo espectro a 120°C (negro); posteriormente se calentó a 150°C (rojo) y 250°C (azul).

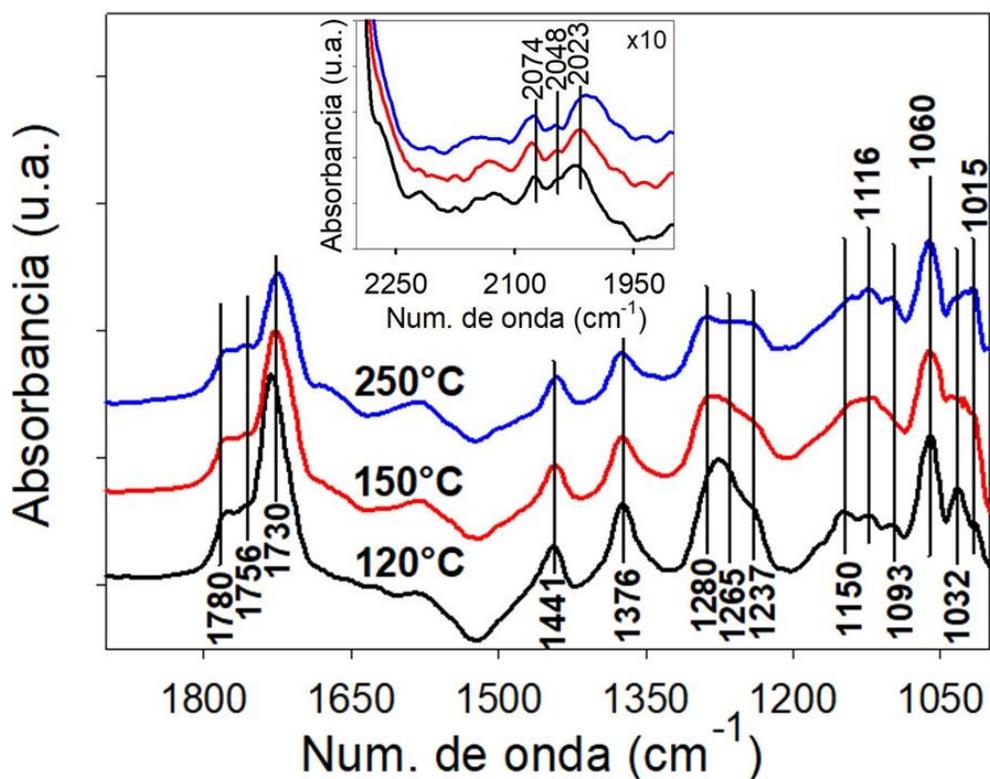


Figura 24. Espectros DRIFTS durante la hidrocarboxilación de metanol en Rh/NaTNT's a distintas temperaturas usando relaciones 9:1 v/v CH₃OH/CH₃I.

Tabla 7.

Asignación de bandas obtenidas de análisis DRIFTS de la hidrocarboxilación de metanol en Rh/NaTNT's con 9:1 v/v de CH₃OH/CH₃I.

Frecuencia cm-1	Modo de vibración	Especie química	Ref
1015	v OC	CH ₃ O _(ads) triple Puente	31
1032	v OC	CH ₃ O _(ads) doble Puente	31
1060	v OC	CH ₃ OH _(ads)	31
1093-1105	v OC	Dimetileter	113
1120	v OC	CH ₃ O _(ads) lineal	31
1150	ρ (CH ₃)	CH ₃ O _(ads) lineal	31

1237	ρ (CH ₃) _s	CH ₃ I	31
1265	ρ (CH ₃) _a	CH ₃ I	31
1280	ν (C-OCH ₃)	Ac de metilo	108
1376	ρ (CH ₃) _s	Ac de metilo	108
1441	ρ (CH ₃) _a	Ac de metilo	108
1730	ν C=O	AM _{ads}	31
1758	ν C=O	AM _{gas}	108-110
1780	ν C=O	AM _{gas}	108-110
2018	ν (C=O) _s	Rh-(CO) ₂	31,112
2048	ν C=O	H-Rh-CO	50
2074	ν (C=O) _a	Rh-(CO) ₂	31,112

Se observaron cambios en el espectro con la nueva condición, con la aparición de nuevas bandas a 1730, 1441, 1376 y 1280 cm⁻¹. Con los resultados de las pruebas de adsorción de AM (Sección 4.8.3), se confirma que estas bandas son atribuidas a acetato de metilo adsorbido en los nanotubos; también, se observaron bandas a 1780 y 1756 cm⁻¹ características del AM fase gas [108-112]. Estos resultados resaltan la importancia de la concentración del CH₃I como promotor en la reacción de hidrocarboxilación, de forma análoga a lo que se ha reportado para la reacción de carbonilación de metanol. Otros autores han reportado el rol del promotor en la carbonilación de metanol, el cual consiste en una inserción oxidativa en los carbonilos de Rh formándose una especie de acetil de Rh [13,121,122]. Dicha especie de acetil se libera por eliminación reductiva al

formarse y éste reacciona con el metanol o los grupos metoxi formando AM [13,122,128]. Debido a que el metanol estuvo en flujo continuo, sus intensidades no se vieron afectadas significativamente. Con el aumento de la temperatura la intensidad de las bandas asociadas al acetato de metilo disminuye, lo que indica que el aumento de temperatura desfavorece la producción de este compuesto, tal como se observó en las pruebas catalíticas (sección 4.9). Esto ocurre probablemente por reacciones en competencia o por la disminución de la densidad de sitios adsorbidos por el CO₂ en el soporte al aumentar la temperatura, tal como se encontró en la microcalorimetría (sección 4.7). También, se puede observar que al aumentar la temperatura, la banda a 1093 cm⁻¹ asignada al modo ν OC de dimetil éter (DME) gaseoso se incrementa [31,113]. Esto sugiere que a la par de la reacción de hidrocarboxilación de metanol ocurre la deshidratación de metanol para producir DME. Resultados similares se han encontrado para catalizadores de Rh/TiO₂ [31] y Cu/ZnO/Al₂O₃ [129] entre 150 y 200 °C, donde juega un papel importante los sitios ácidos del soporte [31,120].

