

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICOQUÍMICA



“Hidrogenación de hidrógeno carbonato de sodio
utilizando catalizadores de Pd soportados en carbón
activado”

TESIS PARA OPTAR AL
GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS
CON MENCIÓN EN QUÍMICA

Edelmira Paz González Dumont
Concepción, Chile
2017

Profesor Guía: Dr. Rafael García Lovera
Dra. Catherine Sepúlveda Muñoz
Departamento de Físicoquímica
Universidad de Concepción

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos quienes me ayudaron para poder realizar estos años de estudio y aprendizaje.

Primero a mis padres Betty y Manuel que junto con mi hermana Camila me apoyaron día a día y animaron en momentos de duda, frustración, y cansancio. Segundo y no menos importante, a Cristian Tapia quien ha sido mi pilar y alegría en esta ciudad.

A mi tutor Dr. Rafael García, que siempre atendió mis consultas. También a mi co-tutora Dra. Catherine Sepúlveda, que con sus conocimientos ayudó a resolver dudas en el transcurso del desarrollo de mi tesis.

A mis compañeros de laboratorio, con quienes estuve a diario por más de un año y medio e hicieron grata mi estadía en este proceso: Christian quien me enseñó y soportó bastante sobretodo en la primera etapa, Karen indispensable para el laboratorio, Felipe quien me ayudó tanto para el desarrollo de tesis y docencia en laboratorio, Jorge que con su buena voluntad colaboró mucho, así como también Tatiana, Ximena y Juan.

En esta parte no quiero dejar de mencionar a los chicos del grupo de Catálisis 3, Ma. José y Aquiles, quienes me ayudaron de una u otra forma.

Al proyecto Fondecyt N°1150953, Dirección de Postgrado de la Universidad de Concepción y beca CONICYT-PCHA/Magíster Nacional/2016 – 22160760, por el apoyo económico prestado.

A Antonio Sepúlveda con los análisis de XPS, Lorenza Ruiz, Catherine Valdebenito y Gina Pecchi en docencia, Mónica Uribe con DRX y Ricardo Oliva en MET.

RESUMEN

En esta investigación se estudió primero la conversión de NaHCO_3 a HCO_2Na utilizando catalizadores de M (Pd, Ni y Re)/CA (Serie 1). Luego, el efecto de los grupos funcionales del soporte en catalizadores de Pd/CA (Serie 2) en la selectividad y actividad catalítica en la reacción mencionada. Se empleó como soporte para la Serie 1 carbón activado comercial DARCO, y para la Serie 2 carbón activado comercial Norit CGRAN, al cual se le realizó tratamiento térmico (500 y 850 °C) y modificación con HNO_3 (3 y 6 mol L^{-1}), con el fin de modificar la concentración de grupos funcionales oxigenados superficiales para la preparación de cinco catalizadores. Posteriormente, obtenida la actividad catalítica de estos catalizadores, se varió el contenido metálico del más activo entre 2.0 a 7.0% en masa de Pd (Serie 3).

Todos los catalizadores se caracterizaron a través de adsorción/desorción de N_2 a -196 °C, Reducción Térmica Programada (RTP), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Difracción de Rayos X (DRX). Las medidas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de vidrio semicontinuo de 200 mL, utilizando 100 mL de NaHCO_3 1 mol L^{-1} , 0.5 g de catalizador, flujo de H_2 de 50 mL min^{-1} y 25 °C de temperatura durante 48 h. Los productos líquidos fueron analizados por HPLC y los gaseosos mediante cromatografía gaseosa (GC).

Los catalizadores con una menor cantidad de grupos funcionales superficiales, proporcionan una mayor actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de NaHCO_3 , debido a un menor tamaño de partícula metálica que favorece la dispersión de Pd sobre el soporte.

Respecto al contenido metálico de catalizadores Pd(x)/C500, se observa que un 5.0% en masa de metal, muestra mayor conversión a HCO_2Na . Este resultado podría ser atribuido a que las especies de Pd con este porcentaje estarían mejor dispersas facilitando el proceso de formación de producto, y a contenidos mayores la posible formación de partículas de mayor tamaño disminuiría la actividad catalítica.

ABSTRACT

In the present research the conversion of NaHCO_3 to HCO_2Na was first studied using: M (Pd, Ni and Re)/CA catalysts (Series 1). Then, the effect of the functional groups of the support as well as the metallic content in catalysts of Pd/CA (Series 2) was studied, in the selectivity and catalytic activity in the mentioned reaction. DARCO commercial activated carbon was used as support for series 1. While, Norit CGRAN commercial activated carbon for series 2 and 3 was utilized as support for heat treatment (500 and 850 °C) and modification with HNO_3 (3 and 6 mol L^{-1}), to modifying the concentration of surface oxygenated functional groups for the preparation of five catalysts. Subsequently, was varied the Pd metal content between 2.0 to 7.0% wt. of the most active catalyst to study the reaction previously mentioned (Series 3).

All catalysts were characterized by adsorption/desorption of N_2 at -196 °C, Programmed Thermal Reduction (TPR), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray Diffraction (XRD). The catalytic activity measurements were carried out in a 200 mL semi-continuous glass reactor, using 100 mL of NaHCO_3 1 mol L^{-1} , 0.5 g of catalyst, H_2 flow of 50 mL min^{-1} at 25 °C for 48 h. The liquid products were analyzer by HPLC and the gasses by gas chromatography (GC).

The catalysts with lower surface functional groups provide a higher catalytic activity in the hydrogenation reaction of NaHCO_3 due to smaller particle size formed, favoring the dispersion of the metal on the support.

In relation to the metallic content of Pd/C500 catalyst, it is observed that at 5.0 wt. % of the metal, the highest conversion to sodium formate is obtained. This result could be attributed to the Pd species would be better dispersed favoring the process of product formation, and at higher Pd content the bigger particles sizes could diminish the catalytic activity.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	iii
ABSTRACT.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Hipótesis.....	12
1.2 Objetivos	12
1.2.1 Objetivo general	12
1.2.2 Objetivos específicos.....	12
2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	13
2.1 Síntesis de catalizadores.....	14
2.1.1 Preparación de los catalizadores M/CA (Serie 1)	14
2.1.2 Preparación de catalizadores de Pd/CA (Series 2 y 3)	15
2.2 Obtención de soportes.....	16
2.2.1 Soportes tratados térmicamente con He	16
2.2.2 Soportes tratados químicamente con HNO ₃	16
2.3 Caracterización de soportes y catalizadores M/CA y Pd/CA.....	17
2.3.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).....	17
2.3.1.1 Metodología.....	17
2.3.2 Adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C	18
2.3.2.1 Metodología.....	18
2.3.2.2 Tratamiento de datos.....	19
2.3.3 Descomposición Térmica Programada (DTP).....	21
2.3.3.1 Metodología.....	21
2.3.3.2 Tratamiento de datos.....	22
2.3.4 Acidez total por titulación potenciométrica	23
2.3.4.1 Metodología.....	23
2.3.4.2 Tratamiento de datos.....	24

2.3.5 Reducción Térmica Programada (RTP)	25
2.3.5.1 Metodología.....	25
2.3.5.2 Tratamiento de datos.....	25
2.3.6 Difracción de Rayos X (DRX)	26
2.3.6.1 Metodología.....	26
2.3.6.2 Tratamiento de datos	26
2.3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	27
2.3.7.1 Metodología.....	27
2.3.7.2 Tratamiento de datos.....	28
2.3.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	28
2.3.8.1 Metodología.....	29
2.3.8.2 Tratamiento de datos.....	29
2.3.9 Adsorción de NaHCO ₃	30
2.3.9.1 Metodología.....	30
2.3.9.2 Tratamiento de datos.....	31
2.4 Determinación de la actividad catalítica	32
2.4.1 Equipo de Reacción.....	32
2.4.2 Medidas de actividad catalítica	33
2.4.2.1 Análisis de HCO ₂ Na mediante espectrofotometría UV-Vis.....	33
2.4.2.2 Análisis de HCO ₂ Na mediante HPLC	34
2.4.3 Productos gaseosos de reacción.....	33
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1 Hidrogenación de hidrógeno carbonato de sodio sobre catalizadores de M(Pd, Ni, Re)/carbón activado.	36
3.1.1 Caracterización de catalizadores M/CA.....	36
3.1.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).....	36
3.1.1.2 Adsorción de N ₂ a -196 °C	37
3.1.1.3 Reducción Térmica Programada (RTP)	38
3.1.1.4 Difracción de Rayos X (DRX)	39
3.1.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	40

3.1.1.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	42
3.1.2 Medidas de actividad catalítica	45
3.1.3 Productos gaseosos de reacción	49
3.2 Modificaciones de carbón activado en catalizadores de Pd. Efecto de las propiedades texturales y superficiales en la actividad catalítica	52
3.2.1 Caracterización de soportes modificados	52
3.2.1.1 Adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C	52
3.2.1.2 Descomposición Térmica Programada (DTP)	54
3.2.1.3 Acidez total por titulación potenciométrica	57
3.2.1.4 Reducción Térmica Programada (RTP)	60
3.2.2 Caracterización de catalizadores Pd/CA	61
3.2.2.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).....	61
3.2.2.2 Adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C	61
3.2.2.3 Reducción Térmica Programada (RTP)	62
3.2.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)	63
3.2.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	65
3.2.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	67
3.2.2.7 Adsorción de NaHCO ₃	71
3.2.3 Medidas de actividad catalítica	78
3.3 Catalizadores de Pd soportados sobre carbón modificado a 500 °C. Efecto del contenido metálico de metal en la actividad catalítica	81
3.3.1 Caracterización de catalizadores Pd(x)/C500	81
3.3.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).....	81
3.3.1.2 Adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C	82
3.3.1.3 Reducción Térmica Programada (RTP)	83
3.3.1.4 Difracción de Rayos X (DRX)	84
3.3.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	85
3.3.1.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	88
3.3.2 Medidas de actividad catalítica	91
3.3.3 Ensayos de reciclo catalizador Pd(5.0)/C500.....	94

3.4 Catalizadores de Pd soportados sobre carbón modificado a 500 °C. Efecto de la concentración inicial de NaHCO ₃ en la actividad catalítica.....	95
4. CONCLUSIONES	97
5. BIBLIOGRAFÍA	99
6. ANEXOS	114
Anexo 1: Diagrama de especiación HCO ₃ ⁻ y HCO ₂ ⁻	115
Anexo 2: Clasificación de Giles para isotermas de adsorción.....	116
Anexo 3: Energía de adsorción de hidrógeno en el hueco FCC (hueco para metales BCC) versus el centro de banda d.....	119
Anexo 4: Resultados obtenidos de actividad catalítica para catalizadores M/CA, Pd/CA y Pd(x)/C500 y ejemplo de cálculo.....	120



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales productos de la hidrogenación de CO ₂	4
Figura 2. Concentración de HCO ₂ Na a partir de NaHCO ₃ a través del tiempo.	6
Figura 3. Estructura porosa del carbón activado.....	8
Figura 4. Esquema de equipo de reducción	15
Figura 5. Esquema equipo de DTP.	22
Figura 6. Grupos funcionales oxigenados del carbón activado.	22
Figura 7: Esquema equipo titulación total potenciométrica.	24
Figura 8. Equipo HPLC YL9100.....	31
Figura 9. Esquema equipo de reacción.	33
Figura 10. Perfiles de RTP para precursores M/CA.	38
Figura 11. DRX de catalizadores de Pd, Ni y Re soportados en carbón.	39
Figura 12. Micrografías MET e histogramas catalizadores a) Pd/C b) Ni/C c) Re/C	41
Figura 13. Espectro fotoelectrónico del Pd 3d de catalizador Pd/C	42
Figura 14. Espectro fotoelectrónico del Ni 2p de catalizador Ni/C.....	43
Figura 15. Espectro fotoelectrónico del Re 4f de catalizador Re/C.....	43
Figura 16. Curva de calibración HCO ₂ Na obtenida mediante UV-Vis	46
Figura 17. Formación de HCO ₂ Na en función del tiempo para catalizadores M/CA.	47
Figura 18. Producción de HCO ₂ Na por sitio metálico en función del tiempo para catalizadores de M/CA.....	48
Figura 19. Velocidad inicial para los catalizadores de M/CA.	49
Figura 20. Ejemplo de cromatograma productos de reacción gaseosos (Pd/C).....	50
Figura 21. Esquema de reducción del CO ₂	51
Figura 22. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para carbón comercial CGRAN y sus modificaciones con HNO ₃ y He.....	52
Figura 23. Perfil de DTP para el carbón activado original CGRAN y sus modificaciones	54
Figura 24. Perfil de DTP para soportes reducidos.	56
Figura 25. Acidez superficial potenciométrica de soportes sin reducir.	58
Figura 26. Acidez superficial potenciométrica de soportes reducidos.	59

Figura 27. Análisis de RTP para soportes de carbón activado.	60
Figura 28. RTP precursores de Pd soportados en carbón activado.....	63
Figura 29. DRX catalizadores de Pd soportados en carbón activado.	64
Figura 30. Micrografías MET catalizadores a) Pd/C b) Pd/C3H c) Pd/C6H d) Pd/C500 e) Pd/C850.	66
Figura 31. Espectros fotoelectrónico del Pd 3d de catalizadores a) Pd/C b) Pd/C3H c) Pd/C6H d) Pd/C500 e) Pd/C850.	69
Figura 32. Relación entre razón atómica Pd/C experimental (XPS) y teórica.....	71
Figura 33. Curva de calibración NaHCO ₃ para adsorción.....	72
Figura 34. Gráfico de cantidad adsorbida en función del tiempo para catalizador Pd/C a 25 °C	72
Figura 35. Isotherma de adsorción para el catalizador Pd/C a 25° y 40 °C.....	73
Figura 36. Isotherma de adsorción para el catalizador Pd/C500 a 25° y 40 °C.....	74
Figura 37. Isothermas de adsorción para el catalizador Pd/C6H a 25° y 40 °C	74
Figura 38. Calores isostéricos para catalizadores Pd/C y Pd/C500.	77
Figura 39. Curva de calibración HCO ₂ Na obtenida mediante HPLC.....	78
Figura 40. Formación de HCO ₂ Na expresada en mol g ⁻¹ Pd en función del tiempo para catalizadores de Pd/CA.....	79
Figura 41. Formación de HCO ₂ Na expresada en mol m ⁻² Pd en función del tiempo para catalizadores de Pd/CA.....	80
Figura 42. Velocidad inicial para los catalizadores de Pd/CA.	80
Figura 43. Isothermas de adsorción/desorción de N ₂ para catalizadores Pd(x)/C500.	82
Figura 44. Perfil de RTP de precursores Pd(x)/C500.	84
Figura 45. DRX catalizadores Pd(x)/C500.	85
Figura 46. Micrografías MET catalizadores a) Pd(2.0)/C500 b) Pd(3.5)/C500 c) Pd(4.2)/C500 d) Pd(5.0)/C500 e) Pd(6.0)/C500 f) Pd(7.0)/C500.....	87
Figura 47. Espectros fotoelectrónicos del Pd 3d de catalizadores a) Pd(2.0)/C500 b) Pd(3.5)/C500 c) Pd(4.2)/C500 d) Pd(5.0)/C500 e) Pd(6.0)/C500 f) Pd(7.0)/C500.....	89
Figura 48. Producción de HCO ₂ Na a las 48 h para catalizadores Pd(x)/C500.....	92
Figura 49. Formación de HCO ₂ Na expresada en mol m ⁻² Pd en función del tiempo para catalizadores de Pd(x)/C500.	93

Figura 50. Velocidad inicial de catalizadores Pd(x)/C500. 93

Figura 51. Producción de HCO₂Na en reciclos empleando catalizador Pd(5.0)/C500 a 8 h de reacción 94

Figura 52. Producción de HCO₂Na en función del tiempo a distintas concentraciones de NaHCO₃ empleando catalizador Pd(5.0)/C500. 95

Figura 53. Velocidades iniciales de reacción para cada concentración. 96



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Series de catalizadores estudiados	14
Tabla 2. Nomenclatura soportes estudiados	17
Tabla 3. Grupos funcionales oxigenados y temperatura de descomposición.	23
Tabla 4. Resultados de Absorción Atómica para catalizadores M/CA.....	36
Tabla 5. Propiedades texturales del soporte y de catalizadores M/CA.....	37
Tabla 6. Tamaño promedio de partícula metálica para catalizadores de M/CA.....	42
Tabla 7. Energías de ligadura de XPS, proporciones relativas y razones atómicas para catalizadores M/CA.	44
Tabla 8. Propiedades texturales de los soportes estudiados.....	53
Tabla 9. Resultados medidas de acidez superficial por titulación potenciométrica de soportes sin reducir.	57
Tabla 10. Resultados medidas de acidez superficial por titulación potenciométrica de soportes reducidos.....	59
Tabla 11. Resultados de Absorción Atómica para catalizadores de Pd/CA.	61
Tabla 12. Propiedades texturales de catalizadores Pd/CA.....	62
Tabla 13. Tamaño promedio de partícula para catalizadores de Pd soportados en carbón activado.....	67
Tabla 14. Energías de ligadura de XPS, proporciones relativas y razones atómicas para catalizadores de Pd soportados en carbón activado.	70
Tabla 15. Cantidad adsorbida de NaHCO_3 por partes de los tres catalizadores estudiados a 25° y 40°C	75
Tabla 16. Calores isostéricos de adsorción para los catalizadores Pd/C y Pd/C500.	77
Tabla 17. Resultados de Absorción Atómica para catalizadores de Pd/CA.	81
Tabla 18. Propiedades texturales de catalizadores Pd(x)/C500.....	83
Tabla 19. Tamaño promedio de partícula para catalizadores de Pd soportados en carbón activado C500.	88
Tabla 20. Energías de ligadura de XPS, proporciones relativas y razones atómicas para catalizadores de Pd(x)/C500.	90



CAPÍTULO 1:
“Introducción”

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de carbono (CO₂) es un gas incoloro e inodoro, el cual se produce en la naturaleza y sirve como fuente de carbono para la fotosíntesis de las plantas y cultivos. También se encuentra en la atmósfera, siendo uno de los principales gases de efecto invernadero y cuya concentración ha ido en aumento en los últimos 200 años debido a procesos naturales y antropogénicos. Las emisiones de CO₂ se producen cuando se quema combustible, ya sea en grandes centrales eléctricas, en los motores de medios de transporte, o en sistemas de calefacción. También pueden producirse emisiones mediante otros procesos industriales, por ejemplo cuando se extraen y se procesan los recursos o cuando se queman los bosques [1-7]. Entre las tendencias actuales para atacar el problema de la acumulación del CO₂, se consideran: minimizar sus emisiones, captura y almacenamiento, y su transformación [2,8-10].

Respecto a la disminución de las emisiones de este gas, los países del mundo no son indiferentes, comenzando una política el año 1992, donde se estableció un marco de acción para estabilizar las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero (GEI) para evitar la "interferencia antropogénica peligrosa con el sistema climático" [11]. El principal objetivo de la Conferencia de las Partes (COP) de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático (CMNUCC), órgano de la ONU responsable del clima, es revisar la aplicación de la Convención. La COP se lleva a cabo anualmente para tomar decisiones que fomenten la implementación de la Convención y para combatir el cambio climático y establecer plazos para los acuerdos tomados [12,13].

Una segunda tendencia consiste en la captura y almacenamiento del CO₂. Esta técnica consiste en capturar el CO₂ producido en las centrales eléctricas o plantas industriales, y luego almacenarlo por un largo periodo de tiempo, ya sea en formaciones geológicas del subsuelo, en océanos o en otros materiales [14,15]. Pero esta técnica aún no ha sido desplegada ampliamente, además de que sus procedimientos tienen un alto costo, por lo que con apoyo podría ser a futuro una opción para el problema de generación de CO₂.

La utilización de recursos renovables es un requisito previo para una sociedad sostenible. Entre estos recursos disponibles se encuentra el CO₂, que tiene las ventajas de ser no tóxico, abundante debido a que se encuentra como subproducto de procesos químicos y energéticos, además de ser económico, por lo que su transformación en productos de valor agregado es una muy buena alternativa para atacar el problema de la gran concentración de este gas. Sin embargo, pocos procesos industriales utilizan CO₂ como materia prima, el mayor obstáculo que se tiene es que el CO₂ al emplearlo en su forma gaseosa, posee una gran estabilidad química [16,17]. En otras palabras, se requiere un gran aporte de energía para transformar este gas.

Datos termodinámicos muestran que a 25 °C y presión atmosférica, el CO₂ es la forma más estable del carbono ($\Delta_f G_{298}^\circ = -394.36$ kJ/mol). Por esta razón, la activación de CO₂ es el paso clave cuando este gas se utiliza como materia prima [18]. En consecuencia, una entrada sustancial de energía, condiciones de reacción eficaz, y con frecuencia catalizadores activos, son necesarios para la conversión química de CO₂ [2].

Entonces, un proceso catalítico puede ayudar a obtener la activación de CO₂ y luego su transformación en compuestos valiosos. Se ha empleado CO₂ en diferentes trabajos como materia prima, y se ha utilizado tanto en catálisis homogénea como heterogénea.

Como materia prima Sakakura y col. [17] entregan un amplio reporte de la transformación de CO₂, para dar paso a otros compuestos, como: carbonato de dimetilo, lactonas, ácidos carboxílicos, uretanos, urea, carbonatos cíclicos, entre muchos otros, así como Xiaoding y Moulijn [4] informan en su trabajo de reacciones donde participa el CO₂ junto con alcoholes y éteres, amoniac, aminos, iminas, epóxidos, cicloalcanos, etc., para la obtención de nuevos productos.

La conversión química/utilización de CO₂ tiene gran potencial de aplicación industrial. Las rutas más notables son: hidrogenación de CO₂, el uso de CO₂ como agente oxidante suave, la deshidrogenación de hidrocarburos y el reformado de metano. Por otro lado, los usos del CO₂ como oxidante suave y en deshidrogenación son campo de investigación importante, pero son menos informados y requieren más tiempo de maduración.

Dentro de las formas en que el CO_2 puede ser transformado, como ya fue mencionado anteriormente, es mediante su hidrogenación. Este tipo de reacción se encuentra entre las más importantes conversiones químicas de este gas de efecto invernadero, ya que no solo reduce su concentración en la atmósfera, sino que también permite la producción de combustibles y productos químicos valiosos [8]. La hidrogenación del CO_2 ha sido muy investigada en estos últimos años, debido a su gran importancia fundamental y práctica en el área de la catálisis, la biología, la nanociencia, la nanotecnología, y la ciencia ambiental. En todos estos sectores se han utilizado catalizadores homogéneos [19-21] y heterogéneos [22-26] para la hidrogenación de CO_2 .

Wang y col. [7] reportaron un estudio donde se discutió la evolución reciente en la hidrogenación catalítica de CO_2 , destacándose el análisis y la discusión relacionados con la reactividad catalítica, la innovación del reactor y mecanismo de reacción. La Figura 1 muestra algunas de las alternativas de conversión del CO_2 mediante hidrogenación.

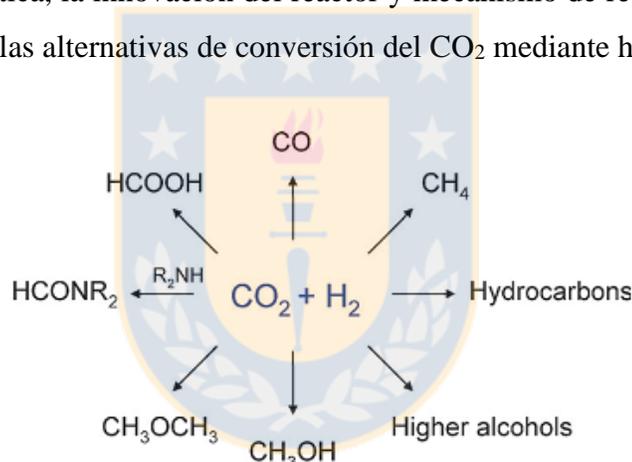


Figura 1. Principales productos de la hidrogenación de CO_2 .

(Fuente: W. Wang y col. Chem. Soc. Rev., 40, 3703–3727; 2011 [7])

Como se observa en la Figura 1, uno de los productos que es posible obtener mediante la hidrogenación del CO_2 , es el ácido fórmico.

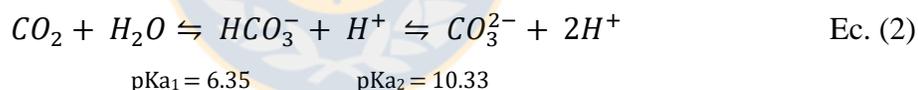
El ácido fórmico es una materia prima química muy importante utilizada por la industria, destacándose su uso para desengrasar y remover el pelo de los cueros, como un aditivo para las tinturas, como agente desinfectante y conservante en estaciones sanitarias y también como neutralizador de bronceado [27,28]. En la industria química se utiliza frecuentemente como materia prima para la producción de ésteres de formiato y sus

derivados, entre los que se pueden mencionar aldehídos, ácidos carboxílicos y amidas. Algunas de las rutas alternativas para la producción de ácido fórmico son por medio de oxidación de hidrocarburos, hidrólisis de formamida, y carbonilación de un hidroxilo seguido de una hidrólisis ácida, pero estos procesos requieren del monóxido de carbono que es tóxico, o un gas de síntesis [29]. La hidrogenación de CO₂, es una ruta mucho más conveniente y menos costosa en términos de energía, en comparación con las rutas anteriores, donde la reacción se lleva a cabo en un solo paso.



Pero, el proceso de conversión de CO₂ cuando reacciona con el H₂ gaseoso para la formación a ácido fórmico es termodinámicamente desfavorable ($\Delta G^0 = 32.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) [30-32]. En cambio, cuando se usa el agua como disolvente para esta reacción, la energía de Gibbs pasa de ser positiva a ligeramente negativa, haciendo que el proceso sea espontáneo ($\Delta G^0 = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Los equilibrios que se establecen con el CO₂ disuelto en agua [33] se presentan en la Ecuación 2.



En la ecuación anterior, se debe observar que hay un equilibrio entre las especies de CO₂, HCO₃⁻ y CO₃²⁻ por lo que la especie presente en el sistema de reacción puede cambiar dependiendo de factores como presión, temperatura y pH.

La formación de HCOOH a través del CO₂ acuoso se puede llevar a cabo por medio de un catalizador, mediante catálisis homogénea o heterogénea. Así, se informa en literatura la conversión de CO₂ acuoso o HCO₃⁻ utilizando catalizadores basados en Rh [21], Ru [19-21,24,27], Ni [28], Au [34], Cu [35,36], Ir [25,37], Fe [23,38] y Pd [39-45].

El primer reporte de hidrogenación de CO₂ acuoso, fue el trabajo realizado por Farlow y Adkins en 1935 [39] , donde estudiaron la hidrogenación catalítica de CO₂ a ácido fórmico, la que puede llevarse a cabo en presencia de una variedad de aminas a 80 °C o

menos sobre catalizadores de níquel Raney. Concluyen que si la hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura muy superior a los 100 °C, el formiato de la amina puede deshidratarse a formamida sustituida.

Años posteriores, en 1983, se estudió la hidrogenación de CO₂ en la publicación de Stalder y col. [40] a 1 atm de presión de H₂ y temperatura ambiente. Se empleó Pd entre un 3 y 5% en masa soportado en carbón activado y γ -Al₂O₃, donde se obtuvo que el catalizador de Pd/C con 5% en masa de metal es más activo. Los autores además encontraron que el catalizador de Pd presentó mejor actividad que catalizadores de Ni, Pt y Ru, tal como se observa en la Figura 2. Este trabajo a pesar de que presenta avance respecto al trabajo anterior de 1935, carece de información sobre caracterizaciones de los catalizadores empleados que pudieran relacionar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos con los resultados de actividad obtenidos en la reacción estudiada.

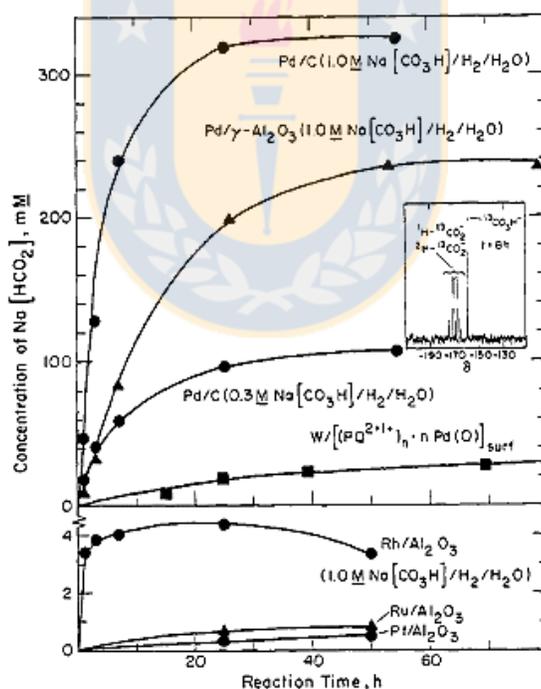


Figura 2. Concentración de HCO₂Na a partir de NaHCO₃ a través del tiempo.

(Fuente: Stalder y col. J. Am. Chem. Soc., 105, 6318-6320; 1983 [40])

Erdohelyi y col., estudiaron la hidrogenación de CO_2 a presión atmosférica y 9.5 bar utilizando catalizadores de Pd soportado en Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , y MgO , con el fin de analizar la interacción entre H_2 y CO_2 en la superficie del metal de Pd soportado. En los resultados, no se pudo establecer si el formiato formado se encontraba adsorbido sobre el metal o el soporte, sin embargo por estudios previos, los autores propusieron que la adsorción ocurre sobre el metal [41, 42].

Wiener y col. [43], estudiaron la cinética de la hidrogenación de disoluciones acuosas de hidrógeno carbonato a formiato, sobre catalizadores de Pd (5-10%) soportado sobre carbón activado, bajo diferentes presiones y temperaturas entre 15 y 50 °C. Se demuestra que la velocidad de reacción aumenta con el incremento de la presión de hidrógeno y la concentración de HCO_3^- . Con su trabajo, concluyen que hidrógenos carbonato de metales alcalinos, en este caso de sodio y potasio, podrían reducirse sobre un catalizador de Pd sobre carbón activado a su respectiva sal de formiato, obteniéndose la mayor concentración de formiato a una presión de 6 atm de hidrógeno y 35 °C. Sin embargo, este estudio no muestra la relación entre las propiedades de los sólidos utilizados como catalizadores y su efecto en la actividad y selectividad catalítica de la reacción estudiada.

Se estudió la reducción fotosensibilizada de hidrógeno carbonato a formiato en un sistema acuoso en el trabajo realizado por Willner y Mandler [44], donde se destaca al coloide Pd- β -CD como catalizador artificial heterogéneo para la reducción de $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ a formiato que imita actividades enzimáticas. Los estudios mostraron que este catalizador heterogéneo presenta una alta especificidad y efectividad hacia la reducción de $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$. Se indica también que similares catalizadores de Pd podrían tener potencial actividad catalítica en la hidrogenación de CO_2 o reducción electroquímica de $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$.

Zhang y col. [45], informaron un estudio computacional, relacionado con la influencia de los grupos funcionales superficiales (hidroxilo) del soporte en la dispersión metálica del catalizador. Estos autores concluyeron que los hidroxilos superficiales sobre el soporte de Al_2O_3 debilitan la interacción metal-soporte y desestabilizan al catalizador, disminuyendo la dispersión de Pd sobre el soporte de Al_2O_3 .

Se ha estudiado la reacción de hidrogenación de hidrógeno carbonato de sodio en catalizadores de Pd/C, como en otros soportes, lo cual se demostró anteriormente, pero los estudios realizados carecen de información de cómo afecta el soporte en este proceso.

El carbón activado consiste en sólidos constituidos principalmente de carbono con una cantidad baja de heteroátomos (fundamentalmente hidrógeno y oxígeno) y de componentes inorgánicos que se denominan cenizas. Sus principales características son una elevada porosidad y superficie específica, lo que es fundamental para su aplicación en catálisis y adsorción [46,47]. Una representación de su estructura se encuentra en la Figura 3.

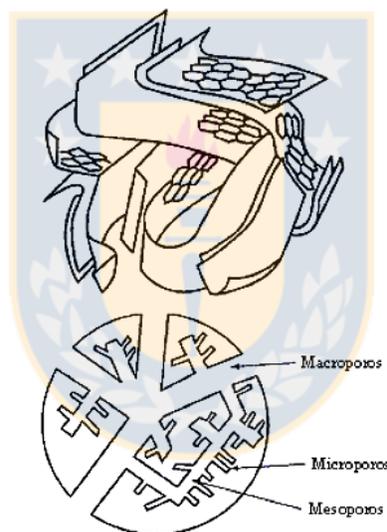


Figura 3. Estructura porosa del carbón activado.

(Fuente: Stoeckli y col. *J. chim. Phys.*, 81, 785-790; 1984 [48])

La química superficial de un carbón activado está determinada por la presencia de heteroátomos en los bordes de las capas grafénicas, como oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. Estos heteroátomos dan origen a una amplia variedad de grupos superficiales de carácter ácido como los ácidos carboxílicos, lactonas, anhídridos y fenólicos; en tanto que el carácter básico se atribuye a grupos tipo cromeno, pirona, quinónicos y a los electrones π deslocalizados de las capas grafénicas; y los de carácter neutro como los ésteres y éteres.

El tipo y cantidad de grupos presentes en la superficie del carbón activado determinan parámetros como la carga e hidrofobicidad superficial, la acidez y la basicidad total [49-52]. Estos grupos se forman como consecuencia de la reacción química entre los centros activos del carbón con oxígeno procedente del material precursor o de cualquier otro agente oxidante presente en el medio de reacción [53].

La química superficial del carbón activado puede ser modificada por tratamientos de oxidación y tratamientos térmicos controlados que llevan a la formación y/o descomposición selectiva de diferentes grupos [50,53].

Aunque la mayor parte de la adsorción que tiene lugar en un carbón activado ocurre en los microporos, los meso y macroporos sirven como vía de acceso de las moléculas a los microporos situados en el interior del sólido.

Como soporte, el carbón activado ha sido ampliamente utilizado para soportar diversas fases metálicas, y también se ha estudiado el rol que juega en la actividad catalítica de diferentes reacciones, incluyendo aquellas en que se emplea Pd como fase activa.

Calvo y col. [54], estudiaron la hidrodechloración de 4-clorofenol en agua utilizando catalizadores de Pd soportado sobre carbones activados preparados en el laboratorio y modificados con ácido nítrico. Se obtuvieron dos diferentes carbones activados y se utilizaron como soportes para preparar catalizadores de 0.5% en masa de Pd/C. Los resultados sugieren que el tratamiento químico favorece la conversión del 4-clorofenol y la selectividad hacia ciclohexanol, producto menos tóxico que el inicial, mientras que desfavorece la selectividad hacia fenol. Estos efectos se atribuyeron a la presencia de algunos grupos superficiales oxigenados de tipo carboxílicos y lactonas sobre la superficie del catalizador.

Okhlopkova y col. [55] estudiaron la influencia de la estructura porosa de cinco soportes de carbón activado con distinta área y volúmenes de poros entre sí, en catalizadores de Pt/C y Pd/C en la hidrogenación de ciclohexeno y nitrobenzeno, concluyendo en su trabajo que los grupos funcionales superficiales afectan las propiedades texturales de los catalizadores. La presencia de grupos polares masivos alrededor de las entradas a los poros

con partículas metálicas amplifica el bloqueo metálico, haciendo que una parte de las partículas metálicas sea inaccesible para el paso de moléculas orgánicas incluso si las dimensiones de los poros exceden considerablemente el tamaño de las moléculas.

