



Caracterización cinética y fisicoquímica de catalizadores bimetalicos de Cu-Pd/TiO₂ promovidos por Na para la hidroxigenación de glicerol en fase líquida acuosa a 1,2PDO

Tesis que presenta
Alba Nelly Ardila Arias
Para obtener el grado de
Doctora en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

Secretario: Dra. Margarita Viniegra Ramírez

Vocal: Dr. Juan Carlos Fierro González

Vocal: Dr. Trino A. Zepeda Partida

Vocal: Dr. José Luis Contreras Larios

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada, quiero agradecer infinitamente a Dios, porque sin él esto no hubiera sido posible, porque sólo él pudo darme el conocimiento y la fortaleza que necesitaba a cada momento, porque siempre estuvo conmigo mostrándome su amor a través de las personas que amo y que me aman, y ahora me ha permitido alcanzar esta nueva meta en mi vida.

Igualmente, agradezco a mi esposo y Amor de mi vida, porque mientras realizaba este proyecto mi camino se cruzó con el suyo y desde entonces llena mi vida de alegría y paz, Gracias Erasmo porque siempre has apoyado mis decisiones, por todo el amor que me has brindado, por tu ayuda incondicional, por tus palabras de aliento, siempre recordaré tu consejo: “tu viniste acá a superarte y no hay tiempo para las lágrimas”...! Gracias por el amor que me demuestras en todo lo que haces por mí. Gracias por tus brazos que se han vuelto mi refugio donde encuentro calma, porque permaneces junto a mi cuando las cosas salen según lo planeado o cuando a veces se desvían de su rumbo ...¡¡TE AMO!!

Además, es importante resaltar que la realización del Doctorado se hizo gracias a la financiación de las siguientes entidades, a las cuales también expreso mis más sinceros agradecimientos:

Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, PCJIC: por el otorgamiento de la Comisión de Estudios de Tiempo Completo Completamente Remunerada para la realización del Doctorado en Ciencias (Ingeniería Química) en la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México D.F.

Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología, CONACYT: por el otorgamiento de la Beca Nacional para realizar estudios de Doctorado en Ciencias (Ingeniería Química) en el Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica en la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México D.F.

Programa Enlaza Mundos del Centro de Ciencias y Tecnología de Antioquia (CTA): por la adjudicación de la Beca de Cofinanciación Condonable años 2011-2012 para adelantar estudios de Doctorado en Ciencias (Ingeniería Química) en el Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica en la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México D.F.

Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología, CONACYT: por el otorgamiento de la Beca-Mixta Internacional para la realización de la Estancia de Investigación en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Purdue, Lafayette, Indiana, USA.

Programa de la Universidad de Purdue - México para la Sustentabilidad: por el apoyo económico y la acogida para la realización de la Estancia de Investigación en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Purdue, Lafayette, Indiana, USA.

Universidad de Wisconsin: por la acogida para la realización de la Estancia de Investigación en el Departamento de Química e Ingeniería Biológica de la Universidad de Wisconsin, Madison, USA.

Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional de México (UNAM): por el apoyo económico y la acogida para la realización de la Estancia de Investigación en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional de México, Ensenada, Baja California, México.

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa: por la infraestructura proporcionada y el apoyo económico para la realización del doctorado y para la realización de las Estancias de Investigación en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Purdue, Lafayette, Indiana, USA y en el Departamento de Química e Ingeniería Biológica de la Universidad de Wisconsin, Madison, USA.

Quiero también agradecer al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita, Asesor del presente trabajo, por la oportunidad y confianza depositada en la suscrita para la realización de la investigación, por sus orientaciones, comentarios, ayuda y conocimientos brindados durante la realización del Doctorado. Así como también por impulsarme en mi formación y crecimiento intelectual y por permitirme seguir creciendo profesionalmente y ampliar mis conocimientos.

Esta investigación también se hizo gracias al apoyo de los doctores Isidro Mejía, Marcos Antonio Sánchez, Trino Zepeda Parada, Aida Luz Villa, Fabio H. Ribeiro, George Huber, Ángel Martínez Hernández, Julia Aguilar Pliego y Margarita Viniegra, quienes facilitaron los equipos necesarios para la realización de las pruebas de reacción y caracterización fisicoquímica de los materiales usados en este trabajo, los cuales fueron fundamentales para enriquecer, esclarecer y consolidar la investigación realizada. Por lo tanto, expreso mis más sinceros agradecimientos a dichas personas.

Quiero expresar también mis agradecimientos especiales a:

A los sinodales de la presente tesis doctoral, Dra. Margarita Viniegra Ramírez, Dr. Juan Carlos Fierro González, Dr. Trino Zepeda, Dr. José Luis Contreras Larios y Dr. Gustavo Fuentes Zurita por su tiempo empleado en la revisión de la tesis y disposición en ayudarme, sus consejos, y su valiosa ayuda, los cuales han contribuido considerablemente a encaminar y consolidar este trabajo.

A los doctores José Alfredo Hernández Maldonado, Fred G. Sollberger, Rolando Barrera, Ángel Martínez Hernández y Sergio Antonio Gómez Torres, por ser mis grandes amigos antes que nada y por su colaboración, orientación y conocimientos compartidos durante la realización del presente trabajo.

A todos mis amigos, por su apoyo y amistad incondicional en todo momento sin importar las circunstancias y las distancias.

A mis maestros que compartieron conmigo sus conocimientos en los cursos impartidos durante el doctorado.

Finalmente, quiero agradecer de manera muy especial, a mi familia (mamá, abuela, hermanos, tías, primas, primos, tíos, sobrina) quienes siempre han representado mi más alta motivación, por su amor, comprensión, incondicionalidad y apoyo inagotables que son la base sobre la que realizo mis sueños.

RESUMEN

Se desarrolló un nuevo catalizador bimetalico de Cu-Pd/TiO₂ promovido por Na para la hidrodesoxigenación (HDO) de glicerol en fase líquida acuosa a 220 °C. Nuestros resultados demuestran que este material es en realidad mejor (TON final $\sim 15.8 \times 10^2$) que otros sistemas mono y bimetalicos de Cu evaluados bajo condiciones de reacción similares (TONs = $1.2 \times 10^2 - 7.5 \times 10^2$), pero a una presión significativamente menor (100 psi de H₂) que la usada en la mayoría de los reportes de la literatura relacionados con el tema. Además, exhibe estabilidad prolongada (> 48 horas), comprobada mediante la caracterización del material usado por técnicas como AAS, XRD, XPS, TEM y BET así como en pruebas de reacción en sistemas por lotes y flujo continuo.

Los mejores resultados se obtuvieron con un contenido inicial de Na y relación atómica Cu/Pd igual a 5% en peso y 1.7, respectivamente. La actividad catalítica inicial (TOF basado en sitios de Cu + Pd) fue $14.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ con una conversión de glicerol y selectividad a 1,2-PDO de 65 % y ~ 85 %, respectivamente, después de 6 horas de reacción. Este material tiene una actividad y estabilidad catalítica significativamente mejor que los catalizadores tradicionales monometalicos de Cu, pero exhibe selectividades similares a 1,2-PDO (76-93%).

Se encontró que el incremento en la concentración de H₂ en la fase líquida (en un intervalo de 50-200 psi) afecta positivamente la rapidez inicial de reacción de glicerol y formación del 1,2-PDO, mientras disminuye la rapidez de formación de acetol. Por otro lado, el incremento en la temperatura de reacción (180-220 °C) afectó positivamente la rapidez de reacción inicial de glicerol y de formación tanto del 1,2-PDO como del acetol. Además, el incremento en la concentración inicial de glicerol (20-40 % en peso) resultó en un aumento de la rapidez de reacción inicial del mismo y de formación de acetol y 1,2-PDO. Adicionalmente, los datos experimentales se adaptaron con éxito a un modelo cinético de ley de potencias simple aplicado al consumo global de glicerol y a la formación global de acetol y 1,2-PDO.