Por otro lado, se puede observar que cuando la muestra Rh/NaTNT's fue activa para la formación de acetato de metilo, hubo un desplazamiento de una banda de 2020-2040 hacia 1990 cm⁻¹. Diversos autores han propuesto que esto se debe a la adición oxidativa del CH₃I en los sitios de Rh, tal como se mencionó anteriormente, o se puede también asociar a la formación de especies puenteadas de Rh debido a la disminución de sitios activos del CO₂ [13,31,74,128]. Vale la pena señalar que, en estudios donde se ha estudiado la carbonilación de metanol en condiciones homogéneas, esta etapa se considera

el paso limitante de la reacción. Por lo que nuestros resultados sugieren que la hidrocarboxilación de metanol se lleva a cabo de forma similar a la carbonilación de metanol, pero con una etapa previa muy importante, la transformación de CO_2 a CO en presencia de hidrógeno sobre los sitios de Rh. Para favorecer dicha transformación, es importante conocer el efecto de la temperatura en la adsorción del CO_2 , en donde los resultados de microcalorimetría demostraron que la capacidad de adsorción de CO_2 del soporte se ve disminuida con la temperatura. Este efecto de disminución de adsorción y la formación de DME al aumentar la temperatura pueden ser los causantes de la disminución de las cantidades de AM tanto en las pruebas catalíticas como en los estudios DRIFTS. Para el espectro a 250°C , no se observaron nuevas bandas, solo disminución de las bandas asociadas al AM adsorbido y metanol. No se detectó la presencia de metano ($3016/1300\text{ cm}^{-1}$) ni CO gaseoso ($2170/2110$) [30,130-131].

4.11 Estudio por DRIFTS in-situ de la hidrocarboxilación de metanol por pasos.

La caracterización por DRIFTS in-situ de un catalizador de forma secuencial en la reacción puede ser muy útil para demostrar la importancia de un reactivo y tener la idea de cuáles especies químicas pueden ser intermediarias en la formación del producto de interés.

En la Figura 25 se muestran los espectros DRIFTS de Rh/NaTNT's reducidos durante la exposición secuencial de: CO_2 (espectro rosa), CO_2/H_2 (espectro negro), $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CH}_3\text{I}$ (rojo) y $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (azul) a 120°C . En el espectro inicial (rosa) solo se observan bandas asignadas a distintas especies de

carbonatos, las cuales ya fueron discutidas en secciones anteriores. De igual forma en el espectro negro, se observan bandas asociadas a distintos tipos de especies de carbonatos; por ejemplo, bicarbonatos (las bandas a 1050, 1230, 1400, 1642 y 1712 cm^{-1}) [30,95-96,117], carbonatos monodentados (bandas a 1370 cm^{-1}) y bidentados (banda a 1570 cm^{-1}) [20,90,94,99-100]. También, se observa una banda a 1628 cm^{-1} , asignada previamente al agua adsorbida. Además, se observa la aparición de una banda a 2025 cm^{-1} asignada al modo ν (CO) de la especie Rh-CO y otra a 1866 cm^{-1} , característica de carbonilos de Rh puenteados [30,31,50,74,109,132]. La presencia de estas bandas de carbonilos de Rh demuestra que parte del CO_2 adsorbido se convierte en CO en presencia de H_2 . Esta etapa de la reacción es muy importante, puesto que se ha propuesto que los carbonilos de Rh son especies activas en la formación de AM.

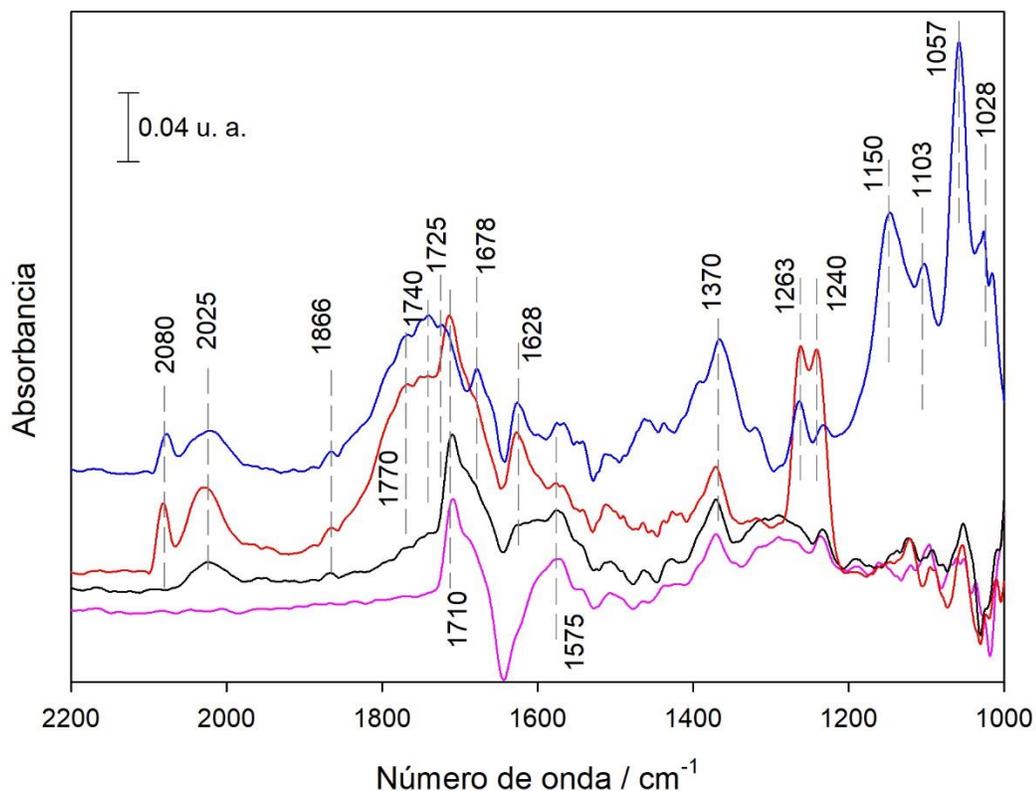


Figura 25. Espectros DRIFTS de Rh/NaTNT's reducidos después de ser expuestos secuencialmente a los flujos CO₂/H₂ (espectro negro), CO₂/H₂/CH₃I (rojo) y CO₂/H₂/CH₃OH (azul).

Al agregar CH₃I al flujo de gases (espectro rojo), se observaron 2 bandas intensas en 1240 y 1257 cm⁻¹, previamente asignadas a los modos vibracionales ρ (CH₃)_s y ρ (CH₃)_a del yodometano [31]. En el mismo espectro se observan bandas entre 1720 y 1775 cm⁻¹, pendientes de asignación. En la región de carbonilos de Rh, se presentan dos bandas intensas a 2025 y 2080 cm⁻¹; previamente estas bandas fueron asociadas a los modos ν (C=O)_a y ν (C=O)_s de la especie dicarbonilo de Rh [31,109,132]. Esto sugiere que a adición del CH₃I provoca un reacomodo entre el metil y los carbonilos de Rh, de forma análoga a lo reportado en la carbonilación de metanol [12,13,119].

Cuando se introduce el metanol a la celda de reacción, las características del espectro cambian. Aparecen nuevas bandas entre 1200 y 1000 cm^{-1} , atribuidas a las especies metoxi. Se puede observar que la banda a 1710 cm^{-1} (bicarbonatos) desaparece, mientras que se definen dos bandas a 1725 cm^{-1} y 1678 cm^{-1} . La banda a 1678 cm^{-1} se ha asignado a una especie de acetyl de Rh, la cual ha sido propuesta como intermediaria en la carbonilación de metanol [113], otros autores han reportado la presencia de esta especie al poner Rh en un ambiente de $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CH}_3\text{I}$ [128]. Por otro lado, la banda a 1725 cm^{-1} es característica del AM de adsorbido, confirmando la formación del producto de interés en estas condiciones.