Otro trabajo reporta el uso de catalizadores de Pd/C en el tratamiento de efluentes gaseosos que contienen diclorometano (DCM) [56]. Como producto de reacción mayoritario se obtuvo metano, y en menor proporción monoclorometano, etano y etileno. Los estudios realizados con los catalizadores Pd/C mostraron una alta actividad del catalizador y elevada selectividad hacia productos no clorados (mayor del 80 %). Los catalizadores eran resistentes al envenenamiento por HCl y a la sinterización del metal, en buena parte debido a las propiedades que ofrece la utilización del carbón activado como soporte. Sin embargo, sufrieron una desactivación importante debido a la quimisorción irreversible de reactantes y/o productos de reacción en los centros activos.

Se resume, que hay información sobre el rol de la química superficial del carbón activado en actividad catalítica de reacciones, donde se emplea Pd como metal.

Por otro lado, la interacción fuerte que presenta el metal con el soporte, conocido como SMSI (del inglés strong metal-support interaction), puede modificar las propiedades de catalizadores soportados. Tauster y col. [57,58] mostraron que una fuerte interacción metal soporte de catalizadores de Pt/TiO₂ afecta de manera significativa las propiedades catalíticas, donde el efecto SMSI genera disminución en actividad catalítica en hidrogenólisis de alcanos y aumento en la síntesis de Fisher Tropsch.

Esta interacción se ve influenciada por tres propiedades de los metales que son: energética de las partículas metálicas. Las geométricas, que consideran la forma, tamaño, orden y estructura. Y las electrónicas, que describen la estructura de banda, las energías de ligadura y las interacciones con campos magnéticos [59].

Matos y Corma [60] señalan en uno de sus trabajos que debe existir una comprensión adecuada de la estructura del catalizador y de las interacciones superficiales que se producen durante la reacción para una buena explicación de los resultados obtenidos, y que los grupos funcionales del soporte influyen en la selectividad hacia un determinado

producto. Al emplear catalizadores de Pd/TiO-C obtuvieron una alta selectividad a la ciclohexanona con Pd sobre soportes de TiO₂-C más polares, mientras que cuando éstos se transforman en soportes hidrófobos, el catalizador resultante se vuelve selectivo para el ciclohexanol.

Por lo tanto, en virtud de la literatura encontrada y analizada previamente respecto a la hidrogenación de NaHCO₃, en donde no se han podido racionalizar resultados debido a la falta de caracterización de los sistemas catalíticos, que permitan visualizar la interacción metal-soporte, características físicas, químicas y texturales de los catalizadores en la actividad catalítica, este trabajo de tesis tiene como objeto el estudio de los catalizadores de Pd soportados en carbón activado de acuerdo a la química superficial del soporte en la actividad y selectividad catalítica en la conversión de hidrógeno carbonato de sodio a formiato.



1.1 HIPÓTESIS

Los grupos funcionales superficiales oxigenados del carbón activado favorecen la interacción metal-soporte, incrementando la selectividad y actividad catalítica de la reacción de hidrogenación de NaHCO_3 .

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL:

Estudiar el efecto de los grupos funcionales del soporte carbón activado y la interacción metal-soporte de catalizadores Pd/CA y su efecto sobre la actividad catalítica y selectividad en la reducción de NaHCO_3 a formiato.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Encontrar las condiciones óptimas para la detección y el análisis cuantitativo por HPLC y GC de los productos de reacción durante la reducción catalítica de NaHCO_3 a formiato.
2. Estudiar el efecto de las modificaciones con HNO_3 y He en las propiedades químicas y texturales de soportes de carbones activados.
3. Analizar la influencia de las propiedades químicas y texturales de los carbones activados con y sin modificación en la actividad catalítica de los catalizadores de Pd/CA.
4. Estudiar la influencia de la interacción metal-soporte de los catalizadores de Pd/CA (con y sin modificación) sobre la actividad catalítica en la reducción de NaHCO_3 a formiato.
5. Estudiar el efecto del contenido de Pd soportado en carbón activado, en la actividad catalítica de la reacción de hidrogenación de NaHCO_3 a formiato.



CAPÍTULO 2:

“Métodos Experimentales”

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

En el presente estudio se sintetizaron tres series de catalizadores.

Serie 1: Catalizadores de Pd, Ni y Re soportados en carbón activado comercial Norit DARCO MRX.

Serie 2: Catalizadores de Pd soportados en carbón activado comercial Norit CGRAN, al cual se le realizó tratamiento térmico y modificación con ácido nítrico para alterar la concentración de sus grupos funcionales superficiales y de esa manera obtener cuatro modificaciones. Se impregnó el mismo contenido de fase activa para todos los soportes modificados y el original.

Serie 3: Usando uno de los soportes modificados (que originó el catalizador más activo), se obtuvo una serie de catalizadores variando el contenido metálico.

Para mayor claridad las series se resumen entonces en:

Tabla 1: Series de catalizadores estudiados. (Fuente: elaboración propia)

Serie 1	Catalizadores M/CA
Serie 2	Catalizadores Pd/CA
Serie 3	Catalizadores Pd(x)/C500

2.1.1 Preparación de los catalizadores M/CA (Serie 1)

Los catalizadores de M(Pd, Ni y Re)/CA fueron preparados por impregnación seca, considerando un 5 % en masa de carga nominal de la fase activa, expresada como metal. Se usaron como sales precursoras; nitratos para Ni, cloruro para Pd y perrenato de amonio para Re. El soporte usado fue un carbón activado comercial Norit (DARCO MRX). Con el fin de eliminar posible presencia de metales, previo a su uso, el soporte fue tratado con HNO_3 (1 mol L^{-1}) a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. Luego, se lavó exhaustivamente con agua

desionizada y fue secado a 120 °C. El precursor fue secado y posteriormente reducido en flujo de hidrógeno por 4 horas a 220 °C para Pd/C, 380 °C para Re/C y 450 °C para Ni/C.

2.1.2 Preparación de catalizadores de Pd/CA (Series 2 y 3)

Los catalizadores de Pd/CA se prepararon por impregnación seca utilizando acetilacetonato de Paladio ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) proveniente de Merck como sal precursora, la cual fue disuelta en 2-butanol (Sigma Aldrich, USA), poniéndose luego en contacto con el soporte para obtener un contenido metálico de 0.20 - 0.30 átomos de Pd por nm^2 de soporte, lo que conlleva a una carga metálica de 5.0% en masa de metal para el estudio con distintos soportes, y de 0.09 - 0.30 átomos de Pd por nm^2 de soporte, correspondiendo al 2.0 - 7.0% en masa nominal de metal para el estudio del efecto del contenido metálico. Los precursores se dejaron macerar por 72 horas a temperatura ambiente, siendo secadas posteriormente a 110 °C por 10 horas.

Previo a su uso, los precursores son llevados a un equipo de reducción con gas H_2 , tal como se muestra en la Figura 4, por 4 horas a una temperatura de 300 °C con un flujo de 60 mL min^{-1} , con velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} dejadas por 12 horas en flujo bajo del mismo gas.

- (1) Alimentación de H_2 a 60 mL/min
- (2) Controlador de flujo y salida de gases
- (3) Reactor tubular de vidrio
- (4) Horno eléctrico
- (5) Programador de temperatura
- (6) Termocupla

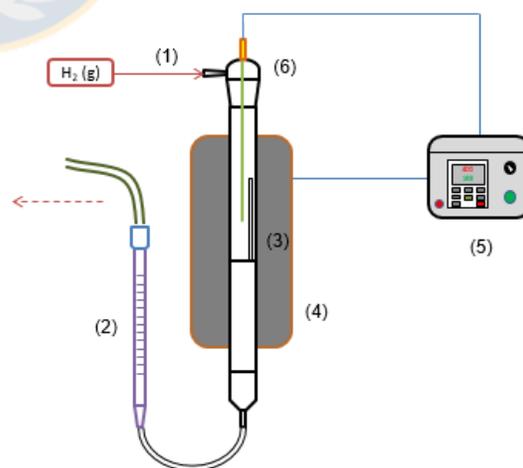


Figura 4. Esquema de equipo de reducción.
(Fuente: elaboración propia)

2.2 OBTENCIÓN DE SOPORTES

Los soportes para la preparación de la Serie 2 fueron tratados con HNO_3 y He, con el fin de modificar la química superficial del carbón activado original y dar paso a la obtención de cinco soportes.

2.2.1 Soportes tratados térmicamente con He

Con la finalidad de eliminar selectivamente distintos grupos funcionales superficiales del carbón activado, y disminuir así su concentración, se trató térmicamente el soporte en atmósfera de helio con un flujo de 50 ml min^{-1} , a temperaturas de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $850 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ por 1 hora, obteniendo así dos soportes modificados térmicamente [61].

2.2.2 Soportes tratados químicamente con HNO_3

Con el propósito de aumentar la concentración de grupos funcionales superficiales, se modificó el soporte con disoluciones de 3 y 6 mol L^{-1} de HNO_3 (Merck, Germany), obteniendo así dos nuevos soportes. Para esto, se añadió a cada gramo de carbón activado original 10 mL de ácido, agitándose en un vaso precipitado a presión atmosférica y temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Posteriormente, el material modificado se lavó con abundante agua desionizada eliminando así el HNO_3 residual, y finalmente se filtra para ser llevado a una estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ para su secado durante 10 horas [62].

En la Tabla 2 se resume la nomenclatura de los soportes tanto tratados, como el original.

Tabla 2. Nomenclatura soportes estudiados. (Fuente: elaboración propia)

Nomenclatura	
C	Original
C500	Tratado térmicamente con He a 500 °C
C850	Tratado térmicamente con He a 850 °C
C3H	Modificado con disolución 3 mol L ⁻¹ de HNO ₃
C6H	Modificado con disolución 6 mol L ⁻¹ de HNO ₃

2.3 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES M/CA y Pd/CA

2.3.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

Esta técnica se utiliza para determinar la concentración de un elemento metálico en una muestra. Los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía. Esta cantidad de energía se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento.

2.3.1.1 Metodología

Para determinar el contenido metálico en las muestras de los distintos catalizadores estudiados se realizó un proceso de oxidación vía húmeda, que consistió en tomar una pequeña cantidad muestra a la que se le añadió una mezcla de HCl y HNO₃ concentrados, luego se calentó en plancha calefactora a reflujo durante un tiempo inferior a 6 h.

La disolución resultante de este proceso de oxidación se enrazó a volumen conveniente y se midieron los parámetros por espectrofotometría de Absorción Atómica, utilizando para ello el sistema convencional de atomizador (Flama), donde la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un aerosol o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos

átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. El método empleado se realizó con mezcla Acetileno/Óxido Nitroso.

A partir de la señal de la lámpara que pasa por la flama y llega a un monocromador que discrimina todas las señales que acompañan la línea de interés se llega a un detector o transductor, que luego pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

2.3.2 Adsorción/desorción de N₂ a -196 °C

La técnica de adsorción de N₂ es utilizada para la caracterización textural de sólidos porosos, entrega como información fundamentalmente la superficie específica y porosidad de la muestra.

Mediante la distribución del tamaño de poro, se puede dar una mejor descripción de la textura porosa del sólido. La IUPAC tiene una clasificación que permite distinguir entre materiales micro, meso y macro porosos, de acuerdo al diámetro de poro.

Microporo: < 2 nm

Mesoporo: entre 2 y 50 nm

Macroporo: > 50 nm

2.3.2.1 Metodología

Las isothermas de adsorción/desorción de N₂ se obtuvieron tanto a los soportes, como a los catalizadores, donde muestras de 0.1 g aproximadamente se desgasificaron en ambiente de N₂ a 120 °C por 2 horas, con el fin de limpiar la superficie interna de cada sólido. Se realizaron los análisis en un equipo automático Micromeritics TRISTAR II 3020 utilizando N₂ como adsorbato. Durante el proceso, el porta muestra se encuentra sumergido en un baño de N₂ líquido a -196 °C, midiendo el equipo la cantidad de gas adsorbido de la muestra en función de la presión de equilibrio. Posteriormente, los datos obtenidos se grafican para obtener las isothermas de adsorción/desorción, y tratan mediante

diferentes métodos (BET y DR) para la determinación de la superficie específica y volumen de poro respectivamente.

2.3.2.2 Tratamiento de datos

Con la cantidad de gas adsorbido para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas se puede estimar la superficie específica, utilizando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) [63], el cual considera el llenado de los poros por adsorción en múltiples capas de adsorbato, debido a que la superficie del sólido puede tener cierta heterogeneidad superficial.

$$\frac{P/P^0}{X(1-P/P^0)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} P/P^0 \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

P = Presión del nitrógeno en el equilibrio.

P⁰ = Presión del vapor de Nitrógeno a 77 K

P/P⁰ = Presión relativa

C = Constante relacionada con el calor de adsorción (E₁) y el calor de licuefacción (E_L).

X_m = Cantidad de moléculas de gas adsorbidas que forman una monocapa estadística sobre la superficie del sólido.

Considerando la heterogeneidad de los sólidos, se asume que la adsorción se realiza en multicapas, así se determina la capacidad de la monocapa (X_m) graficando (P/P⁰)/(X(1-P/P⁰)) en función de (P/P⁰) en el rango de presiones relativas que van desde 0.005 a los 0.15 para sólidos microporosos como los carbones activados. Se tiene así, una línea recta con la que se tiene X_m a partir de la ecuación de la recta.

Con el valor de X_m se puede calcular la superficie específica (S_{BET}) utilizando:

$$S_{BET} = (X_m)(N)(\sigma)(10^{-18}) \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

S_{BET} = Superficie específica del sólido ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

X_m = Capacidad de la monocapa.

N = N° de Avogadro.

σ = Área que ocupa la molécula de adsorbato, en este caso $0,162 \text{ nm}^2$ para el nitrógeno.

10^{-18} = Factor de corrección de nm^2 a m^2 .

El volumen de poro (V_p) se calcula a la presión relativa de 0.95 mediante la siguiente ecuación:

$$V_p = \frac{X}{d_{N_2}} \cdot M_{N_2} \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde:

V_p = Volumen de poro.

M_{N_2} = Masa molar del gas adsorbido (N_2).

d_{N_2} = Densidad del N_2 (0.808 g mL^{-1}).

X = Cantidad de moles adsorbidos por gramo de muestra.

Con el Método de Dubinin-Radushkevich (DR) se calcula el volumen de microporos (V_0) y utilizando la siguiente expresión:

$$\text{Log}V = \text{Log}V_0 - D \cdot \text{Log}^2 \left(\frac{P^\circ}{P} \right) \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde:

V = volumen adsorbido a la presión P .

P = presión del nitrógeno en el equilibrio.

P° = presión de vapor del nitrógeno a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$.

D = constante.

V_0 = volumen de microporos.

Finalmente, el volumen de mesoporos (V_m) se determina por diferencia, de la siguiente manera:

$$V_m = V_p - V_o \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde:

V_m = Volumen de mesoporos.

V_p = Volumen de poros.

V_o = Volumen de microporos.

2.3.3 Descomposición Térmica Programada (DTP)

Mediante esta técnica es posible caracterizar los grupos funcionales oxigenados superficiales de los catalizadores. El equipo cuenta con un detector de conductividad térmica, un programador de temperatura y un computador donde se almacenan las señales del detector de conductividad térmica en función de la temperatura (Figura 5).

2.3.3.1 Metodología

Se empleó aproximadamente 0.1 g de muestra la que fue previamente secada a 110 °C por 12 horas, de manera de evitar la presencia de moléculas de agua, la que luego fue depositada en un reactor en forma de “U”. Los análisis se llevaron a cabo bajo flujo de He a 50 mL min⁻¹ a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, desde los 25 °C hasta los 1050 °C durante 100 minutos.

2.3.3.2 Tratamiento de los datos

Se graficó la señal de TCD normalizada por unidad de masa versus las temperaturas en grados Celsius, permitiendo identificar los distintos grupos funcionales presentes en el catalizador considerando sus temperaturas de descomposición. El equipo utilizado se muestra en la Figura 5.

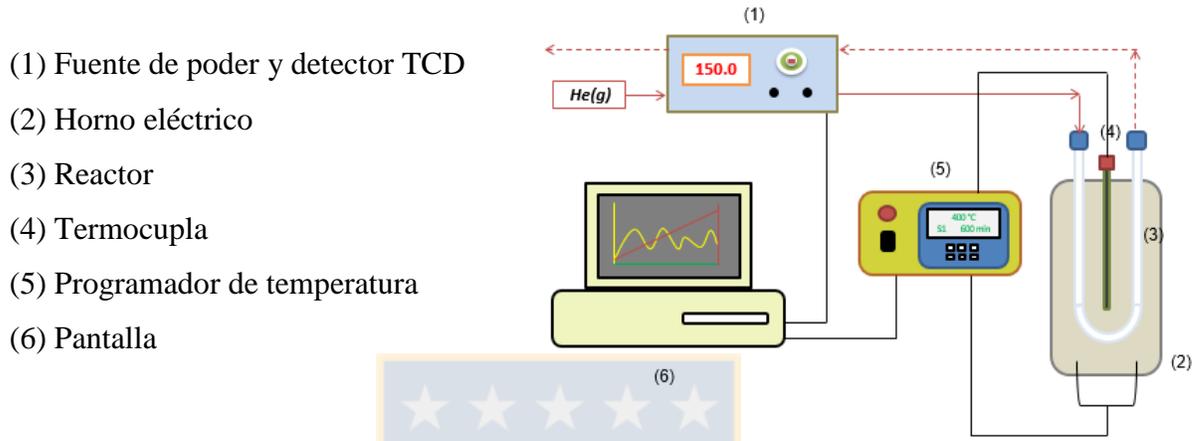


Figura 5. Esquema equipo de DTP.

(Fuente: elaboración propia)

Los grupos funcionales oxigenados que pueden estar presentes en las superficies de los soportes y los rangos de temperaturas de descomposición para los diferentes grupos funcionales oxigenados se presentan en la Figura 6 y Tabla 3 [64-66].

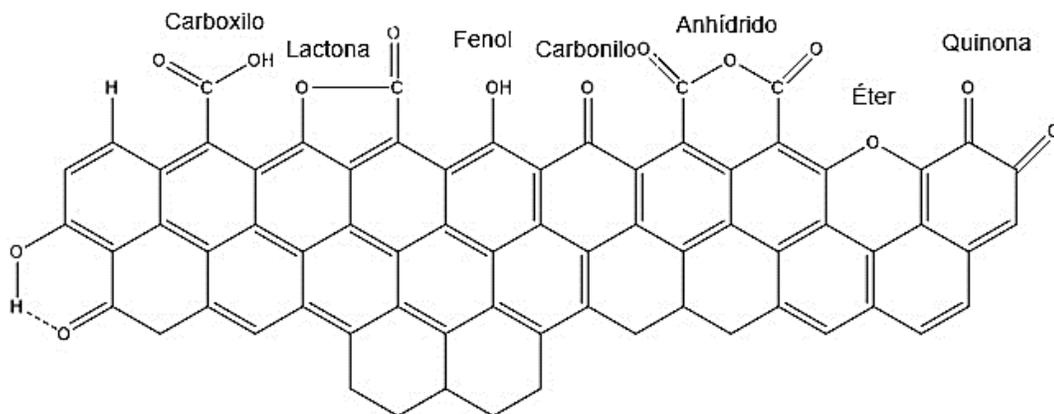


Figura 6. Grupos funcionales oxigenados del carbón activado. (Fuente: elaboración propia)

Tabla 3. Grupos funcionales oxigenados y temperatura de descomposición.

(Fuente: elaboración propia)

Grupo funcional	Gas evolucionado	Temperatura (°C)
Carboxílico	CO ₂ + H ₂ O	100 - 400
Lactónico	CO ₂	190 - 650
Fenólico	CO + H ₂ O	600 - 700
Anhídrido	CO + CO ₂	400 - 627
Carbonilo	CO	800 - 980
Éter	CO	700
Quinónico	CO	700 - 980

2.3.4 Acidez total por titulación potenciométrica

El método de titulación potenciométrica, permite determinar la fuerza y el número de sitios ácidos totales de cada catalizador [67].

2.3.4.1 Metodología

Se preparó una disolución titulante 0.1 mol L⁻¹ de n-butilamina (Merck, Germany) en acetonitrilo (Merck, Germany). En un vaso precipitado de 250 mL se agregó una masa de 0.150 g de catalizador seco, junto con 90 mL de acetonitrilo y 0.05 mL de la disolución titulante, adicionando también un agitador magnético para favorecer la homogenización de la muestra a lo largo de la titulación. La mezcla se deja en agitación durante 3 horas. Antes de cumplirse el tiempo, se preparó el pHímetro Metler Toledo MP 220 calibrándolo y revisando que la bureta se encuentre en la posición adecuada para luego introducir su punta en la disolución titulada junto con el electrodo de vidrio de Ag/AgCl. Cumplida las 3 horas, se agregan 0.05 mL de disolución titulante cada 2 minutos hasta que se alcance un valor de potencial constante (“plateau”) en la gráfica de potencial versus volumen de base. El equipo con el cual se realizó esta técnica se presenta en la Figura 7.

- (1) Muestra en acetonitrilo
- (2) Disolución titulante (n-butilamina/acetonitrilo)
- (3) Agitador magnético
- (4) pHímetro
- (5) Electrodo

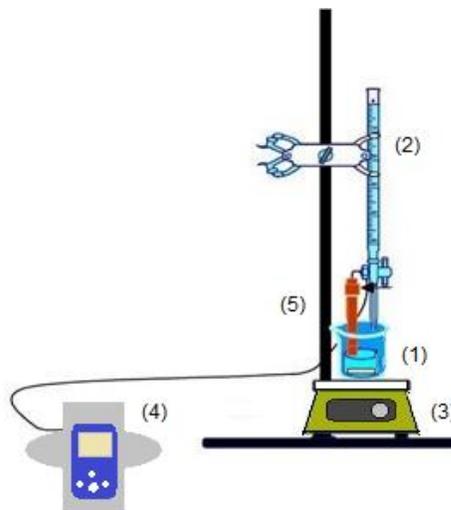


Figura 7: Esquema equipo titulación total potenciométrica.
(Fuente: elaboración propia)

2.3.4.2 Tratamiento de los datos

Para cuantificar la fuerza y el número total de sitios ácidos superficiales se utiliza el siguiente criterio:

- a) El valor del potencial inicial del electrodo (E) indica la fuerza ácida de los sitios superficiales:

- $E > 100 \text{ mV}$ Sitios muy Fuertes
- $0 < E < 100 \text{ mV}$ Sitios Fuertes
- $-100 < E < 0 \text{ mV}$ Sitios Débiles
- $E < -100 \text{ mV}$ Sitios muy Débiles

- b) Número de sitios ácidos. A partir de los datos obtenidos en la gráfica de acidez total (mmol g^{-1}) versus el potencial (mV), se permite calcular el número de sitios ácidos (mmol g^{-1}). El rango de M (mmoles de base g^{-1} de sólido) hasta que se alcanza un "plateau", indica el número total de sitios ácidos:

- $M > 30.0 \cdot 10^{-2}$ (mmol g⁻¹) Elevada cantidad de sitios
 $10.0 \cdot 10^{-2} < M < 30.0 \cdot 10^{-2}$ (mmol g⁻¹) Cantidad moderada de sitios
 $1.0 \cdot 10^{-2} < M < 10.0 \cdot 10^{-2}$ (mmol g⁻¹) Baja cantidad de sitios
 $0 < M < 1.00 \cdot 10^{-2}$ (mmol g⁻¹) muy baja cantidad de sitios

2.3.5 Reducción Térmica Programada (RTP)

Ésta técnica permite estudiar la reducibilidad de los óxidos soportados en los distintos catalizadores mediante un flujo de gas reductor. La muestra es calentada a velocidad constante, donde el consumo de gas reductor se mide con un detector de conductividad térmica. La detección de un grupo reducible, se constata por el consumo de hidrógeno detectado en el TCD, lo que se produce de acuerdo, por ejemplo, a la siguiente reducción del óxido de Pd:



2.3.5.1 Metodología

Los análisis de RTP fueron realizados en un reactor de cuarzo con una cantidad de muestra de 0.025 g aproximadamente, haciéndose pasar por ella una mezcla de gas reductor H₂/Ar con un flujo de 50 mL min⁻¹, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ desde 25° C hasta 1050 °C. A la salida del reactor se encuentra una trampa que está sumergida en un baño frío con una mezcla de isopropanol y nitrógeno líquido, que permite atrapar el agua generada durante la reducción.

2.3.5.2 Tratamiento de datos

Con los datos obtenidos se realizaron gráficas del consumo de H₂ normalizado por la masa del sólido (intensidad u.a.g⁻¹) en función de la temperatura en °C, a partir del cual fue posible identificar las temperaturas de reducción de las muestras analizadas.

2.3.6 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se utiliza en catálisis para identificar las fases cristalinas presentes en los sólidos y eventualmente determinar tamaños de cristales.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda. Estos interactúan con la materia a través de los electrones que la forman y cuando la radiación alcanza un electrón cargado, éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada. El fenómeno depende netamente de la longitud de onda aplicada y de las relaciones de fase de esta radiación dispersada. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg [68]. Si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg se observa el fenómeno de difracción por interacción constructiva entre los rayos incidente y emitido. Para tamaños de cristal muy grande la banda queda reducida a una línea y si por el contrario el cristal es pequeño, la banda es ancha y puede ser confundida con la señal de fondo.

2.3.6.1 Metodología

Este estudio se realizó en un difractómetro de rayos X Bruker, modelo D4 Endeavor por el método de polvo. Las condiciones fueron un barrido normal a temperatura ambiente, con rango de $\theta = 10-90^\circ$ a una velocidad de $0,02^\circ$ por 0,3 s utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1,512 \text{ \AA}$) y operado a 40 kV y 20 mA. La caracterización por DRX se realizó en el Centro de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción.

2.3.6.2 Tratamiento de datos

A partir de los difractogramas obtenidos, es posible determinar el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer [69] aplicada a la señal más cristalina y nítida que aparece al ángulo 2θ de la ecuación de Bragg, aplicando las Ecuaciones 8 y 9.

$$d_v = \frac{Ks\lambda}{\beta_{1/2} \cos \Theta} \quad \text{Ec. (8)}$$

$$\beta_{1/2} = B_{1/2}^2 - b_{1/2}^2 = B_{1/2}^2 - 0.118^2 \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde:

θ = ángulo de Bragg

$\lambda \approx 1.54$ = longitud de onda de la radiación

$Ks \approx 1.0$ = constante de Scherrer

$\beta_{1/2}$ = ancho a media altura del perfil de difracción puro

$B_{1/2}$ = ancho a media altura del patrón de difracción experimental

$b_{1/2}$ = extensión del ancho instrumental.

2.3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En esta técnica, un haz de electrones acelerados a una gran velocidad al aplicarles una elevada diferencia de potencial, atraviesa la muestra, produciéndose la dispersión de los mismos en diferentes trayectorias características de la ultraestructura del material observado. La imagen formada es aumentada y proyectada sobre una pantalla fluorescente para su visualización en tiempo real, pudiendo registrarse tanto digitalmente como en negativos para su estudio posterior.

2.3.7.1 Metodología

Se tomó una punta de espátula del sólido a analizar, la cual fue molida en un mortero de ágata hasta obtenerlo finamente dividido. Se dispersa en un mezcla al 50% v/v de etanol en agua, tomando posteriormente muestra con pipeta Pasteur y se siembra en una grilla de cobre recubierta por una capa de carbón. Esta grilla es depositada en el porta muestra del microscopio modelo JEOL JEM 1200 EX II, donde se tomaron diversas fotografías de la muestra en escala de 100 y 50 nm.

2.3.7.2 Tratamiento de datos

Las fotografías obtenidas fueron trabajadas utilizando el software ImageJ donde se determinó el tamaño del diámetro de las partículas. El diámetro medio ponderado en superficie de las partículas metálicas (d_p) se obtuvo ajustando los datos a una distribución de Gauss a través del software estadístico Origin. Las partículas contadas dependieron del catalizador variando entre 400-1000 partículas.

2.3.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las medidas de XPS proveen información de la composición química, ambiente químico y estados de oxidación de los elementos presentes en las láminas cercanas a la superficie del sólido. En particular, esta técnica es muy importante para evaluar los cambios en el estado de oxidación y modificaciones de la composición superficial las cuales pueden ocurrir en el transcurso de una reacción catalítica. El XPS permite estudiar la naturaleza química y el enlace entre los átomos a partir del análisis de las energías de ligadura de los electrones en los niveles internos de los átomos. Debido a que el recorrido libre medio inelástico de los fotoelectrones está dentro del rango 0.5 – 5 nm, la técnica es especialmente sensible a las primeras 10 – 15 capas de la superficie del sólido.

El fundamento físico de esta técnica consiste en irradiar una muestra con rayos X y analizar la energía de los electrones emitidos. Este fenómeno constituye la base del efecto fotoelectrónico, que permite la detección de electrones con energías cinéticas discretas. Además, la espectroscopía de XPS no sólo permite detectar los elementos presentes en un sólido, sino también su estado de oxidación y tipo de coordinación. Los “desplazamientos químicos” de las posiciones de los picos de un compuesto a otro, pueden llegar a ser de varios eV, generalmente 1 eV por cambio de una unidad en el estado de oxidación.

2.3.8.1 Metodología

Las muestras se redujeron "ex situ" en flujo de H₂ (60 mL / min) durante 4 h a diferentes temperaturas (dependiendo de la muestra) y se conservaron en octano hasta el análisis. Una vez en la cámara de análisis, la muestra se desgasifica al vacío. Los análisis de XPS se realizaron en un equipo VG: Microtech Multilb 3000 spectrometer equipado con una fuente de rayos X MgK α ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ $1 \text{ eV} = 1.6302 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) y un analizador de electrones hemiesférico. Antes de registrar los espectros, las muestras se mantuvieron en la cámara de análisis hasta una presión residual de aprox. $5 \cdot 10^{-7} \text{ N m}^{-2}$. Los espectros se recogieron a una energía de paso de 50 eV. Cada una de las regiones de energía de los fotoelectrones de interés se barrió un número adecuado de veces para obtener una buena relación señal/ruido. Estos ensayos fueron realizados por medio del Dr. Antonio Sepúlveda Escribano y su equipo de trabajo en el Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, en el marco de la colaboración internacional del proyecto Fondecyt 1150953.

2.3.8.2 Tratamientos de datos

Las intensidades se calcularon calculando la integral de cada pico, después de sustraer el fondo en forma de S, y ajustando la curva experimental a una combinación de líneas Lorentzianas (30%) y Gaussianas (70%). La energía de ligadura (BE) del pico C 1s del soporte a 284,9 eV se tomó como un estándar interno. La precisión de los valores de BE es de $\pm 0,2 \text{ eV}$.

Uso de HPLC

Para el análisis de adsorción de NaHCO₃ adsorbida y concentración de HCO₂Na conseguida en la reacciones realizadas, se realizaron ensayos con distintas columnas cromatográficas para HPLC, siendo éstas las siguientes: Kromasil HILIC-60-5D, Kromasil 100-5NH₂, Kromasil 3-cellicoat, y Krosamil 100-5-C18, con diferentes fases móviles como Acetonitrilo/Agua, Metanol/Agua, Acetonitrilo/Buffer, en diferentes

proporciones, así como intento de cromatografía de par iónico. Además, se probaron distintas temperaturas de análisis y flujos, para poder detectar tanto el reactivo como el producto, siendo imposible con los medios que se tuvieron detectar ambos, por lo cual se decidió identificar solo el producto de reacción correspondiente a formiato. Es por esto, que para optimizar la identificación de formiato, se debió agregar HCl (Merck, Germany) a las muestras para eliminar la interferencia de NaHCO_3 , consiguiendo identificar el producto de reacción usando como fase móvil 30% de buffer de pH 9 (anexo 1) constituido por ácido bórico/cloruro de potasio/hidróxido de sodio (Merck, Germany), y 70% de agua calidad HPLC (Merck, Germany), con un flujo de 0.5 ml min^{-1} y temperatura de $7 \text{ }^\circ\text{C}$, empleando una columna C-18 de 250 mm de largo, obteniendo así el área del pico cromatográfico promedio a partir de 3 a 5 inyecciones que a través de curvas de calibración previamente realizadas permitieron conseguir las concentraciones de NaHCO_3 o HCO_2Na según corresponda.

2.3.9 Adsorción de NaHCO_3

Las isotermas de adsorción muestran en una gráfica la cantidad adsorbida por un adsorbente en función de la concentración de equilibrio del adsorbato en disolución en condiciones fisicoquímicas determinadas [70]. A partir de isotermas de adsorción obtenidas a diferentes temperaturas, considerando igual cubrimiento (θ), es posible estimar los calores isostéricos de adsorción.

2.3.9.1 Metodología

El estudio de la adsorción de NaHCO_3 desde disolución acuosa se inicia determinando la rapidez de adsorción, para ello se emplearon 9 matraces erlenmeyer de 50 mL en donde se colocaron muestras de catalizador de 0.05 g. A cada muestra se le agregó 10 mL de disolución de 1 mol L^{-1} de hidrógeno carbonato de sodio (Merck, Germany) poniéndose en agitación a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, donde a las 1, 2, 4, 8, 12, 24 y 48 horas de contacto se sacó muestra del sistema de agitación, la que luego de ser filtrada fue analizada por un

equipo de HPLC tipo YL9100 de marca Young Lin (Figura 9), con detector de UV-visible para determinar la concentración resultante de NaHCO_3 mediante curva de calibración previamente realizada.

Conocido el tiempo de equilibrio de adsorción se procede a obtener las correspondientes isothermas de adsorción, para la cual se utilizaron 8 matraces erlenmeyer de 50 mL con muestras de catalizador de masas que variaron entre 0.01 a 2 g, donde luego se añadió a cada muestra 10 mL de disolución de NaHCO_3 1 mol L^{-1} agitándose durante 24 horas en un agitador a 25° y 40°C de temperatura. Concluidas las 24 horas de contacto, las muestras se filtraron y se analizó concentración final de hidrógeno carbonato de sodio por HPLC.



Figura 8. Equipo HPLC YL9100.

(Fuente: elaboración propia)

2.3.9.2 Tratamiento de datos

Para evaluar la velocidad de adsorción se grafica la cantidad adsorbida de NaHCO_3 por el catalizador versus el tiempo hasta llegar al “plateau”, que indica el tiempo requerido para establecer el equilibrio del proceso de adsorción.

Para analizar la capacidad de adsorción se grafica la cantidad adsorbida versus la concentración de equilibrio. El tipo de isoterma de acuerdo a la clasificación de Giles, en la cual la adsorción de los solutos en disolución es analizada mediante 4 clases principales y sus respectivos subgrupos (anexo 2), indicará las formas en la que se está llevando a cabo el proceso de adsorción.

Posteriormente, obtenidas las isotermas se estima el calor isostérico de adsorción aplicando una ecuación tipo Clausius Clapeyron al proceso de adsorción [71-73]. La ecuación de Clausius Clapeyron, en función de la concentración, se puede expresar de la manera que se indica en la Ecuación 10:

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)_\theta = \frac{Q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{Ec. (10)}$$

Donde:

Q_{st} = Calor isostérico de adsorción (kJ mol^{-1})

R = Constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

T = Temperatura de adsorción del proceso en Kelvin.