La rapidez de consumo global de glicerol mostró una dependencia cercana de orden uno con respecto a la concentración inicial de glicerol y casi de orden cero con respecto a la concentración inicial de H₂. Por otra parte, la rapidez de formación global del 1,2-PDO no dependió significativamente de la concentración inicial tanto de glicerol como de H₂, mientras que la rapidez de formación global del acetol mostró una dependencia con un orden de reacción aparente cercano a uno con respecto a la concentración inicial de glicerol y un orden de reacción negativo con respecto al H₂. La energía de activación calculada para el consumo global del glicerol (72.5 kJ/mol) y la formación global del 1,2-PDO y acetol (50.6 y 84.8 kJ/mol, respectivamente), demuestra la formación selectiva del 1,2-PDO en comparación con el acetol.

Mediante el uso de XPS, SAED, EELS y HAADF/STEM/EDS se observó que el Cu y Pd forman mayoritariamente nanopartículas bimetalicas de CuPd con tamaños ≤ 6 nm con un enriquecimiento superficial de Cu significativamente alto (entre el 76-90 %), en las que se estabiliza el Cu manteniéndolo en su mayoría en estados de oxidación Cu¹⁺ y Cu⁰. El tamaño de las partículas monometalicas de Pd se encuentra en el intervalo de 2-4 nm, mientras que las partículas monometalicas de Cu tienen tamaños superiores a 8 nm. Además, se encontró que partículas con tamaños menores a 7 nm están constituidas básicamente por Cu⁰-Pd⁰ y Cu¹⁺-Pd⁰, mientras que las partículas con tamaños superiores a 7 nm están constituidas mayoritariamente por Cu²⁺ y Cu²⁺-Pd²⁺. Estos resultados indican que la distribución de estados de oxidación del Cu y Pd no es uniforme y depende del tamaño de las partículas.

La presencia de Na contribuye al mejoramiento de la estabilidad catalítica y al incremento de la actividad y selectividad a 1,2-PDO. Los grupos hidróxilos provenientes de algunos compuestos de sodio y liberados al medio de la reacción actúan como base incrementando el pH inicial desde 5.5 hasta aproximadamente 10.5. Por otro lado, el efecto positivo del Na estructural (0.5% en peso) en los catalizadores bimetalicos de CuPd podría deberse a un cubrimiento parcial de las nanopartículas bimetalicas de CuPd por especies de NaOx, que lleva a la formación de fuertes interacciones cobre superficial-promotor del tipo Na-O-Cu que estabilizan las partículas bimetalicas previniendo su sinterización y la lixiviación del componente metálico. Además, en los catalizadores usados se identificó Na en forma de Na₂CO₃, la persistencia de dichas especies, incluso en el catalizador reciclado por tercera vez, demuestra la gran estabilidad de las mismas en la superficie del material.

El uso combinado de técnicas de caracterización a escala atómica permitió demostrar que la actividad y estabilidad catalítica de los catalizadores basados en Cu depende fuertemente de si éste se encuentra o no combinado con otro metal. Esto puede ser atribuido principalmente a cambios significativos en la estructura y las propiedades electrónicas del Cu. Además, se dilucidó cómo el Pd y Na afectan la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores bimetalicos basados en Cu, un aspecto de la química de superficie que no había sido esclarecido y comprobado en la HDO de glicerol. Así, nuestros hallazgos servirán como un sistema modelo para mejorar el entendimiento de la conversión selectiva de glicerol a 1,2-PDO sobre catalizadores bimetalicos basados en Cu.

CONTENIDO

	Página
Agradecimientos	1
Resumen	3
Contenido	5
Lista de tablas	7
Lista de figuras	11
Lista de apéndices	17
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	19
CAPÍTULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. Objetivos	27
2.1.1. General	27
2.1.2. Específicos	27
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
3.1. Preparación y tratamiento de los materiales catalíticos	28
3.2. Hidrodesoxigenación de glicerol en un reactor por lotes	29
3.3. Hidrodesoxigenación de glicerol en un reactor de flujo	31
3.4. Caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos	32
3.4.1. Espectroscopía de absorción atómica (AAS)	32
3.4.2. Fisisorción de nitrógeno (BET)	32
3.4.3. Difracción de rayos X (XRD)	33
3.4.4. Reducción con H ₂ a temperatura programada (H ₂ -TPR)	33
3.4.5. Espectroscopia de reflectancia difusa de ultravioleta visible (UV-Vis-DRS)	33
3.4.6. Quimisorción de H ₂ y CO	33
3.4.7. Oxidación de N ₂ O seguida por titulación de H ₂	34
3.4.8. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (NH ₃ -TPD)	34
3.4.9. Adsorción de CO y de piridina por espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (CO-FTIR y PHY-FTIR)	35
3.4.10. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	35
3.4.11. Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)	36
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1. Hidrodesoxigenación de glicerol en un reactor de lotes	37
4.1.1 Conversión de glicerol en ausencia de H ₂	37
4.1.2. Conversión de glicerol a presión moderada de H ₂	38
4.1.3. Efecto del pH de la solución en la actividad catalítica	42
4.1.4. Efecto del contenido de Cu y Pd en la actividad catalítica a presión moderada de H ₂	44
4.1.5. Pruebas de estabilidad catalítica.	46
4.1.6. Comparación de los resultados con la literatura	49
4.2. Determinación de la cinética observada de la hidrodesoxigenación de glicerol en un reactor de lotes a presión moderada de H ₂	
4.2.1. Dilucidación de las posibles rutas de reacción	50
4.2.2. Modelo cinético	53
4.2.3. Determinación de la concentración de H ₂ en la mezcla líquida	55
4.2.4. Efecto de la concentración inicial de H ₂	56
4.2.5. Efecto de la temperatura de reacción	57
4.2.6. Efecto de la concentración inicial de glicerol	58
4.2.7. Cinética global observada para el consumo de glicerol	59
4.2.8. Cinética global observada para la formación de 1,2-PDO y acetol	61
4.3. Hidrodesoxigenación de glicerol a presión moderada de H ₂ en un reactor de flujo	64
4.3.1. Efecto de la velocidad espacial	64

4.3.2. Efecto de la temperatura de reacción	66
4.3.3. Pruebas de estabilidad catalítica	68
4.4. Reactor de lotes Vs. Reactor de flujo	69
4.5. Caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos	70
4.5.1. Catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na	70
4.5.1.1. Propiedades texturales y área superficial	70
4.5.1.2. Fases cristalinas	71
4.5.1.3. Especies reducibles	74
4.5.1.4. Propiedades electrónicas	77
4.5.1.5. Dispersión metálica	82
4.5.1.6. Distribución de tamaños de partículas	84
4.5.1.7. Acidez superficial: fuerza y naturaleza	85
4.5.1.8. Estados de oxidación y composición química superficial	90
4.5.1.9. Estructura, composición, distribución y estados de oxidación de Cu y Pd en las nanopartículas individuales	99
4.5.2. Catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd	116
4.5.2.1. Contenido de Cu y Pd	116
4.5.2.2. Propiedades texturales y área superficial del TiO ₂	117
4.5.2.3. Fases cristalinas de Cu y Pd	117
4.5.2.4. Distribución de tamaño de partículas bimetalicas de CuPd	120
4.5.2.5. Dispersión metálica de Cu y Pd	120
4.5.2.6. Acidez superficial: fuerza y naturaleza	122
4.5.2.7. Estados de oxidación y composición química superficial de Cu y Pd	124
4.5.2.8. Estructura, composición, distribución y estados de oxidación de Cu y Pd en las nanopartículas bimetalicas	129
4.6. Relación estructura, actividad, selectividad y estabilidad catalítica	136
4.6.1. Función del Pd	136
4.6.2. Función del Na	138
Conclusiones	140
Referencias	143
Apéndices	160