Con este estudio se pudo confirmar que el AM no es producido en ausencia de metanol, tal como se demostró en las pruebas catalíticas con CG.

Finalmente, a partir de estos experimentos in-situ podemos destacar algunos detalles que nos parecen relevantes:

- 1) Una de las etapas críticas de la reacción es la transformación de las especies de CO_2 adsorbidas en carbonilos de Rh, esto sólo ocurre en presencia de H_2 , como se ha reportado en estudios previos.
- 2) El rol de CH_3I como promotor es muy importante. De acuerdo con los resultados, puede provocar una adición en los sitios de rodio perturbando a los carbonilos y provocando la formación del complejo acetyl de rodio.
- 3) El AM se produce únicamente cuando se encuentran presentes tanto el promotor como el metanol. Los resultados sugieren la participación de las

especies metoxi derivadas de la adsorción del metanol. Sin embargo, se requieren experimentos nuevos para elucidar el rol de estas especies.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES.

Nanotubos de trititanatos de sodio con diámetros internos de 4-5 nm fueron sintetizados por tratamiento hidrotérmal a 130°C por 60 h. La vía de formación de los nanotubos es por enrollamiento teniéndose de 3 a 5 capas por lado con distancia interlaminar de 0.76 nm. Dichos nanotubos presentan una estructura de octaedros TiO_6 con esquinas coordinadas con Na^+ o formando enlaces OH.

Los nanotubos de trititanatos de sodio presentan características anfóteras en su superficie, rescatando la presencia de sitios básicos débiles (grupos OH aislados) y la ausencia de sitios ácidos Brønsted por presencia de Na^+ . Estos sitios básicos son capaces de formar bicarbonatos en un proceso de adsorción exotérmica de CO_2 .

La incorporación de Rh en la superficie de los nanotubos favorece la estabilidad térmica de los nanotubos, al hacer el enlace terminal Ti-O más fuerte. Para incorporar Rh en la superficie de los nanotubos, es preferible el método de impregnación húmeda que por el método de intercambio iónico.

Las muestras de Rh/NaTNT's fueron activos en la hidrocarboxilación de metanol produciendo acetato de metilo a partir de 120°C a presión atmosférica. En las pruebas catalíticas se obtuvo un TOF máximo de 1.49 molIAM/molRh-h a

130°C con un flujo de 70 STP ml/min. Asimismo, se encontró que el aumento en la temperatura de reacción, de 130 a 160°C, desfavorece la producción de AM (cerca del 40%) debido a una disminución de la capacidad de adsorción de CO₂ del soporte o por reacciones en competencia. En el caso de las zeolitas con Rh, Rh/FAU, estas no fueron activas a la reacción, razón por la cual no se le dio seguimiento a su caracterización. Se llevaron a cabo experimentos en ausencia de Rh y CH₃I, resultando inactivas. Estos resultados destacaron la importancia de las nanopartículas de Rh y CH₃I en el sistema. Es importante destacar también que no hubo formación de CO ni metano en un rango de temperaturas de 120 a 250°C.

A través de estudios DRIFTS in-situ se lograron identificar diferentes especies superficiales en el catalizador. Algunas de las especies (bicarbonatos así como carbonatos monodentados, bidentados y enlazados al Na⁺) se forman en la superficie del soporte, mientras que otras (carbonilos lineales, dicarbonilos) se forman en los átomos de Rh; por lo que en el catalizador se tienen diferentes sitios activos. Los resultados de IR in-situ sugieren que la ruta de formación de acetato de metilo en la hidrocarboxilación de metanol vía heterogénea es similar a la reportada en la carbonilación de metanol, con el paso adicional de la formación de CO₂ a CO enlazado al Rh. Para llegar a dicha transición, el CO₂ se transforma en bicarbonato al interactuar con los grupos OH del soporte y, en presencia de H₂ y Rh, dicho bicarbonato se descompone en carbonilo de Rh reactivándose el grupo básico.

Los resultados de este proyecto muestran una ruta prometedora de producción de acetato de metilo a partir de CO₂ por ser un proceso más verde,

selectivo y simple bajo condiciones de operación más moderadas que otros sistemas para la formación del acetato de interés. Asimismo, deseamos que los resultados reportados en este trabajo sirvan de soporte para seguir explorando un potencial uso del CO₂ como fuente de carbono para la producción de compuestos con enlaces C-C.

CAPÍTULO 6.

RECOMENDACIONES.

- Usar distintos isotopos o especies deuteradas de los reactivos ($^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$, CH_3OD). Estos estudios podrían ser útiles para proponer un mecanismo de reacción basado en análisis ^1H NMR, ^{13}C NMR y pesos moleculares en MS. Con este estudio se podría saber el origen de los grupos metilo que forman el AM, ya sea por el CH_3I o por el metanol.
- Llevar a cabo un estudio cinético más completo variando la cantidad de Rh soportado, la relación de los reactivos y promotor, así como el efecto de la temperatura y flujos volumétricos.
- Sintetizar nanotubos de trititanatos con otros cationes (Li, K) y ver su actividad catalítica y capacidad de adsorción de CO_2 .
- Tener un mejor sistema de control de temperaturas tanto del baño CH_3X como de la trampa de condensación de los efluentes. También buscar otros métodos de condensación de los efluentes del reactor.
- Hacer un estudio cuantitativo y cualitativo de los productos secundarios de reacción (CH_4 , CO , DME) con MS.
- Determinar la reutilización o cantidades desactivadas de Rh (debido a formación de coque) en los catalizadores de Rh/NaTNT's con un análisis cuantitativo de AM en los condensados de reacción o con el consumo de H_2 en un TPR.