C = Concentración de equilibrio en mol L^{-1}

De la Ecuación 10, se despeja q_{st} , y se grafica vs la concentración a los dos tiempos de adsorción al mismo grado de cubrimiento. Luego, se grafica el calor isostérico en función del grado de cubrimiento para ver como ocurre el proceso de adsorción.

2.4 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

2.4.1 Equipo de Reacción

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor semi-continuo de vidrio de 200 mL de capacidad, en el cual se introdujeron 100 mL de disolución acuosa de NaHCO_3 1 mol L^{-1} y 0.5 g de catalizador en condiciones de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura y 1 atm de presión de H_2 con un flujo de 50 mL min^{-1} , y velocidad de agitación de 600 rpm. Para el estudio del efecto de la concentración inicial de NaHCO_3 se emplearon concentraciones de 0.50 mol L^{-1} y 0.25 mol L^{-1} , manteniendo las mismas condiciones de reacción mencionadas en el párrafo anterior.

- (1) Reactor de vidrio
- (2) Entrada de gas H₂
- (3) Toma muestra líquida
- (4) Salida de productos gaseosos
- (5) Extracción de muestra líquida
- (6) Agitador

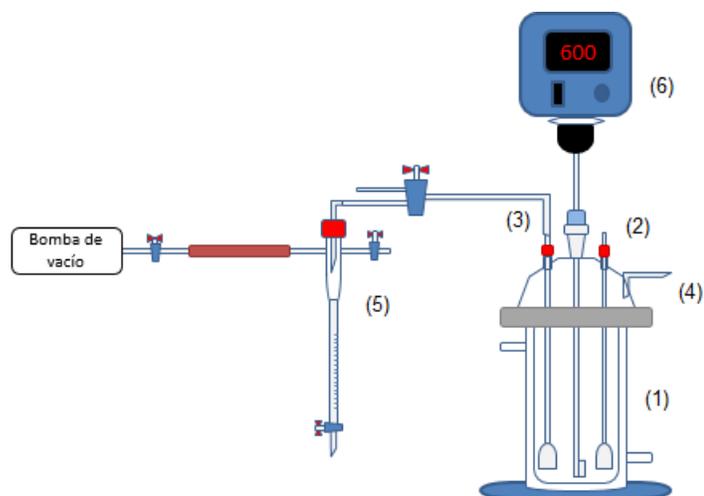


Figura 9. Esquema equipo de reacción.

(Fuente: elaboración propia)

2.4.2 Medidas de actividad catalítica

2.4.2.1 Análisis de HCO₂Na mediante espectrofotometría UV-Vis.

Para la Serie 1 de catalizadores M/CA el análisis de formiato se realizó en un espectrofotómetro de UV-VIS marca Perkin Elmer modelo Lambda-40, donde se midió la absorbancia a 210 nm de las distintas muestras que se tomaron a tiempos de reacción de 0, 1, 2, 5, 8, 12, 24, 48, 56 y 72 horas.

Mediante curva de calibración realizada con anterioridad, se empleó la ecuación de la recta y la absorbancia obtenida para determinar la concentración (mol L⁻¹) de HCO₂Na, y luego los moles obtenidos por gramos de catalizador (mol g_{cat}⁻¹), y finalmente conociendo el porcentaje real de metal y al no ser todo éste fase activa, se obtuvo finalmente los moles de HCO₂Na por superficie metálica (mol m⁻²).

2.4.2.2 Análisis de HCO₂Na mediante HPLC.

Para las Series 2 y 3, donde se usó Pd como fase activa, se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24 y 48 horas, las que luego fueron filtradas y tratadas con un exceso en cantidad de volumen de HCl 1 mol L⁻¹ y gotitas de NaOH (Merck, Germany) para equilibrar el pH inicial de la muestra, siendo analizadas en un equipo de HPLC.

Se determinó a partir del cromatograma obtenido el área bajo la curva de la señal de formiato, y mediante una curva de calibración previa se determinó posteriormente la concentración (mol L⁻¹) de esta especie obtenida a los distintos tiempos de reacción. Con la concentración de formiato se calcularon los moles de esta especie convertido por gramos de catalizador (mol g_{cat}⁻¹), para luego normalizar la actividad según la superficie metálica por m² de Pd (mol m⁻²) obtenida por MET.

2.4.3 Productos gaseosos de reacción

A su vez, se monitoreó en línea los productos gaseosos durante la reacción, en un cromatógrafo modelo Aerograph A-90-P, empleando una columna Carboxen 1000 60/80, y He como gas portador, con un flujo de 20 mL min⁻¹ a 110 °C de temperatura.



CAPÍTULO 3:

“Resultados y discusión”

3.1 HIDROGENACIÓN DE HIDRÓGENO CARBONATO DE SODIO SOBRE CATALIZADORES DE M(Pd, Ni, Re)/CARBÓN ACTIVADO.

Considerando que esta tesis de grado se encuentra relacionada con el proyecto Fondecyt 1150953, en una primera etapa se considera seleccionar distintas fases metálicas activas para la reacción de hidrogenación de NaHCO_3 en medio acuoso, siendo éstas Ru, Pd, Ni, Co y Re. Este estudio se realizó mediante dos tesis paralelas, en una de ellas se consideró como fases activas Ru y Co, mientras que en la presente tesis se consideró estudiar y comparar Pd, Ni y Re.

3.1.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES M/CA

3.1.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

En la Tabla 4 se muestran los resultados de la Espectroscopía de Absorción Atómica para los catalizadores de la Serie de metales soportados en carbón activado DARCO.

Tabla 4. Resultados de Absorción Atómica para catalizadores M/CA.

(Fuente: elaboración propia)

Catalizador	% M teórico	át. nm^{-2} M teórico	% M real	át. nm^{-2} M real
Pd/C	5.00	0.45	4.48	0.40
Ni/C	5.00	0.81	4.47	0.73
Re/C	5.00	0.25	4.33	0.22

Se puede observar que los contenidos metálicos obtenidos no difieren mucho de lo que se esperó obtener en la preparación de los catalizadores.

3.1.1.2 Adsorción de N₂ a -196 °C

Mediante adsorción de N₂ se determinó la superficie específica aparente y porosidad de los catalizadores de M/CA. Las propiedades texturales de los catalizadores y el soporte empleado se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades texturales del soporte y de catalizadores M/CA.

(Fuente: elaboración propia)

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_P (cm ³ g ⁻¹)	V_o (cm ³ g ⁻¹)	V_m (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
C	664	0.68	0.14	0.54	2.0
Ni/C	658	0.67	0.14	0.53	2.0
Re/C	606	0.61	0.14	0.47	2.0
Pd/C	575	0.58	0.13	0.45	2.0

La Tabla 5 muestra que el volumen de microporo es el mismo tanto para el soporte como para todos los catalizadores, diferenciándose éstos en el volumen de mesoporos, que decrece entre un 13% para Re/C y 17% para Pd/C. La caracterización textural de los catalizadores, mostró que después de la impregnación con los precursores ocurrió también una disminución de la superficie específica en comparación con el soporte para todos los catalizadores, siendo el catalizador de Pd/C el que presentó la mayor disminución, cercana a un 13% a diferencia de los catalizadores Ni/C y Re/C, los cuales presentaron una disminución de la superficie específica de 1% y 9% respectivamente. Estos resultados sugieren que las especies de Ni se encuentran mejores dispersas sobre la superficie del soporte, mientras que la disminución del volumen de mesoporos en los catalizadores de Pd y Re indican que los precursores se depositan en los mesoporos del carbón activado.

3.1.1.3 Reducción Térmica Programada (RTP)

La Figura 10, muestra el perfil de RTP obtenido para los precursores de Ni, Pd y Re soportados en carbón activado. En esta figura, se observa un único pico de reducción a los 167 °C para PdO a Pd metálico [74]. En el caso de Re/C se exhibe la presencia de dos picos de reducción, uno a 313 °C correspondiente a la reducción de especies de ReO_3 a Re^0 y el otro pico a 350 °C atribuido a la reducción de Re_2O_7 a Re^0 , tal como se reportó en el trabajo de Arnoldy y col. [75]. Para Ni/C se tienen tres señales, a los 306°, 352° y 418 °C, los que se atribuyen a la reducción de las partículas de NiO a Ni metálico a 306 °C, a la reducción de Ni^{2+} con interacción media a los 352 °C, y el último pico a los 418° C correspondería a especies de Ni^{2+} que mantienen fuerte interacción con el soporte [76]. Además, en la Figura 10 se puede apreciar un pequeño cerro que comienza luego de los 500 °C, que corresponde al consumo de H_2 por parte de los grupos funcionales superficiales del soporte. A partir de estos resultados de RTP, las temperaturas de reducción seleccionadas para cada precursor fueron; 220 °C para Pd/C, 380 °C para Re/C y 450 °C para Ni/C.

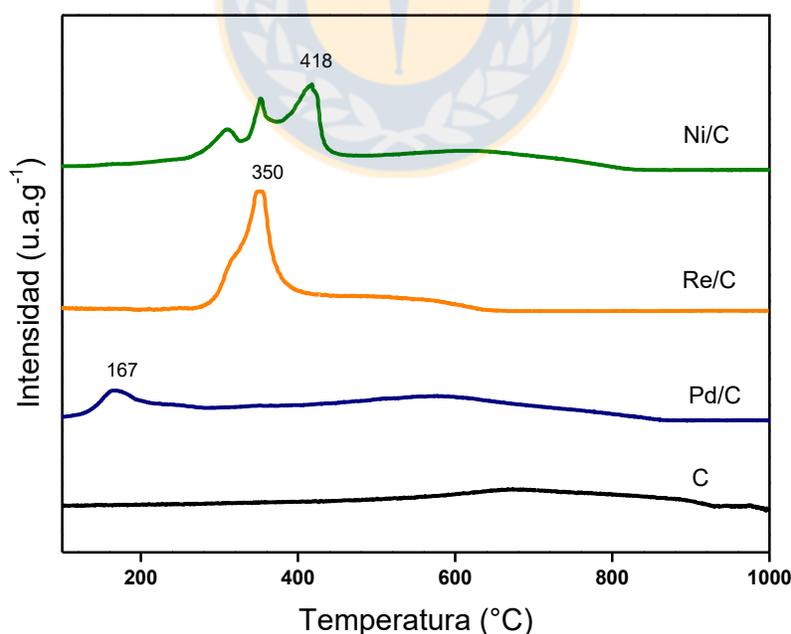


Figura 10. Perfiles de RTP para precursores M/CA. (Fuente: elaboración propia)

3.1.1.4 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 11, se muestra en todos los catalizadores los ángulos de difracción 2θ de 26.4° , 36.5° , 39.7° , 42.0° , 45.4° , 49.9° , 54.4° , 59.6° , 67.8° , 75.2° y 81.1° atribuidos al soporte DARCO, el cual es posible ver en el diagrama.

Se observa en el caso del Pd picos de difracción a los $2\theta = 40.2^\circ$, 46.7° y 82.0° correspondientes a los planos (111), (200) y (311) respectivamente, siendo el de mayor intensidad el de los 40.2° , que corresponde al principal pico de difracción del Pd [77-79]. Además se presencia un pico a los 31.8° perteneciente a PdO.

Para el Ni, se observa en el difractograma una señal en el 2θ a 44.4° y 51.6° , que son atribuidos a los planos (111) y (200) [76,80]. La figura no muestra señales diferentes a la del soporte en el caso del catalizador de Re/C, por lo que podría asumirse que las partículas de Re se encuentran bien dispersas sobre la superficie del soporte.

Para el pico de difracción principal de Pd se pudo determinar el tamaño aproximado de cristal, siendo de 9.7 nm, el cual se encuentra continuo a una señal del soporte, en tanto para Ni que también presenta señales distintas a las del carbón activado, no se determinó su tamaño de cristal debido a lo ancho de estos picos de difracción.

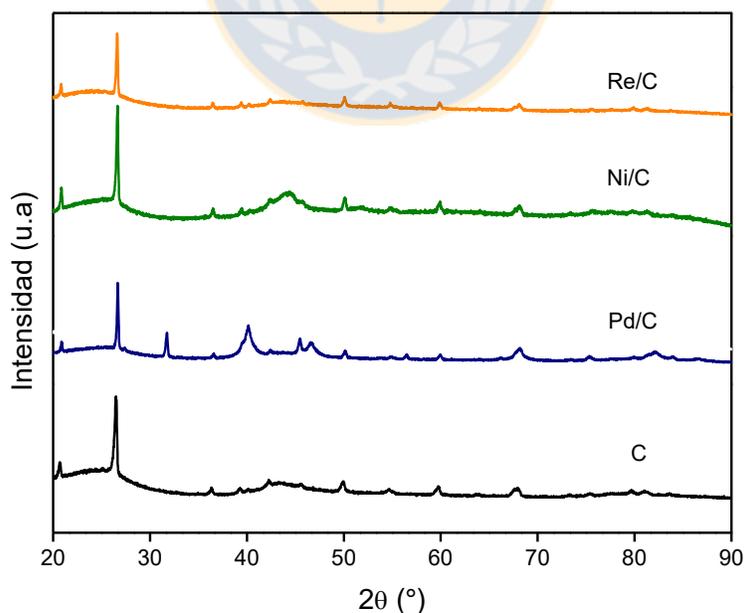
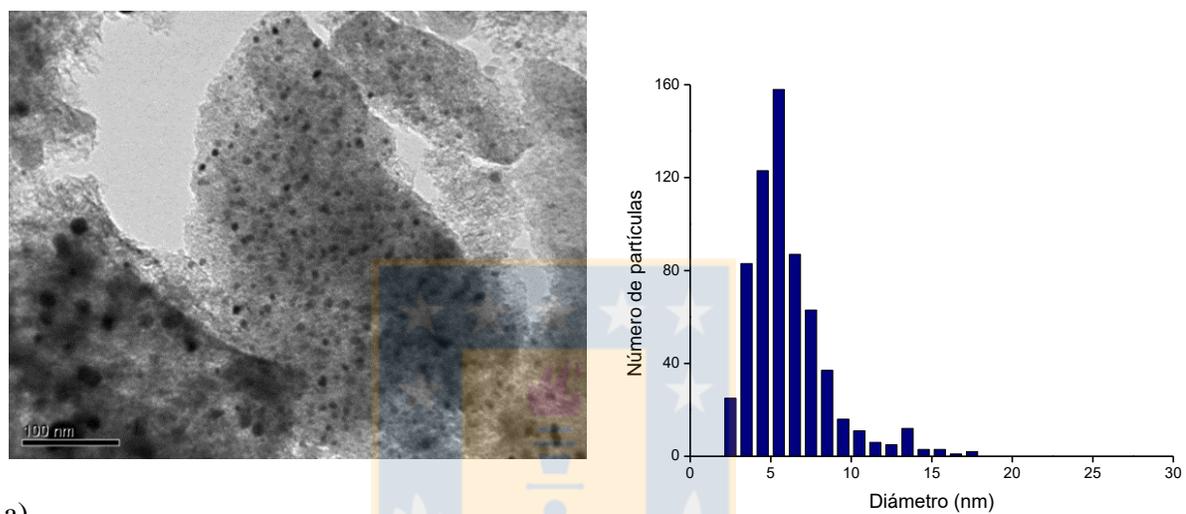


Figura 11. DRX de catalizadores de Pd, Ni y Re soportados en carbón.

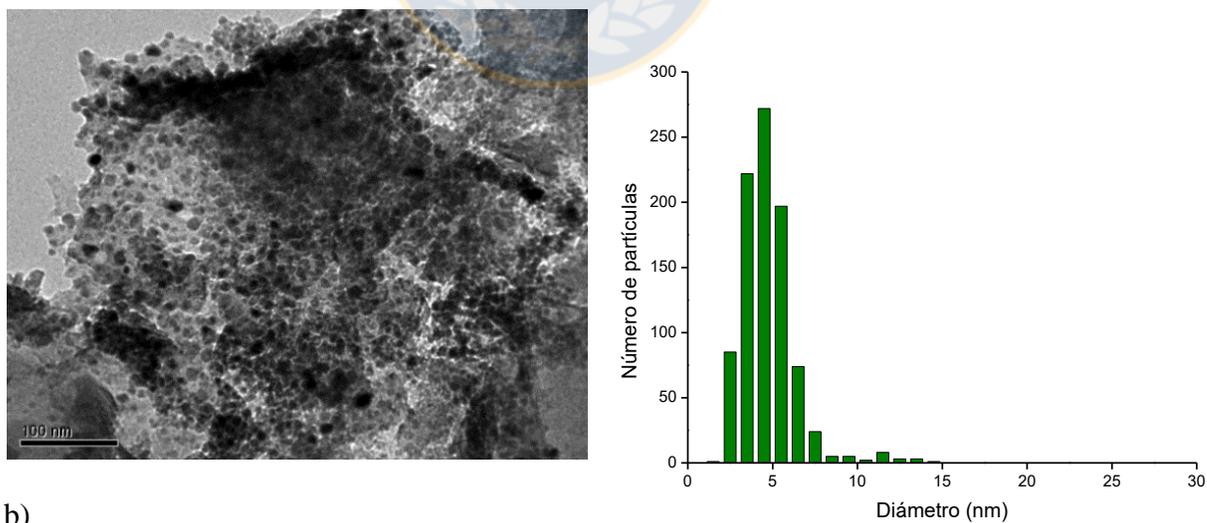
(Fuente: elaboración propia)

3.1.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

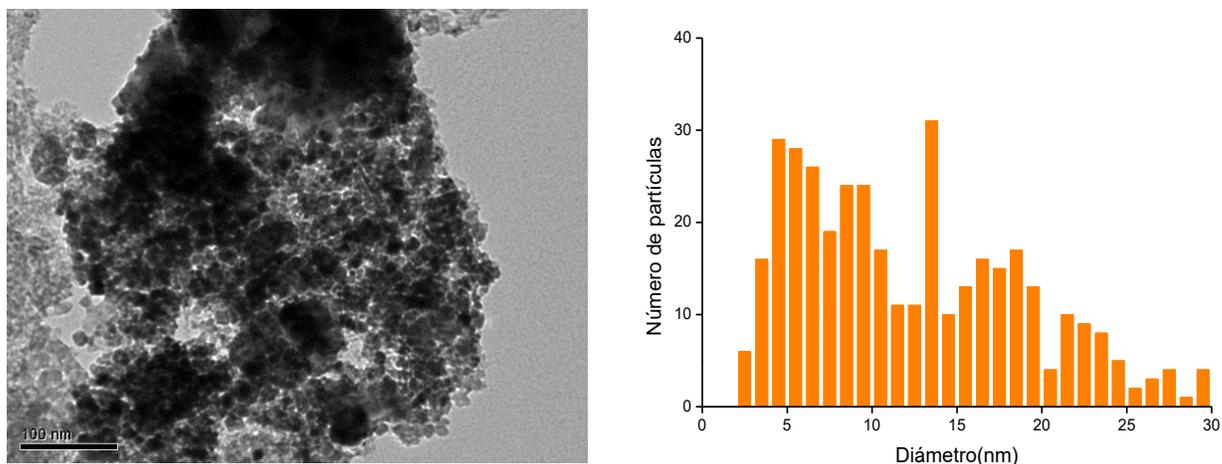
En la Figura 12 se muestran micrografías representativas para los catalizadores de Pd, Ni y Re soportados en carbón activado, observándose en ellas la estructura del soporte y la fase activa, además junto a cada imagen el histograma correspondiente que muestra la distribución del tamaño de partícula para los distintos catalizadores.



a)



b)



c)

Figura 12. Micrografías MET e histogramas catalizadores a) Pd/C b) Ni/C c) Re/C.

(Fuente: elaboración propia)

Los resultados fueron analizados a través del ajuste estadístico de sus datos a una distribución gaussiana, como se indicó en el método experimental, para estimar los tamaños de partícula metálica en la superficie de carbón activado. El tamaño promedio de partícula de los tres catalizadores estudiados se presenta en la Tabla 6, con su respectiva desviación estándar. Estos datos muestran que la partícula de Re presenta un tamaño mayor, lo cual se observa también en el histograma que muestra la distribución del tamaño de las partículas de este metal, encontrándose una cantidad no menor de partículas de Re metálico sobre el promedio determinado.

A partir de las micrografías obtenidas, se observa una amplia distribución de tamaño de partícula de metal en el caso catalizador de Re/C, por su parte los catalizadores de Ni/C y Pd/C presentan una distribución bastante más estrecha en el tamaños de sus partículas metálicas. Lo anterior, se atribuye a la inestabilidad de las especies de Re durante el análisis de microscopía [81].

En los resultados obtenidos por DRX, se observó la presencia de picos de difracción para Pd, a pesar que el tamaño de partícula obtenido por MET para Pd es inferior al de Re, se reporta que partículas del orden de 5 nm e incluso inferiores no impiden ver los picos de difracción de Rayos X [82], para un catalizador con un soporte similar al empleado.

Tabla 6. Tamaño promedio de partícula metálica para catalizadores de M/CA. (Fuente: elaboración propia)

Catalizador	dp (nm)
Pd/C	5.3 ± 0.1
Ni/C	4.4 ± 0.1
Re/C	8.3 ± 0.9

3.1.1.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los análisis de XPS de los catalizadores de Pd, Ni y Re soportados en carbón se realizaron por reducción de los precursores durante 4 horas ,bajo un flujo de hidrógeno a 220° , 450° y 380° C respectivamente para los metales antes mencionados según lo obtenido por RTP. Los espectros registrados se observan en la Figuras 13,14 y 15.

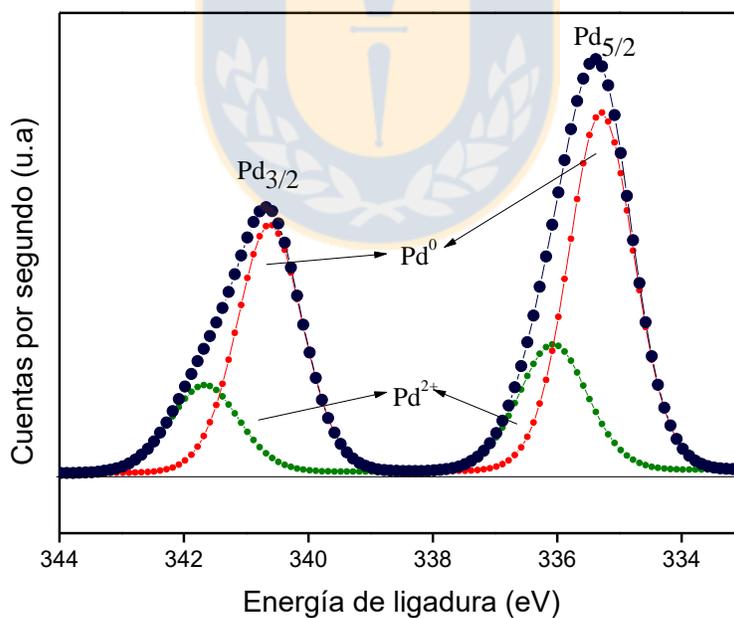


Figura 13. Espectro fotoelectrónico del Pd 3d de catalizador Pd/C. (Fuente: elaboración propia)

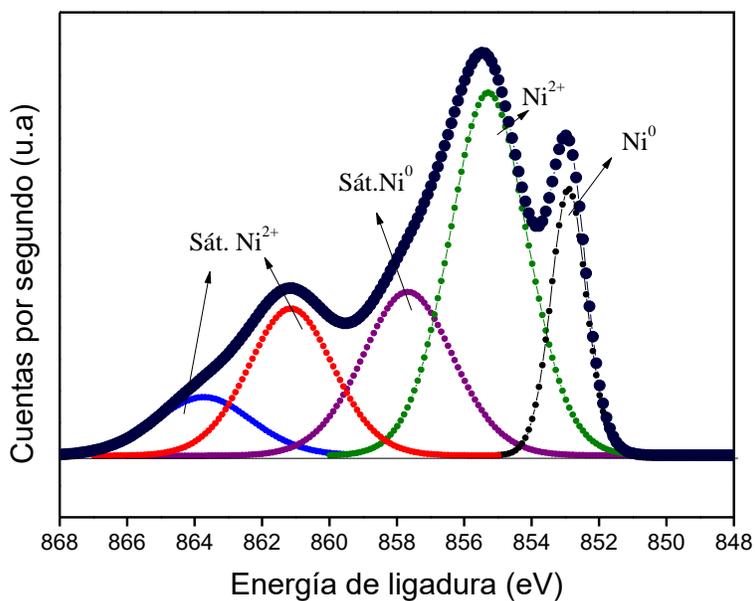


Figura 14. Espectro fotoelectrónico del Ni 2p de catalizador Ni/C. (Fuente: elaboración propia)

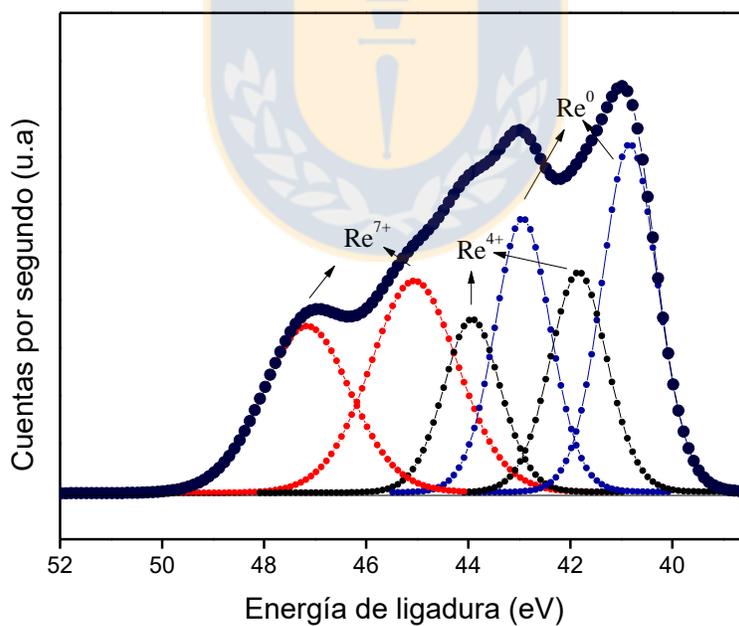


Figura 15. Espectro fotoelectrónico del Re 4f de catalizador Re/C. (Fuente: elaboración propia)

La Figura 13 exhibe la presencia de los picos de doblete de separación spin-órbita perteneciente a los componentes $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ del Pd. La señal Pd $3d_{5/2}$ presenta dos contribuciones a 335.5 eV y 336.1 eV asignadas a Pd⁰ y Pd²⁺ respectivamente, de acuerdo con valores previos reportados [83,84].

Para el catalizador de Ni/C que se muestra en la Figura 14, el espectro corresponde a la región $2p_{3/2}$ del metal presentándose un pico con energía de ligadura a 855.3 eV característico a las especies de Ni²⁺, mientras que la señal a los 852.9 eV está asociada a especies metálicas de Ni. Se puede observar también la presencia a los 857.7 eV de un pico satélite de Ni⁰ y dos para NiO a energías de ligadura de 861.1 y 863.7 eV [85,86].

El tercer catalizador, correspondiente a Re/C presenta tres contribuciones en la región 4f, siendo la mayor la energía de 40.83 eV para el Re $4f_{7/2}$ referido a Re⁰, seguido por un no menor aporte de especies de Re⁷⁺ a energía de ligadura de 45.06 eV, mientras que a los 41.84 eV se observa contribución por parte de Re⁴⁺ correspondiente a especies de ReO₂ [87,88].

Las energías de ligadura de los análisis de XPS, y las proporciones relativas de las diferentes especies a partir de la descomposición de los picos se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Energías de ligadura de XPS, proporciones relativas y razones atómicas para catalizadores M/CA. (Fuente: elaboración propia)

Catalizador	C1s (eV)	Región metal (eV)	M/C at exp.	M/C at teórica
Pd/C	284.6 (87)	Pd $3d_{5/2}$	0.00627	0.00529
	285.9 (8)	335.3 (73)		
	287.1 (6)	336.1 (27)		
Ni/C	284.6 (85)	Ni $2p_{3/2}$	0.01010	0.00952
	285.9 (12)	852.9 (25)		
	287.2 (3)	855.3 (75)		
Re/C	284.6 (82)	Re $4f_{7/2}$	0.00370	0.00292
	285.8 (13)	40.83 (38)		
	287.1 (5)	41.84 (25)		
		45.06 (37)		

Se observa a partir de la tabla que los tres catalizadores estudiados no se encuentran completamente reducidos, destacar que la reducción se hizo *ex situ* como lo indica el método experimental. Se tiene que el catalizador de Pd/C presente la mayor contribución de especies metálicas con un 73%, esto debido a que el Pd es un metal noble, y es más difícil su oxidación. En tanto, en el caso del Ni y Re, es muy poco el contenido de metal reducido, siendo un 25% y 38% respectivamente, lo que confirma la tendencia de estos metales a oxidarse. La baja contribución de especies en fase metálica en los catalizadores se puede atribuir al contacto con aire cuando la muestra se movió a la cámara XPS [74]. En la Tabla 7 también, se muestra que los catalizadores presentan tres picos C 1s, uno a los 284.6 eV, otro a 285.9 ± 0.1 eV y a 287.1 ± 0.1 eV. La primera energía de ligadura es asignada a enlaces C-C y/o C=C de carbonos aromáticos y alifáticos [89,90], la segunda energía a $285.9 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ e V}$ es atribuida a enlaces C-O en grupos fenólicos o éteres [89], mientras que la última a $287.1 \pm 0,1 \text{ eV}$ corresponde a enlace C=O en ácidos carboxílicos y anhídridos [91], es posible observar además que comparando la proporción relativa de los picos, que todos los catalizadores presentan una similar proporción de ellos, sugiriendo que tienen análogos grupos oxigenados superficiales. En cuanto a la razón atómica metal/soposte teórica y real, para los tres catalizadores estudiados no se observan mayores diferencias entre ambas, por lo que se cree que las partículas metálicas se encuentran en su gran mayoría distribuidas sobre la superficie del soporte en forma de monocapa.

3.1.2 Medidas de actividad catalítica

La formación de producto para esta serie de catalizadores se determinó mediante la curva de calibración que se muestra en la Figura 16.

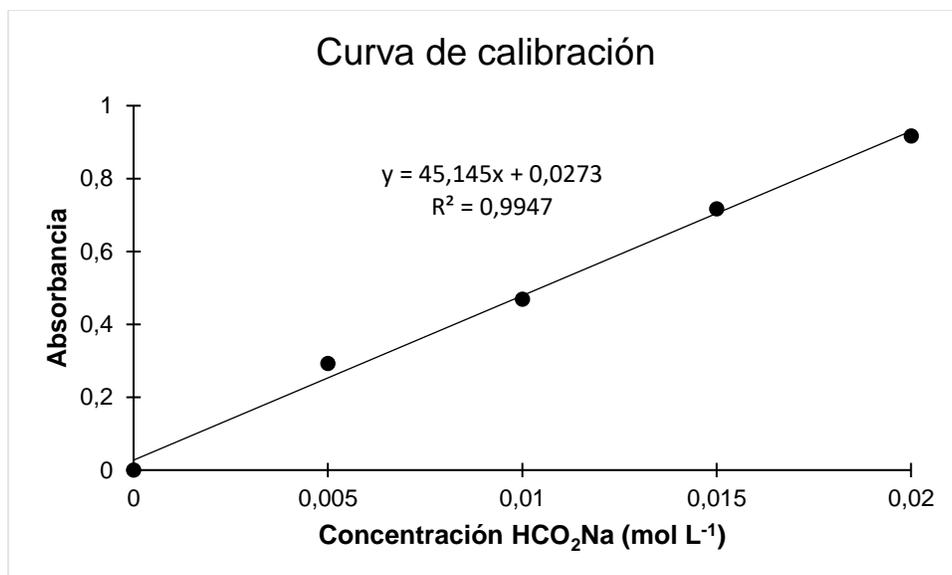


Figura 16. Curva de calibración HCO₂Na obtenida mediante UV-Vis.

(Fuente: elaboración propia)

La Figura 17 muestra la formación de formiato empleando los catalizadores de Pd, Ni y Re metálico soportados en C expresado en mol de HCO₂Na formado por g de metal. Se puede observar que a las 72 h de reacción no hay variación en la formación de producto para el Ni y Re con respecto a las 48 h de reacción, en tanto que sobre el catalizador de Pd/C, la conversión presenta un continuo aumento a medida que transcurre el tiempo de reacción. La mayor producción de HCO₂Na es obtenida por el catalizador de Pd/C.

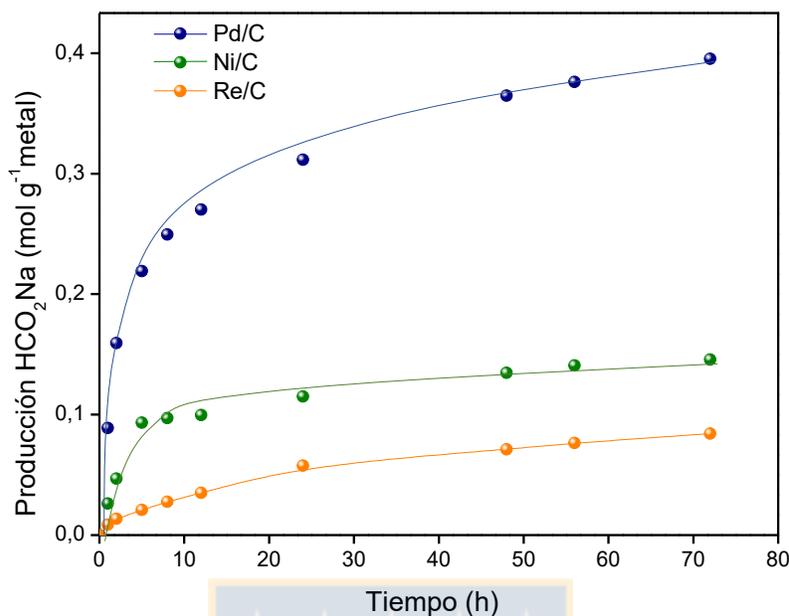


Figura 17. Formación de HCO₂Na en función del tiempo para catalizadores M/CA.
(Fuente: elaboración propia)

Se probó la actividad catalítica para esta reacción empleando únicamente el soporte, obteniéndose nula transformación del NaHCO₃, por lo que los resultados están asociados únicamente a la fase activa metálica.

Normalizando los resultados de la Figura 17 por m² de metal (obtenido a partir de MET), se obtiene lo que muestra la Figura 18, donde el Pd sigue obteniendo la mayor producción de HCO₂Na, mientras que el Re supera al Ni. El catalizador de Pd/C presenta la mayor conversión atribuida a la capacidad hidrogenante del Pd, tal como ha sido reportado previamente [92-95]. En el caso de catalizadores cuya fase activa es Ni y Re, se han reportado trabajos donde se ha empleado Ni, obteniéndose formación no despreciable de formiato [96-98], en tanto, para Re se sabe de su uso en reacciones de hidrogenación, como de CO₂ a metanol [99] de ácidos carboxílicos y ésteres a alcohol [100,101], entre otras. Sin embargo, no hay literatura respecto a hidrogenación de NaHCO₃ a HCO₂Na, por lo que lo obtenido en esta reacción puede abrir nuevos caminos empleando este metal como fase activa.