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Lista de catalizadores sintetizados con su respectivo código.	29
Tabla 2. Intervalo de los parámetros experimentales analizados en el estudio cinético.	31
Tabla 3. Conversión de glicerol, selectividad de carbono, TON final para el consumo de glicerol y balance de carbono para catalizadores promovidos y no promovidos por Na en ausencia de hidrógeno.	37
Tabla 4. Conversión de glicerol, selectividad de carbono, TOF inicial para el consumo de glicerol y balance de carbono para catalizadores no promovidos por Na a presión moderada de H ₂ .	38
Tabla 5. Conversión de glicerol, selectividad de carbono, TOF inicial para el consumo de glicerol y balance de carbono para catalizadores promovidos por Na a presión moderada de H ₂ .	40
Tabla 6. Contenido de Cu, Pd y Na para los catalizadores mono y bimetalicos frescos y usados.	41
Tabla 7. Conversión de glicerol, selectividad de carbono, TOF final para el consumo de glicerol y balance de carbono para los catalizadores 5Cu5Pd y 5Cu5Pd5Na-F en presencia de diferentes promotores básicos y presión moderada de H ₂ .	43
Tabla 8. Conversión de glicerol, selectividad de carbono, TOF inicial para el consumo de glicerol y balance de carbono para catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd a presión moderada de H ₂ .	45
Tabla 9. Resultados de pruebas de estabilidad catalítica a presión moderada de H ₂ .	47
Tabla 10. Resultados de pruebas de estabilidad catalítica en ausencia de H ₂ .	48
Tabla 11. Resultados reportados en la literatura sobre hidroxigenación de glicerol usando catalizadores mono y bimetalicos basados en Cu.	49
Tabla 12. Hidroxigenación de gliceraldehído en un reactor por lotes usando catalizadores bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	50
Tabla 13. Hidroxigenación de 1,3-dihidroxiacetona en un reactor por lotes usando catalizadores bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	51
Tabla 14. Hidrogenación de acetol en un reactor por lotes usando catalizadores bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	51
Tabla 15. Hidroxigenación de glicerol a diferentes presiones de H ₂ .	55
Tabla 16. Energías de Gibbs y constantes de equilibrio para las reacciones involucradas en la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida a diferentes temperaturas y 450 psi.	57
Tabla 17. Hidroxigenación de glicerol a diferentes temperaturas.	58
Tabla 18. Hidroxigenación de glicerol a diferentes concentraciones de glicerol.	59
Tabla 19. Parámetros cinéticos globales observados para el glicerol, acetol y 1,2-PDO.	61
Tabla 20. Conversión de glicerol y selectividad de carbono a diferentes WHSV.	65
Tabla 21. Rapidez de consumo de glicerol y de formación de los principales productos a diferentes WHSV.	66
Tabla 22. Conversión de glicerol y selectividad de carbono a diferentes temperaturas.	66
Tabla 23. Rapidez de consumo de glicerol y de formación de los principales	66

productos a diferentes temperaturas.	
Tabla 24. TOF y conversión de glicerol, selectividad de carbono obtenida para productos primarios, secundarios y gaseosos en un reactor por lotes y de flujo.	69
Tabla 25. Propiedades texturales de catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	71
Tabla 26. Tamaños promedios de partículas determinados por XRD y TEM para los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	73
Tabla 27. Relación molar H ₂ /metal para los experimentos H ₂ -TPR de los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	75
Tabla 28. Valores de band gap para algunos catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	78
Tabla 29. Composición química del bulto para algunos catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	82
Tabla 30. Dispersión de Cu determinada por quimisorción de CO para los catalizadores monometalicos de Cu.	82
Tabla 31. Dispersión de Pd y Cu para los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	83
Tabla 32. Resultados de TPD-NH ₃ para algunos catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	88
Tabla 33. Parámetros XPS para el Cu 2p en los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	91
Tabla 34. Parámetros XPS para el Pd 3d en los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.	95
Tabla 35. Composiciones y relaciones atómicas superficiales para los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na. $\delta = 0, +1$.	101
Tabla 36. Composiciones y relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS para los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd. $\delta = 0, +1$.	101
Tabla 37. Datos de indexación para las caras del cristal desde el anillo más interno hasta el más externo de las muestras (a) 5Cu5Pd; (b y c) 5Cu5Pd5Na-F; (d) 5Cu5Pd5Na-R3.	105
Tabla 38. Porcentaje total de nanopartículas formadas únicamente por Cu, Pd o por la combinación de Cu-Pd en los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F, 5Cu5Pd5Na-L y 5Cu5Pd5Na-R3.	107
Tabla 39. Composición química de las nanopartículas bimetalicas individuales para los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F, 5Cu5Pd5Na-L y 5Cu5Pd5Na-R3.	107
Tabla 40. Número y porcentaje de diferentes estructuras identificadas por líneas de escaneo de Cu y Pd STEM/EDS para partículas de catalizadores bimetalicos.	108
Tabla 41. Composición superficial de las partículas aleadas de CuPd para algunos catalizadores bimetalicos.	112
Tabla 42. Porcentaje total de nanopartículas del catalizador 5Cu5Pd5Na-F con diferentes estados de oxidación de Cu y Pd.	116
Tabla 43. Contenidos de Na, Cu y Pd determinados por AAS.	117
Tabla 44. Propiedades texturales de los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.	117
Tabla 45. Tamaño promedio de partícula para los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.	119
Tabla 46. Dispersión de Pd y Cu para los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes cargas de Cu y Pd.	122
Tabla 47. Resultados de TPD-NH ₃ para catalizadores bimetalicos promovidos por	123

Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.	
Tabla 48. Parámetros XPS para el Cu 2p en los catalizadores con diferentes contenidos de Cu y Pd.	124
Tabla 49. Parámetros XPS para el Pd 3d en los catalizadores con diferentes contenidos de Cu y Pd.	129
Tabla 50. Composición química de las nanopartículas bimetalicas individuales para los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.	134
Tabla 51. Composición superficial de las partículas aleadas de CuPd para los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.	135
Tabla A-1. Efecto del tamaño de grano en la rapidez inicial de reacción del glicerol.	161
Tabla A-2. Porcentajes de hinchamiento del catalizador para la mezcla de reacción con diferentes composiciones másicas.	162
Tabla C-1. Composiciones en el equilibrio para la mezcla de reacción glicerol-agua simulada por Aspen Plus para una solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 220 °C y una presión autógena de 450 psi (31.03 Bar).	165
Tabla E-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu.	171
Tabla F-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Na.	172
Tabla G-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Pd.	173
Tabla H-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Pd5Na.	175
Tabla I-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd.	176
Tabla J-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.	177
Tabla K-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd5Na-L.	178
Tabla L-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu-R1.	179
Tabla M-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R1.	180
Tabla N-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R2.	181
Tabla Ñ-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R3.	182
Tabla O-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu0.5Pd5Na.	192
Tabla P-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu1.5Pd5Na.	193
Tabla Q-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 10Cu0.5Pd5Na.	194
Tabla R-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 10Cu1.5Pd5Na.	196
Tabla S-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 10Cu5Pd5Na.	197
Tabla T-1. Composición química superficial determinada por XPS para el	198

catalizador 15Cu0.5Pd5Na.