BIBLIOGRAFÍA

1. Banco Mundial BIRF-ALF, Cantidades percapita CO₂ (2019).
<https://datos.bancomundial.org/pais/ZT>
2. Philip H., George M. Material catalysis in industrial organic process. Chapter 1: Introduction: Catalysis in the Chemical Industry. Royal Society Chemistry. (2006).
3. Guixia Z., Xiubing H., Wang X. Progress in catalyst exploration for heterogeneous CO₂ reduction and utilization: a critical review. *Chem. A.* 5: 21625. (2017).
4. Zhen Y., Zhou Y., He L. CO₂ chemistry: task-specific ionic liquids for CO₂ capture/activation and subsequent conversion. *RSC Advances.* 1: 545–567. (2011).
5. Xu X, Moulijn J. Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products. *Energy Fuels.* 10: 305-325. (1996).
6. Chunmiao J., Jiajian G., Dai Y., Yang Y., Zhang J., Yang Y. The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process. *Journal of Energy Chemistry.* 25: 1027-1037. (2016).
7. Xin L., Quingliano L., Yan Z., Beltramini J. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42: 6518-6530. (2003).
8. Jessica L., Cesar M., Byres J. Enhanced Carbon Dioxide Hydrogenation Facilitated by Catalytic Quantities of Bicarbonate and Other Inorganic Salts. *Organometallics.* 32: 6891–6894. (2013).
9. Andrea O., Gregorio A., Pérez P. Homogeneous Metal-Based Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide as Reaction Medium. *ACS Catal.* 6: 4265–4280. (2016).
10. Tsuji Y., Fukihara T. Carbon dioxide as a carbon source in organic transformation: carbon–carbon bond forming reactions by transition-metal catalysts. *Chem. Commun.* 48: 9956–9964. (2012).
11. Howard M., Jones M., Roberts M., Taylor S. C₁ to acetyls: catalysis and process. *Catalysis Today.* 18: 325-354. (1993).
12. Haynes A. Chapter 1: Catalytic methanol carbonylation. *Adv. in Catalysis.* 53:1-45. (2010).
13. Liu Z., Pinglai P., Zhu C., Yuan G. Kinetic studies on vapor phase carbonylation of methanol to acetic acid over Rh/Ys catalyst. *Science in China.* 40: 45-52. (1997).
14. Qingli Q., Jingjing Z., Meng C. & Buxing H. Synthesis of acetic acid via methanol hydrocarboxylation with CO₂ and H₂. *Nat Com.* 7: 11481-11487.

15. Meng C., Qingli Q., Jingjing Z., Chen C., Han B. Efficient synthesis of acetic acid *via* Rh catalyzed methanol hydrocarboxylation with CO₂ and H₂ under milder conditions. *Green Chem.* 19: 3558-3565. (2017).
16. Xiaofu S., Qinggong Z., Kang X., Liu H., Qian Q., Ma J., Zhang Z., Yang G., Han B. Design of a Cu(i)/C-doped boron nitride electrocatalyst for efficient conversion of CO₂ into acetic acid. *Green Chem.* 19: 2086-2091. (2017).
17. Yu K., Yu W., Kuo M., Liou Y., Chien S. Pt/titania-nanotube: A potential catalyst for CO₂ adsorption and hydrogenation. *Appl. Catal. B.* 84: 112-118. (2008).
18. Cheng X., Jia W., Zhang P., Peng H., Cui J., Quan Z., Huang Y., Zhen L. Molten salt synthesis of Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃ one-dimensional nanostructures and their photocatalytic and humidity sensing properties. *CrystEngComm.* 15: 3448-3454. (2013).
19. Kukovec A., Pótari G., Oszkó A., Kiss J. Probing the interaction of Au, Rh and bimetallic Au–Rh clusters with the TiO₂ nanowire and nanotube support. *Surface Science.* 605: 1048–1055. (2011).
20. Santos I., Handy B., García R. Titanate nanotubes as support of solid base catalyst. *Thermochim. Acta.* 567: 85-92. (2013).
21. Camposeco R., Castillo S., Rodríguez V., Hinojosa M., Mejía I. Tailored TiO₂ nanostructures for supporting Rh₃O₂ and Rh⁰ nanoparticles: Enhanced photocatalytic H₂ production. *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.* 356: 92-101. (2018).
22. Liu J., Banis M., Xiao B., Sun Q., Lushington A., Li R., Guo J., Sham T., Sun X. Atomically precise growth of sodium titanates as anode materials for high-rate and ultralong cycle-life sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A.* 48: 24281- 24288. (2015).
23. Elsanousi A., Elssfah E., Zhang J., Song H., Tang C. Hydrothermal Treatment Duration Effect on the Transformation of Titanate Nanotubes into Nanoribbons. *J. Phys. Chem. C.* 111: 14353-14357. (2011).
24. Quian L., Du Z., Yang S., Jin Z. Raman study of titania nanotube by soft chemical process. *J. Mol. Struct.* 749: 103-107. (2005).
25. Yuzaki K., Yarimizu T., Aoyagi K., Ito S., Kunimori K. Catalytic decomposition of N₂O over supported Rh catalysts: effects of supports and Rh dispersion. *Catal. Today.* 45: 129-134. (1998).
26. Oleksiak M., Soltis J., Conato M., Penn R., Rimer J. Nucleation of FAU and LTA Zeolites from Heterogeneous Aluminosilicate Precursors. *Chem Mater.* 28: 4906-4916. (2016).
27. Kyoko B., Sato K., Tanaka T., Dumeignil F., Imamura M., Nobuyuki N., Shimada H. In-situ XAFS Analysis of Y Zeolite-Supported Rh Catalysts during High Pressure Hydrogenation of CO₂. *Top. Catal.* 18: 59-65. (2002).
28. Upendar K., Kumar S., Nakka L., Kamaraju S., Prasad P. Low-temperature CO₂ adsorption on alkali metal titanate nanotubes. *Inter. J. Green House Gas Control.* 10: 191–198. (2012).
29. Shigeru Y., Okumura K., Niwa M. Support effect of metal Rh catalysts in the CH₄-CO₂ reforming reaction. *Catalysis Letters.* 84: 131-134. (2002).

30. Denyse H., Uwe R., Ursula B. Mechanistic Study of Low-Temperature CO₂ hydrogenation over Modified Rh/Al₂O₃ Catalysts. *ACS Catal.* 6: 6275–6284. (2016).
31. Flores G., Fierro J. Participation of linear methoxy species bonded to Ti⁴⁺ sites in the methanol carbonylation catalyzed by TiO₂-supported rhodium: An infrared investigation. *J. Mol. Catal. A.* 359: 49-56. (2012).
32. Jiang H., Liu Z., Pan P., Yuan G. A novel supported catalyst for the carbonylation of methanol. *J. Mol. Catal. A Chemical.* 148: 215–225. (1999).
33. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir.* 14: 3160-3163. (1998).
34. Zhou W., Trong N., Ozkan S., Schumuki P. Anodic TiO₂ nanotube layers: why does self-organized growth occur. *Electrochem. Commun.* 46; 157-162. (2014).
35. Qui J., Yu W., Gao X., Li X. Sol-gel assisted ZnO nanorod array template to synthesize TiO₂ nanotube arrays. *Nanotechnology.* 17: 18. (2005).
36. Chien C., Teng H. Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments. *Chem. Mater.* 18: 367- 373. (2006).
37. Hernández A., García S., Sánchez B., Coronado J. Revisiting the hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: new insights on the key factors affecting the morphology. *Nanoscale.* 3, 2233-2240. (2011).
38. Liu S., Cao L., Liu W., Su G., Gao R., Zhao Y. A study on partially protonated titanate nanotubes: Enhanced thermal stability and improved photocatalytic activity. *Ceramics International.* 40: 4717-4723. (2014).
39. Liu X., Coville N. A Raman Study of Titanate Nanotubes. *S. Afr. J. Chem.* 58: 110-115. (2015).
40. Chen W., Xinyong G., Zhang S., Jin Z. TEM study on the formation mechanism of sodium titanate nanotubes. *J. Nanopart. Res.* 9: 1173-1180. (2007).
41. Kukovec A., Hodos M., Horváth E., Radnóczy G., Kónya Z., Imre K. Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* 109: 17781-17783. (2005).
42. Zhang S., Peng L., Chen Q., Du H., Dowson G., Zhou W. Formation Mechanism of H₂Ti₃O₇ Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 91: 256103 1-4. (2003).
43. Ma R., Bando Y., Sasaki T. Directly Rolling Nanosheets into Nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* 108: 2115-2119. (2004).
44. Andersson S., Wadsley A. The crystal structure of Na₂Ti₃O₇. *Acta Cryst.* 14: 1245-1249. (1961).
45. Viana B., Ferreira O., Filho A., Hidalgo A., Filho J., Alves O. Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. *Vibrational Spectroscopy.* 55: 183–187. (2011).
46. Chen Q., Du G., Zhang S., Peng L. The structure of trititanate nanotubes. *Acta Cryst. B* 58: 587-593. (2002).