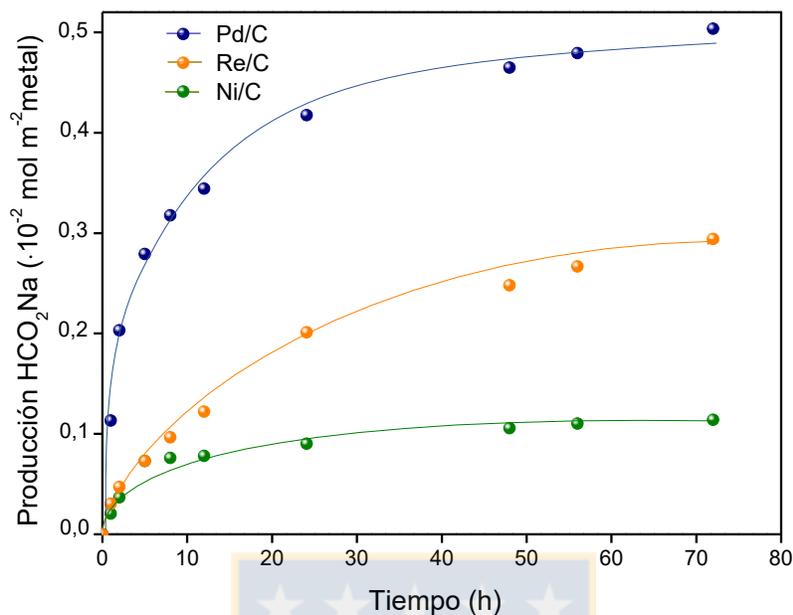


Figura 18. Producción de HCO₂Na por sitio metálico en función del tiempo para catalizadores de M/CA. (Fuente: elaboración propia)

Los resultados obtenidos se pueden explicar por la teoría del centro de banda “d”. Este modelo relaciona la fuerza de adsorción de una molécula en una superficie metálica a la energía del centro de la banda “d” de estados electrónicos en el metal [102,103]. Un centro de banda “d” más alto (con respecto al nivel de Fermi) corresponde a un aumento de energía (relativo al nivel de Fermi) y a una disminución subsiguiente en el llenado del estado (d-σ)*, que significa que el sistema de metal-adsorbato está menos desestabilizado, lo que se traduce en una unión más fuerte entre el metal y el adsorbato. Por ejemplo, un estudio teórico de hidrogenación del etileno en películas de Pd pseudomórficas cultivadas en monocristales de metal, empleando el modelo de banda “d”, concluyó que las barreras de activación para la hidrogenación y deshidrogenación dependen de la posición del centro de la banda “d” del catalizador metálico con respecto al nivel de Fermi [104]. Específicamente, un centro de banda “d” más cerca del nivel de Fermi facilitó una menor barrera de activación para la deshidrogenación de etileno, y una mayor activación para la hidrogenación en etano. Existe además una correlación entre el centro de banda “d” y la

energía de adsorción (anexo 3), por lo que un centro de banda “d” mayor (eV) del Pd [105] conlleva a una unión más fuerte con el H_2 , pero no de manera tan fuerte que desestabilice esta unión, haciendo esto que pueda llevarse a cabo el proceso de hidrogenación de la molécula de $NaHCO_3$, en cambio en Ni que se encuentra en un período más arriba posee un menor centro de banda y podría conllevar esto a una menor actividad catalítica.

La Figura 19, da cuenta de la velocidad inicial obtenida en la producción de $NaHCO_3$ para los tres catalizadores en estudio. Como se puede observar, el catalizador de Pd/C mostró la mayor actividad catalítica, siendo ésta cinco veces mayor que la de Ni/C, que es el cual posee menor actividad. Estos resultados están de acuerdo con lo mostrado en la Figura 18, mostrando misma tendencia.

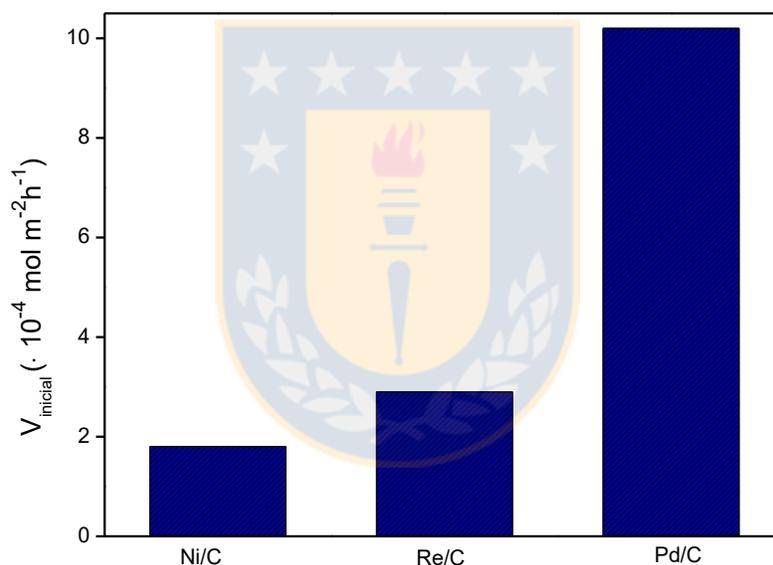


Figura 19. Velocidad inicial para los catalizadores de M/CA. (Fuente: elaboración propia)

3.1.3 Productos gaseosos de reacción

Se analizó la presencia de fases gaseosas en la reacción, tanto de la serie de metales soportados en carbón activado, en aquellos catalizadores cuyo soporte fue modificado con tratamiento térmico y ácido, así como de la serie de contenidos metálicos. En ellos, se

pudo obtener genéricamente un cromatograma como el que se presenta en la Figura 20, donde no se detectó presencia de productos de reacción, ya que se observa solo H_2 y CO_2 , siendo el primer gas proveniente de la fuente de alimentación del sistema que sale a los 1.7 min aproximadamente y el CO_2 la materia prima con la que se está realizando la reacción, señal que se muestra a los 15 min aproximadamente. La figura muestra, que a medida que transcurre el tiempo de reacción, la señal de H_2 se mantiene, debido al ingreso constante de este gas durante el proceso, mientras que la señal atribuida a CO_2 , va disminuyendo. Esto es de esperar, debido a que el sistema de reacción se encuentra a pH 8, y se está en un equilibrio constante, además su disminución es atribuida claramente a la formación de HCO_2Na .

No se detectó presencia de otros posibles productos de reacción (Figura 21) a las condiciones de presión y temperatura empleadas, por lo que el papel del Pd fue principalmente dar paso al producto de reacción esperado y no una hidrogenación completa a CH_4 .

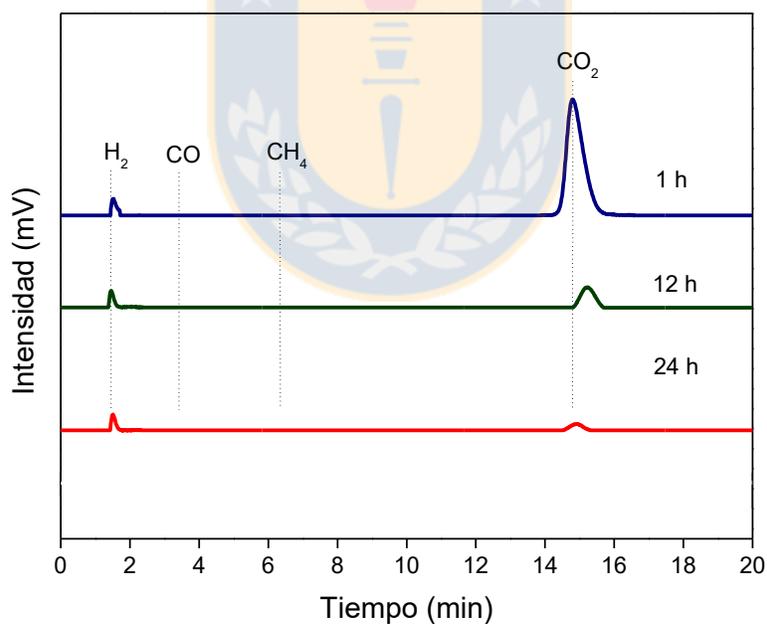


Figura 20. Ejemplo de cromatograma productos de reacción gaseosos (Pd/C). (Fuente: elaboración propia)

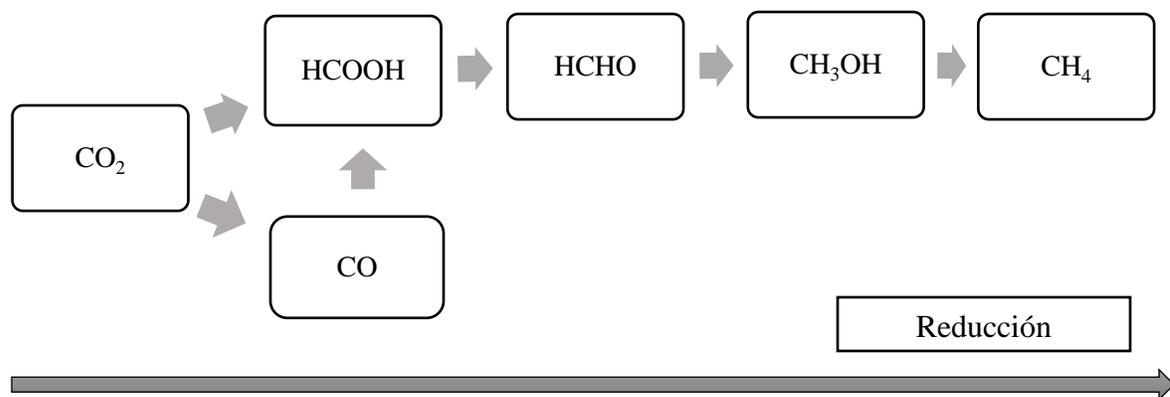


Figura 21. Esquema de reducción del CO₂. (Fuente: elaboración propia)



3.2 MODIFICACIONES DE CARBÓN ACTIVADO EN CATALIZADORES DE Pd. EFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y SUPERFICIALES EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

De acuerdo a los resultados obtenidos para la reacción de hidrogenación de NaHCO_3 para los catalizadores de la serie $\text{M}(\text{Pd}, \text{Ni}, \text{Ru})/\text{CA}$ surge el interés de seguir trabajando con Pd como fase activa, además de emplear un soporte de carbón activado con mayor contenido de grupos en su superficie, por lo que se escoge el carbón comercial Norit CGRAN y modificarlo debido a la característica antes mencionada, manteniendo el contenido metálico de un 5%.

3.2.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES MODIFICADOS

3.2.1.1 Adsorción/desorción de N_2 a -196°C

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 para el carbón activado original CGRAN y sus modificaciones con HNO_3 (3 y 6 mol L^{-1}), y con tratamiento térmico de He a 500°C y 850°C se muestran en la Figura 22.

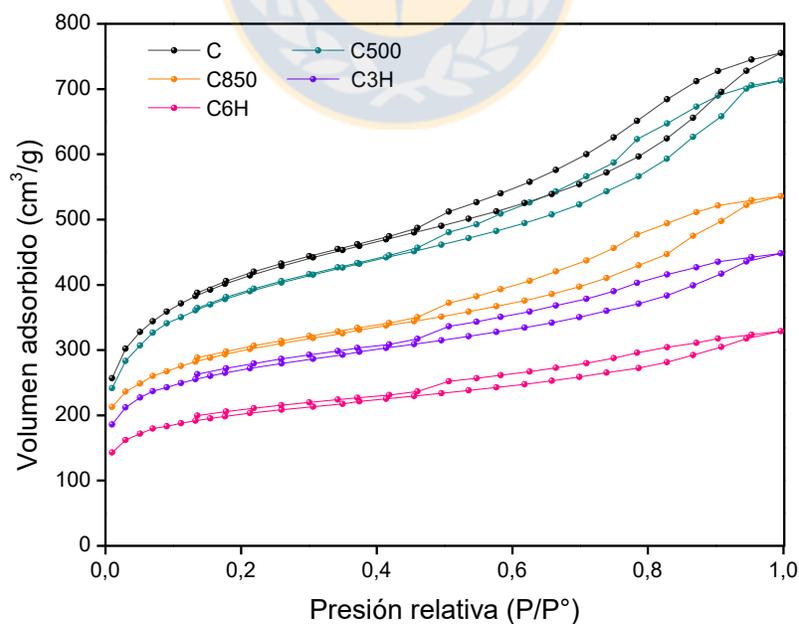


Figura 22. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 para carbón comercial CGRAN y sus modificaciones con HNO_3 y He. (Fuente: elaboración propia)

En la figura anterior, se puede observar que la forma de las isothermas según la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (B.D.D.T.) y IUPAC corresponde a isothermas de tipo I, con presencia de mesoporosidad [106,107]. También, es posible observar que el proceso de desorción sigue un camino distinto a la adsorción generando un ciclo de histéresis, siendo en este caso del tipo H4 [108]. Los ciclos de histéresis se relacionan con la forma de los poros. El tipo H4 describe a poros de tipo laminar y son característicos de carbones activados [109]. Las propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8. Propiedades texturales de los soportes estudiados. (Fuente: elaboración propia)

Soporte	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	V_o (cm^3g^{-1})	V_m (cm^3g^{-1})	Diámetro de poro (nm)
C	1490	1.12	0.67	0.45	3.1
C500	1404	1.08	0.64	0.44	3.1
C850	1006	0.76	0.45	0.30	3.0
C3H	970	0.67	0.44	0.23	2.8
C6H	724	0.49	0.33	0.16	2.7

La Tabla 8 muestra que los tratamientos realizados, tanto térmico como ácido al carbón activado disminuyen la superficie específica (S_{BET}), los volúmenes de poro y el diámetro de poro (nm) de los nuevos soportes obtenidos respecto al soporte original. Se observa que el mayor descenso se produce con la modificación realizada con HNO_3 , sobre todo al usar una concentración más elevada. Los efectos producidos tanto en la disminución del área superficial (S_{BET}) y del volumen de poro (V_p) puede atribuirse a la destrucción parcial de la estructura porosa de la muestra original debido a la erosión de las paredes de los microporos por el efecto oxidativo del HNO_3 , además con la cantidad significativa de los grupos que contienen oxígeno introducidos en esta modificación, que probablemente están fijados en los sitios más activos a la entrada de los microporos [66, 110,111].

Respecto al tratamiento térmico, el resultado sugiere que las altas temperaturas del tratamiento con He modifican la superficie específica y el tipo de porosidad del soporte

[66, 67,112] por lo que al realizar la modificación a 500 °C, no se aprecian diferencias respecto al carbón activado original C.

3.2.1.2 Descomposición Térmica Programada (DTP)

3.2.1.2.1 DTP para soportes sin reducir

En la Figura 23, se puede ver el perfil de DTP para el soporte original y sus modificaciones. Mediante el análisis de descomposición térmica programada (DTP) se analizaron las diferencias en la naturaleza química de los grupos funcionales oxigenados de los soportes utilizados.

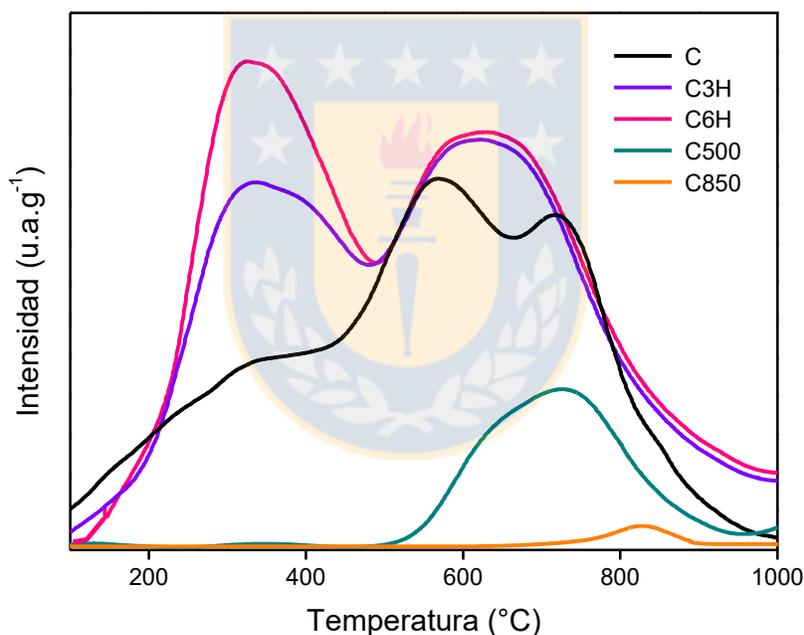


Figura 23. Perfil de DTP para el carbón activado original CGRAN y sus modificaciones. (Fuente: elaboración propia)

La Figura 23 muestra para el soporte original CGRAN una banda que comienza a incrementar desde el comienzo del análisis hasta llegar a los 450 °C, luego, una señal entre los 450° a 650 °C, junto a una de menor intensidad entre los 700 °C hasta alrededor de los 900 °C. Para el soporte C3H se observa una señal de mayor intensidad sobre los 100 °C,

un pico que se extiende hasta los 500 °C, presentando luego otra señal que se extiende hasta los 950 °C, ocurriendo lo mismo para el carbón activado C6H, donde se exhibe que el pico que se encuentra entre los 200°- 500 °C tiene mayor intensidad que el carbón activado C3H. Por otra parte, el perfil de DTP para el soporte C500, muestra que el tratamiento térmico con He realizado al soporte original disminuye el tipo y cantidad de grupos funcionales oxigenados superficiales de baja temperatura, observándose la señal para los grupos que se encuentran superior a los 500 °C. En el caso del carbón activado C850, se aprecia que se han eliminado los grupos funcionales oxigenados a temperaturas inferiores a la tratada térmicamente con He.

De acuerdo a Figueiredo y col. [65], las señales observadas pueden ser asignadas a diferentes grupos funcionales superficiales oxigenados que se han descompuesto en CO₂ y CO vía descarboxilación o decarbonilación, respectivamente. Así, la señal observada a baja temperatura para el soporte C, C3H y C6H puede ser asignada a grupos tipo carboxílicos (100 a 400 °C), estando presentes también grupos lactónicos (190 a 650 °C), anhídridos (350 a 400 °C), fenólicos (600 a 700 °C), carbonílicos (700 a 980 °C), éter (700 °C) y quinónicos (700 a 980 °C). Mientras que, la señales observadas para C500 pueden ser atribuidas a grupos tipo fenólicos (600 a 700 °C), carbonílicos (700 a 980 °C), éter (700 °C), y quinónicos (700 a 980 °C). Por otra parte, la señal observada con baja intensidad en C850 puede ser asignada a grupos funcionales oxigenados del tipo carbonílicos (873 a 973 °C) y/o quinónicos (873 a 973 °C) [101,113].

De lo observado y analizado en la Figura 23, se establece entonces que:

- Tratamiento con HNO₃ aumenta los grupos funcionales tipo carboxílicos y fenólicos.
- Tratamiento térmico con He: hasta 500 °C se eliminan los grupos carboxílicos y parte de los fenólicos y a 850 °C se eliminan prácticamente todos los grupos, quedando un muy pequeño remanente de grupos quinónicos.

En conclusión, mediante estas modificaciones se ha logrado, aumentar los grupos funcionales por tratamiento con HNO₃ y disminuir los grupos funcionales por tratamiento térmico en ambiente inerte. Con ello se espera también haber modificado la acidez y polaridad de la superficie del soporte original.

3.2.1.2.2 DTP para soportes reducidos

Debido a que la actividad catalítica es medida con catalizadores de Pd/CA, para lograr las fases metálicas reducidas, es necesario hidrogenar los precursores mediante tratamiento térmico en flujo de hidrógeno, por lo anterior, se espera un cambio en las propiedades superficiales de los soportes. La Figura 24 entrega el resultado de las modificaciones y posteriores reducciones a 300 °C de los soportes utilizados in situ, por lo que no hubo contacto alguno con la atmósfera. La temperatura de reducción se verá más adelante en la sección 3.2.2.3 en los perfiles de RTP de los precursores de Pd/CA.

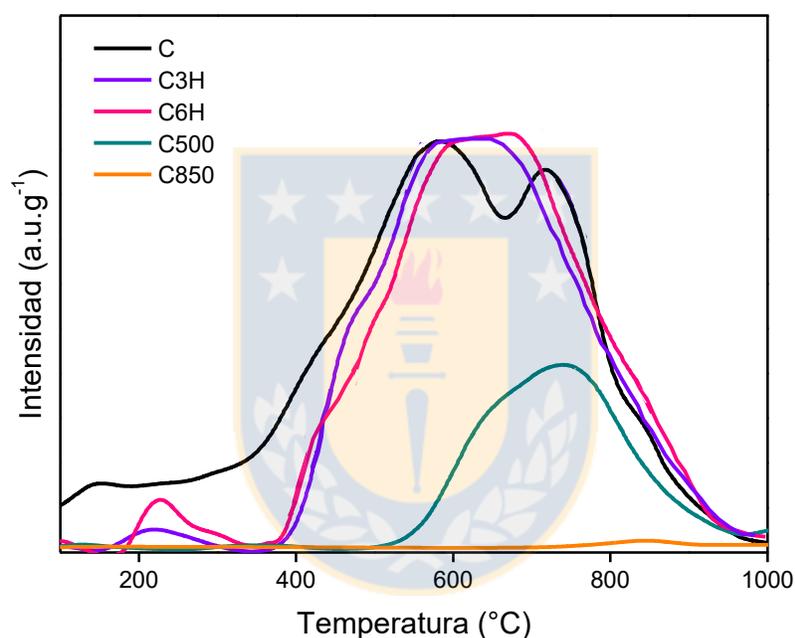


Figura 24. Perfil de DTP para soportes reducidos. (Fuente: elaboración propia)

Respecto al perfil de DTP de los soportes reducidos, se observa que a temperatura inferiores a la de reducción, se produce una disminución de los grupos funcionales oxigenados del tipo carboxílico y lactónico respecto a los mismos sin reducir, observándose lo señalado en los soportes C, C3H y C6H, siendo menor este efecto en el soporte original C. Esto no ocurre en los carbones activados C500 y C850, ya que a la temperatura de 300 °C se habían eliminado todos los grupos funcionales en el tratamiento térmico previo.

Puesto que este proceso de reducción con hidrógeno se realiza posterior a la impregnación de la fase activa, se realizaron también perfiles de DTP para las muestras luego de ser sometidas a tratamiento térmico, teniendo ya contacto con el aire, donde se observó que los grupos funcionales superficiales a temperaturas inferiores a su modificación se regeneran levemente, por lo que el proceso de reducción no debería afectar la química superficial del soporte.

3.2.1.3 Acidez total por titulación potenciométrica

3.2.1.3.1 Acidez total para soportes sin reducir

La acidez de los soportes estimada a partir de medidas de acidez potenciométrica se muestra en la Figura 25 y se resume en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados medidas de acidez superficial por titulación potenciométrica de soportes sin reducir. (Fuente: elaboración propia)

Soporte	E_0 (mV)	Acidez total (mmol g ⁻¹)
C	229.1	1.3
C500	175.4	1.4
C850	98.7	1.4
C3H	279.8	1.9
C6H	292.8	1.9

La Tabla 9 muestra que el soporte modificado C6H presenta un mayor potencial de electrodo inicial (E_0), seguido por el carbón activado C3H, siendo el C850 en que obtuvo menor valor de E_0 . Este resultado de acuerdo a la clasificación de la fuerza ácida descrito en métodos experimentales, muestran que los soportes C, C500, C3H y C6H presenta sitios ácidos muy fuertes ($E_0 > 100$ mV), mientras que el carbón activado C850 presenta sitios ácidos fuertes ($0 < E_0 < 100$ mV).

Los resultados concuerdan con lo mostrado en los análisis de DTP, donde a medida que hay una mayor cantidad de grupos funcionales superficiales incrementa la fuerza ácida inicial, por lo que se ve que el soporte modificado con HNO_3 6 mol L^{-1} , presenta un valor superior de E_0 en contraste con el carbón activado que sufrió tratamiento térmico con He para eliminación de sus grupos a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (C850), pasando este último a tener sitios ácidos fuertes.

La presencia de sitios ácidos fuertes en los soportes C500 y C850, se debe a lo señalado anteriormente en la sección 3.2.1.2.2, ya que para realizar el proceso previo a la titulación potenciométrica, los catalizadores toman contacto con la atmósfera, aumentando la concentración de grupos funcionales superficiales a baja temperatura, que son los principales responsables de la acidez del carbón activado.

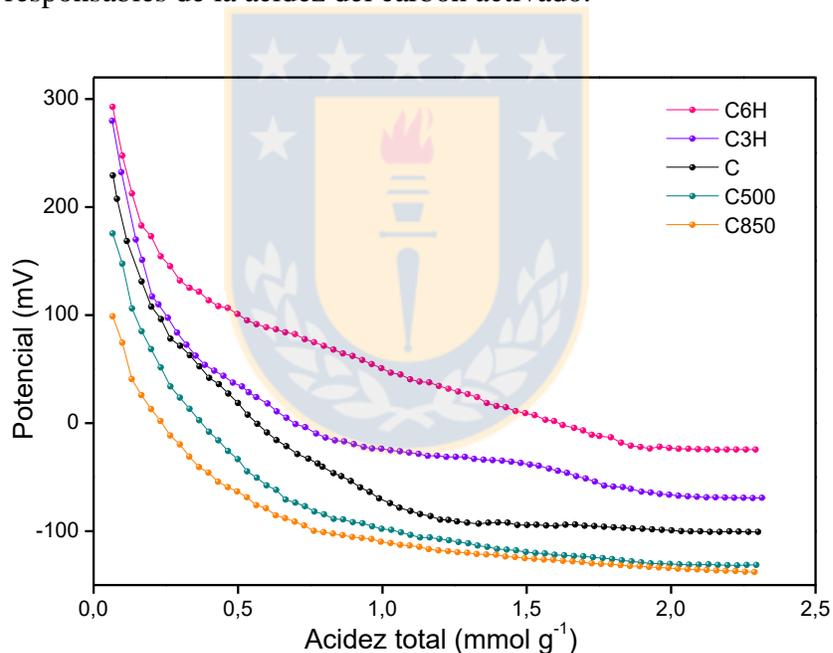


Figura 25. Acidez superficial potenciométrica de soportes sin reducir.

(Fuente: elaboración propia)

3.2.1.3.2 Acidez total de soportes reducidos

Al igual que el análisis de DTP, se midió la acidez potenciométrica con n-butilamina para los cinco soportes estudiados en su forma reducida. Los resultados obtenidos sobre la variación de la fuerza ácida se muestran en la Figura 26 y resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados medidas de acidez superficial por titulación potenciométrica de soportes reducidos. (Fuente: elaboración propia)

Soporte	E_0 (mV)	Acidez total (mmol g ⁻¹)
C	206.1	1.4
C500	144.1	1.4
C850	84.1	1.4
C3H	248.7	1.8
C6H	260.6	1.8

La Tabla 10 muestra que hay una disminución del potencial de electrodo inicial (E_0) para los cinco soportes. Sin embargo, estos cambios, así como también la acidez total, no son significativos, manteniendo cada uno de los soportes el rango de fuerza ácida previo a la reducción.

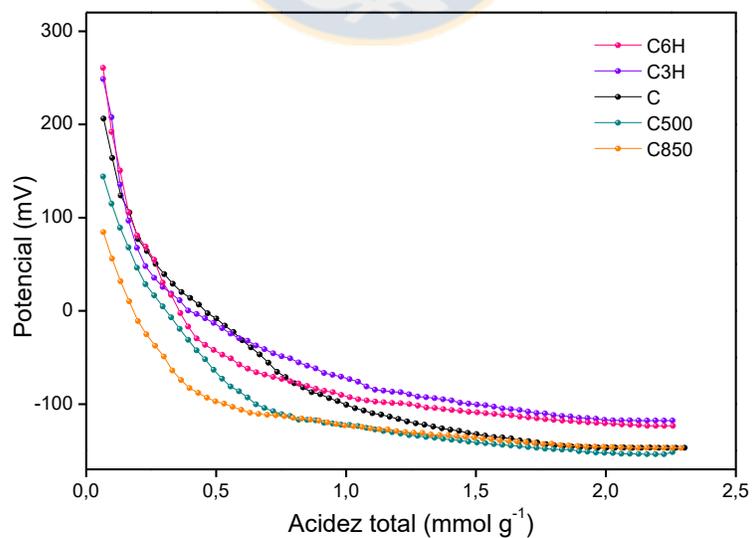


Figura 26. Acidez superficial potenciométrica de soportes reducidos.

(Fuente: elaboración propia)

3.2.1.4 Reducción Térmica Programada (RTP)

La Figura 27, muestra el perfil de RTP obtenido para los soportes C, C3H, C6H, C500 y C850. En esta figura, se observa una señal de consumo de H₂ intensa a los 659 °C común para todos los carbones activados. También, destacar que existe una señal de mucha menor fuerza común a los soportes C3H y C6H a los 427 °C. El pico que presentan los cinco soportes, se puede atribuir a la reducción de la superficie oxidada del soporte, o a los sitios de adsorción del soporte formado sobre la descomposición del complejo de oxígeno [114-115], mientras que el pico de menor temperatura correspondiente a los carbones activados con modificación ácida, se espera que sea debido a la presencia de mayor concentración de grupos funcionales oxigenados, reaccionando con H₂ a temperaturas más bajas, dejando ver la señal que se aprecia en la figura. Respecto a los soportes reducidos, tal y como se realizó para el análisis de DTP y acidez, no se encontraron cambios respecto a los carbones activados sin ser sometidos a este proceso. Esto puede explicarse a que la temperatura de reducción de 300 °C, no afecta a los grupos oxigenados con los que se produce consumo de H₂.

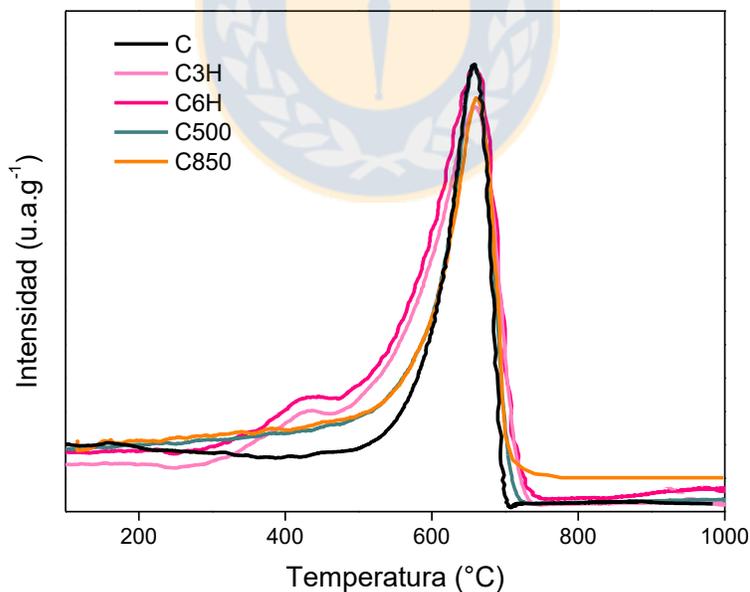


Figura 27. Análisis de RTP para soportes de carbón activado. (Fuente: elaboración propia)

3.2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Pd/CA

3.2.2.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

Los resultados de los contenidos de Pd real en los catalizadores se presentan en la Tabla 11, en ella se observa que la carga de metal depositada sobre el soporte se acerca a la esperada, cayendo levemente este valor en el caso del catalizador de Pd/C, no existiendo tendencia respecto a los grupos funcionales presentes en los distintos soportes de los catalizadores.

Tabla 11. Resultados de Absorción Atómica para catalizadores de Pd/CA.

(Fuente: elaboración propia)

Catalizador	% Pd teórico	át. nm ⁻² Pd teórico	% Pd real	át. nm ⁻² Pd real
Pd/C	5.00	0.20	4.65	0.19
Pd/C3H	5.00	0.31	5.03	0.31
Pd/C6H	5.00	0.41	5.10	0.42
Pd/C500	5.00	0.21	5.31	0.23
Pd/C850	5.00	0.30	5.31	0.32

3.2.2.2 Adsorción/desorción de N₂ a -196 °C

Las propiedades texturales de los catalizadores de Pd/soporte se muestran en la Tabla 12, los cuales son comparados con los valores entregados en la Tabla 8 correspondiente a los soportes.

Tabla 12. Propiedades texturales de catalizadores Pd/CA. (Fuente: elaboración propia)

Soporte	S_{BET} (m²g⁻¹)	V_p (cm³g⁻¹)	V_o (cm³g⁻¹)	V_m (cm³g⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
Pd/C	1418	1.04	0.66	0.43	3.1
Pd/C500	1277	1.08	0.64	0.44	3.1
Pd/C850	926	0.70	0.42	0.28	3.0
Pd/C3H	878	0.61	0.41	0.20	2.8
Pd/C6H	631	0.45	0.29	0.16	2.7

De acuerdo con lo obtenido en la Tabla 8, después de la impregnación del metal al soporte ocurrió una disminución de la superficie específica para todos los catalizadores, siendo el catalizador de Pd soportado sobre C original el que presentó la menor disminución en la superficie específica, cercana a un 5%, seguido de los catalizadores Pd/C850, Pd/C500, Pd/C3H con una baja de 8%, 9% y 10% respectivamente, mientras que el catalizador de Pd/C6H obtuvo la mayor baja con un 13%. Considerando los altos valores de superficie de los soportes original y tratados con He, las disminuciones no son significativas. Respecto a los volúmenes de microporo y mesoporo, la disminución observada es leve luego de la impregnación, indicando esto que las partículas de la fase activa se depositan tanto en los microporos como mesoporos.

3.2.2.3 Reducción Térmica Programada (RTP)

El perfil de reducción de los precursores de Pd sobre los distintos soportes de carbón activado se muestra en la Figura 28. Las curvas de RTP de los muestran tres picos visibles para los catalizadores cuyo soporte fue modificado con tratamiento térmico (500° y 850 °C) y carbón activado original, uno de ellos entre los 170°- 215 °C, siendo atribuido a la reducción de PdO [116,117], el otro pico desde los 270° a 294 °C, puede corresponder a la reducción de especies de PdO que interactúan fuertemente con el soporte [117-120],

además uno de menor intensidad a partir de los 420 °C, correspondiente a la reducción de los grupos funcionales superficiales del soporte.

En tanto, para los precursores soportados en carbón modificado con ácido nítrico, se ve un pico entre 202°-216 °C, y el correspondiente al soporte. La señal de menor temperatura se puede atribuir a especies de Pd²⁺ que se reducen a Pd⁰, sugiriendo que el ancho de esta esconde un pico de menor intensidad que correspondería a interacciones que presenta el metal con el soporte. Además la intensidad de los picos de Pd/C3H y Pd/C6H es mucho mayor que la de los demás precursores, por lo que el Pd tiene mayor reducibilidad soportado en carbones activados con tratamiento ácido.