Tabla U-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 15Cu1.5Pd5Na. 200

Tabla V-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 15Cu5Pd5Na. 201

LISTA DE FIGURAS

	Página
Fig. 1. Tendencia a nivel mundial en la producción y los precios de glicerol crudo y refinado.	20
Fig. 2. Posibles rutas para la transformación de glicerol en productos de alto valor agregado.	21
Fig. 3. Precios de los precursores usados para obtención de 1,2-PDO y los principales productos de alto valor agregado obtenidos a partir del glicerol.	22
Fig. 4. Perfil de conversión de glicerol en el tiempo con los catalizadores (a) 5Cu; (b) 5Pd; (c) mezcla de 5Cu y 5Pd; (d) 5Cu5Pd.	39
Fig. 5. Perfil de conversión de glicerol en el tiempo con los catalizadores (a) 5Cu5Na; (b) 5Pd5Na; (c) mezcla de 5Cu2.5Na y 5Pd2.5Na; (d) 5Cu5Pd5Na-F.	40
Fig. 6. Efecto de los promotores básicos en la conversión de glicerol, selectividad a los principales productos de reacción y rendimiento del 1,2-PDO con los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd y 5Cu5Pd5Na-F.	42
Fig. 7. Perfil del valor del pH de la solución de glicerol en función del tiempo de reacción con los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd y 5Cu5Pd5Na-F en presencia de los diferentes promotores básicos (CaO y NaOH).	44
Fig. 8. TOF para el consumo de glicerol en un reactor por lotes a presión moderada de H ₂ en función de la relación atómica Cu/Pd en los catalizadores bimetalicos promovidos por Na.	46
Fig. 9. Perfil de la concentración de acetol y 1,2-PDO como una función del tiempo usando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.	52
Fig. 10. Perfil de selectividades a los principales productos de reacción como una función del tiempo usando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.	52
Fig. 11. Rutas de reacción para la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa sobre catalizadores bimetalicos de CuPd promovidos por Na.	53
Fig. 12. Curvas concentración-tiempo para el esquema de reacción representado en la Ec. 7.	54
Fig. 13. Efecto de la presión parcial de H ₂ en la concentración de H ₂ en una mezcla líquida glicerol-agua al 20% en peso a 220 °C y 100 psi de H ₂ .	55
Fig. 14. Efecto de la concentración inicial de H ₂ en la rapidez inicial de reacción de consumo de glicerol y de producción de acetol y 1,2-PDO.	57
Fig. 15. Efecto de la temperatura de reacción en la rapidez inicial de reacción de consumo del glicerol y de producción de acetol y 1,2-PDO.	58
Fig. 16. Efecto de la concentración inicial del glicerol en la rapidez inicial de reacción de consumo del glicerol y de producción de acetol y 1,2-PDO.	59
Fig. 17. Glicerol: orden de reacción aparente con respecto al glicerol.	60
Fig. 18. Glicerol: orden de reacción aparente con respecto al hidrógeno.	60
Fig. 19. Gráfica de Arrhenius para la reacción global de hidrogenólisis de glicerol.	61
Fig. 20. Acetol: orden de reacción aparente con respecto al glicerol.	62
Fig. 21. Acetol: orden de reacción aparente con respecto al hidrógeno.	62
Fig. 22. Gráfica de Arrhenius para la formación global del acetol.	63
Fig. 23. 1,2-PDO: orden de reacción aparente con respecto al glicerol.	63
Fig. 24. 1,2-PDO: orden de reacción aparente con respecto al hidrógeno.	64
Fig. 25. Gráfica de Arrhenius para la formación global del 1,2-PDO.	64
Fig. 26. TOF y conversión de glicerol y selectividad de carbono a diferentes WHSV.	65
Fig. 27. Gráfica de Arrhenius para el consumo global de glicerol en un sistema de flujo.	67
Fig. 28. Gráfica de Arrhenius para la formación global de acetol en un sistema de flujo.	67

Fig. 29. Gráfica de Arrhenius para la formación global de 1,2-PDO en un sistema de flujo.	67
Fig. 30. Resultados de pruebas de estabilidad catalítica del catalizador 5Cu5Pd5Na-F en un sistema de flujo.	68
Fig. 31. Conversión de glicerol teórica y experimental a diferentes valores de espacio-tiempo.	70
Fig. 32. Patrones XRD de (a) TiO ₂ ; (b); TiO ₂ -Na (c) 5Pd; (d) 5Pd5Na; (e) 5Cu; (f) 5Cu5Na; (g) 5Cu5Pd; (h) 5Cu5Pd0.5Na; (i) 5Cu5Pd5Na-F; (j) 5Cu5Pd5Na-L; (k) 5Cu-R1; (l) 5Cu5Pd5Na-R1; (m) 5Cu5Pd5Na-R2.	72
Fig. 33. Perfil de H ₂ -TPR de (a) 5Pd; (b) 5Pd5Na.	74
Fig. 34. Perfil de H ₂ -TPR de (a) 5Cu; (b) 5Cu5Na.	76
Fig. 35. Perfil de H ₂ -TPR de (a) 5Cu5Pd; (b) 5Cu5Pd0.5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-L; (d) 5Cu5Pd5Na-F.	77
Fig. 36. Espectros UV-Vis-DRS de (a) TiO ₂ -Na; (b) TiO ₂ ; (c) 5Cu5Pd; (d) 5Cu5Pd5Na-L; (e) 5Pd; (f) 5Cu; (g) 5Cu5Na; (h) 5Pd5Na; (i) 5Cu5Pd5Na-F.	78
Fig. 37. Espectros UV-Vis-DRS deconvolucionados de (a) 5Cu; (b) 5Cu5Na.	79
Fig. 38. Espectros UV-Vis-DRS deconvolucionados de (a) 5Pd; (b) 5Pd5Na.	80
Fig. 39. Espectros UV-Vis-DRS deconvolucionados de (a) 5Cu5Pd; (b) 5Cu5Pd5Na-F y (c) 5Cu5Pd5Na-L.	81
Fig. 40. Imágenes TEM de (a) 5Cu; (b) 5Cu5Na; (c) 5Pd; (d) 5Pd5Na; (e) 5Cu5Pd; (f) 5Cu5Pd5Na-F; (g) 5Cu5Pd5Na-L; (h) 5Cu5Pd0.5Na; (i) 5Cu-R1; (j) 5Cu5Pd5Na-R1 y sus correspondientes histogramas de distribución de tamaños de partículas.	86
Fig. 41. Perfiles de NH ₃ -TPD para (a) 5Cu; (b) 5Cu5Pd5Na-F; (c) 5Cu5Na; (d) 5Cu5Pd5.	87
Fig. 42. Perfiles de NH ₃ -TPD para (a) 5Cu5Pd5Na-L; (b) 5Cu5Pd0.5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-R3.	87
Fig. 43. Espectros PHY-FTIR sobre (a) 5Cu5Pd5Na-R3; (b) 5Cu5Pd; (c) 5Cu5Pd5Na-F; (d) 5Cu5Pd5Na-L.	88
Fig. 44. Espectros CO-FTIR para (a) 5Pd; (b) 5Pd5Na; (c) 5Cu; (d) 5Cu5Na; (e) 5Cu5Pd; (f) 5Cu5Pd5Na-F.	90
Fig. 45. Espectros XPS para el Cu 2p de (a) 5Cu; (b) 5Cu5Na; (c) 5Cu5Pd; (d) 5Cu5Pd5Na-F; (e) 5Cu5Pd5Na-L.	92
Fig. 46. Espectros XPS para el Cu 2p de (a) 5Cu5Pd5Na-F; (b) 5Cu5Pd5Na-R1; (c) 5Cu5Pd5Na-R2; (d) 5Cu5Pd5Na-R3; (e) 5Cu-R1.	94
Fig. 47. Espectros XPS para el Pd 3d de (a) 5Pd; (b) 5Pd5Na; (c) 5Cu5Pd; (d) 5Cu5Pd5Na-F; (e) 5Cu5Pd5Na-L.	96
Fig. 48. Espectros XPS para el Pd 3d de (a) 5Cu5Pd5Na-F; (b) 5Cu5Pd5Na-R1; (c) 5Cu5Pd5Na-R2; (d) 5Cu5Pd5Na-R3.	97
Fig. 49. Espectros XPS para el Na 1s de (a) 5Cu5Pd5Na-F; (b) 5Cu5Pd5Na-L; (c) 5Cu5Pd5Na-R1; (d) 5Cu5Pd5Na-R2; (e) 5Cu5Pd5Na-R3.	100
Fig. 50. (a) imagen HRTEM del soporte TiO ₂ ; (b) TF del del TiO ₂ ; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar del TiO ₂ -A.	102
Fig. 51. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu5Pd (b) TF una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	103
Fig. 52. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu5Pd5Na-F (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	103
Fig. 53. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu5Pd5Na-R3 (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) inversa de la TF para la región seleccionada; (d) promedio	104