47. Mark E., Martínez K., Vidal P., Tejada P., Klimova T. Synergy between sodium carbonate and sodium titanate nanotubes in transesterification of soybean oil with metanol. *Catal. Today*. Article in press. (2019).
48. Hipólito P., Juárez N., Martínez E., Gómez A., Bokhimi X., Escobar L., Klimova T. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanates nanotubes doped with potassium. *Catal. Today*. 250: 187-196. (2015).
49. Chuai H., Penghe S., Liu H., Zhu B., Zhang S., Huang W. Alkali and Alkaline earth cation-decorated TiO₂ nanotube-supported Rh catalysts for vinyl acetate hydroformylation. *Catalysts*, 9, 194. (2019).
50. Toth M., Kiss J., Oszkó A., Pótari G.László B., Erdoheyl A. Hydrogenation of CO₂ on Rh, Au and Au-Rh bimetallic Clusters supported on titanate nanotubes, nanowires and TiO₂. *Top. Catal.* 55: 747-756. (2012).
51. Woo L., Man S., Hwa G., Soo H., Seff K. Six Single Crystal structures showing the dehydration, deamination, dealumination and decomposition of NH₄⁺ exchanged Zeolite Y (FAU) with indreasing evacuation temperature. Identification of a Lewis acid site. *J. Phys. Chem. C*. 111; 18294-18306. (2007).
52. Stanislav F. FAU-type zeolites nanosheets from additives-free system. *Microporous and Mesoporous Materials*. 242; 59-62. (2017).
53. Maldonado M., Oleksiak M., Chinta S., Rimer J. Controlling cristal polymorphism in organic-free synthesis of Na-Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* 135; 2641-2652. (2013).
54. Inagaki S., Thomas K., Ruaux V., Clet G., Wakihara T., Shinoda S., Okamura S., Kubota Y., Valtchev V. Crystal growth kinetics as a tool for controlling the catalytic performance of a FAU-type catalyst. *ACS Catalysis*. 4; 2333-2341. (2014).
55. Jin S., Feng Z., Fan F., Li C. UV Raman spectroscopic characterization of catalysts and catalytic active sites. *Catalysis Letters*. 145; 468-481. (2015).
56. Xiong G., Yu Y., Feng Z., Qin X., Xiao F., Li C. UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism of zeolite X. *Microporous and Mesoporous Materials*. 42; 317-323. (2001).
57. Klaus W., Hans-Jürgen "Química orgánica industrial". Ed. Reverté. 170. (1981).
58. Sánchez Y. Tesis Modelado, simulación y control de una planta de producción de acetato de vinilo. Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, España. (2007).
59. Rico J., Ovejero G. Producción de acetato de vinilo. Diseño de la unidad de purificación por destilación azeotrópica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España. (2014).
60. Página MarketWatch. "Methyl Acetate Market 2019 Global Technology, Development, Trends and Forecasts to 2024". Publicado: Abril 16, 2019
61. Jiménez J., Sánchez A. Planta de producción de ácido acético. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Almería, España. (2012).
62. Millaiah M., Venkat G. Comparative kinectics of esterification of methanol acetic acid in the presence of liquid and solid catalysts. *J. Chem. Eng.* 9: 791-799. (2014).

63. Lux S., Winker T., Berger G., Siebenhofer. Kinetic study of the heterogeneous catalytic esterification of acetic acid with methanol using Amberlyst15. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 29: 549-557. (2015).
64. Kapoor M., Matsumura Y. Liquid phase methanol catalysed over rhodium supported on hydrotalcite. *Chem. Commun.*, 2000, 95-96. (2000).
65. Bavykin D., Lapkin A., Plucinski P., Friedrich J., Walsh F. TiO₂ nanotube-supported ruthenium (III) hydrated oxide: Highly active catalyst for selective oxidation of alcohols by oxygen. *Journal Catal.* 235: 10-17. (2005).
66. Vannice A. Libro "Kinetics of catalytic reactions. Chapter 4: Acquisition and evaluation of reaction rate data". Editorial Springer. 1: 63-67. (2005).
67. Doucet N., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M. Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor. *Chemosphere.* 65; 1188-1196. (2006).
68. Thang H., Grajciar L., Nachtigall P., Bludsky O., Otero C., Frydova E., Bulanek R. Adsorption of CO₂ in FAU Zeolites: Effect of zeolite composition. *Catal. Today.* 227: 50-56. (2014).
69. Mierzwa B., Pielazek J. Smoothing of low-intensity noisy X-ray diffraction data by Fourier filtering: application to supported metal catalyst studies. *J. Applied Cryst.* 30: 544-546. (2008).
70. Luciana W., Abreu F., Romero M., Montenegro B. Characterization of titanate nanotubes for energy applications. *Journal of Energy Storage.* 12: 66–77. (2017).
71. Inderpreet S., Singh S., Pal B. Influence of thermal treatment and Au-loading on the growth of versatile crystal phase composition and photocatalytic activity of sodium titanate nanotubes. *RSC Adv.* 4: 51342-51348. (2014).
72. Coelho D., Oliveira A., Filho J., Lucrecio F., Asaf E., Rodriguez E. Effect of the active metal on the catalytic activity of the titanate nanotubes for dry reforming of methane. *Chem. Eng. Journal.* 290; 438–453. (2016).
73. Barsoum M. Libro "Fundamentals of ceramics. Chapter 3: Structure of ceramics. Appendix 3A". Editorial IoP. Department of materials engineering, Drexel University. USA. 81-83. (2003).
74. Pradeep T. Book "Advances in physical Chemistry. Chapter 2: Surfaces and interfaces. Adsorption and Surface catalytic reactions." Ed. Allied Publishers LTD. New Delhi, India. Pag.128-129. (1999).
75. Rich R. Libro "Inorganic Reactions in water. Chapter 9.2: Rhodium". Editorial "Springer-Verlag Berlin Heidelberg". 1: 220-238. (2007).
76. MSDS RuCl₃ CAS: 14898-67-0. Thermo Fisher Scientific UK. Acros Organics BVBA. (2019).
77. Borg H., Oetelat L., Niemantsverdriet J. Preparation of a Rhodium trichloride on a flat, conducting alumina support studied with static secondary ion mass spectroscopy and monochromatic X-ray photoelectron spectroscopy. *Catal. Lett.* 17; 81-95. (1994)
78. Calderón B., Venegas J., Salazar J., Rodríguez E., Sibaja J. Determination of total content of lead, chromium, and mercury at trace level in cement matrix using FAAS, GFASS, and CVAAS. *Métodos y materiales.* 6; 2215. (2016).