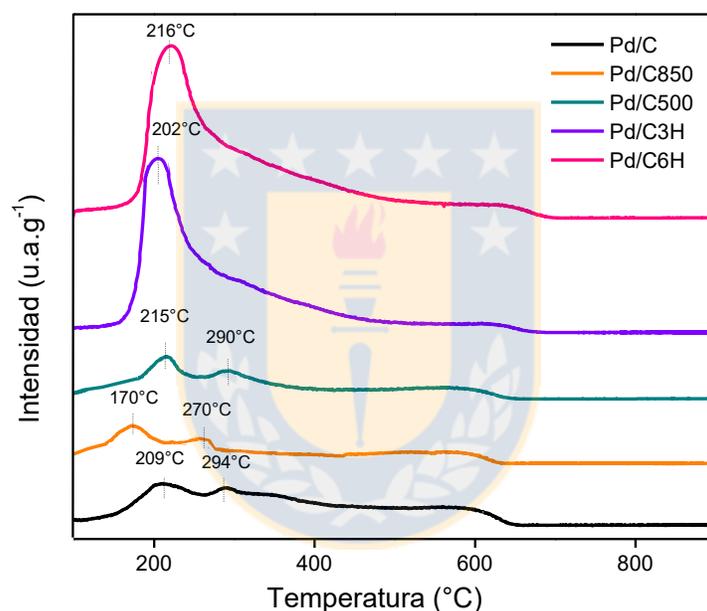


Figura 28. RTP precursores de Pd soportados en carbón activado. (Fuente: elaboración propia)

3.2.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas para los catalizadores de Pd soportados en carbón activado, junto con uno de los soportes de carbón se muestran en la Figura 29. Para el soporte se observa una señal ancha que es característica de materiales amorfos. El pico que se visualiza a los $2\theta = 23.8^\circ$ se designa al plano de difracción (002) [79,121], mientras que el ubicado en $2\theta =$

43.1° corresponde al plano (100) del carbono gráfico hexagonal [122-124]. En todos los catalizadores esta la presencia del principal pico de difracción de Pd⁰ a 2θ = 40.0° correspondiente al plano (111) de un estructura cúbica centrada en la cara [125,126]. En algunos de los difractogramas se observan otros picos de difracción que identifican también al Pd a ángulo 2θ de 46.4°, 67.9°, 81.9° y 86.5° que corresponden respectivamente a los planos (200), (220), (311) y (222) del Pd (JPCDS 01-088-2335) [78, 79, 121,126]. De los DRX es posible visualizar que no todas las intensidades de los picos son iguales, en el caso de los catalizadores cuyo soporte fue modificado con HNO₃ éstos son agudos y bien definidos con notoria altura, pudiendo determinar entonces el tamaño de cristal para los catalizadores Pd/C3H y Pd/C6H a la fase más cristalina y nítida, siendo de 12 y 14 nm respectivamente. En cambio, tanto para el catalizador de Pd cuyo soporte no sufrió modificación junto con los tratados térmicamente, muestran sus picos bajos y anchos. Estos resultados sugieren que en estos últimos catalizadores, las partículas metálicas se encuentran mejor dispersas sobre la superficie del soporte y/o presentan un tamaño de cristal muy pequeño que no puede ser resuelto por esta técnica, existiendo una señal ancha probablemente porque la señal del pico de difracción de Pd se encuentra cercano a la del carbono activado [121,127].

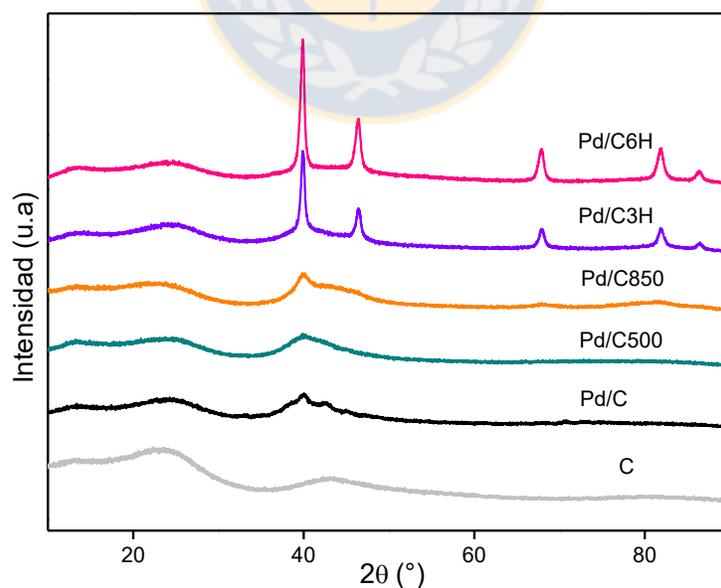
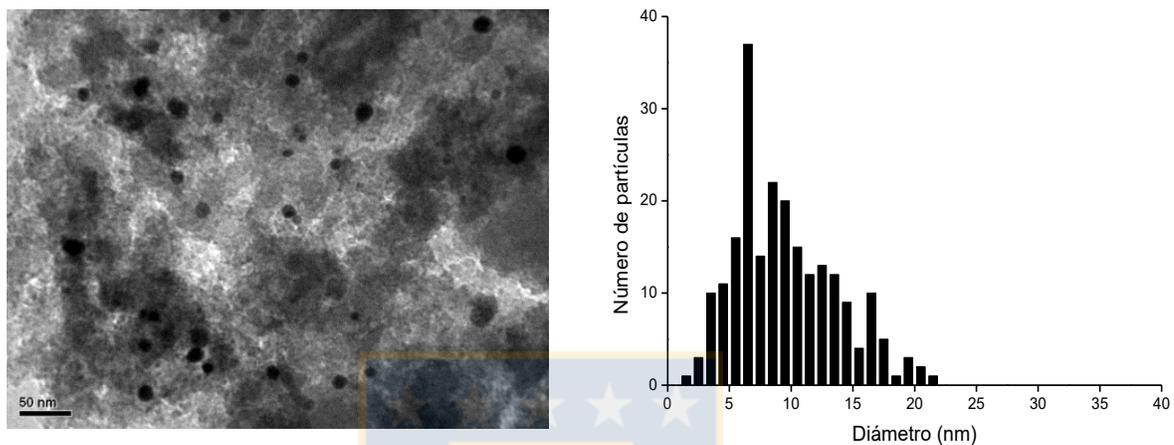


Figura 29. DRX catalizadores de Pd soportados en carbón activado.

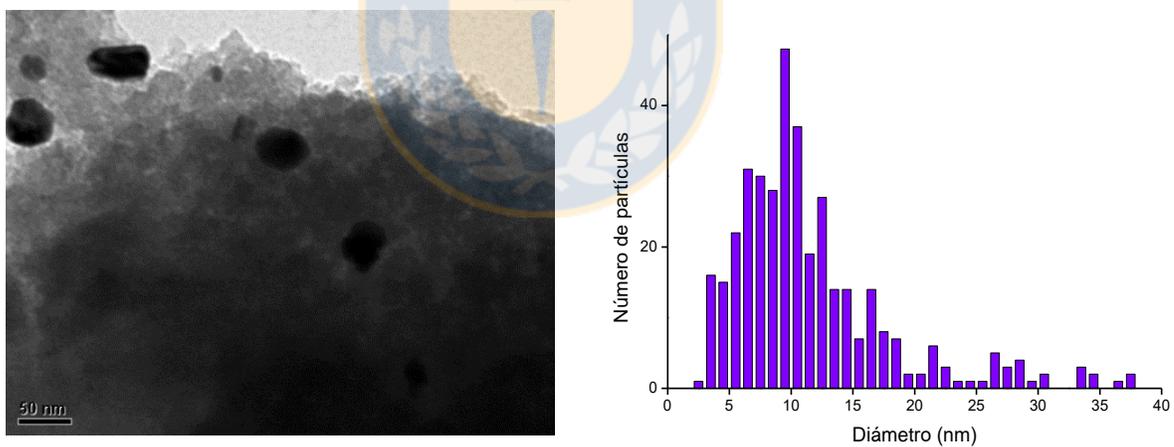
(Fuente: elaboración propia)

3.2.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

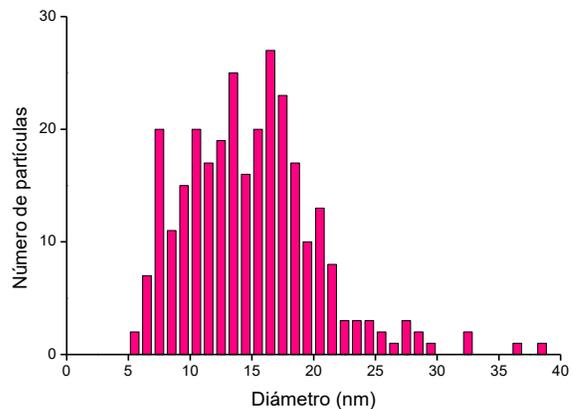
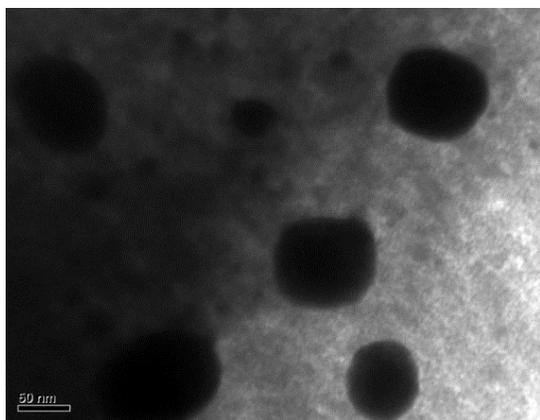
En la Figura 30, se muestran imágenes obtenidas para los cinco catalizadores soportados en carbón estudiados.



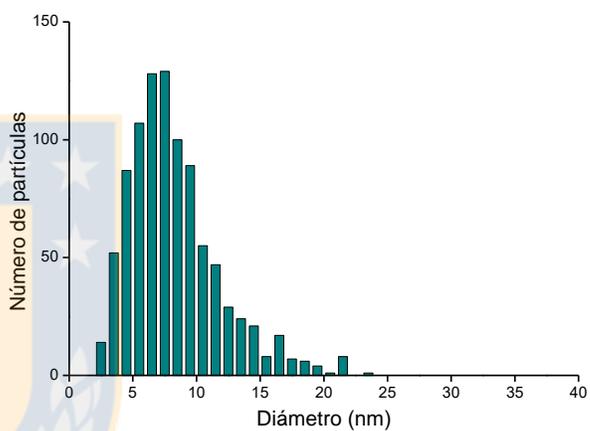
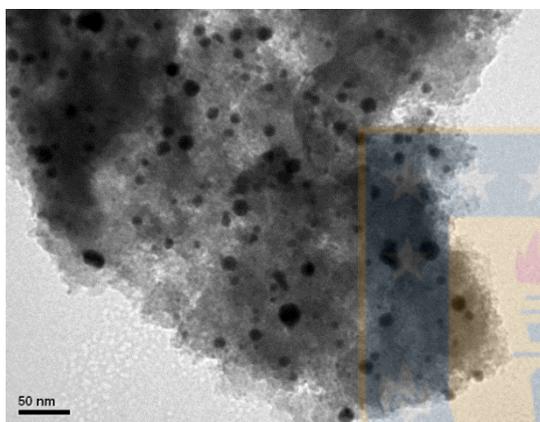
a)



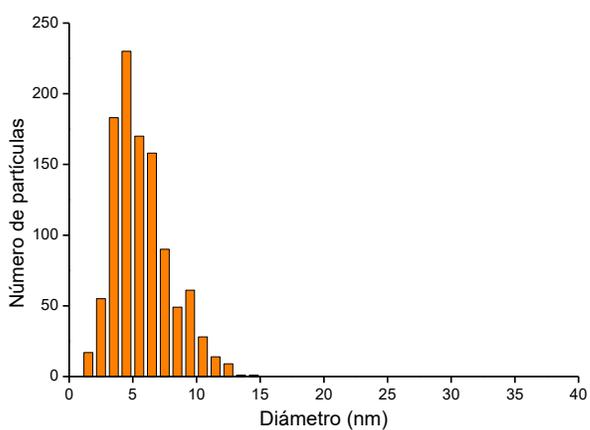
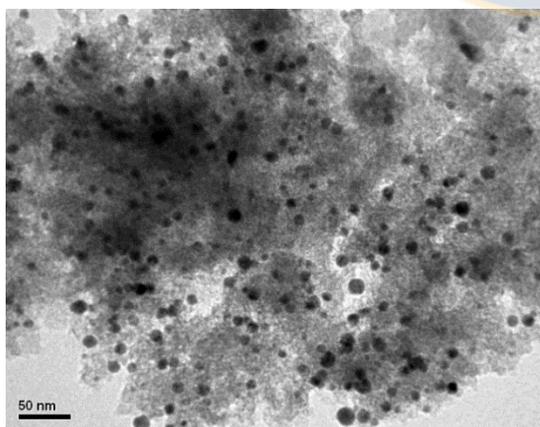
b)



c)



d)



e)

Figura 30. Micrografías MET catalizadores a) Pd/C b) Pd/C3H c) Pd/C6H d) Pd/C500 e) Pd/C850. (Fuente: elaboración propia)

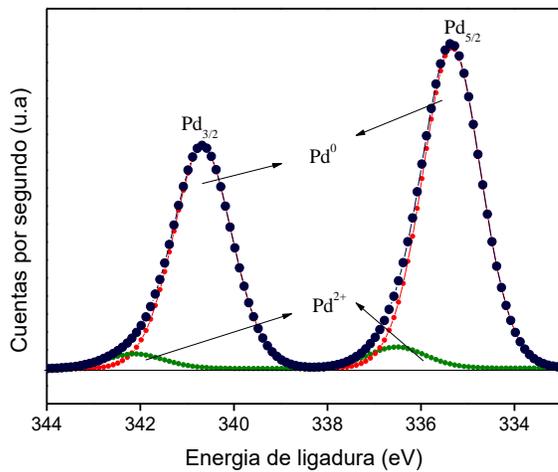
A partir de las micrografías se observa cómo cambia la distribución y tamaños de las partículas de la fase activa cuando el soporte es modificado con HNO₃ o tratado térmicamente con He. En el caso de los soportes que sufrieron aumento de sus grupos funcionales oxigenados (C3H y C6H) que son los que presentan la mayor intensidad en la difracción de Pd en DRX, muestran los mayores tamaños de partícula por MET alcanzando un promedio de 9 y 14 nm, en tanto cuando el soporte original se modificó térmicamente el promedio disminuye hasta alcanzar un valor de 7 nm en el caso de Pd/C500 y 5 nm para el catalizador Pd/C850. Por lo tanto, los grupos funcionales superficiales del soporte influyen en la distribución de la fase activa en el soporte, afectando también el tamaño de partícula metálica.

Tabla 13. Tamaño promedio de partícula para catalizadores de Pd soportados en carbón activado. (Fuente: elaboración propia)

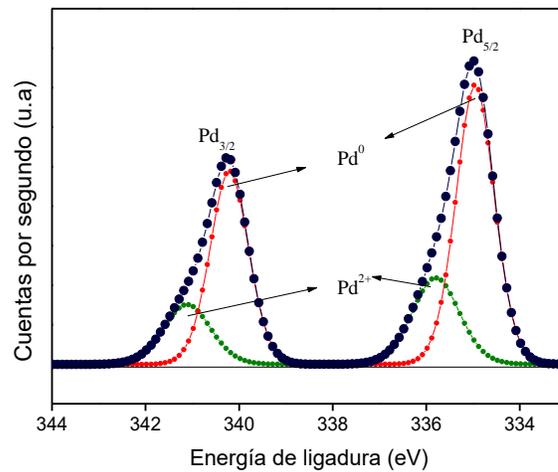
Catalizador	dp (nm)
Pd/C	8.2 ± 0.3
Pd/C3H	9.2 ± 0.3
Pd/C6H	14.2 ± 0.4
Pd/C500	7.2 ± 0.1
Pd/C850	5.0 ± 0.1

3.2.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

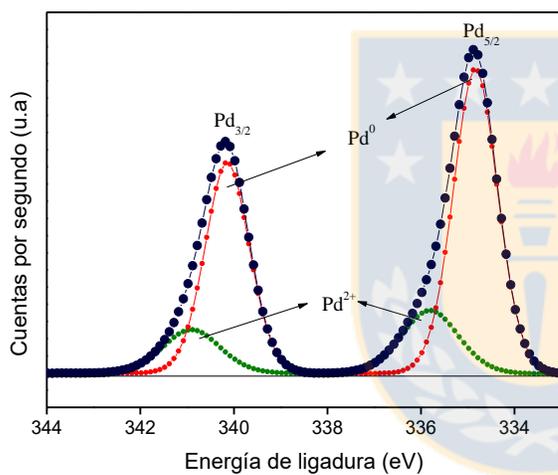
La caracterización por XPS de los catalizadores estudiados se resume en la Figura 31.



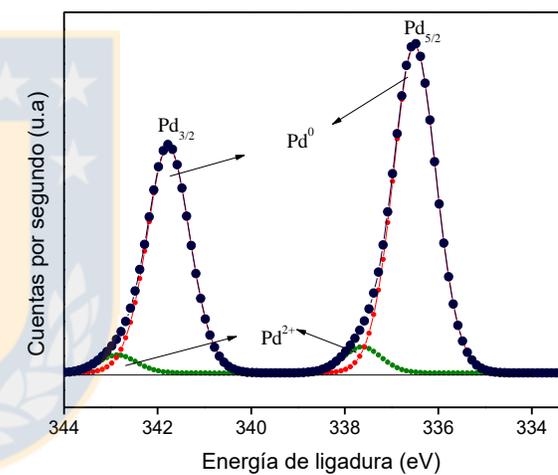
a)



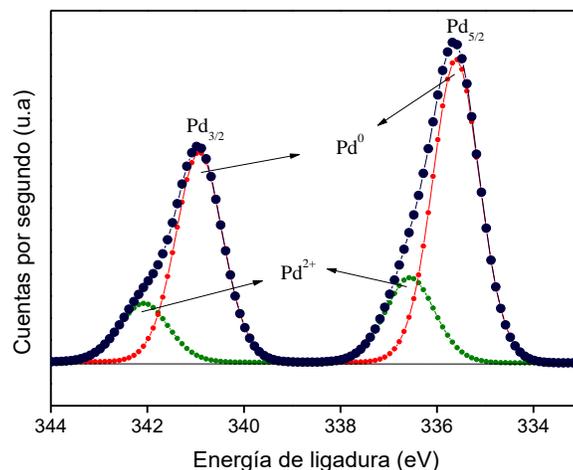
b)



c)



d)



e)

Figura 31. Espectros fotoelectrónico del Pd 3d de catalizadores a) Pd/C b) Pd/C3H c) Pd/C6H d) Pd/C500 e) Pd/C850. (Fuente: elaboración propia)

La Figura 31 exhibe la presencia de los picos de doblete de separación spin-órbita perteneciente a los componentes $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ del Pd. Los catalizadores presentan dos picos, siendo el principal $3d_{5/2}$ entre 334.8 - 335.6 eV correspondiente a Pd metálico, mientras que el situado entre 335.8 - 336.6 eV es propio de las especies de Pd oxidadas presentes [83-84]. La diferencia en los valores de energía para los distintos catalizadores, pueden ser atribuidas a la dispersión del paladio sobre el carbón activado, como lo indican Mironenko y col. [128] al utilizar catalizadores de Pd soportados en dos carbones activados con diferente naturaleza, se observa que los soportes con menos grupos funcionales superficiales muestran mayor energía de ligadura, resultados que concuerdan con lo obtenidos por DRX y MET. La contribución en menor proporción de especies del tipo Pd^{2+} en los catalizadores se puede atribuir al contacto con aire cuando la muestra se movió a la cámara XPS [74,128]. Las energías de ligadura de los análisis de XPS, y las proporciones relativas de las diferentes especies a partir de la descomposición de los picos se resumen en la Tabla 14.

Tabla 14. Energías de ligadura de XPS, proporciones relativas y razones atómicas para catalizadores de Pd soportados en carbón activado. (Fuente: elaboración propia)

Catalizador	C1s (eV)	Pd 3d _{5/2} (eV)	O/C	Pd/C at
Pd/C	284.6 (86)	335.3 (96)	0.148	0.0205 (0.0055)
	285.9 (11)			
	287.9 (3)			
Pd/C3H	284.6 (83)	335.0 (72)	0.164	0.0305 (0.0060)
	286.0 (15)			
	288.1 (2)			
Pd/C6H	284.6 (81)	334.8 (79)	0.187	0.0449 (0.0061)
	286.0 (16)			
	288.1 (3)			
Pd/C500	284.6 (87)	335.5 (93)	0.114	0.0271 (0.0063)
	286.2 (11)			
	288.0 (2)			
Pd/C850	284.6 (86)	335.6 (77)	0.039	0.0125 (0.0063)
	285.9 (9)			
	287.9 (5)			

En la tabla se muestra que los catalizadores presentan tres picos C 1s, uno a los 284.6 eV, otro a 286.0 ± 0.2 eV y a 288.0 ± 0.1 eV. La primera energía de ligadura es asignada a enlaces C-C y/o C = C de carbonos aromáticos y alifáticos [89,90], la segunda corresponde a enlaces C-O en grupos fenólicos o éteres [89], mientras que la última es atribuida a enlace C = O en ácidos carboxílicos y anhídridos [91].

En la Figura 32 se muestra la relación entre la razón atómica Pd/C experimental (tabla 14) y los valores esperados teóricamente. En ella, es posible observar que la diferencia obtenida por XPS está ligada a los resultados obtenidos en los tamaños de partículas por microscopía electrónica (tabla 13) y DRX, donde el catalizador de Pd/C6H se encuentra más alejado de la tendencia, afectando entonces el gran tamaño de partícula de 14 nm.

Esto es atribuido a un valor sobreestimado de razones Pd/C observado, debido a la posible formación de agregados de Pd en la superficie del soporte.

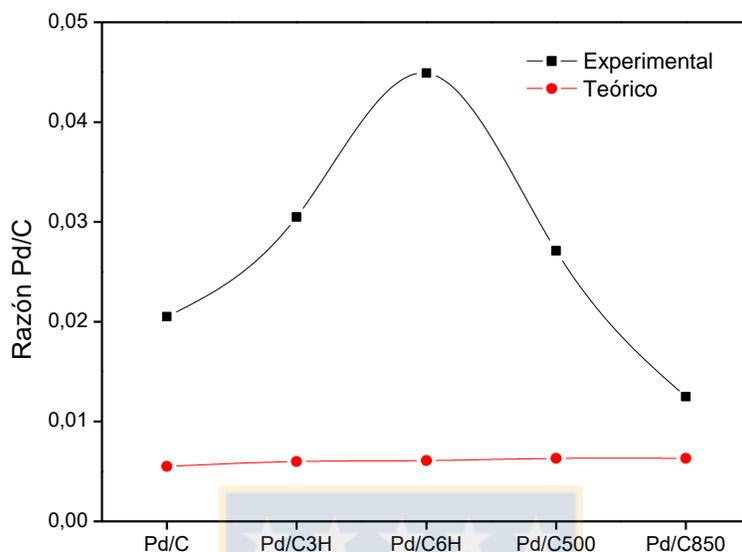


Figura 32. Relación entre razón atómica Pd/C experimental (XPS) y teórica.

(Fuente: elaboración propia)

La relación O/C derivada de los análisis de XPS, aumenta en el caso de los soportes después del tratamiento oxidativo respecto al original, tal como se observa en el trabajo de Calvo y col. [54] y disminuye la razón entre O y C para aquellos soportes que sufrieron tratamiento térmico con He.

3.2.2.7 Adsorción de NaHCO_3

Para ver cómo afectan los grupos funcionales en la adsorción del reactivo, y por ende luego en la actividad catalítica, es que se realizó la adsorción de NaHCO_3 en tres catalizadores de Pd, escogiendo a los con mejor y peor dispersión, y también al soportado en el carbón activado original.

Se empleó la curva de calibración que muestra la Figura 33, para determinar la concentración final obtenida de hidrógeno carbonato, luego de los distintos tiempos de adsorción.

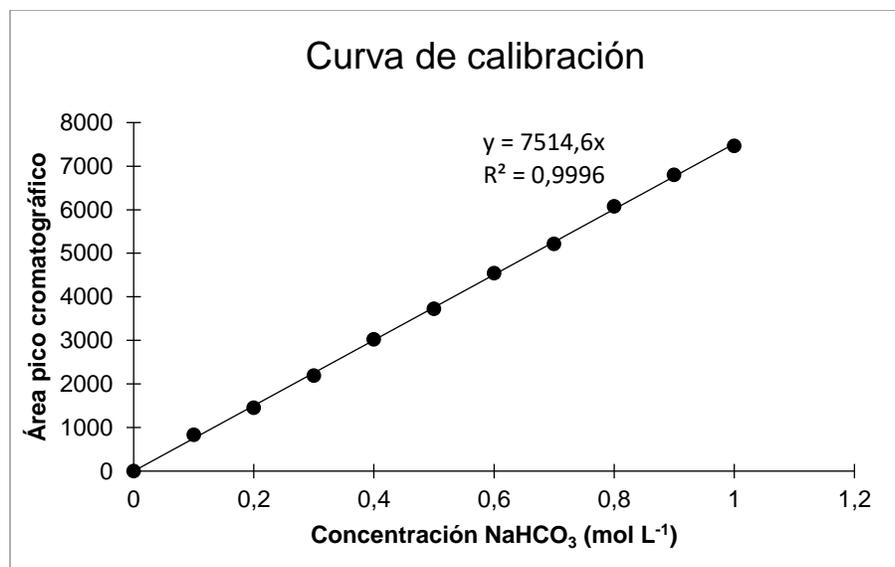


Figura 33. Curva de calibración NaHCO_3 para adsorción. (Fuente: elaboración propia)

3.2.2.7.1 Tiempo de equilibrio

La Figura 34 muestra la variación de la cantidad adsorbida de NaHCO_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ en función del tiempo para el catalizador Pd/C, asumiendo que para todos los catalizadores no habrá mayor diferencia para alcanzar el tiempo de equilibrio.

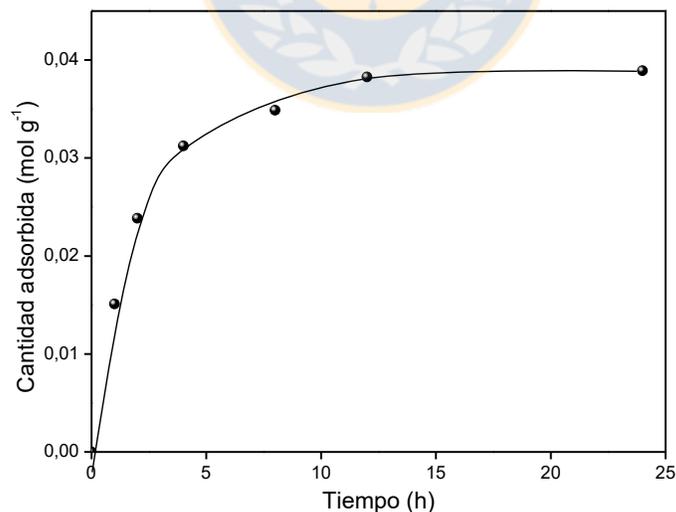


Figura 34. Gráfico de cantidad adsorbida en función del tiempo para catalizador Pd/C a $25\text{ }^\circ\text{C}$. (Fuente: elaboración propia)

En la gráfica obtenida se observa que la muestra alcanza el tiempo de equilibrio entre las 12 y 24 horas, por lo que los ensayos de isotermas de adsorción se realizaron a un tiempo de contacto de 24 h para asegurar el tiempo de equilibrio. Este dato obtenido, es empleado para realizar las isotermas de adsorción de 3 de los catalizadores de la serie de soportes modificados, que son Pd/C, Pd/C500 y Pd/C6H.

3.2.2.7.2 Capacidad de Adsorción de los Catalizadores

Las Figuras 35, 36 y 37 muestran las isotermas de adsorción para los catalizadores Pd/C, Pd/C500, y Pd/C6H a 25° y 40 °C, y en la Tabla 15 un resumen de la cantidad adsorbida para los tres catalizadores a la mayor concentración de NaHCO₃.

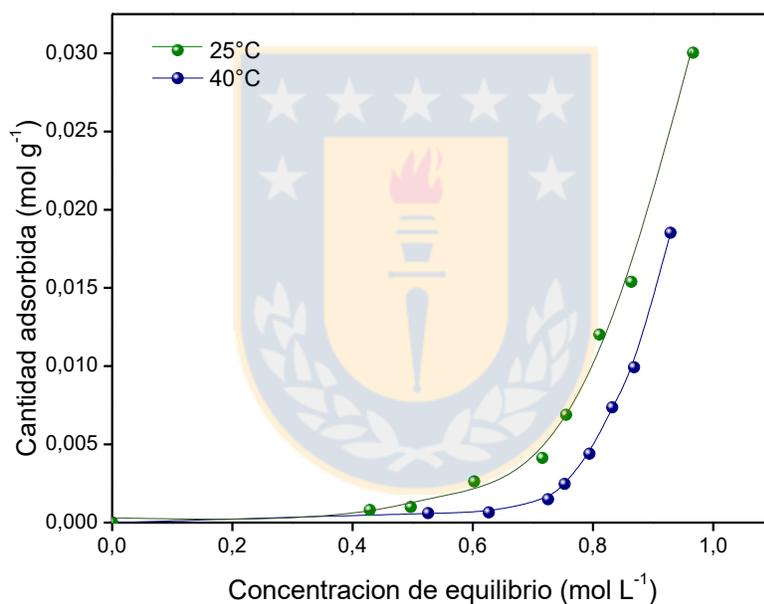


Figura 35. Isoterma de adsorción para el catalizador Pd/C a 25° y 40 °C.

(Fuente: elaboración propia)

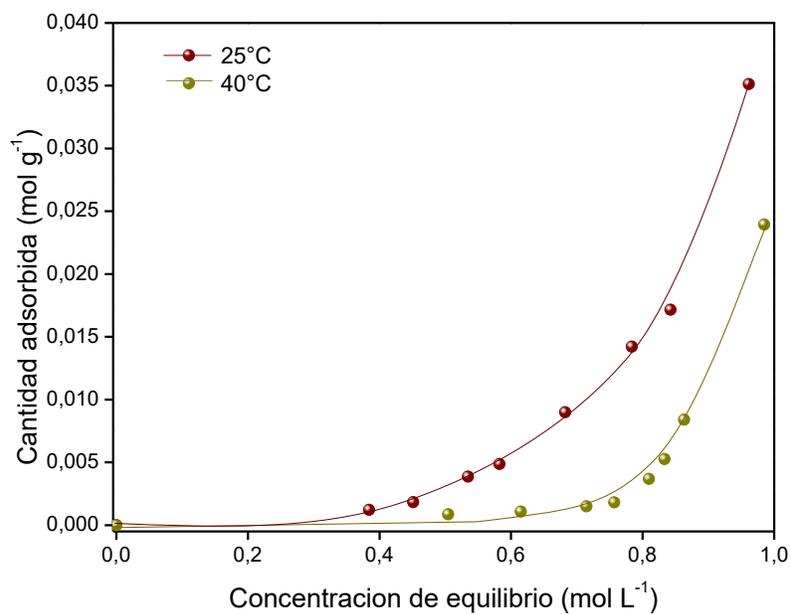


Figura 36. Isotherma de adsorción para el catalizador Pd/C500 a 25° y 40 °C.
(Fuente: elaboración propia)

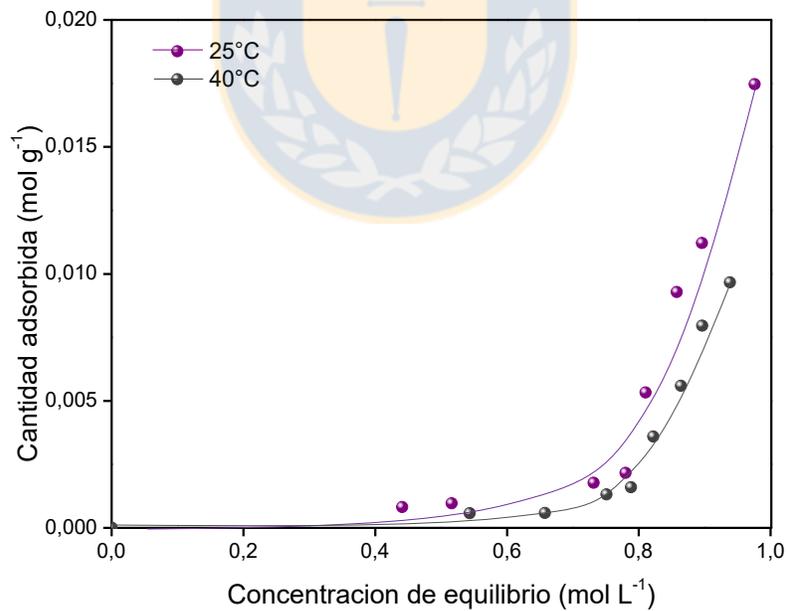


Figura 37. Isothermas de adsorción para el catalizador Pd/C6H a 25° y 40 °C.
(Fuente: elaboración propia)

Tabla 15. Cantidad adsorbida de NaHCO_3 por partes de los tres catalizadores estudiados a 25° y 40°C . (Fuente: elaboración propia)

Catalizador	θ (mol g^{-1}) a 25°C	θ (mol g^{-1}) a 40°C
Pd/C	0.030	0.019
Pd/C6H	0.018	0.009
Pd/C500	0.035	0.024

En la Figura 35 se observa que para el catalizador Pd/C, Pd/C500 en la Figura 36 y Pd/C6H en la Figura 37, la adsorción aumenta conforme lo hace también la concentración de equilibrio, tanto a los 25° como a los 40°C . En la Tabla 15 se resume la cantidad adsorbida a la mayor concentración de reactivo, donde se observa que la capacidad de adsorción es mayor para el catalizador Pd/C500, siendo de 0.035 mol g^{-1} , mientras que la menor de 0.018 mol g^{-1} para Pd/C6H. Para ver si se seguía la tendencia de acuerdo al tratamiento realizado, se ve en la Figura 35, que el catalizador con el soporte original adsorbe una menor cantidad respecto al catalizador Pd/C500, pero superior a lo adsorbido por el catalizador con soporte modificado con HNO_3 . Lo anterior, puede ser atribuido al tratamiento sufrido por el carbón activado, ya que los grupos funcionales superficiales afectan la capacidad de adsorción de la especie de HCO_3^- , que en el caso del soporte C6H al tener una mayor concentración de estos grupos, presenta una mayor cantidad de cargas negativas en su superficie que el resto de los soportes [129,130] debido al tratamiento con HNO_3 realizado y el pH 8 del medio. Lo anterior produciría repulsión entre los grupos superficiales y la molécula a adsorber por tratarse de cargas iguales. Además el tratamiento ácido le confiere mayor hidrofiliidad al soporte [131,132], por lo que al impregnar la sal precursora de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ que es orgánica y de baja solubilidad en agua, puede afectar de forma negativa la dispersión de la fase activa sobre la superficie del carbón activado. Estos resultados son respaldados por MET, DRX y XPS. Por lo tanto, el carbón activado que posee menor concentración de grupos funcionales favorece la adsorción de la especie de hidrógeno carbonato.

Entonces, la funcionalidad química no solo afecta la dispersión si no la capacidad de adsorción del reactivo sobre los sitios activos y siendo la etapa de adsorción una de las

fundamentales de la catálisis heterogénea se espera que el catalizador Pd/C500 sea el que presente mayor actividad catalítica.

De acuerdo a la clasificación de Giles (anexo 2) para los tres catalizadores de esta serie la isoterma corresponde al subgrupo 1 de la clase o “tipo S”, indicando que a bajas concentraciones existiría poca afinidad entre el soluto y el adsorbente, facilitándose la adsorción a concentraciones altas de soluto. La isoterma “tipo S” se da cuando hay una atracción moderada entre las moléculas adsorbidas, una interacción específica entre el soluto y el adsorbente, y donde existe una fuerte competencia entre las moléculas de soluto y disolvente por los sitios de adsorción del adsorbente [133].

Respecto a la temperatura, se observa en las figuras, una disminución de la cantidad adsorbida, esto debido a que los procesos de adsorción son exotérmicos y por tanto, el grado de adsorción será presumiblemente mayor al disminuir la temperatura, aunque las variaciones normales de temperatura sólo tienen pequeños efectos sobre el proceso de adsorción [134].