de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	
Fig. 54. Patrones de SAED mostrando anillos de difracción obtenidos para algunas partículas bimetalicas de las muestras 5Cu5Pd (a y b) y 5Cu5Pd5Na-F (c y d).	105
Fig. 55. Mapas elementales EDS mostrando distribución de Cu, Pd, y Ti en el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.	106
Fig. 56. Espectros EDS de nanopartículas bimetalicas del catalizador 5Cu5Pd5Na-F.	107
Fig. 57. (a), (b), (c), (d) y (e) imágenes representativas HAADF/STEM y (f), (g), (h), (i) y (j) líneas de escaneo elemental STEM/EDS de Cu y Pd para las estructuras tipo aleación Cu-Pd bien mezclada, Cu Shell/Pd Core, Cu Shell/Cu-Pd Core, Cu puro y Pd puro, respectivamente.	109
Fig. 58. Modelos para los diferentes tipos de estructuras adoptados por las partículas en los catalizadores bimetalicos.	110
Fig. 59. (a) imagen TEM de contraste Z de partículas con tamaños aproximados entre 1-5 nm; (b) y (c) espectros EEL para Cu y Pd, respectivamente, obtenidos de sitios específico marcados del 1 al 6 en la imagen (a).	113
Fig. 60. (a) imagen TEM de contraste Z de una partícula con tamaño aproximado de 3 nm; (b) y (c) espectros EEL para Cu y Pd, respectivamente, obtenidos de sitios específico marcados del 1 al 6 en la imagen (a).	114
Fig. 61. (a) imagen TEM de contraste Z de una partícula con tamaño aproximado de 8 nm; (b) y (c) espectros EEL para Cu y Pd, respectivamente, obtenidos de sitios específico marcados del 1 al 4 en la imagen (a).	115
Fig. 62. (a) imagen TEM de contraste Z de partícula con tamaño aproximado de 2 nm; (b) y (c) espectros EEL para Cu y Pd, respectivamente, obtenidos de sitios específico marcados del 1 al 4 en la imagen (a).	115
Fig. 63. (a) imagen TEM de contraste Z de una partícula con tamaño aproximado de 4 nm; (b) y (c) espectros EEL para Cu y Pd, respectivamente, obtenidos de sitios específico marcados del 1 al 5 en la imagen (a).	116
Fig. 64. Patrones XRD de (a) TiO ₂ Na; (b) 5Cu5Pd5NaF; (c) 5Cu1.5Pd5Na; (d) 5Cu0.5Pd5Na; (e) 10Cu5Pd5Na; (f) 10Cu1.5Pd5Na; (g) 10Cu0.5Pd5Na; (h) 15Cu5Pd5Na; (i) 15Cu1.5Pd5Na; (j) 15Cu0.5Pd5Na.	118
Fig. 65. Imágenes TEM de (a) 5Cu0.5Pd5Na; (b) 5Cu1.5Pd5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-F; (d) 10Cu0.5Pd5Na; (e) 10Cu1.5Pd5Na; (f) 10Cu5Pd5Na; (g) 15Cu0.5Pd5Na; (h) 15Cu1.5Pd5Na; (i) 15Cu5Pd5Na y sus correspondientes histogramas de distribución de tamaños de partículas.	121
Fig. 66. Perfiles de NH ₃ -TPD de (a) 5Cu0.5Pd5Na; (b) 5Cu1.5Pd5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-F; (d) 10Cu0.5Pd5Na; (e) 10Cu1.5Pd5Na; (f) 10Cu5Pd5Na; (g) 15Cu0.5Pd5Na; (h) 15Cu1.5Pd5Na; (i) 15Cu5Pd5Na.	122
Fig. 67. Espectros XPS para el Cu 2p de (a) 5Cu0.5Pd5Na; (b) 5Cu1.5Pd5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-F.	126
Fig. 68. Espectros XPS para el Cu 2p de (a) 10Cu0.5Pd5Na; (b) 10Cu1.5Pd5Na; (c) 10Cu5Pd5Na.	127
Fig. 69. Espectros XPS para el Cu 2p de (a) 15Cu0.5Pd5Na; (b) 15Cu1.5Pd5Na; (c) 15Cu5Pd5Na.	128
Fig. 70. Espectros XPS para el Pd 3d de (a) 5Cu0.5Pd5Na; (b) 5Cu1.5Pd5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-F.	130
Fig. 71. Espectros XPS para el Pd 3p de (a) 10Cu0.5Pd5Na; (b) 10Cu1.5Pd5Na; (c) 10Cu5Pd5Na.	131
Fig. 72. Espectros XPS para el Pd 3d de (a) 15Cu0.5Pd5Na; (b) 15Cu1.5Pd5Na; (c) 15Cu5Pd5Na.	132
Fig. 73. Porcentaje total de nanopartículas formadas únicamente por Cu, Pd o por la combinación CuPd en los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con	133

diferentes contenidos de Cu y Pd.	
Fig. 74. Porcentaje total de nanopartículas de diferente estructuras presente en los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.	135
Fig. 75. TOF inicial de glicerol, selectividad a CO ₂ y 1,2-PDO, porcentaje de nanopartículas monometálicas de Cu o Pd y fracción atómica de Cu o Pd superficial en las nanopartículas bimetalicas a diferentes contenidos de Cu y Pd.	138
Fig. A-1. Efecto de la velocidad de agitación en la rapidez inicial de reacción de glicerol.	160
Fig. A-2. Efecto de la cantidad de catalizador (5Cu5Pd5Na-F) en la rapidez inicial de reacción del glicerol.	161
Fig. D-1. Espectro XRD deconvolucionado del Catalizador 5Cu5Pd.	165
Fig. D-2. Espectro XRD deconvolucionado del Catalizador 5Cu5Pd5Na-F.	166
Fig. D-3. Espectro XRD deconvolucionado del Catalizador 5Cu1.5Pd5Na.	166
Fig. D-4. Espectro XRD deconvolucionado del Catalizador 5Cu0.5Pd5Na	167
Fig. D-5. Espectro XRD deconvolucionado del Catalizador 10Cu5Pd5Na.	167
Fig. D-6. Espectro XRD deconvolucionado del Catalizador 10Cu1.5Pd5Na.	168
Fig. D-7. Espectro XRD deconvolucionado del Catalizador 10Cu0.5Pd5Na.	168
Fig. D-8. Espectro XRD deconvolucionado del Catalizador 15Cu5Pd5Na.	169
Fig. D-9. Espectro XRD deconvolucionado del Catalizador 15Cu1.5Pd5Na.	169
Fig. D-10. Espectro XRD deconvolucionado del Catalizador 15Cu0.5Pd5Na.	170
Fig. E-1. Espectro XPS de Ti 2p para el catalizador 5Cu.	170
Fig. E-2. Espectro XPS de O 1s para el catalizador 5Cu.	171
Fig. F-1. Espectro XPS de Ti 2p para el catalizador 5Cu5Na.	171
Fig. F-2. Espectro XPS de O 1s para el catalizador 5Cu5Na.	172
Fig. F-3. Espectro XPS de Na 1s para el catalizador 5Cu5Na.	172
Fig. G-1. Espectro XPS de Ti 2p para el catalizador 5Pd.	173
Fig. G-2. Espectro XPS de O 1s para el catalizador 5Pd.	173
Fig. H-1. Espectro XPS del Ti 2p catalizador 5Pd5Na.	174
Fig. H-2. Espectro XPS del O 1s catalizador 5Pd5Na.	174
Fig. H-3. Espectro XPS del Na 1s catalizador 5Pd5Na.	174
Fig. I-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd.	175
Fig. I-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd.	175
Fig. J-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.	176
Fig. J-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.	176
Fig. K-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd5Na-L.	177
Fig. K-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd5Na-L.	177
Fig. L-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu-R1.	178
Fig. L-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu-R1.	178
Fig. M-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R1.	179
Fig. M-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R1.	179
Fig. N-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R2.	180
Fig. N-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R2.	180
Fig. Ñ-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R3.	181
Fig. Ñ-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R3.	181
Fig. O-1. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu5Pd (b) TF de partículas bimetalicas de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	182
Fig. O-2. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu0.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	183
Fig. O-3. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu1.5Pd5Na; (b) TF de una partícula	183