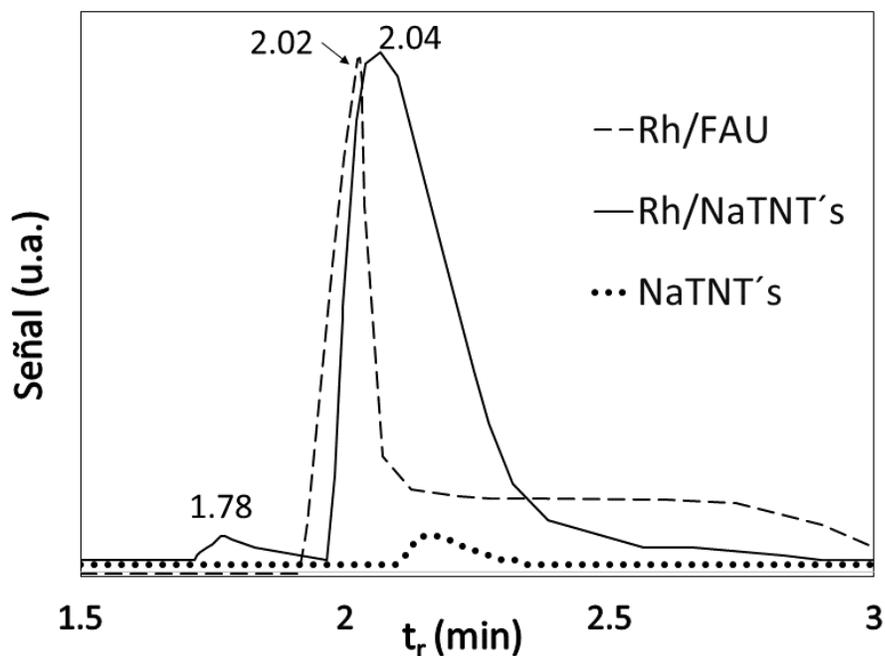
79. Camposeco R., Castillo S., Rodriguez V., Hinojosa M., Medina M., Mejía I. Promotional effect of Rh nanoparticles on WO₃/TiO₂ titanate nanotubes photocatalysts for boosted hydrogen production. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 353: 114-121. (2018).
80. Battacharyya K., Wu W., Wietz E., Baijin B. Probing water and CO₂ interactions at the surface of collapsed titania nanotubes using IR Spectroscopy. *Journal of Molecules*. 20: 15469-15487. (2015).
81. Poubel B., Wnag W., Dames C., Huang J., Kunwar S., Wang D., Banerjee D., Chen G., Ren Z. Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires. *Nanotechnology*. 16; 1935-1940. (2005).
82. Viana B, Ferreira O, Souza A, Rodrigues C, Moraes S, Mendes J, Alves O. Decorating titanate nanotubes with CeO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 47: 20234-20239. (2009).
83. Sun K., Yun Y., Oh H., Hong S., Roberts C., Routray K., Wachs I. Characterization of Hydrothermally Prepared Titanate Nanotube Powders by Ambient and In Situ Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* 1: 130–135. (2010).
84. Potari G., Madarász D., Nagy L., László B., Sápi A., Oszkó A., Kukovecz A., Erdóhelyi A., Kónya Z., Kiss J. Rh-induced support transformation phenomena in titanate nanowire and nanotube catalysts. *Langmuir*. 29,3061-3067. (2013).
85. Silva F., Araújo A., Bezerra M., Belzuweit K., Louis J., Santos E., Luiz R., Nogueira V., Righi A. Polarized Raman, FTIR and DFT study of Na₂Ti₃O₇ microcrystals. *J. Raman Spectrosc.* 49: 538-548. (2018).
86. Hernández Y., Mustafa L. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 131 (10): 3611-3620. (2009).
87. Williams C., Christos G., Weaver M. Methanol Oxidation on Rhodium As Probed by Surface-Enhanced Raman and Mass Spectroscopies: Adsorbate Stability, Reactivity, and Catalytic Relevance. *J. Phys. Chem. B*. 102: 4785-4794. (1998).
88. Aline A., Gervasini A. Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces. *J. Phys. Chem.* 94: 6371-6379. (1990).
89. Lowell S., Shields J., Thommes M., Thomas M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Springer Science. (2004)
90. Parra J., Mata A., Otero C. Determinación de la textura porosa de solidos a partir de isoterma de adsorción-desorción. Facultad de Química, Universidad de Oviedo, (1982).
91. Camposeco R., Castillo S., Mejia L., Mugica V., Carrera R., Montoya A., Morán M., Navarrete J., Gómez R. Active TiO₂ nanotubes for CO oxidation at low temperature. *Catal. Commun.* 17: 81-88. (2012).
92. Babykin D., Parmon V., Lapkin A., Walsh F. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *J. Mater. Chem.* 14: 3370–3377. (2004).
93. Martín J. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante, España. Capítulo 3: Evaluación de superficies de carbones. 32-55. (2004).