3.2.2.7.3 Calores isostéricos de adsorción

Se determinó el calor isostérico (q) para los catalizadores Pd/C y Pd/C500, debido a que se observa una diferencia entre la cantidad adsorbida a los 25° y 40 °C, no así en el catalizador Pd/C6H, por lo que no se realizó este cálculo. La Figura 38 muestra los calores isostéricos de la adsorción total de NaHCO_3 para los dos catalizadores mencionados anteriormente en función del grado de cubrimiento θ . Los valores promedio de los calores isostéricos a distinto grado de cubrimiento se muestran en la Tabla 16.

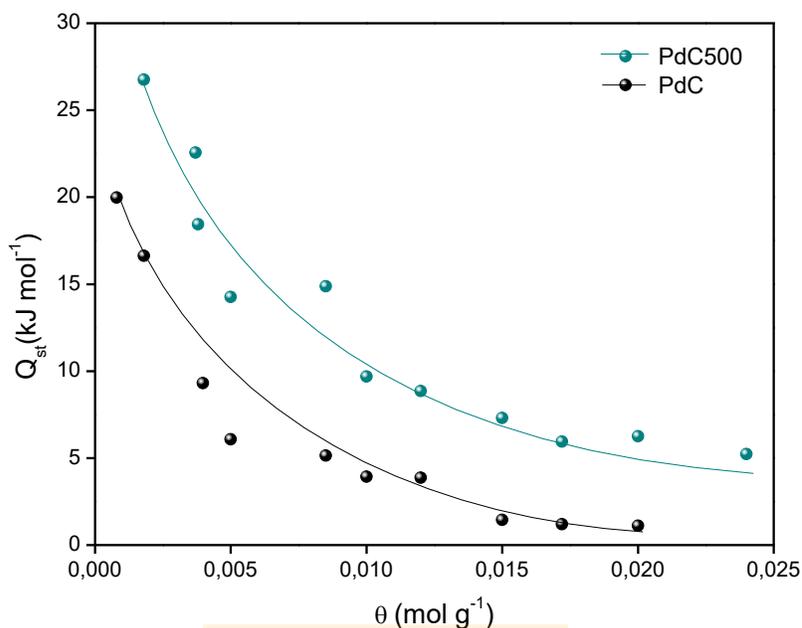


Figura 38. Calores isostéricos para catalizadores Pd/C y Pd/C500. (Fuente: elaboración propia)

Tabla 16. Calores isostéricos de adsorción para los catalizadores Pd/C y Pd/C500. (Fuente: elaboración propia)

Catalizador	Q_{st} (kJ mol ⁻¹)
Pd/C	6.8
Pd/C500	12.6

En la Figura 38, se observa una disminución en el calor isostérico de adsorción total a medida que aumenta el grado de cubrimiento en ambos catalizadores, lo que indica que a las condiciones en que fue realizada la adsorción de NaHCO_3 estaban dominadas por las interacciones entre adsorbato-adsorbente [135], y esta tendencia indica un comportamiento sobre un adsorbente energéticamente heterogéneo [136-137].

Los valores de Q de los catalizadores, dan cuenta que Q para el catalizador de Pd/C500 es mayor que el de Pd/C, lo que indica que hay mayor fuerza de atracción entre adsorbato-adsorbente en la adsorción realizada con Pd/C500. Además, los resultados muestran que en ambos casos, el proceso de adsorción es mediante fisisorción.

3.2.3 Medidas de actividad catalítica

Para medir la concentración de formiato obtenida a los distintos tiempos de reacción se realizó una curva de calibración previa luego de muchos ensayos a partir del área del pico cromatográfico de muestras de HCO_2Na , obteniendo lo que se observa en la Figura 39.

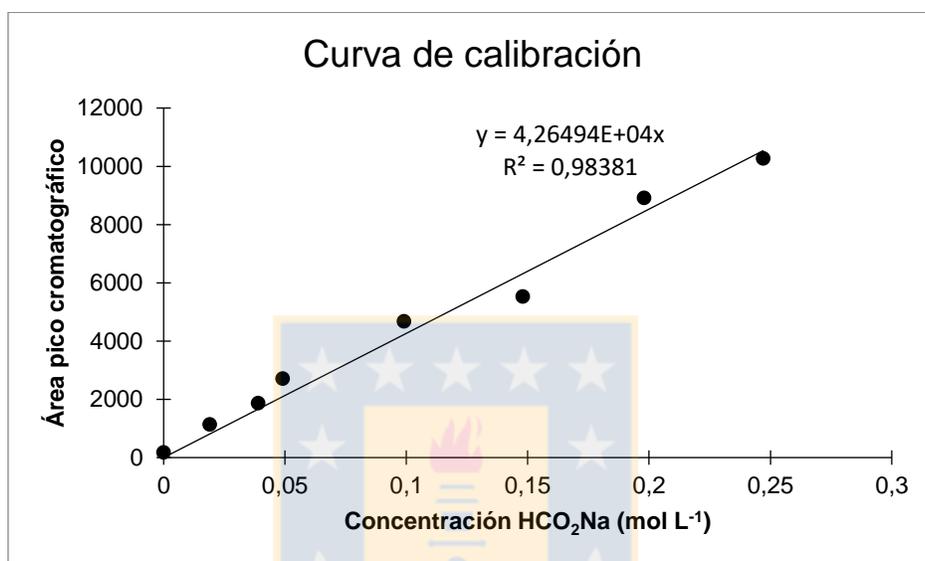


Figura 39. Curva de calibración HCO_2Na obtenida mediante HPLC.

(Fuente: elaboración propia)

La producción de formiato expresada en mol de HCO_2Na formado por g de metal en función del tiempo conseguida por los catalizadores de Pd/CA estudiados se muestra en la Figura 40, en ella se observa que la mayor cantidad del producto deseado es conseguida por el catalizador de Pd/C850, quien presenta su soporte con disminución en la concentración de sus grupos funcionales superficiales, quedando presente en pequeña concentración grupos del tipo carbonílicos y quinónicos, como se mostró en la Figura 23.

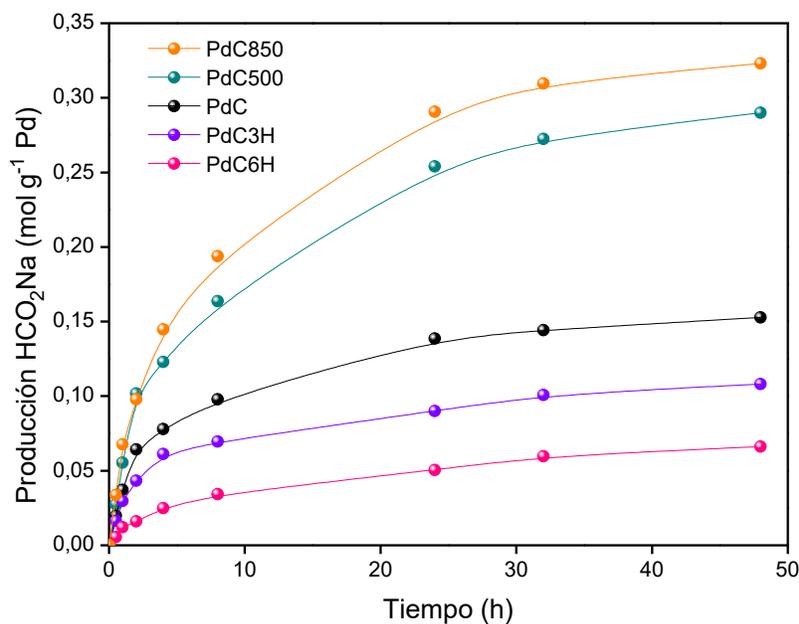


Figura 40. Formación de HCO_2Na expresada en $\text{mol g}^{-1} \text{Pd}$ en función del tiempo para catalizadores de Pd/CA. (Fuente: elaboración propia)

Normalizando por sitio metálico de Pd, se tiene lo presentado en la Figura 41, donde la tendencia mostrada anteriormente es modificada, siendo el catalizador con mayor formación de HCO_2Na es el de Pd/C500, por ende el más activo, viéndose esto también en las velocidades iniciales intrínsecas obtenidas para esta serie de catalizadores, que se muestran en la Figura 42, ordenados desde aquel que se encuentra soportado por un carbón activado con menor a mayor concentración de grupos funcionales superficiales oxigenados, donde la velocidad inicial intrínseca del catalizador más activo casi duplica al que obtuvo menor actividad catalítica, teniendo relación la velocidad inicial con la producción de formiato.

Estos resultados indican que en la reacción de hidrogenación de hidrógeno carbonato de sodio la disminución de grupos funcionales del soporte favorecen la formación de formiato, esto puede relacionarse con los resultados obtenidos en el proceso de adsorción, en la cual hay una mejor adsorción en el catalizador cuyo carbón activado tiene menos grupos funcionales ácidos en su superficie.

Analizando la actividad entre los catalizadores Pd/C500 y Pd/C850, al expresar la formación de producto por gramo de metal, y luego normalizarla por m^2 de Pd, la

tendencia cambia entre ambos. Lo obtenido se explicaría a la superficie metálica obtenida por medio de los tamaños de partícula entregados por MET, por lo que el tamaño de 5 nm del catalizador Pd/C850 más pequeño que el de 7 nm del catalizador Pd/C500 no es el más favorable para esta reacción.

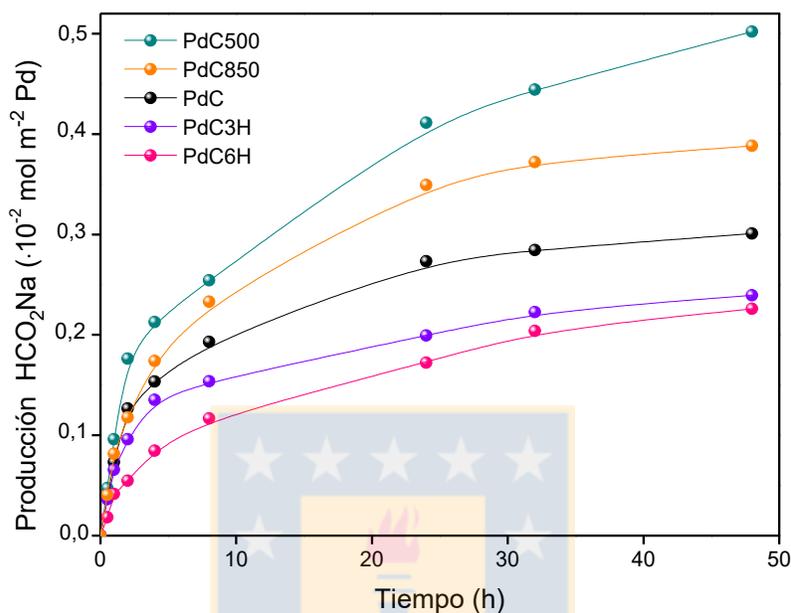


Figura 41. Formación de HCO₂Na expresada en mol m⁻² Pd en función del tiempo para catalizadores de Pd/CA. (Fuente: elaboración propia)

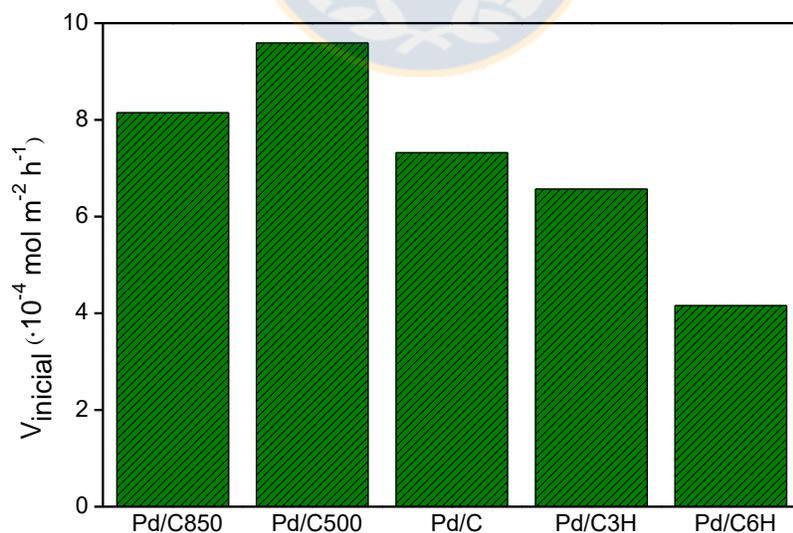


Figura 42. Velocidad inicial para los catalizadores de Pd/CA. (Fuente: elaboración propia)

3.3 CATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS SOBRE CARBÓN MODIFICADO A 500 °C. EFECTO DEL CONTENIDO METÁLICO DE METAL EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

En la sección anterior se estudió la actividad catalítica de diferentes catalizadores de Pd derivados de un carbón activado modificado y se observó que el catalizador soportado en C500 presenta una mejor actividad catalítica, por lo que se ha elegido para realizar estudios variando el contenido metálico de Pd sobre él.

3.3.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Pd(x)/C500

3.3.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

El contenido real de Pd real en los catalizadores soportados sobre C500 se muestran en la Tabla 17, en ella se da cuenta de que la carga de metal depositada sobre el soporte se acerca a la esperada, manteniéndose el incremento de carga real según lo nominal.

Tabla 17. Resultados de Absorción Atómica para catalizadores de Pd/CA.

(Fuente: elaboración propia)

Catalizador	% Pd teórico	át. nm ⁻² Pd teórico	% Pd real	át. nm ⁻² Pd real
Pd(2.0)/C500	2.00	0.08	1.72	0.07
Pd(3.5)/C500	3.50	0.15	3.20	0.13
Pd(4.2)/C500	4.20	0.18	4.14	0.17
Pd(5.0)/C500	5.00	0.21	5.31	0.23
Pd(6.0)/C500	6.00	0.26	5.86	0.25
Pd(7.0)/C500	7.00	0.30	6.55	0.28

3.3.1.2 Adsorción/desorción de N₂ a -196 °C

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores de Pd(x)/C500 se muestran en la Figura 43. Se puede apreciar, que la forma de las isothermas obtenidas corresponde al tipo I de la clasificación de B.D.D.T. con presencia de mesoporosidad.

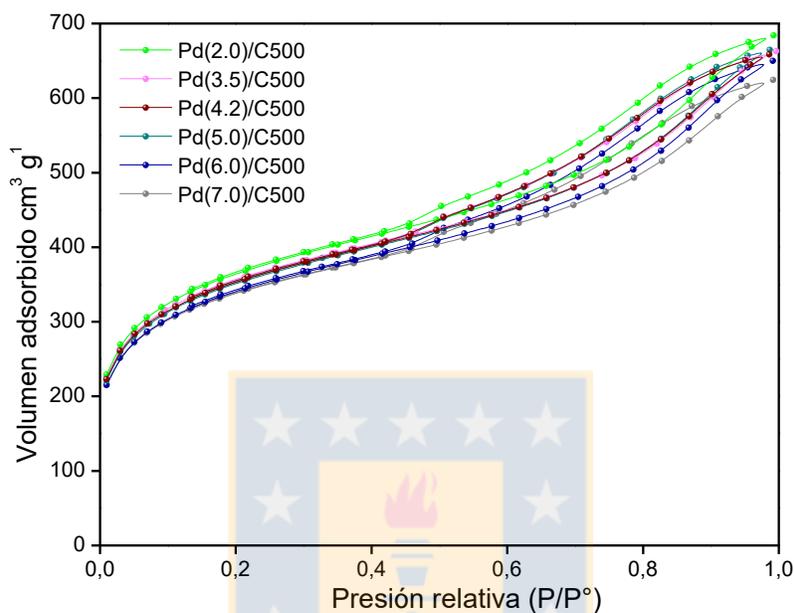


Figura 43. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ para catalizadores Pd(x)/C500.
(Fuente: elaboración propia)

En la Tabla 18, se resumen las propiedades texturales de los catalizadores con distinto contenido de Pd estudiados. En ella se muestra la comparación de los resultados obtenidos entre los distintos catalizadores junto con su soporte, observándose que la superficie específica, volúmenes de microporo y mesoporo, disminuyen ligeramente a medida que se adiciona Pd al soporte. Considerando que la superficie específica determinada cuenta al menos con un 10% de error, es posible descartar un bloqueo de los poros por parte de las partículas de Pd al preparar los catalizadores.

Tabla 18. Propiedades texturales de catalizadores Pd(x)/C500. (Fuente: elaboración propia)

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	V _o (cm ³ g ⁻¹)	V _m (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
C500	1404	1.08	0.64	0.44	3.1
Pd(2.0)/C500	1347	1.05	0.62	0.43	3.1
Pd(3.5)/C500	1337	1.01	0.62	0.39	3.1
Pd(4.2)/C500	1338	1.03	0.62	0.41	3.1
Pd(5.0)/C500	1349	1.04	0.62	0.42	3.1
Pd(6.0)/C500	1315	1.03	0.62	0.41	3.1
Pd(7.0)/C500	1316	0.99	0.61	0.38	3.0

3.3.1.3 Reducción Térmica Programada (RTP)

En la Figura 44 se muestra el perfil de reducción de los precursores de Pd(x)/C500, donde se observa la presencia de dos picos de reducción, asignándose el primero a los 210°- 215 °C a la reducción de las especies de Pd²⁺ a Pd⁰ [116,117] y el segundo ubicado a 276°- 291 °C a especies de PdO que interaccionan con el soporte [117,120]. En los perfiles de RTP se evidencia que hasta un 5.0% de contenido metálico hay un leve desplazamiento a mayor temperatura en los picos de reducción, lo cual se debe a una mayor interacción entre en metal y el soporte, mientras que a contenidos de 6.0% y 7.0% se evidencia un ligero desplazamiento de la temperatura a la izquierda respecto a la tendencia llevada hasta esa carga metálica, sugiriéndose que hasta el 5.0% de Pd las partículas se encuentran mejor dispersas [138] y a contenidos superiores hay aglomerados de metal, tal como se reportó en trabajos de Pritika y col. [139] , como también en el de Alvarez y col. [140] trabajando con Molibdeno, y que puede ser complementado con resultados de DRX, MET y XPS.

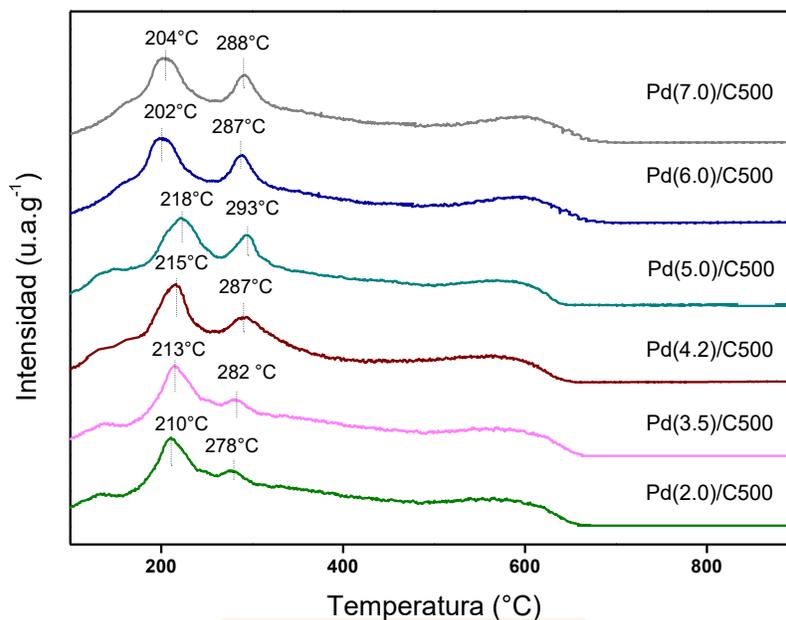


Figura 44. Perfil de RTP de precursores Pd(x)/C500. (Fuente: elaboración propia)

3.3.1.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas para los catalizadores de Pd(x)/C500 se muestran en la Figura 45. Se aprecia que a medida que aumenta la carga metálica impregnada sobre el carbón activado hay también un incremento de la señal como es de esperar, además se detecta la presencia en todos los catalizadores de un único pico de difracción del Pd metálico a los 40.1° correspondiente al plano (111) de un estructura cúbica centrada en la cara [125,126], el cual a contenidos de Pd inferiores al 5.0% en masa se ve con menos intensidad y solapado con la señal ancha correspondiente al soporte que tiene su máximo a los 43.8° , por lo que presume que las partículas de Pd se encuentran mejor dispersas hasta contenidos del 5.0% y sobre este porcentaje se comienzan a formar partículas de un mayor tamaño.

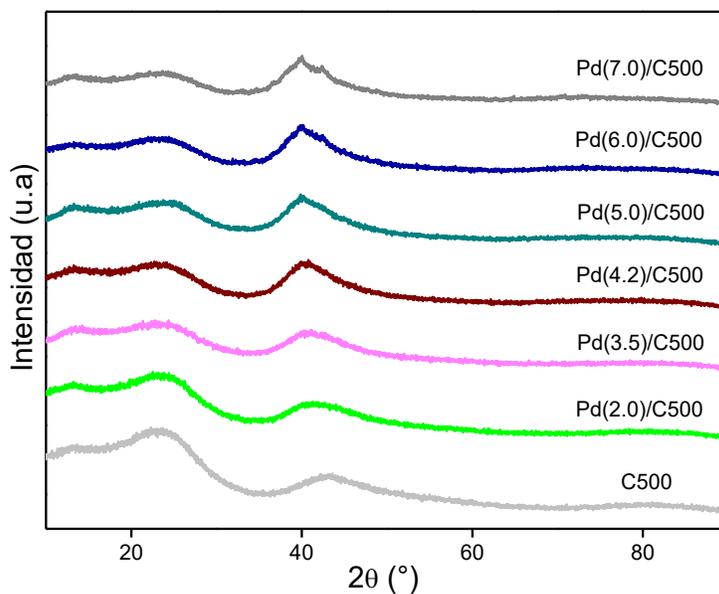
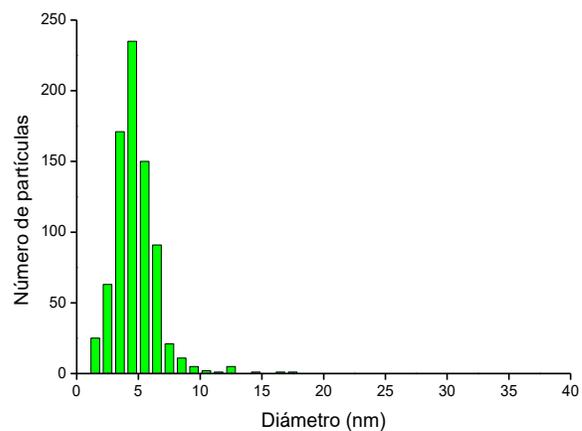
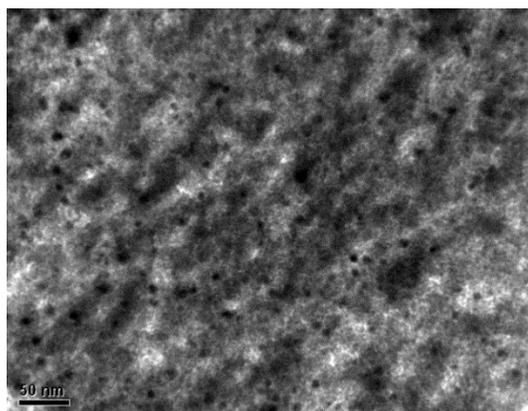


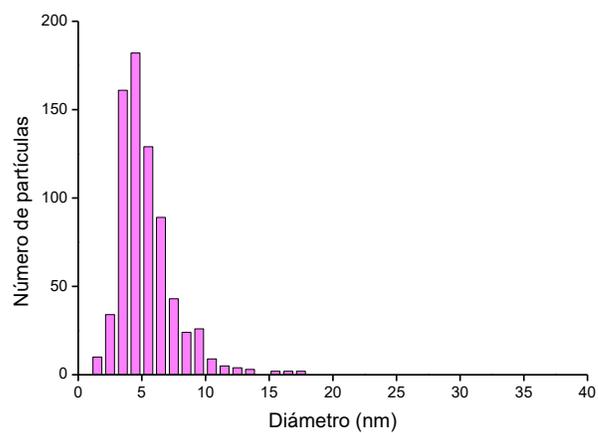
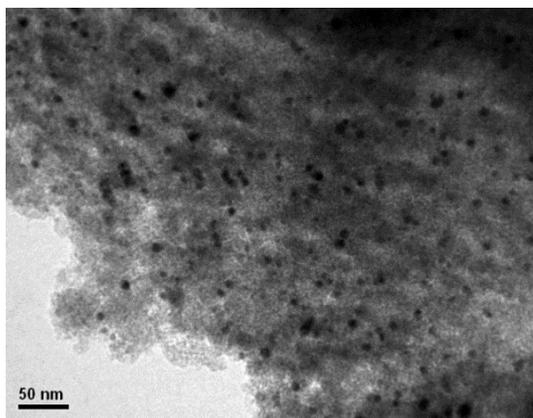
Figura 45. DRX catalizadores Pd(x)/C500. (Fuente: elaboración propia)

3.3.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

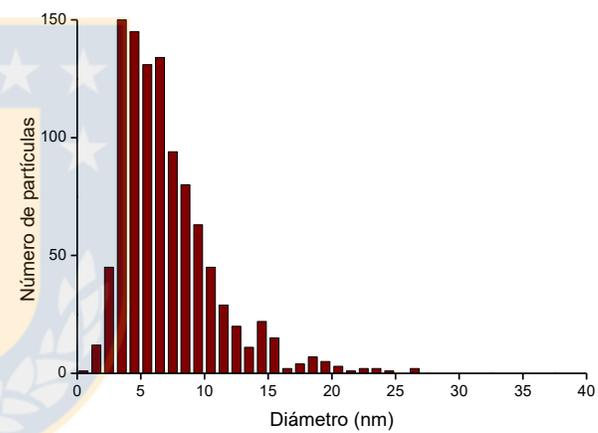
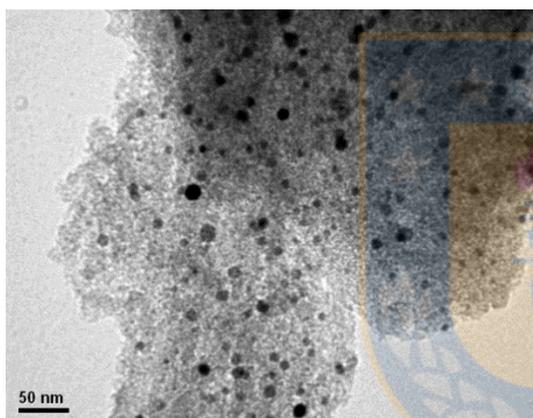
Las imágenes obtenidas para los distintos contenidos metálicos soportados en C500 se muestran en la Figura 46.



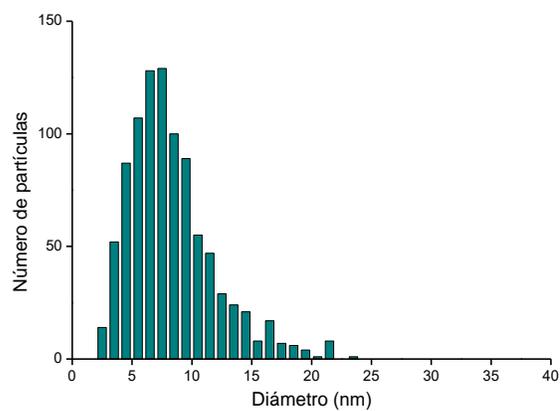
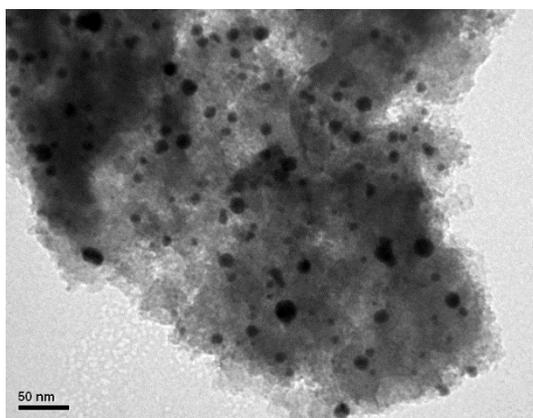
a)



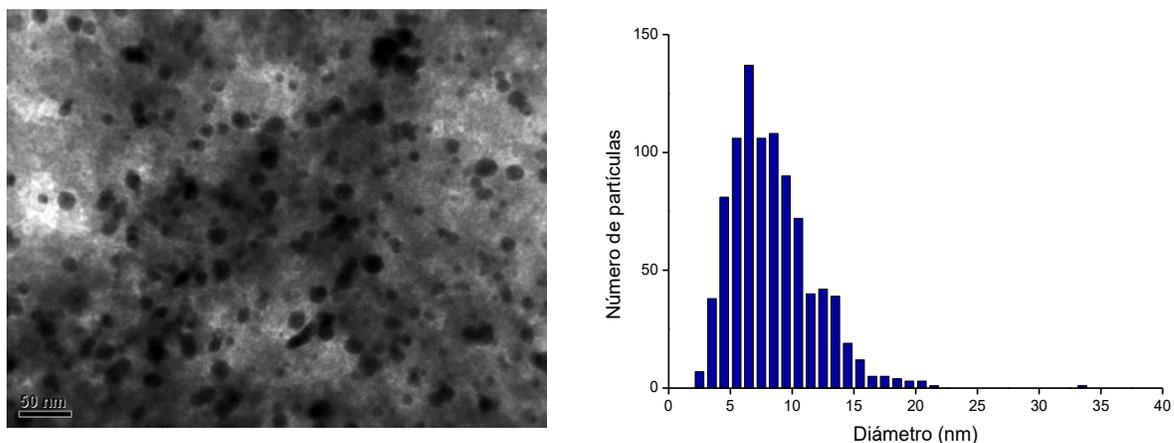
b)



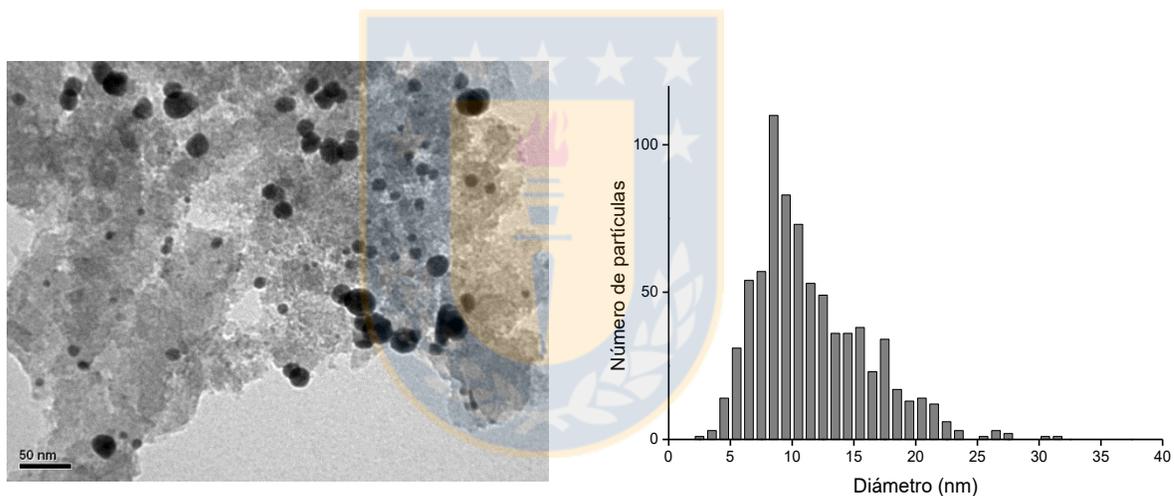
c)



d)



e)



f)

Figura 46. Micrografías MET catalizadores a) Pd(2.0)/C500 b) Pd(3.5)/C500 c) Pd(4.2)/C500 d) Pd(5.0)/C500 e) Pd(6.0)/C500 f) Pd(7.0)/C500. (Fuente: elaboración propia)

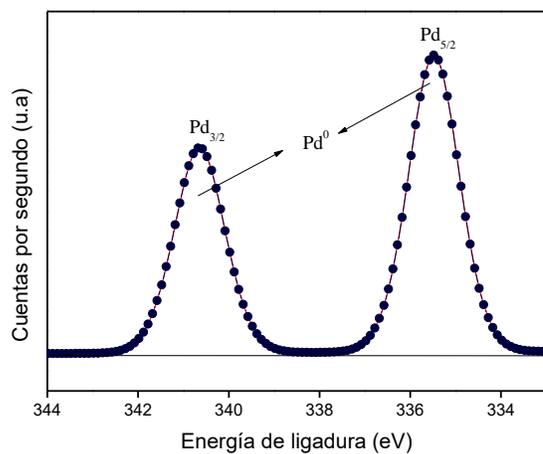
En las micrografías de la Figura 46 se observa cómo van cambiando los tamaños de las partículas del Pd a medida que aumenta su contenido en el soporte, cuyos valores se encuentran en la Tabla 19. Al igual que los resultados obtenidos por DRX, las imágenes obtenidas por MET nos dan cuenta de que a contenidos superiores al 5.0% ya empiezan a formarse aglomeraciones del metal sobre la superficie del carbón activado.