bimetálica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	
Fig. O-4. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu5Pd5Na-F; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	184
Fig. O-5. (a) imagen HRTEM del catalizador 10Cu0.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	184
Fig. O-6. (a) imagen HRTEM del catalizador 10Cu1.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	185
Fig. O-7. (a) imagen HRTEM del catalizador 10Cu5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	185
Fig. O-8. (a) imagen HRTEM del catalizador 15Cu0.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	186
Fig. O-9. (a) imagen HRTEM del catalizador 15Cu1.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	186
Fig. O-10. (a) imagen HRTEM del catalizador 15Cu5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.	187
Fig. P-1. (a y b), (c y d) y (e) imágenes representativas HAADF/STEM y (f y g), (h y i) y (j) líneas de escaneo elemental STEM/EDS de Cu y Pd para las estructuras tipo aleación Cu puro, Pd puro y Cu Shell/Pd Core, respectivamente.	188
Fig. P-2. (a y b), (c, d y e) imágenes representativas HAADF/STEM y (f y g), (h, i y j) líneas de escaneo elemental STEM/EDS de Cu y Pd para las estructuras tipo aleación Cu Shell/CuPd Core y aleación CuPd bien mezclada, respectivamente.	189
Fig. P-3. (a), (b), (c), (d) y (e) imágenes representativas HAADF/STEM y (f), (g), (h), (i) y (j) líneas de escaneo elemental STEM/EDS de Cu y Pd para las estructuras tipo aleación CuPd bien mezclada, respectivamente.	190
Fig. Q-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu0.5Pd5Na.	191
Fig. Q-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu0.5Pd5Na.	191
Fig. Q-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 5Cu0.5Pd5Na.	191
Fig. R-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu1.5Pd5Na.	192
Fig. R-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu1.5Pd5Na.	192
Fig. R-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 5Cu1.5Pd5Na.	193
Fig. S-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 10Cu0.5Pd5Na.	193
Fig. S-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 10Cu0.5Pd5Na.	194
Fig. S-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 10Cu0.5Pd5Na.	194
Fig. T-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 10Cu1.5Pd5Na.	195
Fig. T-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 10Cu1.5Pd5Na.	195
Fig. T-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 10Cu1.5Pd5Na.	195
Fig. U-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 10Cu5Pd5Na.	196
Fig. U-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 10Cu5Pd5Na.	196
Fig. U-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 10Cu5Pd5Na.	197
Fig. V-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 15Cu0.5Pd5Na.	197
Fig. V-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 15Cu0.5Pd5Na.	198
Fig. V-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 15Cu0.5Pd5Na.	198
Fig. W-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 15Cu1.5Pd5Na.	199

Fig. W-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 15Cu1.5Pd5Na.	199
Fig. W-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 15Cu1.5Pd5Na.	199
Fig. X-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 15Cu5Pd5Na.	200
Fig. X-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 15Cu5Pd5Na.	200
Fig. X-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 15Cu5Pd5Na.	201

LISTA DE APÉNDICES

Página

- Apéndice A.** Estimación de la existencia de limitaciones difusionales
- A-1.** Efecto de la velocidad de agitación en la rapidez de reacción inicial de glicerol
- A-2.** Efecto de la cantidad de catalizador en la rapidez de reacción inicial de glicerol
- A-3.** Efecto del tamaño de grano del catalizador en la rapidez de reacción inicial de glicerol
- A-4.** Aplicación del criterio de Weisz-Prater
- Apéndice B.** Determinación de la concentración de H₂ en la fase líquida
- Apéndice C.** Composiciones en el equilibrio para la mezcla de reacción glicerol-agua simulada por Aspen Plus.
- Apéndice D.** Espectros XRD deconvolucionados usando el programa Jade.
- Apéndice E.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu.
- Apéndice F.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Na.
- Apéndice G.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Pd.
- Apéndice H.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 5Pd5Na.
- Apéndice I.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd.
- Apéndice J.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd5Na-F.
- Apéndice K.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd5Na-L.
- Apéndice L.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu-R1.
- Apéndice M.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd5Na-R1.
- Apéndice N.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd5Na-R2.
- Apéndice Ñ.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd5Na-R3.
- Apéndice O.** Imágenes HRTEM representativas, tomadas de varias regiones de los catalizadores mono y bimetálicos promovidos y no promovidos por Na.
- Apéndice P.** Imágenes HAADF-STEM y líneas de escaneo STEM/EDS de diferentes estructuras de nanopartículas para catalizadores bimetálicos.
- Apéndice Q.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu0.5Pd5Na.
- Apéndice R.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu1.5Pd5Na.
- Apéndice S.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 10Cu0.5Pd5Na.
- Apéndice T.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 10Cu1.5Pd5Na.
- Apéndice U.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 10Cu5Pd5Na.
- Apéndice V.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 15Cu0.5Pd5Na.
- Apéndice W.** Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química

superficial del catalizador 15Cu1.5Pd5Na.

Apéndice X. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 15Cu5Pd5Na.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Desde los inicios del siglo XX, el petróleo ha sido la columna vertebral de la industria de combustibles y sustancias químicas como también la principal materia prima y plataforma para sus procesos y productos. Sin embargo, con la preocupación por la futura disponibilidad y estabilidad en la adquisición y extracción del petróleo debido a razones políticas, económicas y medioambientales, la biomasa lignocelulósica se ha propuesto como materia prima alternativa y renovable para la producción de combustibles y productos químicos. Así, la actual era de la alta demanda de las reservas del petróleo y otras fuentes de combustibles fósiles ha llevado a que las sociedades industrializadas desarrollen tecnologías que permitan utilizar eficientemente las diversas fuentes de biomasa renovables disponibles para proveer nuevas fuentes de energía, productos e intermediarios químicos [1, 2]. En el caso de los biocombustibles el proceso más utilizado ha sido la síntesis de biodiesel mediante la transesterificación catalítica, en la cual un aceite vegetal (triglicérido) reacciona con un alcohol (metanol o etanol) para producir ésteres alifáticos de ácidos grasos (biodiesel) y glicerol como subproducto [3-7].

Desde hace varios años, la Unión Europea está promoviendo fuertemente la producción y uso de biocombustibles por los Estados miembros y los países en desarrollo. De acuerdo con la Directiva de energías renovables 2009/28/EC, se espera que para el año 2020 la contribución de las fuentes de energías renovables sea el 20% del consumo total energético, incluyendo una contribución del 10% para biocombustibles líquidos destinados al transporte. En consecuencia, la producción anual de biodiesel en Europa en 2011 estuvo alrededor de 9 millones de toneladas, con una capacidad estimada de aproximadamente 24 millones de toneladas. Teniendo en cuenta que tal producción genera simultáneamente un 10% en peso de glicerol en bruto, se puede estimar fácilmente que se producen casi 1 millón de toneladas de glicerina en bruto cada año en Europa, junto con otro 1 millón de toneladas en el resto del mundo. Tal producción tiene implicaciones medio-ambientales y económicas importantes, tanto en la producción de biodiesel como en el mercado global del glicerol [8, 9].

Así, el aumento mundial en los últimos años en la producción de biodiesel, ha conducido a la disminución en los precios del glicerol debido a que la oferta mundial ha superado la demanda y, por lo tanto, su exceso se ha dispuesto para la producción de energía mediante incineración [4]. La **Fig. 1** muestra la tendencia a nivel mundial de la producción anual de glicerol del año 2010 al 2020 y su precio (crudo y refinado) del año 2001 al 2014 [9, 10]. Como se puede observar, existe una relación inversa entre el costo del glicerol crudo y la cantidad total producida. Así, la producción de glicerol crudo a nivel mundial incrementó de 0.11 a 2.50 millones de toneladas del año 2001 al 2014, mientras su precio disminuyó de 0.36 a tan solo 0.09 USD/kg en el mismo intervalo de tiempo. Aunque la tendencia en el precio del glicerol refinado varía dependiendo de la materia prima del biodiesel, también se puede observar que el precio del mismo ha disminuido significativamente, especialmente en los últimos años, así pasó de un costo de 1.51 a 0.35 USD/kg del año 2006 al 2014. Además, se estima una producción de 3.50 millones de toneladas de glicerol para el año 2020 [11-14].