94. Hernández A., García S., Sánchez B., Coronado J. Revisiting the hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: new insights on the key factors affecting the morphology. *Nanoscale*. 3, 2233-2240. (2011).
95. Kukovecz A., Kordás K., Kiss J., Kónya Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. *Surface Science Reports*. 71: 473–546. (2016).
96. Tsai J., Nicholas K. Rhodium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid. *J. Am. Chem. Soc.* 114: 5117-5124. (1992).
97. Panayotov D., Ivanova M., Mihaylov M., Chakarova K., Spassov T., Hadjiivanov K. Hydrogen spillover on Rh/TiO₂: the FTIR study of donated electrons, co-adsorbed CO and H/D exchange. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17: 20563-20573. (2015).
98. Lavilley J. Infrared spectroscopic studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal today*. 27; 377-401. (1996).
99. Bhattacharyya K, Danon A., Vijayan B., Gray J., Stair P., Weitz E. Role of the surface Lewis Acid and Base sites in the adsorption of CO₂ on titania Nanotubes and platinumized titania Nanotubes: an in situ FTIR study. *J. Phys. Chem. C*. 117: 20643–20655. (2013).
100. Baltrusaitis J., Jennifer S., Zeitler E., Grassian V. Carbon dioxide adsorption on oxide nanoparticle surfaces. *Chem. Eng. J.* 170: 471–481. (2011).
101. Leon M., Díaz E., Benici S., Vega A., Ordóñez S., Auroux A. Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 3663-3671. (2010).
102. Bernitt, D., Hartman, K., Hisatsune, I. Infrared Spectra of Isotopic Bicarbonate Monomer Ions. *J. Chem. Phys.* 42: 3553. (1965).
103. Fleet M., Liu X. Hydrogen-carbonate ion in synthetic high-pressure apatite. *American Mineral.* 92: 1764-1767. (2007).
104. NIST. Sodium bicarbonate. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the USA, 2018.
105. Toledo A., Jácome M., Navarrete J., Chávez A., López E., Randon A. Morphology induced CO, pyridine and lutidine adsorption sites on TiO₂: Nanoparticles, nanotubes and nanofibers. *Catal. Today*. 155: 247-254. (2010).
106. Lorecon E., Alves D., Krambrock K., Ávila E., Resende R., Ferlauto A., Lago R. Oxidative desulfurization of debenzothiophene over titanate nanotubes. *Fuel* 132 (2014), 53-61.
107. Orazov M., Davis M. Catalysis by framework zinc in silica-based molecular sieves. *Chem. Sci.* 7: 2264-2271. (2016).
108. Silva S., Pham T., Patel A., Haq S., Leibsle F. STM and FTIR studies of methoxy and acetate on Cu(110) surface resulting from reactions with methyl acetate and preadsorbed oxygen. *Surface Science*. 452: 79-94. (2000).
109. NIST. Methyl acetate. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the USA, 2018.
110. Fen Liao, Lien C., Liang J. FTIR study of adsorption and photoreactions of acetic acid on TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 3831-3837. (2000).

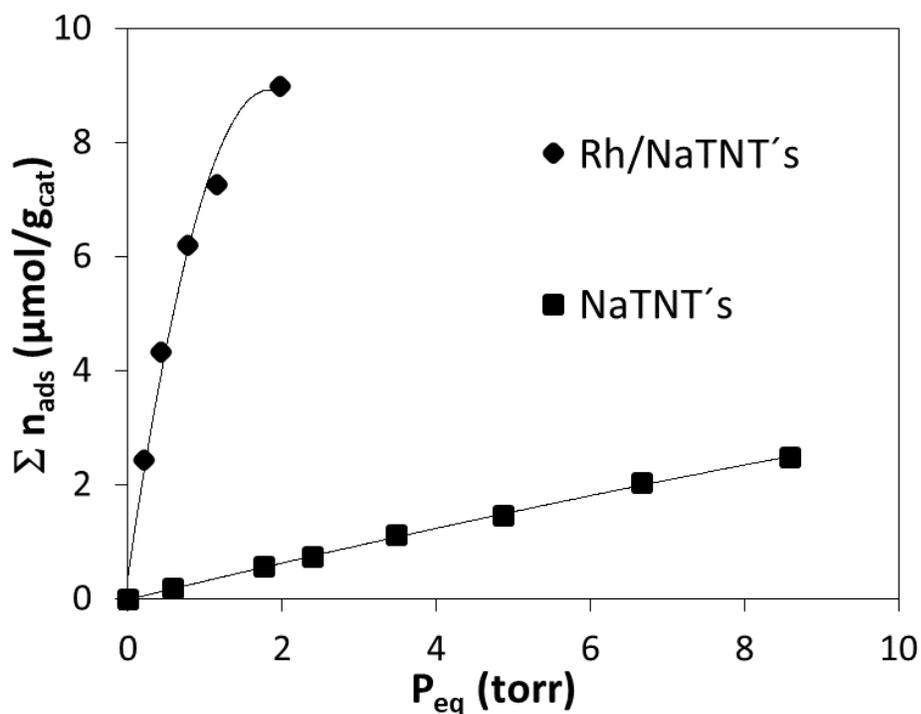
111. Santiago M., Hill J., Dumesic J. Studies of the adsorption of acetaldehyde, methyl Acetate, ethyl acetate and methyl trifluoroacetate on silica. *Jral.*
112. Rudolph W., Fischer D., Imer G. Vibrational spectroscopic studies and DFT calculations on NaCH_3CO_2 and CH_3COOH . *Dalton Trans.* 43, 3174. (2014).
113. Flores G., Fierro J. Infrared spectroscopic study of dimethyl ether carbonylation catalysed by TiO_2 -supported rhodium carbonyls. *Catal. Sci. Technol.* 5: 843-850. (2015).
114. ID Card Rhodium (III) acetate. European precious Metals Federation. 2017.
115. Kaichev V., Popova G., Chesalov Y., Saraev A., Zemlyanov D., Beloshapkin S., Knop A., Schogl R., Andrushkevich T., Bukhtiyarov V. Selective oxidation of methanol to form dimetoxymethane and methyl formate over a monolayer $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst. *J. Catal.* 311: 59-70. (2014).
116. Debhora C., Robertson R., Resende N. Characterization of ZnO and TiO_2 catalysts to hydrogen production using thermoprogrammed desorption of methanol. *Catal. Today.* 133: 136-141. (2008).
117. Zhou J., Mullis D. Rh-promoted methanol decomposition on Ce oxide thin films. *J. Phys. Chem. B.* 110: 15994-16002. (2006).
118. NIST. Formaldehyde. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the USA, 2018.
119. Gonzo E. Libro "Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea". Capítulo 2 : Influencia de las etapas de transporte en los procesos catalíticos heterogéneos. Editorial EUNSA. Pag. 76. (2011).
120. Schiffino R., Merrill R. A mechanistic study of the methanol dehydration reaction on gamma-alumina catalyst. *J. Phys. Chem.* 97: 6425-6435. (1993).
121. Meng X., Guo H., Xiao Y., Chen C., Hou B., Li D. Elucidating the nature and role of copper species in catalytic carbonylation of methanol to methyl acetate over copper/Titania-silica mixed oxides. *Catal. Sci. Technol.* 7; 3511-3523. (2017).
122. Cheung P., Bhan A., Sunley G., Iglesia E. Selective carbonylation of DME to methyl acetate catalyzed by acidic Zeolites. *Angew. Chem. International.* 45: 1617-1620. (2006).
123. Martínez Z., Flores G., Berumen G., Jimenez S., Handy B., Cardenas M., Sarmiento Aa., Fierro J. Methanol carbonylation catalyzed by TiO_2 -supported gold : An in-situ infrared spectroscopic investigation. *Appl. Catal. A* .502 ; 254-261. (2015).
124. Liu J., Xue H., Huang X. DME carbonylation to methyl acetate over HZSM-35. *Catal. Lett.* 139 ; 33-37. (2010).
125. Scurrell M. Rhodium catalysts for methanol carbonylation. *Platinum Metals Rev.* 21 ; 92-96. (1977)
126. Zhan E., Xiong Z., Shen W. DME carbonylation over zeolites. *Journal of Energy Chemistry.* 36; 51-63. (2019).
127. Boudart M. Turnover rates in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* 95 ; 661-666. (1995).