Tabla 19. Tamaño promedio de partícula para catalizadores de Pd soportados en carbón activado C500. (Fuente: elaboración propia)

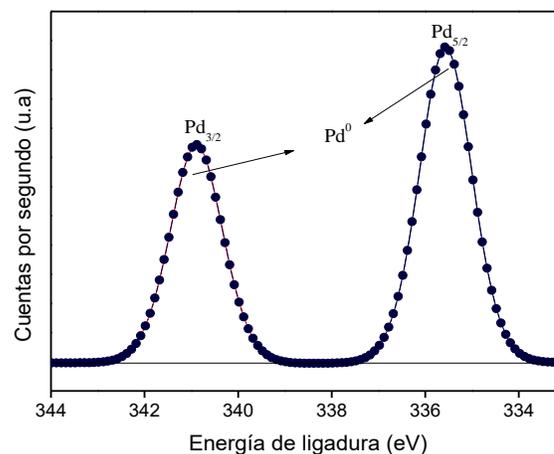
Catalizador	dp (nm)
Pd(2.0)/C500	4.5 ± 0.05
Pd(3.5)/C500	4.7 ± 0.1
Pd(4.2)/C500	5.8 ± 0.2
Pd(5.0)/C500	7.2 ± 0.1
Pd(6.0)/C500	7.9 ± 0.2
Pd(7.0)/C500	9.8 ± 0.4

3.3.1.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los resultados de XPS de los catalizadores de la serie Pd(x)/C500 se muestran en la Figura 47 y resumen en la Tabla 20. Los espectros de XPS, muestran que en la región Pd 3d exhibe un doblete perteneciente a los componentes Pd 3d_{3/2} y 3d_{5/2}. En el caso de los catalizadores con contenido metálico entre 2.0% - 4.2% se tiene solo una contribución del Pd 3d_{5/2} con energía de ligadura de 335.7 ± 0.2 eV asignada a especies de Pd metálico [83,141], mientras que a contenidos superiores se tienen dos contribuciones del Pd 3d_{5/2}, una a los 335.7 ± 0.2 eV perteneciente a Pd⁰ y otra a los 336.6 ± 0.1 eV atribuida a especies de Pd²⁺ [141]. Esto, sugiere que a contenidos superiores al 4.2% la interacción metal soporte es menor.



a)



b)

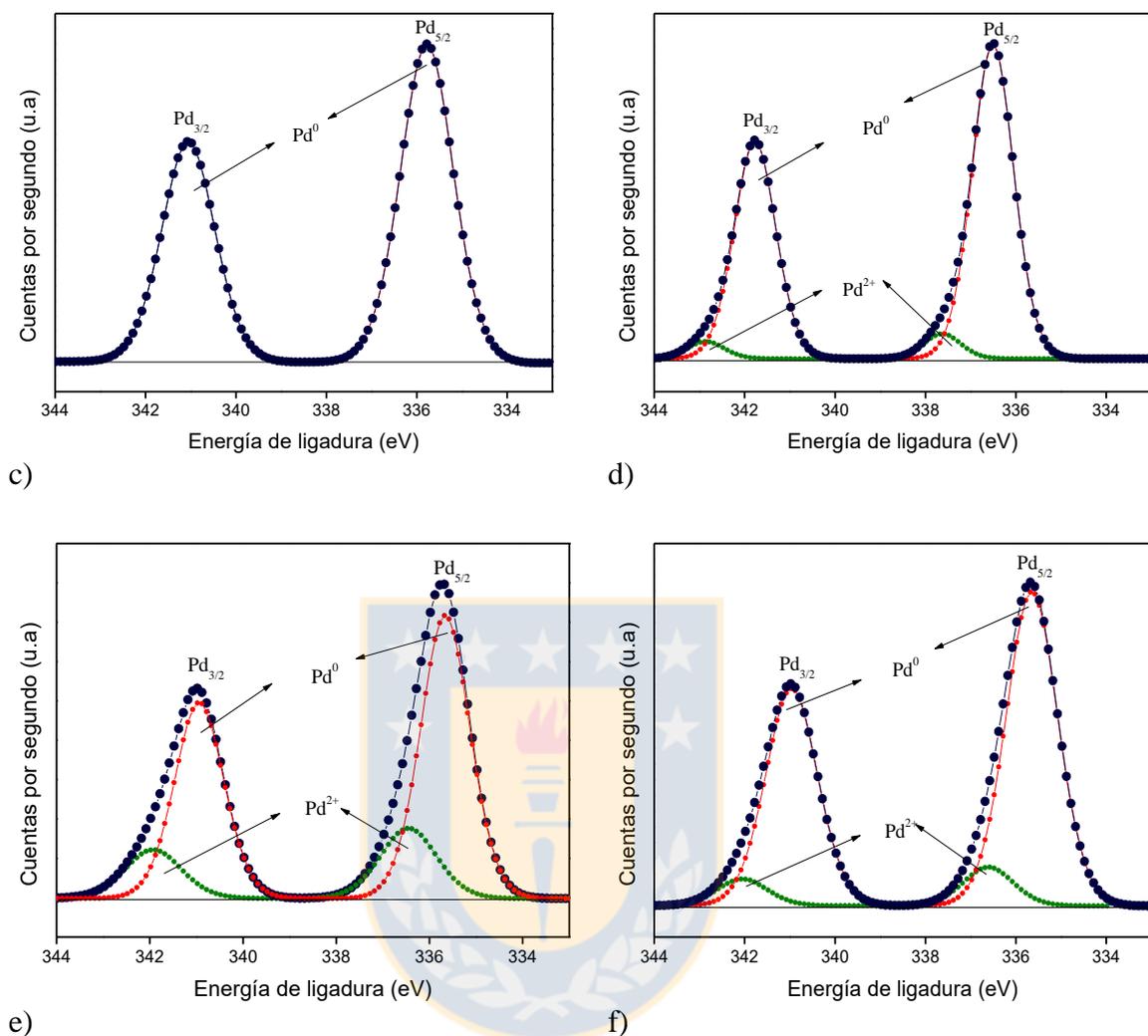


Figura 47. Espectros fotoelectrónicos del Pd 3d de catalizadores a) Pd(2.0)/C500 b) Pd(3.5)/C500 c) Pd(4.2)/C500 d) Pd(5.0)/C500 e) Pd(6.0)/C500 f) Pd(7.0)/C500.
(Fuente: elaboración propia)

Tabla 20. Energías de ligadura de XPS, proporciones relativas y razones atómicas para catalizadores de Pd(x)/C500. (Fuente: elaboración propia)

Catalizador	C1s (eV)	Pd3d _{5/2} (eV)	Pd/C at exp.	Pd/C at teórica
Pd(2.0)/C500	284.6 (84) 285.9 (13) 288.1 (3)	335.5 (100)	0.0025	0.0020
Pd(3.5)/C500	284.6 (85) 286.1 (12) 288.3 (3)	335.6 (100)	0.0082	0.0037
Pd(4.2)/C500	284.6 (87) 286.1 (11) 288.1 (2)	335.8 (100)	0.0178	0.0049
Pd(5.0)/C500	284.6 (87) 286.2 (11) 288.0 (2)	335.5 eV (93) 336.6 eV (7)	0.0271	0.0063
Pd(6.0)/C500	284.6 (85) 286.1 (12) 288.0 (3)	335.7 (78) 336.5 (22)	0.0418	0.0070
Pd(7.0)/C500	284.6 (84) 286.0 (14) 288.2 (2)	335.7 (89) 336.6 (11)	0.0407	0.0079

En los catalizadores se presentan también tres picos C 1s, uno a los 284.6 eV, otro a 286.0 ± 0.1 eV y a 288.0 ± 0.1 eV, asignada a enlaces C-C y/o C = C de carbonos aromáticos y alifáticos [89,90], a enlaces C-O en grupos fenólicos o éteres [89] y a enlace C = O en ácidos carboxílicos y anhídridos [91] respectivamente, con contribuciones similares para los 6 catalizadores de la serie.

En cuanto a la razón atómica Pd/C, se observa que la relación aumenta con el contenido metálico como es de esperar. En el contenido del 2.0% la razón da cuenta de que las partículas de Pd se encuentran homogéneamente dispersas sobre la superficie del soporte, luego de este contenido la relación entre metal y soporte aumenta desde el doble para el 3.5% de Pd, hasta 5 veces para el mayor contenido metálico. Esto es atribuido a un valor sobreestimado de razones Pd/C observado, debido a la formación de agregados de Pd, formándose una cantidad menor de superficie expuesta de soporte.

3.3.2 Medidas de actividad catalítica

Los datos obtenidos y tratados de actividad catalítica se realizaron empleando la misma curva de calibración de HCO₂Na que se mostró antes en la Figura 39.

La Figura 48 muestra la producción de formiato conseguida por los catalizadores de Pd(x)/C500 estudiados expresada en mol de HCO₂Na obtenido por unidad de masa de metal en función del tiempo, y dentro de ella la formación de producto a las 48 h de reacción. Se observa que expresando la actividad catalítica de esta forma el catalizador con 5.0% de contenido obtiene una superior formación de producto, mientras el contenido del 7.0% menor.

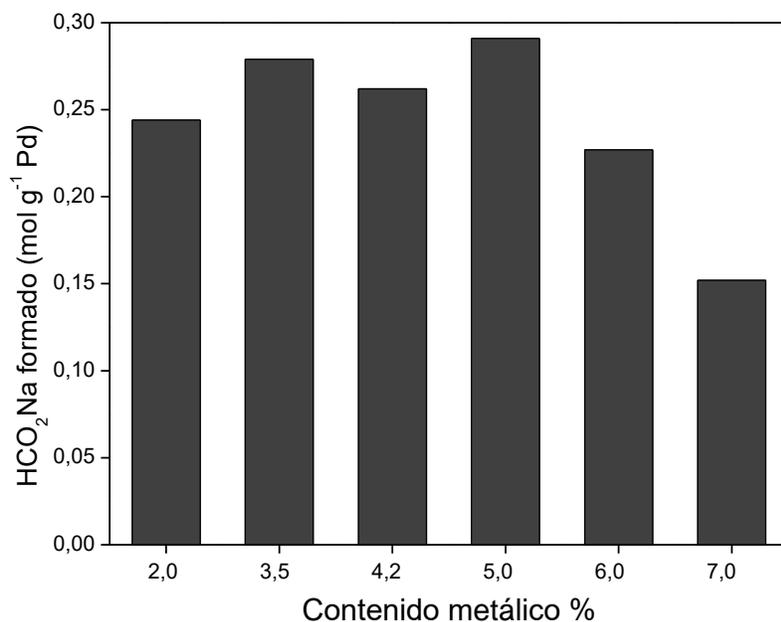


Figura 48. Producción de HCO₂Na a las 48 h para catalizadores Pd(x)/C500.

(Fuente: elaboración propia)

Para normalizar lo que presenta la gráfica anterior, se normalizan los valores de acuerdo a la superficie metálica de los catalizadores obtenidas por MET, donde se logra lo que muestra la Figura 49 y Figura 50, en la que se muestran las velocidades iniciales intrínsecas. En ellas se observa que la actividad catalítica aumenta con el incremento del contenido de Pd, hasta alcanzar un 5.0% de metal, luego, la actividad catalítica va en disminución. Este comportamiento es lo que se esperaba, considerando los resultados de las técnicas de caracterización de los catalizadores. El que la actividad catalítica aumente hasta un contenido de 5.0% metálico se relaciona directamente con la formación de especies de Pd mejor dispersas sobre la superficie de este material, y a contenidos superiores a éste, el comienzo del decrecimiento de la actividad se atribuye a la pérdida de dispersión observada por DRX y formación de agregados, como mayor tamaño de partícula que se mostró por MET, donde hay una mayor distribución de tamaños en los catalizadores que contienen 6.0 y 7.0% de metal soportado. Junto con lo anterior, los resultados de XPS, nos mostraron que ya del 5.0% metálico comienza a disminuir la fase de Pd⁰, lo que puede afectar no solo la actividad catalítica sino que también la estabilidad del catalizador, aun cuando la fase no metálica sea muy inferior a la de Pd metálico.

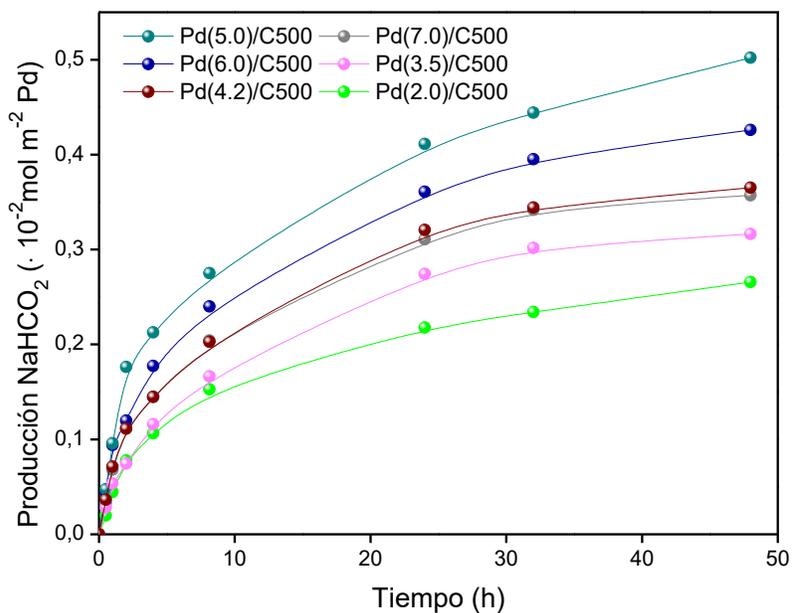


Figura 49. Formación de HCO_2Na expresada en $\text{mol m}^{-2} \text{Pd}$ en función del tiempo para catalizadores de $\text{Pd}(x)/\text{C500}$. (Fuente: elaboración propia)

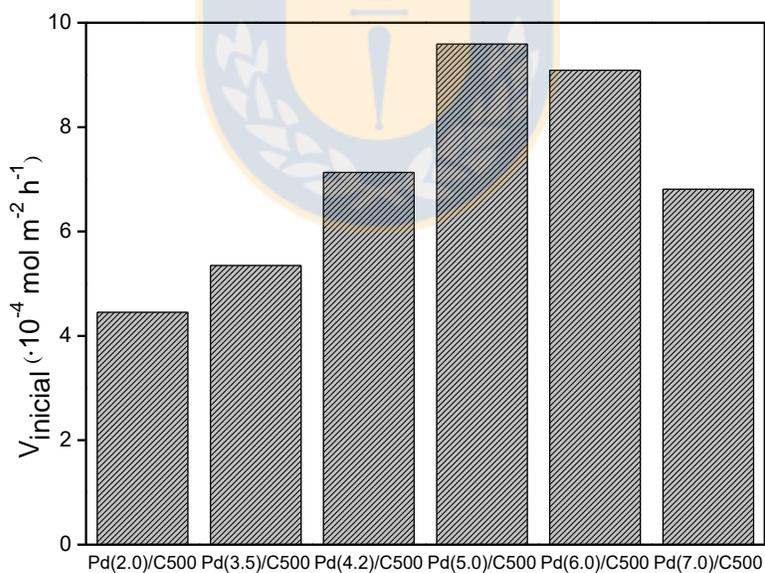


Figura 50. Velocidad inicial de catalizadores $\text{Pd}(x)/\text{C500}$. (Fuente: elaboración propia)

3.3.3 Ensayos de reciclo catalizador Pd(5.0)/C500

Como se observó en el punto 3.3.2 (medidas de Actividad Catalítica), el catalizador con 5.0% nominal de Pd sobre C500 presentó la mejor actividad catalítica, es por esto que se ha seleccionado este material para realizar ensayos de reciclos en la reacción de hidrogenación de hidrógeno carbonato de sodio, empleando las mismas condiciones experimentales. El objetivo de estos ensayos de reciclos, fue determinar la posible pérdida de actividad catalítica, la cual puede estimarse comparando la conversión a un tiempo dado de reacción o las velocidades iniciales. Por lo anterior el tiempo de reacción considerado fue solo las primeras ocho horas. Finalizado cada uno de los reciclos el catalizador, sin ser extraído del reactor, fue lavado reiteradamente con agua calidad HPLC y secado a 40 °C en flujo de hidrógeno durante 12 horas. Aun así esta pérdida, asumiendo las bajas conversiones, no es mayor, ya que se podría establecer que si se mantuviese intacta la masa de catalizador utilizada en un principio de los ensayos de reciclo, se estaría cerca del 100% de rendimiento. Por tanto, no se evidencia la desactivación del catalizador de Pd(5.0)/C500 para esta reacción, lo cual puede ser observado en la Figura 51.

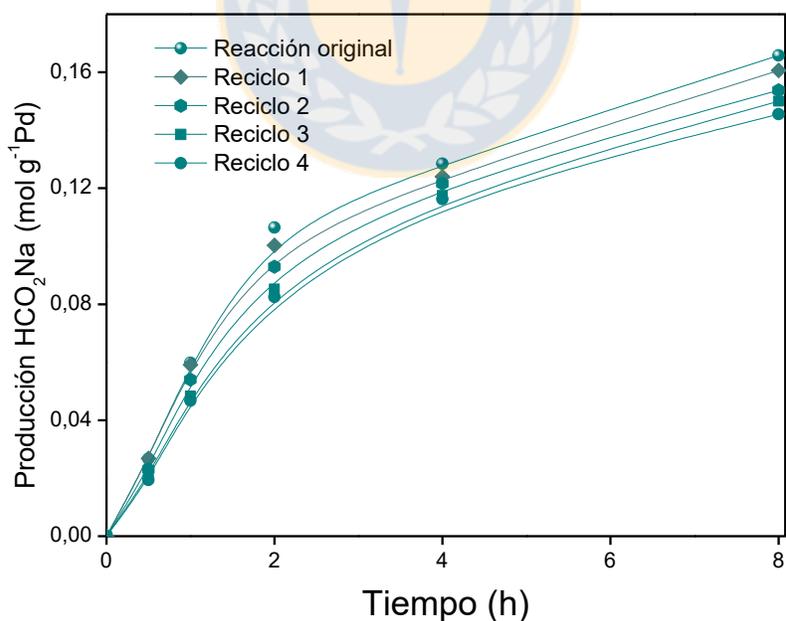


Figura 51. Producción de HCO₂Na en reciclos empleando catalizador Pd(5.0)/C500 a 8 h de reacción. (Fuente: elaboración propia)

3.4 CATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS SOBRE CARBÓN MODIFICADO A 500 °C. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE NaHCO₃ EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se analizó también la influencia de la concentración inicial de NaHCO₃ sobre el comportamiento del catalizador más activo de la serie de contenidos metálicos de Pd, correspondiente al de un 5.0% nominal soportado, considerando la misma temperatura de reacción y presión de H₂, así como masa de catalizador empleado, variando solo la concentración inicial de hidrógeno carbonato entre 0.25 y 1 mol L⁻¹. En la Figura 52 se observa que la formación de HCO₂Na es directamente proporcional con la concentración inicial de reactivo, en la Figura 53 se aprecia que prácticamente la velocidad inicial del catalizador utilizando 1 mol L⁻¹ de NaHCO₃ dobló a la obtenida cuando se realizó la reacción empleando 0.5 mol L⁻¹ de sal, y esta a su vez duplica a la velocidad inicial de la reacción llevada a cabo con 0.25 mol L⁻¹.

Al igual que lo reportado en el trabajo de Stalder y col. [40], se encontró una dependencia de primer orden entre la concentración inicial de NaHCO₃ y la velocidad de hidrogenación de NaHCO₃.

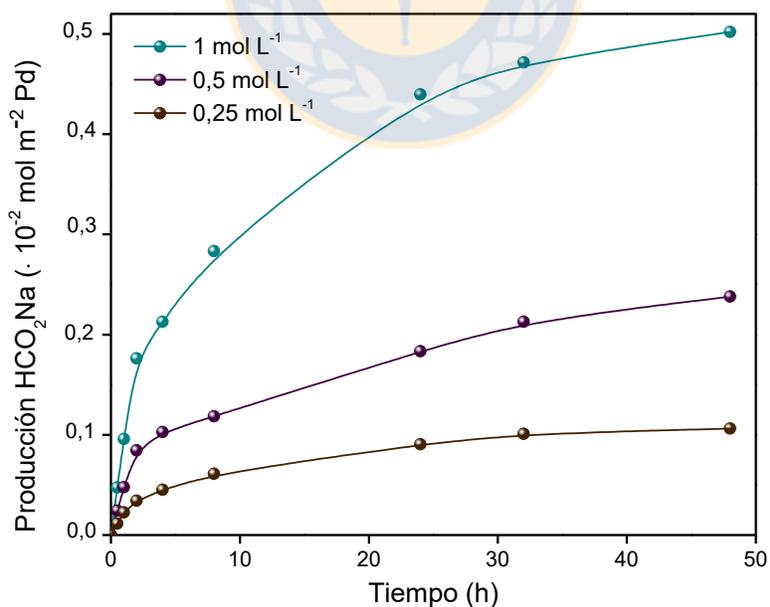


Figura 52. Producción de HCO₂Na en función del tiempo a distintas concentraciones de NaHCO₃ empleando catalizador Pd(5.0)/C500 . (Fuente: elaboración propia)

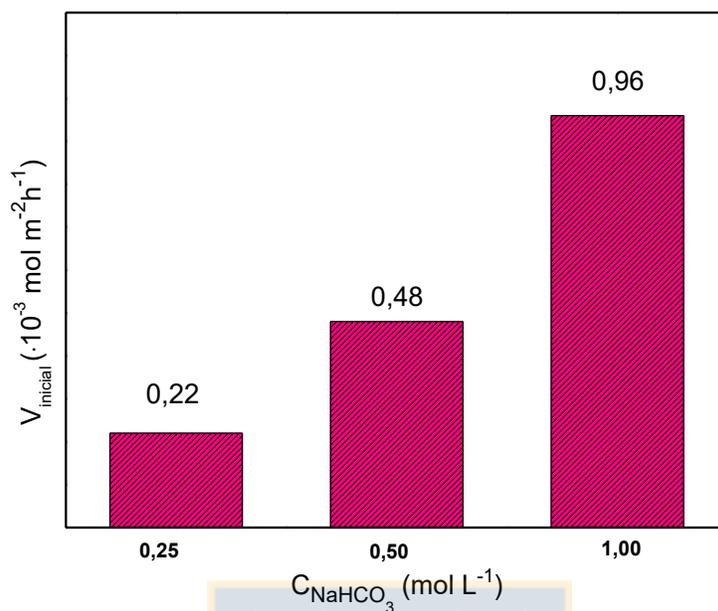
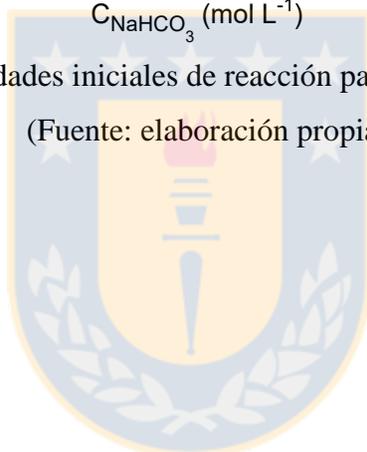


Figura 53. Velocidades iniciales de reacción para cada concentración.

(Fuente: elaboración propia)





CAPÍTULO 4:
“Conclusiones”

CONCLUSIONES

1. Entre los metales estudiados (Pd, Re, Ni) como fase activa para la reacción de hidrogenación de NaHCO_3 , el Pd es el que resulta ser más activo, esto debido a que presenta una mejor distribución en los tamaños de partícula obtenidos en microscopia y su conocido poder hidrogenante. Además su característica de ser un metal noble, permite que se encuentre por mucho más tiempo en fase metálica luego de su reducción.

2. Las modificaciones térmicas como químicas realizadas para alterar la concentración de grupos funcionales oxigenados del soporte, afectan no solo su acidez y grupos como se esperaba, sino que también su superficie específica y porosidad.

Los catalizadores preparados con los cinco soportes obtenidos, dieron cuenta que los grupos funcionales superficiales del soporte afectan la dispersión metálica e influyen en el tamaño de partícula. Por una parte los modificados con HNO_3 son los que poseen mayor tamaño de cristal de Pd observado por DRX, y de partícula metálica determinado por MET, lo cual luego afectó negativamente en la actividad catalítica. Por otro lado en los catalizadores de Pd/C500 con disminución de sus grupos funcionales superficiales se favoreció la actividad catalítica, a lo cual se debe mencionar que la porosidad y acidez adecuada favoreció la adsorción del reactivo.

3. La actividad catalítica fue aumentando con la carga metálica en los catalizadores de Pd(x)/C500 hasta un 5.0% en masa de Pd, esto debido a que a contenidos mayores la pérdida de actividad catalítica puede ser atribuida a la formación de partículas de mayor tamaño. Los ensayos de reciclaje indican que el catalizador Pd(5.0)/C500 sigue siendo activo hasta al menos en cuarto ciclo.

4. Los resultados del efecto de la concentración del NaHCO_3 señalan que la reacción sería de primer orden respecto a este reactivo.



CAPÍTULO 5:
“Bibliografía”

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Lal; Sequestration of atmospheric CO₂ in global carbon pools; *Energy & Environmental Science*, 1 (2008) 86.
- [2] C. Song; Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing; *Catalysis Today*, 115 (2006) 2-32.
- [3] Greenfacts; Fact on CO₂ Capture and Storage, A Summary of a Special Report by the Intergovernmental Panel on Climate Change (2005).
- [4] X. Xiaoding, J. A. Moulijn; Mitigation of CO₂ by chemical conversion: plausible chemical reactions and promising products; *Energy & Fuels*, 10 (1996) 305-325.
- [5] K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský, O. Šolcová; Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂; *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 494-502.
- [6] J. Yue, J. Russell III, Y. Jian, L. Rezac, R. Garcia, M. López-Puertas, M. G. Mlynczak; Increasing carbon dioxide concentration in the upper atmosphere observed by SABER; *Geophysical Research Letters*, 42 (2015) 7194–7199.
- [7] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong; Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide; *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 3703-3727.
- [8] M. Aresta, A. Dibenedetto; The contribution of the utilization option to reducing the CO₂ atmospheric loading: research needed to overcome existing barriers for a full exploitation of the potential of the CO₂ use; *Catalysis Today*, 98 (2004) 455-462.
- [9] I. Omae; Aspects of carbon dioxide utilization; *Catalysis Today*, 115 (2006) 33-52.
- [10] B. Wu, Y. Gao, F. Jin, J. Cao, Y. Du, Y. Zhang; Catalytic conversion of NaHCO₃ into formic acid in mild hydrothermal conditions for CO₂ utilization; *Catalysis Today*, 148 (2009) 405-410.
- [11] COP22, <http://cop22.ma/es/#whatscop/post/161>.
- [12] Cop21paris.org., UNFCCC COP 21 Paris France, Paris Climate Conference (2015); <http://www.cop21paris.org/about/cop21>.

- [13] Las naciones llevan adelante las acciones mundiales por el clima en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático de 2016;
<http://newsroom.unfccc.int/es/noticias/cop22-comunicado-de-prensa-final>
- [14] B. Metz; IPCC Special Report On Carbon Dioxide Capture And Storage. 1st ed. Cambridge; Cambridge University Press for the Intergovernmental Panel on Climate Change (2005).
- [15] Anders Hansson in Linköping University; Carbon Dioxide Capture And Storage: Grasping At Straws In The Climate Debate?; ScienceDaily, (2009);
<http://www.sciencedaily.com/releases/2008/05/080508142552.htm>
- [16] A. Jha; Carbon capture and storage: the three main technologies; The Guardian. (2008).
- [17] T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda; Transformation of Carbon Dioxide; Chemical Reviews, 107 (2007) 2365-2387.
- [18] Z. Huang, F. Li, B. Chen, T. Lu, Y. Yuan, G. Yuan; Well-dispersed g-C₃N₄ nanophases in mesoporous silica channels and their catalytic activity for carbon dioxide activation and conversion; Applied Catalysis B: Environmental, 136-137 (2013) 269-277.
- [19] J. Elek, L. Nádasi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó; Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution catalyzed by water-soluble ruthenium (II) phosphine complexes; Applied Catalysis A: General, 255 (2003) 59-67.
- [20] L. Schmid, A. Canonica, A. Baiker; Ruthenium-catalysed formylation of amines with dense carbon dioxide as C1-source ; Applied Catalysis A, 255 (2003) 23-33.
- [21] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori; Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide; Chemical Review, 95 No.2 (1995) 259-272.
- [22] L. Fan, K. Fujimoto; Promotive SMSI effect for hydrogenation of carbon dioxide to metanol on a Pd/CeO₂ catalyst; Journal of catalysis, 150 (1994) 217-220.
- [23] S. Saeidi; Hydrogenation of CO₂ to value-added products-A review and potential future developments; Journal of CO₂ Utilization, 5 (2014) 66-81.
- [24] I. Rodriguez-Ramos, F. Rodriguez Reinoso, A. Guerrero-Ruiz, J. López-González; Hydrogenation of CO and CO₂ on Carbon Black-supported Ru Catalysts; Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 36 (1986) 67-73.

- [25] G. Gunniya, D. Hyun, P. Natarajan, K. Jung, S. Yoon; An effective heterogeneous Ir(III) catalyst, immobilized on a heptazine-based organic framework, for the hydrogenation of CO₂ to formate; *Catalysis Today* (2015).
- [26] M. K. Gnanamani, W. D. Shafer, D. E. Sparks, B. H. Davis; Fischer-Tropsch synthesis; Effect of CO₂ containing syngas over Pt promoted Co/Al₂O₃ and K-promoted Fe catalysts; *Catalysis Communications*, 12 (2011) 936-939.
- [27] C. Hao, S. Wang, M. Li, L. Kang, X. Ma; Hydrogenation of CO₂ to formic acid on supported ruthenium; *Catalysis Today*, 160 (2011) 184-190.
- [28] M. Wang, J. Zhang, N. Yan; Transformation of sodium bicarbonate and CO₂ into sodium formate over NiPd nanoparticle catalyst; *Frontiers in Chemistry*, 1 (2013) Article 17.
- [29] A. Behr, K. Nowakowski; Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid; *Advances in Inorganic Chemistry*, 66 (2014) 223-258.
- [30] I. Fechete, J. C. Vadrine; Nanoporous Materials as New Engineered Catalysts for the Synthesis of Green Fuels; *Molecules*, 20 (2015) 5638-5666.
- [31] W. Wang, Y. Himeda; Recent Advances in Transition Metal-Catalysed Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide in Aqueous Media, Book "Hydrogenation" (2012) Chapter 10.
- [32] P. G. Jessop, F. Joó, C. Tai; Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide; *Chemical Reviews*, 248 (2004) 2425-2442.
- [33] A. H. England, A. M. Duffin, C. P. Schwartz, J. S. Uejio, D. Prendergast, R. J. Saykally; On the hydration and hydrolysis of carbon dioxide; *Chemical Physics Letters*, 514 (2011) 187-195.
- [34] G. A. Filonenko et al.; On the activity of supported Au catalysts in the liquid phase hydrogenation of CO₂ to formates; *Journal of Catalysis*, 343 (2016) 97-105.
- [35] J. Sirijaraensre, J. Limtrakul; Hydrogenation of CO₂ to formic acid over a Cu-embedded graphene: A DFT study; *Applied Surface Science*, 364 (2016) 241-248.
- [35] C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel; A Molecular Copper Catalyst for Hydrogenation of CO₂ to Formate; *ACS Catalysis*, 5 (2015) 5301-5305.

- [37] Z. Xu, N. D. McNamara, G. T. Neumann, W. F. Schneider, J. C. Hicks; Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid with Silica-Tethered Iridium Catalysts; *ChemCatChem*, 5 (2013) 1769-1771.
- [38] Y. Zhang, A. MacIntosh, J. Wong, E. Bielinski, P. Williard, B. Mercado, N. Hazari, W. Bernskoetter; Iron catalyzed CO₂ hydrogenation to formate enhanced by Lewis acid co-catalysts; *Chemical Science*, 6 (2015) 4291-4299.
- [39] M. W. Farlow, H. Adkins; The Hydrogenation of Carbon Dioxide and a Correction of the Reported Synthesis of Urethans; *Journal of the American Chemical Society*, 57 (1935) 2222-2223.
- [40] C. J. Stalder, S. Chao, D. P. Summers, M. S. Wrighton; Supported Palladium Catalysts for the Reduction of Sodium Bicarbonate to Sodium Formate in Aqueous Solution at Room Temperature and One Atmosphere of Hydrogen; *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 6318-6320.
- [41] A. Erdohelyi, M. Pasztor, F. Solymosi; Catalytic hydrogenation of CO₂ over supported palladium; *Journal of Catalysis*, 98 (1986) 166-177.
- [42] F. Solymosi, A. Erdohelyi, M. Lancz, Surface interaction between H₂ and CO₂ over palladium on various supports; *Journal of Catalysis*, 95 (1985) 567-577.
- [43] H. Wiener, J. Blum, H. Feilchenfeld, Y. Sasson, N. Zalmanov; The Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Bicarbonate to Formate in Aqueous Solutions; *Journal of Catalysis*, 110 (1988) 184-190.
- [44] I. Willner, D. Mandler; Characterization of Pd-P-Cyclodextrin Colloids as Catalysts in the Photosensitized Reduction of Bicarbonate to Formate; *Journal of the American Chemical Society*, 111 (1989) 1330-1336.
- [45] R. Zhang, H. Liu, B. Wang, L. Ling; Insights into the effect of surface hydroxyls on CO₂ hydrogenation over Pd/γ-Al₂O₃ catalyst: A computational study; *Applied Catalysis B: Environmental*, 126 (2012) 108-120.
- [46] J. C. Moreno-Piraján. Sólidos porosos. Bogotá, Colombia: Ediciones Uniandes (2007).
- [47] Carbotecnia, México, Carbón Activado, <http://www.carbotecnia.info/encyclopedia>, (2014)

- [48] F. Stoeckli, F. Kraeherbuehl, A. Lavanchy, U. Huber; The physical and chemical characterization of active carbons, by adsorption and immersion techniques; *Journal de Chimie Physique*, 81 (1984) 785-790.
- [49] F. Rodríguez Reinoso; The role of carbon materials in heterogeneous catalysis; *Carbon*, 36 No. 3 (1998) 159-175.
- [50] J. A. Menendez, M. Illán-Gómez, C. A. León y León, I. Radovic; On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons; *Carbon*, 33 No. 11 (1995) 1655-1659.
- [51] D. Suárez, J. A. Menéndez, E. Fuente, M. A. Montes-Morán; Contribution of Pyrone-Type Structures to Carbon Basicity: An ab Initio Study; *Langmuir*, 15 No. 11 (1999) 3897-3904.
- [52] J. Hanzlik, J. Jehlicka, O. Sebek, Z. Weishauptova, V. Machovic; Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials; *Water Research*, 38 (2004) 2178-2184.
- [53] L. R. Radovic, I. F. Silva, J. I. Ume, J. A. Menéndez, C.A. León y León, A. W. Scaroni; An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons; *Carbon*, 35 No.9 (1997) 1339-1348.
- [54] L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez; Effects of Support Surface Composition on the Activity and Selectivity of Pd/C Catalysts in Aqueous-Phase Hydrodechlorination Reactions; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 6661-6667.
- [55] L. B. Okhlopkova, A. S. Lisitsyna, V. A. Likholobova, M. Gurrathb, H. P. Boehm; Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides Influence of pore structure of the support; *Applied Catalysis A: General* 204 (2000) 229-240.
- [56] Z. Martínez de Pedro; Hidrodechloración de Diclorometano en Fase Gas con Catalizadores de Pd/Carbón Activo (2007) Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- [57] R. T. K Baker, S. J. Tauster, J. A. Dumesic; Strong metal-support interactions; *ACS Symposium Series* (1986) 1-9.

- [58] S. J. Tauster; Strong Metal-Support Interactions; Accounts of Chemical Research, 20, No. 11 (1987) 389-394.
- [59] Strong Metal-support Interactions (SMSI) – Fischer- Tropsch Archive, http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/85010605/de85010605_sec6.pdf
- [60] J. Matos, A. Corma; Selective phenol hydrogenation in aqueous phase on Pd-based catalysts supported on hybrid TiO₂-carbon materials; Applied Catalysis A: General, 404 (2011) 103–112.
- [61] C. Aguilar, R. García, G. Soto-Garrido, R. Arraigada; Catalytic Oxidation of Aqueous Methyl and Dimethylamines by Activated Carbon; Topics in Catalysis, 33 (2005) 201-205.
- [62] Y. Muñoz; Oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso empleando catalizadores metálicos soportados en carbón activado. Tesis para optar al grado de doctor en ciencias químicas, Universidad de Concepción, (2007) 30, 32 y 61.
- [63] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; Adsorption of gases in multimolecular layers; Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319.
- [64] S. Szymanski, Z. Karpinski, S. Biniak y A. Swiatkowski; The Effect of the Gradual Thermal Decomposition of Surface Oxygen Species on the Chemical and Catalytic Properties of Oxidized Activated Carbon; Carbon, 40 (2002) 2627-2639.
- [65] J. Figueiredo, M. Pereira, M. Freitas, J. Orfao; Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons; Carbon, 37 (1999) 1379-1389.
- [66] M. S. Shafeeyan et al.; A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 89 (2010) 143-151.
- [67] R. Cid, G. Pecchi; Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts; Applied Catalysis, 14 (1985) 15-21.
- [68] J. M. Thomas, W. J. Thomas; Introduction to the Principles of the Heterogeneous Catalyst; Academic Press, London (1967).
- [69] C. Michael, M. Bradford, M. Vannice; Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity; Applied Catalysis A: General, 142 (1996) 73-96.