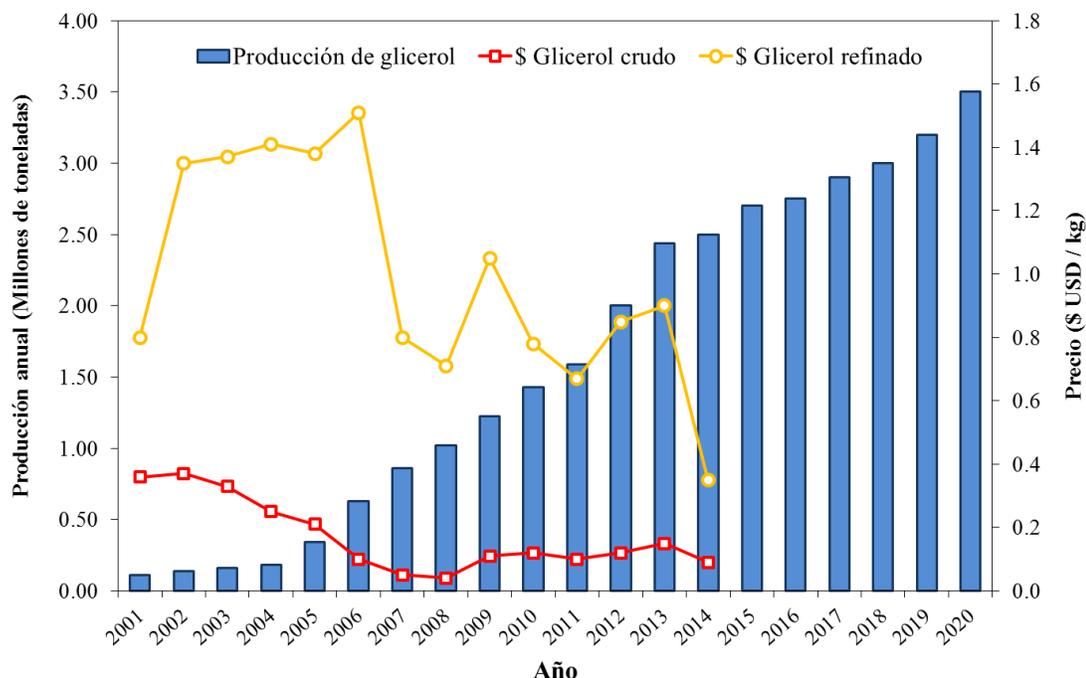


Fig. 1. Tendencia a nivel mundial en la producción y los precios de glicerol crudo y refinado. Adaptado de [9, 10].

Debido a lo anterior, en los últimos años se han incrementado los costos en la producción de biodiesel, así una revisión de estudios de viabilidad económica de producción del mismo proveniente de residuos de grasas y aceites vegetales mostró que el costo mundial de biodiesel en el año 2014 osciló entre 1.15-1.20 USD/kg [14, 15]. Estos precios demuestran que la producción actual de este biocombustible no es económicamente viable. Es por esto que hay interés en mejorar la economía de la producción de biodiesel mediante la transformación del subproducto glicerol en productos e intermediarios químicos de alto valor agregado [3]. Así nuevas tendencias en investigación, se están centrando en el desarrollo de tecnologías y materiales catalíticos que permitan aprovechar este abundante y económico subproducto y mejorar así la eficiencia económica en los procesos de obtención de combustibles a partir de fuentes renovables de energía [16-19]

El glicerol es una molécula altamente funcionalizada, lo que significa que puede ser fácilmente oxidado, reducido, halogenado, eterificado o esterificado para obtener productos químicos y materias primas alternativas, tales como ácido láctico, etilenglicol, acroleína, acetol, dioles (1,2-PDO y 1,3-PDO), dihidroxiacetona, ácido mesoxálico, 1,3-dicloropropanol, éteres de glicerol, carbonatos de glicerol y ésteres de glicerol, entre otros. La producción de hidrógeno o gas de síntesis es otro uso promisorio del glicerol [18, 20-27] (**Fig. 2**). Por esta razón el glicerol es considerado como uno de los mejores 12 potenciales químicos derivados de la biomasa ya que una amplia variedad de productos e intermediarios químicos utilizados en la industria puede ser obtenida a partir de dicha sustancia, en lugar de su incineración [4, 28-30].

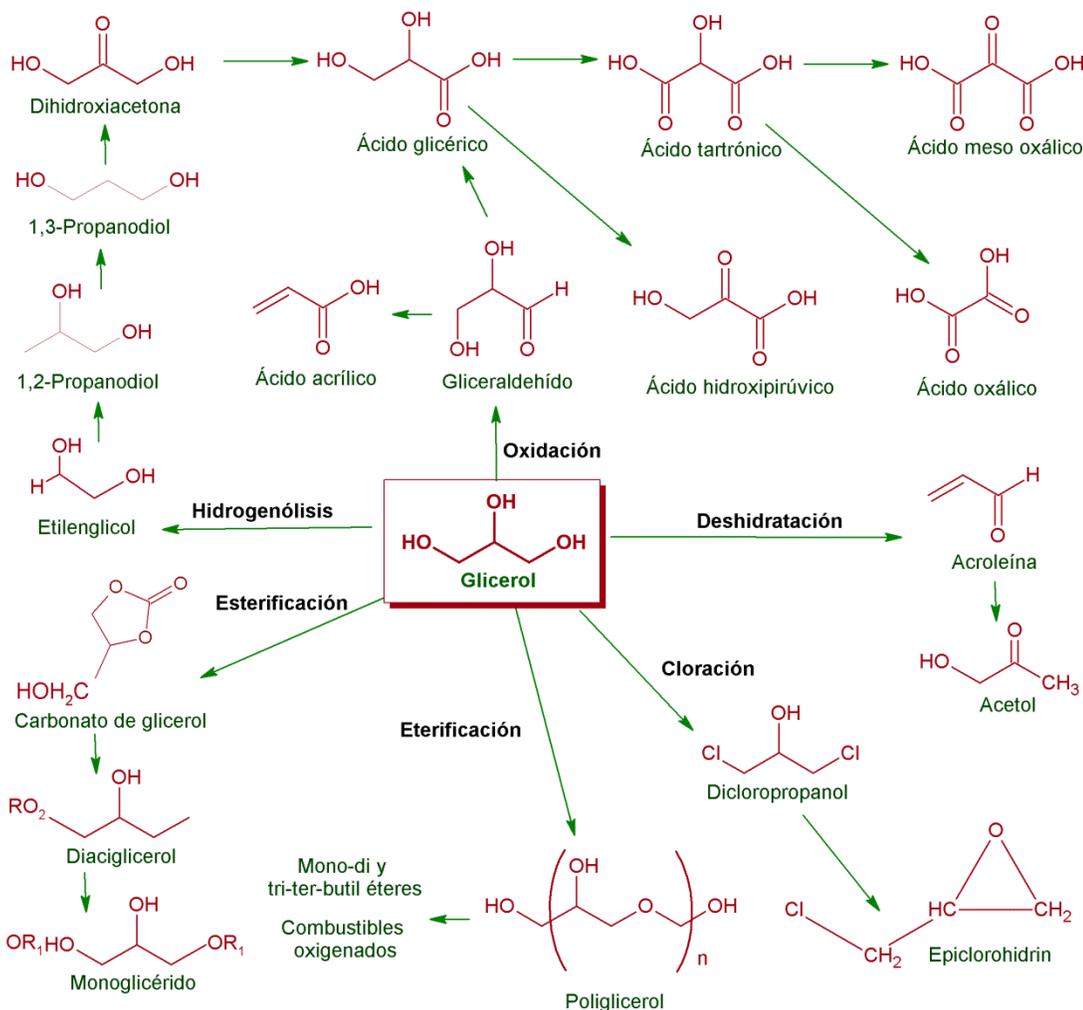


Fig. 2. Posibles rutas para la transformación de glicerol en productos de alto valor agregado. Adaptado de [17, 18, 20-26].

Entre los compuestos derivados del glicerol, el 1,2-PDO es considerado un compuesto químico de interés debido a sus aplicaciones a nivel industrial, principalmente como producto intermediario en la síntesis de resinas de poliéster, detergentes líquidos, productos farmacéuticos, cosméticos, humectantes para tabaco, sabores y fragancias, productos de cuidado personal y pinturas, alimentos para animales y electrónicos, etc. [31-34]. Una aplicación industrialmente promisorio y particularmente importante de este producto como fluidos funcionales tales como anticongelantes y refrigerantes, evitaría el uso del etilenglicol (altamente tóxico para la salud) como agente de deshielo en los sistemas de agua de enfriamiento [35-37]. De esta forma, se ha estimado una producción anual de 1,2-PDO superior a los 453593 ton/año en los Estados Unidos [6, 38]. Según datos reportados en la literatura, el mercado global del 1,2-PDO en el año 2014 se evaluó en 3.05 mil millones de dólares y se tiene pronosticado llegue a 4.1 mil millones de dólares para el año 2019, lo que representa un crecimiento anual de 6.1% del año 2014 al 2019 [39-41]. Actualmente el 1,2 PDO se produce a nivel industrial principalmente mediante rutas petroquímicas como hidratación del óxido de propileno a partir de la oxidación selectiva del propileno a temperaturas entre 125 y 200 °C y una presión de 20 Bar [36, 42]. No obstante, este proceso es criticado debido al uso de recursos petroquímicos. Además, el precio del propileno; un precursor del óxido de propileno usado para sintetizar el propilenglicol, ha

incrementado significativamente en los últimos años (de 600 USD/ton a 1600 USD/ton del año 2008 al 2013) [6, 37, 38]. El 1,2-PDO es también obtenido por la hidratación de la clorhidrina [37]. Este proceso implica el uso de ácido hipocloroso lo que conlleva a la generación de HCl, además diferentes estudios económicos afirman que el alto costo de la clorhidrina (30 USD/kg en el año 2014) no favorece la viabilidad económica del proceso (**Fig. 3**).