128. Erasmus E. Spectroscopic monitoring of carbonylation reactions on zeolite supported rhodium (I) carbonyls. *Inorg. Chim. Acta*, 451, 197-201. (2016).
129. Lee S., Schneider K., Julia S., Aswani M., Pfeifer P. Effect of metal precursor on Cu/ZnO/Al₂O₃ synthesized by flame spray pyrolysis for direct DME production. *Chem. Eng. Sci.* 138; 194-202. (2015).
130. NIST. Methane. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the USA, 2018.
131. NIST. Carbon monoxide. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the USA, 2018.
132. Yan B., Wu Q., Cen J., Timoshenko J., Frenkel A., Su D., Chen X., Parise J., Stach E., Orlov A., Chen J. highly active subnanometer Rh clusters derived from Rh-doped SrTiO₃ for CO₂ reduction. *App. Catal. B.* 237: 1003-1011. (2018).

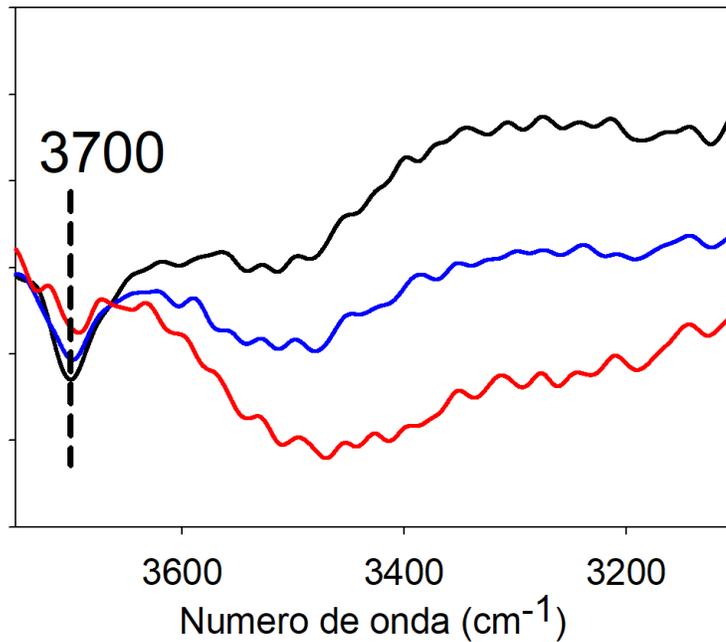
APÉNDICE



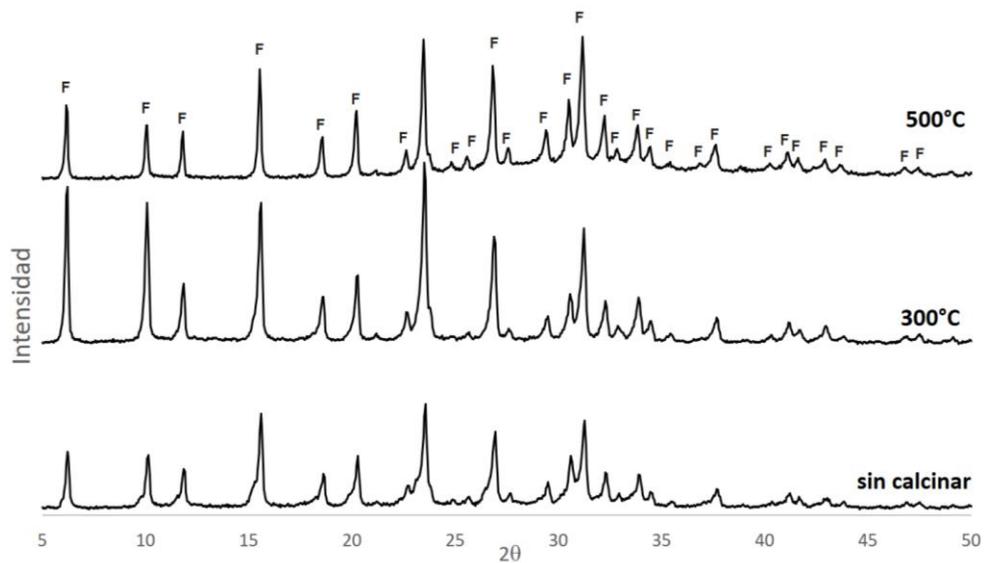
Apéndice 1. Cromatograma de los condensados de la reacción de estudio usando Rh/NaTNT's y Rh/FAU a 130°C.



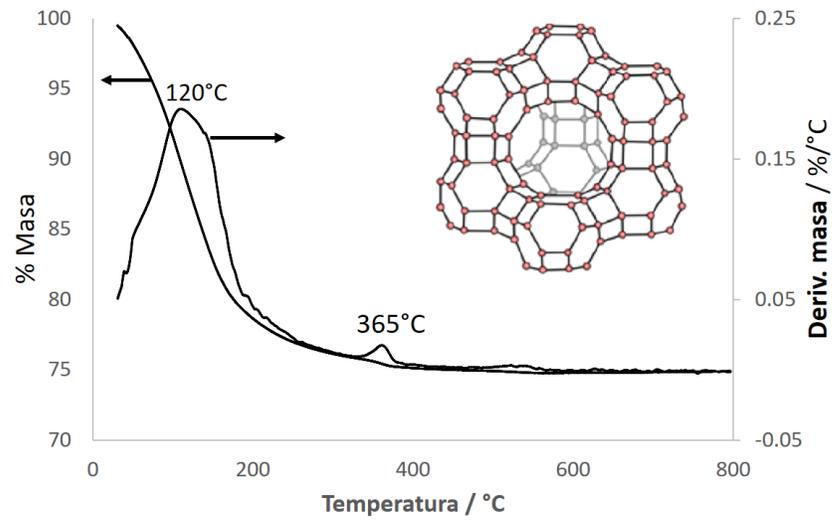
Apéndice 2. Isothermas de adsorción de CO₂ a distintas presiones de equilibrio en NaTNT's a 200°C y Rh/NaTNT's a 120°C.



Apéndice 3. IR después de adsorción de piridina en NaTNT's a 25°C (negro) y su posterior calentamiento a 75 (azul) y 150°C (rojo).



Apéndice 4. XRD de zeolitas FAU a distintas condiciones de calcinación.



Apéndice 5. TGA de las Zeolitas FAU crudas sintetizadas después de tratamiento hidrotérmal.

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Oscar Daniel Cárdenas González

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Especialidad en Procesos Sustentables-

Tesis: HIDROCARBOXILACIÓN DE METANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE ACETATO DE METILO VÍA CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

Campo de Estudio: Catálisis heterogénea

Biografía:

Datos Personales: Monterrey, Nuevo León el 8 de Julio de 1994, hijo de Roberto Cárdenas Zepeda y Dalia Angélica González Treviño.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Ingeniero Químico 2017.

Experiencia Profesional: 9 meses en el área de Calidad en Shin Sung Co y Proplastic. 1 año de experiencia en el área de Laboratorio de Análisis Químico y Mejora Continua en Parker Hannifin División Stratoflex.