- [70] R. Rodríguez, R. Linares, E. Guadalupe; Adsorción y Desorción de Cromo Hexavalente en Relaves Mineros; *Revista del Instituto de Inv.*, 12 (2009) 109-111.
- [71] S. Poyet, S. Charles; Temperature Dependence of the Sorption Isotherms of Cement-Based Materials: Heat of Sorption and Clausius-Clapeyron formula; *Cement and Concrete Research*, 39 (2009) 1061-1062.
- [72] J. Liu, M. Douglas Le Van; Henry's law Constants and Isosteric Heats of Adsorption at zero loading form multi-wall Carbon Surfaces with Different Geometries; *Carbon*, 48 (2010) 3456-3457.
- [73] J. Rubio, M. A. Rodríguez, J. C. Diez, J. L. Oteo; Determinación de los calores isostéricos de adsorción de vidrios silicoboricos; *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 25 (1984) 19-24.
- [74] X. Liu, X. Wang, G. Xu, Q. Liu, X. Mu, H. Liu; Tuning the catalytic selectivity in biomass-derived succinic acid hydrogenation on FeOx-modified Pd catalysts; *Journal of Materials Chemistry*, 3 No. 46 (2015) 23560-23569.
- [75] P. Arnoldy, E. M. Van Oers, O. S L. Bruinsma, V. H. J. De Beer, J. A. Moulijn; Temperature-Programmed Reduction of Al₂O₃-, SiO₂-, and Carbon-Supported Re₂O₇ Catalysts; *Journal of Catalysis*, 93 (1985) 231-245.
- [76] X. H. Lu, X. L. Wei, D. Zhou, H. Z. Jiang, Y. W. Sun, Q. H. Xia; Synthesis, structure and catalytic activity of the supported Ni catalysts for highly efficient one-step hydrogenation of 1,5-dinitronaphthalene to 1,5-diaminodecahydronaphthalene; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 396 (2015) 196-206.
- [77] C. Amorim, M. A. Keane; Palladium supported on structured and nonstructured carbon: A consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen; *Journal of Colloid and Interface Science*, 322 (2008) 196-208.
- [78] E. Frota Jr, A. Purgatto, J. J. Linares; Pt/C, Au/C and Pd/C Catalysts for Alkaline-based Direct Glycerol Fuel Cells; *Chemical Engineering Transactions*, 41 (2014) 253-258.
- [79] M. V. Domínguez-Barroso, C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany; Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt-Ni/Al₂O₃ and Pd/C combined catalysts; *Fuel Processing Technology*, 148 (2016) 110-116.
- [80] J. Geng, D. A. Jefferson, B.F.G. Johnson; The unusual nanostructure of nickel-boron catalyst; *Chemical Communications*, 9 (2007) 969-971.

- [81] D. Laurenti, K. T. Ninh Thi, N. Escalona, L. Massin, M. Vrinat, F. J. Gil Llambías; Support effect with rhenium sulfide catalysts; *Catalysis Today*, 130 (2008) 50–55.
- [82] H. Jeon, Y. Chung; Hydrogen Production from Formic Acid Dehydrogenation over Pd/C Catalysts: Effect of Metal and Support Properties on the Catalytic Performance; *Applied Catalysis B: Environmental*, 210 (2017) 212–222.
- [83] T. Xu, Q. Zhang, D. Jiang, Q. Liang, C. Lu, J. Cen, X. Li; Thermal oxidation to regenerate sulfone poisoned Pd-based catalyst: effect of the valence of sulfur; *RSC Advances*, 4 (2014) 33347-33354.
- [84] Q. Wang, Y. Liao, H. Zhang, J. Li, W. Zhao, S. Chen; One-pot synthesis of carbon-supported monodisperse palladium nanoparticles as excellent electrocatalyst for ethanol and formic acid oxidation; *Journal of Power Sources*, 292 (2015) 72-77.
- [85] X. Cao, H. Wang, S. Lu, S. Chen, Y. Xiang; Ni-P/C electro-catalyst with improved activity for carbohydrazide oxidation reaction; *RSC Advances*, 6 No.94 (2016) 91956-91959.
- [86] M. J. Maccarrone, C. Lederhos, J. Badano, M. E. Quiroga, J. C. Yori; Hidrogenación selectiva en fase líquida de 1-heptino sobre Ni/Al₂O₃. Efecto de la temperatura de reacción; *Avances en ciencias e ingeniería*, 2 No.2 (2011) 59-68.
- [87] R. Schrebler, P. Cury, C. Suarez, E. Munoz, F. Vera, R. Cordova, H. Gomez, J. R. Ramos-Barrado, D. Leinen, E. A. Dalchiele; Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy; *Thin Solid Films* 483 (2005) 50-59.
- [88] M. T. Greiner, T. C. R. Rocha, B. Johnson, A. Klyushin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl; The Oxidation of Rhenium and Identification of Rhenium Oxides During Catalytic Partial Oxidation of Ethylene: An In-Situ XPS Study; *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 228 (2014) 521-541.
- [89] H. W. Tien, Y. L. Huang, S. Y. Yang, J. Y. Wang, C. C. M. Ma; The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films; *Carbon*, 49 (2011) 1550 -1560.
- [90] J.P. R. Vissers, S. M. A. Bouwens, V. H. J. de Beer, R. Prins; Carbon black-supported molybdenum sulfide catalysts; *Carbon*, 25 (1987) 485.

- [91] U. Zielke, K. J. Huttinger, W. P. Hoffman; Surface-oxidized carbon fibers: I. surface structure and chemistry; *Carbon*, 34 No. 8 (1996) 983-998.
- [92] R. Johnstone, J. Liu, L. Lu, D. Whittaker; Hydrogenation of alkenes over palladium and platinum metals supported on a variety of metal(IV) phosphates; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 191(2003) 289-294.
- [93] C. Barroo, S. V. Lambeets, F. Devred, T. D. Chau, N. Kruse, Y. De Deckerbc, T. Visart de Bocarmé; Hydrogenation of NO and NO₂ over palladium and platinum nanocrystallites: case studies using field emission techniques; *New Journal of Chemistry*, 38 (2014) 2090-2097.
- [94] Y. Wanga, Y. Denga, F. Shi; Active palladium catalyst preparation for hydrogenation reactions of nitrobenzene, olefin and aldehyde derivatives; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 395 (2014) 195-201.
- [95] D. Teschner, J. Borsodi, Z. Kis, L. Szentmiklósi, Z. Révay, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Torres, P. Sautet; Role of Hydrogen Species in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation; *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 2293-2299.
- [96] S. Enthaler, A. Brck, A. Kammer, H. Junge, E. Irran, S. Glak; Exploring the Reactivity of Nickel Pincer Complexes in the Decomposition of Formic Acid to CO₂/H₂ and the Hydrogenation of NaHCO₃ to HCOONa; *Chemcatchem communications*; 7 (2014) 65-69.
- [97] F. Chen, G. Yao, Z. Huo, F. Jin; A novel method of NaHCO₃ reduction into formic acid with N₂H₄·H₂O over Ni catalyst; *RSC Advances*, 5 (2015) 11257-11260.
- [98] T. Wang, D. Ren, Z. Huo, Z. Song, F. Jin, M. Chen; A nanoporous nickel catalyst for selective hydrogenation of carbonates into formic acid in water. *Green Chemistry*, 19 (2017) 716-721.
- [99] X. Zheng, Q. Zaihu, H. Hideshi; Mechanistic Study of the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol over Supported Rhenium and Copper–Zinc Catalysts; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64 (1991) 3432-3437.
- [100] K. Yoshino, Y. Kajiwara, N. Takaishi, Y. Inamoto, J. Tsuji; Hydrogenation of carboxylic acids by rhenium-osmium bimetallic catalyst; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67 (1990) 21-24.

- [101] J. Pritchard, A. Ciftci, M. Verhoeven, E. Hensen, E. Pidko; Supported Pt-Re catalysts for the selective hydrogenation of methyl and ethyl esters to alcohols; *Catalysis Today*, 279, (2017) 10-18.
- [102] A. Getsoian, Z. Zhai, A. Bell; Band-Gap Energy as a Descriptor of Catalytic Activity for Propene Oxidation over Mixed Metal Oxide Catalysts; *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 13684-13697.
- [103] J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard; Density Functional Theory in Surface Chemistry and Catalysis; *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 (2011) 937-943.
- [104] A. S. Crampton, M. D. Rötzer, F. F. Schweinberger, B. Yoon, U. Landman, U. Heiz; Ethylene hydrogenation on supported Ni, Pd and Pt nanoparticles: Catalyst activity, deactivation and the d-band model; *Journal of Catalysis*, 333 (2016) 51-58.
- [105] L. Kristinsdóttir, E. Skúlason; A systematic DFT study of hydrogen diffusion on transition metal surfaces; *Surface Science*, 606 (2012) 1400-1404.
- [106] K. Unger; Structure of porous adsorbents; *Angewandte Chemie International*, 11 (1972) 267-278.
- [107] D. B. Zdravkov, J. J. Čermák, M. Šefara, J. Janků; Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective; *Central European Journal of Chemistry*, 5 No.2 (2007) 385-395.
- [108] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity; *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [109] M. S. Faraldos Izquierdo, C. Goberna Selma; *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2da edición: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (2012).
- [110] N. Soudani, S. Souissi-najar, A. Ouederni; Influence of Nitric Acid Concentration on Characteristics of Olive Stone Based Activated Carbon, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21 No.12 (2013) 1425-1430.

- [111] A. Khelifi , M. C. Almazán-Almazán , M. Pérez-Mendoza , M. Domingo-García , F. J. López-Domingo ,L. Temdrara , F. J. López-Garzón , A. Addoun; Influence of nitric acid concentration on the characteristics of active carbons obtained from a mineral coal; *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1338-1344.
- [112] S. A. Dastgheib, T. Karanfil; Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons; *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2004) 1-8.
- [113] B. Marchon , J. Carrazza , H. Heinemann , G. Somorjai; TPD and XPS studies of O₂, CO₂, and H₂O adsorption on clean polycrystalline graphite; *Carbon*, 26 (1988) 507-514.
- [114] L. Feng, X. Li, D. B. Dadyburjor, E. L. Kugler; A Temperature-Programmed-Reduction Study on Alkali-Promoted, Carbon-Supported Molybdenum Catalysts; *Journal of Catalysis*, 190 (2000) 1-13.
- [115] X. Li, L. Feng, L. Zhang, D. B. Dadyburjor, Edwin L. Kugler; Alcohol Synthesis over Pre-Reduced Activated Carbon Supported Molybdenum-Based Catalysts; *Molecules*, 8 (2003) 13-30.
- [116] M. G. Musolino, C. Busacca, F. Mauriello, R. Pietropaolo; Aliphatic carbonyl reduction promoted by palladium catalysts under mild conditions; *Applied Catalysis A: General*, 379 (2010) 77-86.
- [117] Y. Wanga, J. Qua, R. Wua, P. Leia; The electrocatalytic reduction of nitrate in water on Pd/Sn-modified activated carbon fiber electrode; *Water Research*, 40 (2006) 1224-1232.
- [118] A. N. Ardila Arias; Caracterización de catalizadores 0,8% Pd/TiO₂ sol-gel usados en reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida; *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30 (2010) 164-180.
- [119] A. Aznárez, A. Gil, S. A. Korili; Performance of palladium and platinum supported on alumina pillared clays in the catalytic combustion of propene; *RSC Advances*, 5 (2015) 82296-82309.
- [120] A. Barrera, M. Viniegra, S. Fuentes, G. Díaz; The role of lanthana loading on the catalytic properties of Pd/Al₂O₃-La₂O₃ in the NO reduction with H₂; *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 279-288

- [121] M. Rosiene A. Arcanjo, I. J. Silva Jr., E. Rodríguez-Castellón, A. Infantes-Molina, R. S. Vieira; Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst; *Catalysis Today* (2016).
- [122] C. de Almeida Filho; A. J. G. Zarbin; Porous carbon obtained by the pyrolysis of TiO₂/poly (furfuryl alcohol) nanocomposite: preparation, characterization and utilization for adsorption of reactive dyes from aqueous solution; *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 No.6 (2006).
- [123] H. A. Rojas, D. C. Guerrero, O. Y. Vásquez, J. S. Valencia; Application of the Bohart and Adams Model in the Removal of Mercury from Mine Drainage by Adsorption with Activated Carbon; *Información tecnológica*, 23 No.3 (2012).
- [124] A. Fallah-Shojaei, K. Tabatabaeian, F. Shirini, S. Zoha Hejazi; Multi-walled carbon nanotubes supported Fe₃O₄NPs: an efficient and reusable catalyst for the one-pot synthesis of 4H-pyran derivatives; *RSC Advances*, 4 (2014) 9509-9516.
- [125] X. Yang, Q. Li ,H. Wang ,J. Huang , L. Lin ,W. Wang , D. Sun ,Y. Su, J. Berya Opiyo ,L. Hong ,Y. Wang , N. He, L. Jia; Green synthesis of palladium nanoparticles using broth of *Cinnamomum camphora* leaf; *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (2010) 1589-1598.
- [126] R. K. Petla, S. Vivekanandhan, M. Misra, A. Kumar Mohanty, N. Satyanarayana; Soybean (*Glycine max*) Leaf Extract Based Green Synthesis of Palladium Nanoparticles; *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 3 No.1 (2012) 14-19.
- [127] D. W. Lee, M. H. Jin, Y. J. Lee, J. H. Park, C. B. Lee, J. S. Park; Reducing-Agent-Free Instant Synthesis of Carbon-Supported Pd Catalysts in a Green Leidenfrost Droplet Reactor and Catalytic Activity in Formic; *Scientific Reports*, 6 (2016) 26474.
- [128] R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, T. I. Gulyaeva , A. I. Nizovskii, A.V. Kalinkin, V. I. Bukhtiyarov, A. V. Lavrenov, V. A. Likholobov; Effect of the nature of carbon support on the formation of active sites in Pd/C and Ru/C catalysts for hydrogenation of furfural; *Catalysis Today* 249 (2015) 145-152.
- [129] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin, J. Rivera-Utrilla; Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments; *Langmuir* ,11 (1996) 4386-4392.

- [130] C. Moreno-Castilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marín; Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation; *Carbon*, 38 (2000) 1995-2001.
- [131] P. Rodríguez, L. Giraldo, J. C. Moreno-Piraján; Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO_3 y H_2O_2 sobre la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa; *Afinidad LXXI*, 565 Enero - Marzo 2014.
- [132] L. Wang, N. Liu, Z. Guo, D. Wu, W. Chen, Z. Chang, Q. Yuan, M. Hui, J. Wang; Nitric Acid-Treated Carbon Fibers with Enhanced Hydrophilicity for *Candida tropicalis* Immobilization in Xylitol Fermentation; *Materials*, 9 (2016) 206.
- [133] C. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith; A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids; *Journal of the Chemical Society*, (1960) 3973-3993.
- [134] W. Rudzinski, D. H. Everett; *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*; Academic Press (2012).
- [135] G. Domínguez, R. Hernández-Huesca, G. Aguilar-Armenta; Isosteric Heats of Adsorption of N_2O and NO on Natural Zeolites; *Journal of the Mexican Chemical Society*, 54 (2010) 111-116.
- [136] S. Sircar, R. Mohr, C. Ristic, M. B. Rao; Isosteric Heat of Adsorption: Theory and Experiment; *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 6539-6546.
- [137] N. Lazarevic, B. Adnadjevic, J. Jovanovic; Adsorption of nicotine from aqueous solution onto hydrophobic zeolite type USY; *Applied Surface Science*, 257 (2011) 8017-8023.
- [138] N. Seshu Babu, N. Lingaiah, Rajesh Gopinath, P. Siva Sankar Reddy, P.S. Sai Prasad; Characterization and Reactivity of Alumina-Supported Pd Catalysts for the Room-Temperature Hydrodechlorination of Chlorobenzene; *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 6447-6453.
- [139] G. Pritika, T. Chiranjeevi, D. T. Gokak, N. V. Choudary; Effect of metal dispersion on hydrodesulphurization activity of alumina-supported molybdenum catalysts; *Indian journal of chemistry*, 52 No.3 (2013) 362-365.

[140] M. A. Alvarez - Amparán, J. Rodríguez-Gomeztagle, L. Cedeño-Caero; Efecto del método de preparación de catalizadores de $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ para la desulfuración oxidativa de un diesel modelo; *Superficies y Vacío*, 28 No.2 (2015) 40-47.

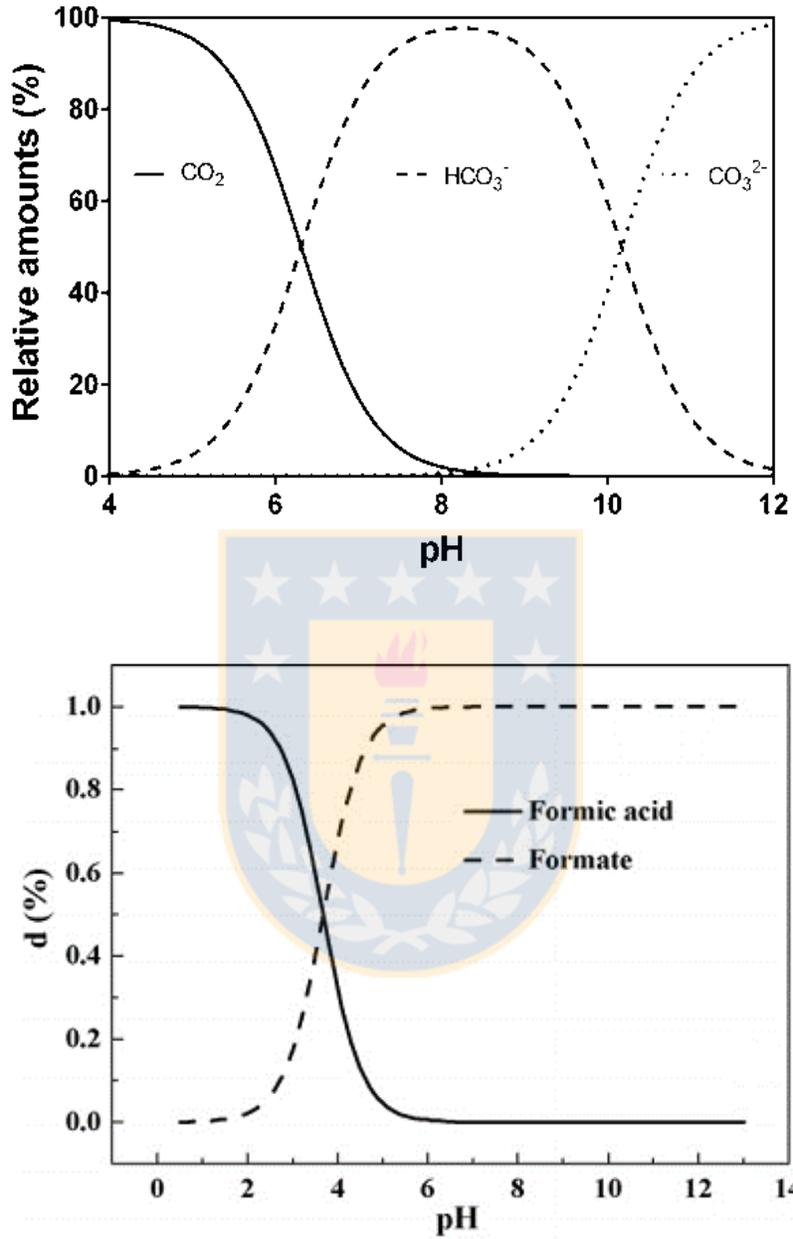
[141] W. Zhou, J. Y. Lee; Particle Size Effects in Pd-Catalyzed Electrooxidation of Formic Acid; *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 3789-3793.





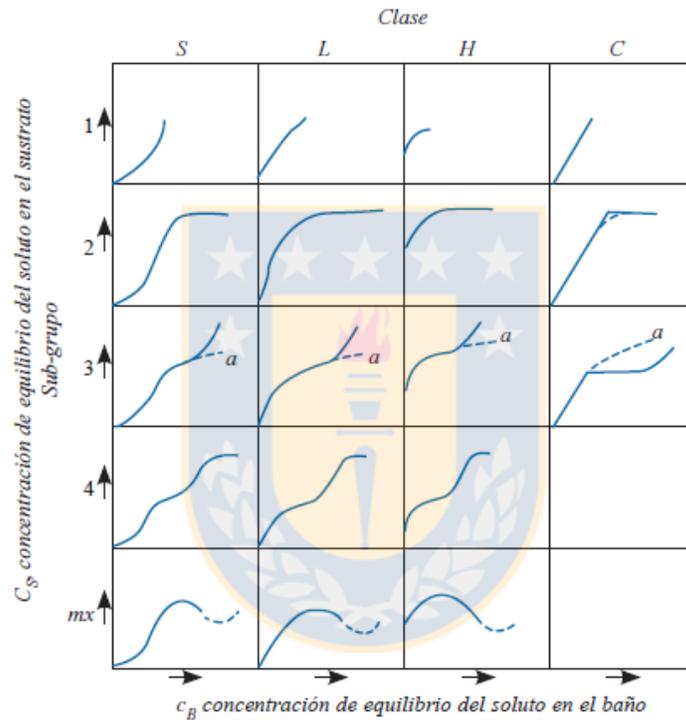
CAPÍTULO 6:
“Anexos”

Anexo 1. Diagrama de especiación HCO_3^- y HCO_2^- .



Anexo 2. Clasificación de Giles para isothermas de adsorción.

El proceso de adsorción de un soluto en fase líquida sobre la superficie de un adsorbente se describe mediante 4 tipos o clases fundamentales de isothermas denominados S, L, H y C y diferentes subgrupos para cada una. Esta clasificación de las isothermas de adsorción en 4 grupos fundamentales se basa en la forma inicial de la pendiente de las mismas, mientras que los distintos subgrupos se basan en las posibles formas de los tramos finales e iniciales de las curvas obtenidas en la isoterma del material sólido.



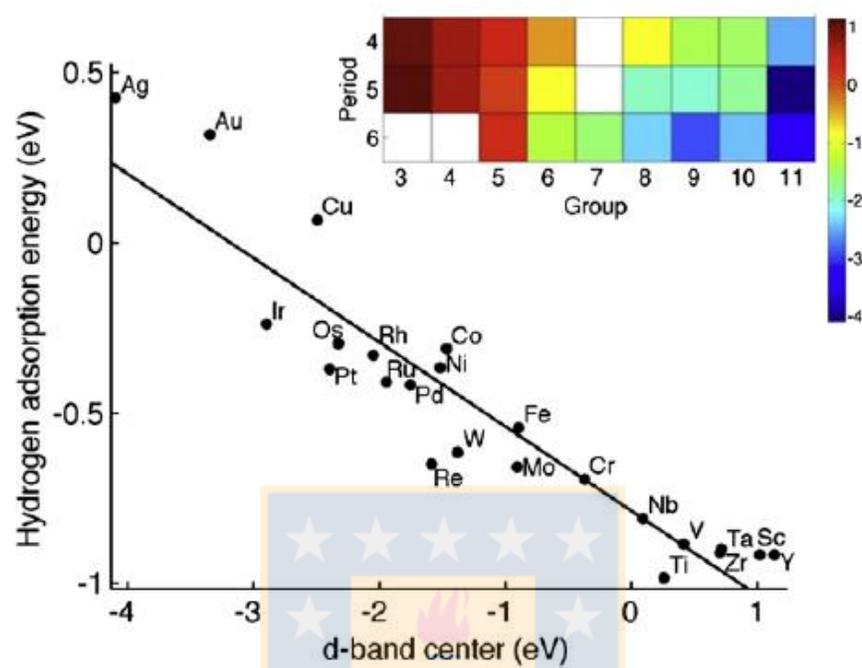
La descripción de las características principales y posibles condiciones de la adsorción para las 4 clases de isothermas propuestas por Giles se presentan en la siguiente tabla.

Tipo isoterma	Características	Condiciones
S	<p>A bajas concentraciones del soluto en la disolución acuosa existe poca afinidad entre soluto y adsorbente.</p> <p>La afinidad se incrementa en la medida que aumenta la concentración de soluto en la disolución, hasta un cierto valor de concentración donde se produce una saturación de los sitios de adsorción.</p>	<p>Existencia de una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente.</p> <p>Por producción de una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos.</p>
L	<p>Gran afinidad entre el soluto y el adsorbente para bajas concentraciones, lo cual va decreciendo en la medida que aumenta la concentración.</p> <p>Disminución de la pendiente en la medida que se incrementa la concentración del soluto en la disolución.</p>	<p>Existencia de fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato.</p>
H	<p>Alta afinidad entre el soluto y el adsorbente.</p> <p>Para bajas concentraciones la masa de soluto en la disolución es completa e instantáneamente adsorbida.</p>	<p>Normalmente se necesita una gran concentración de soluto en la disolución que está en contacto con el medio poroso para poder saturar los sitios de adsorción.</p>
C	<p>El adsorbato presenta mayor afinidad por el adsorbente que por el disolvente.</p> <p>El soluto puede entrar a regiones inaccesibles para el disolvente.</p>	<p>Existencia de moléculas muy flexibles en el medio poroso debido a diferentes grados de cristalización de los minerales que lo forman.</p> <p>Mayor afinidad del soluto con el sustrato que con el disolvente.</p> <p>Gran poder de penetración del soluto en la matriz.</p>

		Existencia de determinadas condiciones en la estructura cristalina de los sólidos que permitan su adsorción.
--	--	--



Anexo 3. Energía de adsorción de hidrógeno en el hueco FCC (hueco para metales BCC) versus el centro de banda d.



Extraído de L. Kristinsdóttir, E. Skúlason / Surface Science 606 (2012) 1400-1404.

Anexo 4. Resultados obtenidos de actividad catalítica para catalizadores M/CA, Pd/CA y Pd(x)/C500 y ejemplo de cálculo.

Pd/C					
Tiempo (h)	Absorbancia	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,0000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
1	0,1130	0,00887	0,00089	0,0035	0,001152
2	0,1773	0,01735	0,00169	0,0067	0,001953
5	0,2371	0,02524	0,00240	0,0095	0,002654
8	0,2710	0,02972	0,00275	0,0109	0,002999
12	0,2985	0,03335	0,00300	0,0120	0,003246
24	0,3230	0,03659	0,00320	0,0127	0,003439
48	0,3812	0,04426	0,00376	0,0150	0,003995
56	0,4361	0,05152	0,00425	0,0169	0,004477
72	0,4884	0,05842	0,00467	0,0186	0,004890

Ni/C					
Tiempo (h)	Absorbancia	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,0000	0,00000	0,00000	0,00000	0,000000
1	0,0680	0,00293	0,00029	0,00117	0,000205
2	0,0867	0,00539	0,00053	0,00210	0,000368
5	0,1291	0,01099	0,00104	0,00417	0,000731
8	0,1348	0,01174	0,00109	0,00434	0,000760
12	0,1398	0,01240	0,00112	0,00446	0,000781
24	0,1574	0,01472	0,00129	0,00514	0,000902
48	0,1802	0,01774	0,00151	0,00602	0,001055
56	0,1905	0,01910	0,00158	0,00629	0,001103
72	0,2002	0,02038	0,00163	0,00651	0,001141

Re/C					
Tiempo (h)	Absorbancia	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,0000	0,0000	0,00000	0,00000	0,000000
1	0,0530	0,0009	0,00009	0,00038	0,000304
2	0,0572	0,0015	0,00015	0,00058	0,000470
5	0,0640	0,0024	0,00023	0,00090	0,000729
8	0,0705	0,0032	0,00030	0,00120	0,000964
12	0,0779	0,0042	0,00038	0,00152	0,001222
24	0,0973	0,0068	0,00059	0,00237	0,002011
48	0,1119	0,0087	0,00074	0,00295	0,002480
56	0,1266	0,0107	0,00088	0,00350	0,002667
72	0,1373	0,0121	0,00097	0,00384	0,002942

Pd/C					
Tiempo (h)	Área pico cromatográfico (mv)	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
0.5	89,293	0,00458	0,00045	0,0009	0,000390
1	172,077	0,00882	0,00084	0,0017	0,000732
2	305,999	0,01568	0,00145	0,0030	0,001268
4	380,643	0,01950	0,00176	0,0036	0,001534
8	492,244	0,02522	0,00221	0,0046	0,001929
24	717,951	0,03679	0,00313	0,0064	0,002733
32	769,628	0,03943	0,00325	0,0067	0,002844
48	840,161	0,04305	0,00344	0,0071	0,003010

Pd/C3H					
Tiempo (h)	Área pico cromatográfico (mV)	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
0.5	81,854	0,00419	0,00041	0,0008	0,000362
1	153,430	0,00786	0,00074	0,0015	0,000657
2	231,466	0,01186	0,00108	0,0022	0,000960
4	337,493	0,01729	0,00152	0,0031	0,001353
8	397,037	0,02034	0,00173	0,0035	0,001538
24	533,324	0,02733	0,00224	0,0045	0,001993
32	618,650	0,03170	0,00250	0,0051	0,002227
48	690,930	0,03540	0,00269	0,0054	0,002393

Pd/C6H					
Tiempo (h)	Área pico cromatográfico (mV)	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
0.5	25,883	0,00133	0,00013	0,0003	0,000183
1	60,541	0,00310	0,00029	0,0006	0,000416
2	82,300	0,00422	0,00038	0,0008	0,000547
4	131,774	0,00675	0,00059	0,0013	0,000847
8	188,251	0,00965	0,00082	0,0017	0,001169
24	287,620	0,01474	0,00121	0,0026	0,001723
32	353,497	0,01811	0,00143	0,0030	0,002040
48	407,096	0,02086	0,00159	0,0034	0,002260

Pd/C500					
Tiempo (h)	Área pico cromatográfico (mV)	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
0.5	146,140	0,00749	0,00073	0,0015	0,000474
1	303,444	0,01555	0,00148	0,0029	0,000959
2	572,889	0,02935	0,00272	0,0054	0,001763
4	710,645	0,03641	0,00328	0,0065	0,002128
8	973,527	0,04988	0,00436	0,0087	0,002543
24	1554,529	0,07965	0,00677	0,0135	0,004113
32	1718,488	0,08805	0,00726	0,0144	0,004442
48	1886,091	0,09664	0,00773	0,0154	0,005020

Pd/C850					
Tiempo (h)	Área pico cromatográfico (mV)	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
0.5	172,138	0,00882	0,00086	0,0018	0,000406
1	352,580	0,01807	0,00173	0,0036	0,000815
2	520,323	0,02666	0,00251	0,0052	0,001177
4	786,321	0,04029	0,00371	0,0077	0,001741
8	1076,123	0,05514	0,00496	0,0103	0,002331
24	1688,244	0,08650	0,00744	0,0154	0,003494
32	1841,238	0,09434	0,00792	0,0164	0,003722
48	1968,024	0,10084	0,00827	0,0172	0,003883

Pd(2.0)/C500					
Tiempo (h)	Área pico cromatográfico (mV)	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
0.5	31,569	0,00162	0,00016	0,0003	0,000197
1	73,123	0,00375	0,00036	0,0007	0,000445
2	130,991	0,00671	0,00062	0,0012	0,000776
4	184,433	0,00945	0,00085	0,0017	0,001063
8	272,420	0,01396	0,00122	0,0024	0,001527
24	400,063	0,02050	0,00174	0,0035	0,002178
32	443,344	0,02272	0,00187	0,0037	0,002342
48	518,839	0,02658	0,00213	0,0042	0,002658

Pd(3.5)/C500					
Tiempo (h)	Área pico cromatográfico (mV)	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
0.5	89,406	0,00458	0,00045	0,0009	0,000280
1	187,121	0,00959	0,00091	0,0018	0,000535
2	252,643	0,01294	0,00120	0,0024	0,00075
4	403,756	0,02069	0,00186	0,0037	0,001160
8	595,333	0,03050	0,00267	0,0053	0,001664
24	1011,505	0,05183	0,00441	0,0088	0,002742
32	1142,773	0,05855	0,00483	0,0096	0,003017
48	1240,392	0,06355	0,00508	0,0101	0,00316

Pd(4.2)/C500					
Tiempo (h)	Área pico cromatográfico (mV)	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
0.5	107,834	0,00553	0,00054	0,0011	0,000363
1	216,042	0,01107	0,00106	0,0021	0,000713
2	343,567	0,01760	0,00165	0,0033	0,001111
4	457,444	0,02344	0,00216	0,0043	0,001448
8	655,309	0,03358	0,00302	0,0060	0,002029
24	1059,350	0,05428	0,00478	0,0095	0,003206
32	1191,395	0,06104	0,00513	0,0102	0,003442
48	1294,958	0,06635	0,00544	0,0108	0,003652

Pd(6.0)/C500					
Tiempo (h)	Área pico cromatográfico (mV)	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
0.5	138,065	0,00707	0,00069	0,0014	0,000441
1	301,935	0,01547	0,00147	0,0029	0,000939
2	394,972	0,02024	0,00187	0,0037	0,001196
4	602,085	0,03085	0,00278	0,0055	0,001774
8	837,823	0,04293	0,00376	0,0075	0,002401
24	1296,194	0,06641	0,00565	0,0113	0,003608
32	1463,149	0,07497	0,00618	0,0124	0,003953
48	1626,361	0,08333	0,00667	0,0133	0,004260

Pd(7.0)/C500					
Tiempo (h)	Área pico cromatográfico (mV)	Concentración de HCO ₂ Na (mol L ⁻¹)	Moles HCO ₂ Na	Moles HCO ₂ Na/masa catalizador	Moles de HCO ₂ Na/m ² de fase activa
0	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,000000
0.5	90,667	0,00465	0,00045	0,0009	0,000326
1	194,636	0,00997	0,00095	0,0019	0,000681
2	327,498	0,01678	0,00155	0,0031	0,001116
4	437,168	0,02240	0,00202	0,0040	0,00145
8	633,148	0,03244	0,00284	0,0057	0,002041
24	992,547	0,05086	0,00432	0,0086	0,003107
32	1124,894	0,05764	0,00476	0,0095	0,003418
48	1211,560	0,06208	0,00497	0,0099	0,003570

Ejemplo de cálculo para la determinación de actividad catalítica expresada en mol HCO₂Na por m² de fase activa, considerando catalizador Pd/C (CGRAN) a las 48 h de reacción.

De acuerdo a curva de calibración: Área= 4,26494•10⁴Conc.

Siendo el área del pico cromatográfico **840.161**, la concentración de HCO₂Na es entonces 0.0197 mol L⁻¹.

Considerando que el volumen de muestra fue tratada, se multiplica la concentración obtenida anteriormente por un factor de 2.2, siendo entonces la [HCO₂Na] real de **0.043 mol L⁻¹**.

Luego, a las 48 h de reacción el volumen de disolución en el reactor es de 0.08 L, por tanto los moles de HCO₂Na son **0.00344**.

La masa de catalizador empleada fue de 0.485 g, por tanto, se tiene **0.0071 mol** de HCO₂Na por gramo de catalizador.

Ahora, determinando lo que se obtiene por gramo de catalizador, que correspondió a un 4.65% de Pd, se obtiene 0.1527 mol de HCO₂Na por gramo de Pd, que luego normalizando por la superficie metálica (50.73 m² g⁻¹ Pd) obtenida por MET, se tiene:

$$\frac{(0.1527 \text{ mol g}^{-1} \text{ Pd})}{(50.73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pd})} = 0.00301 \text{ mol m}^{-2} \text{ Pd}$$