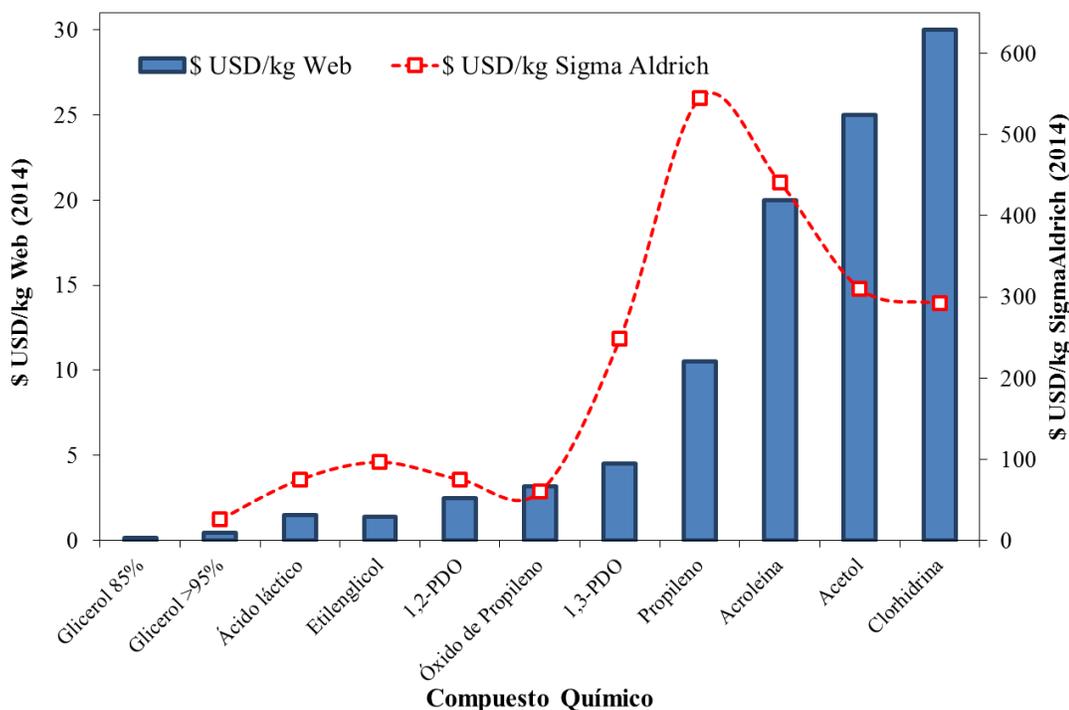


Fig. 3. Precios de los precursores usados para obtención de 1,2-PDO y los principales productos de alto valor agregado obtenidos a partir del glicerol [43, 44].

Algunos investigadores han propuesto como ruta verde alternativa a los procesos basados en el petróleo, la producción de 1,2-PDO a partir de materias primas renovables, por ejemplo, por biotransformación de azúcares o glicerol mediante la fermentación aerobia o anaerobia usando *Klebsiella pneumoniae* [37]. Sin embargo, estos procesos poseen una baja eficiencia y estabilidad metabólica. La hidrogenólisis catalítica selectiva de glicerol es otra ruta atractiva con aplicaciones industriales, ya que es un método factible y económicamente competitivo para convertir el glicerol a 1,2-PDO. Las principales industrias involucradas fuertemente en el mercado actual del propilenglicol mediante este proceso son: Archer Daniels Midland; ADM (USA.), BASF SE (Alemania), Dow Chemical Co. (USA), DuPont Tate & Lyle Bio Products LLC (USA), Global Biochem Technology Group Co. Ltd. (Hong Kong), Huntsman Corporation (USA), Lyondell Basell Industries N.V. (Holanda), SKC Co. Ltd. (Korea del Sur), y Temix International S.R.L. (Italia). Por ejemplo, ADM tiene una planta comercial con una capacidad de 0.1 millones de toneladas de 1,2-PDO generado por vía hidrogenólisis catalítica de glicerol derivado de la producción de biodiesel [36, 45].

Resulta interesante obtener el 1,2-PDO a partir del glicerol como materia prima, el cual tiene un precio en el mercado de 24 y 70 veces menor que el propileno y la clorhidrina, respectivamente, los cuales corresponden a los precursores petroquímicos usados comúnmente en la industria para la obtención del 1,2-PDO [43, 44] (**Fig. 3**). Debido a lo anterior y a la demanda global del mercado para este producto, resulta importante consolidar una investigación enfocada al estudio de un proceso catalítico heterogéneo viable para la producción de 1,2-PDO a partir de glicerol.

CAPÍTULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La HDO de glicerol a 1,2-PDO generalmente involucra varias reacciones consecutivas como también paralelas y, la actividad y perfil de productos depende fuertemente del catalizador, los promotores y las condiciones de reacción, entre otros. Así, desde las primeras investigaciones, se han realizado muchos intentos por mejorar la actividad y selectividad del proceso, ya que se requiere de la incisión selectiva de los enlaces C-O sin atacar los enlaces C-C en la molécula de glicerol. Por lo tanto, numerosos catalizadores mono y bimetalicos de metales de transición soportados como Ru [26, 28, 34, 46- 48], Pt [17, 49- 51], Re [52- 55], Au [56, 57] y Rh entre otros, se han investigado para este fin. Además, efectos del pH de la solución (ácido, básico y neutro) usando promotores ácidos (HCl, H₂SO₄) y básicos (CaO, NaOH, Na₂CO₃) sobre la actividad, selectividad y rutas de reacción, junto con una comparación de diferentes soportes (Al₂O₃, TiO₂, C, ZnO, ZrO₂, MgO, SiO₂), también han sido reportados en la literatura [17, 47, 50, 51, 58-63]. Desafortunadamente, estos catalizadores suelen promover rompimiento excesivo de los enlaces C-C, dando lugar a una baja selectividad a 1,2-PDO.

Como una alternativa más viable, están los catalizadores basados en Cu, los cuales se han investigado extensamente y han mostrado una selectividad superior a 1,2-PDO en esta reacción debido a su pobre actividad para la incisión de los enlaces C-C y alta eficiencia para la hidroxigenación de los enlaces C-O [12, 33, 64, 65]. Sin embargo, estos materiales poseen una actividad intrínseca inferior debido a que son pirofóricos y poseen baja estabilidad hidrotérmica, por lo tanto, sufren rápida desactivación lo que conlleva a la re-oxidación, sinterización y/o lixiviación de la fase activa [36, 66, 67]. Por ejemplo, Wang et al. [33] observaron la desactivación de catalizadores de Cu/ZnO debido a la sinterización de la fase activa, lo cual produjo una disminución en la conversión de glicerol de 46 a 10% cuando los materiales fueron reutilizados. Guo et al. [68] observaron un fenómeno de desactivación similar en catalizadores Cu/ γ -Al₂O₃, disminuyendo la conversión de glicerol de 36.4 a 20.2 % después del segundo reuso a 200 °C, 218 psi y 10 horas de reacción. Análogamente, Durán-Martín et al. [69] al estudiar las causas de desactivación de catalizadores Cu-ZrO₂, observaron una ligera oxidación y sinterización del cobre después de usar el catalizador en cuatro reacciones consecutivas, sin embargo, la principal causa de desactivación fue asociada a la formación progresiva de depósitos orgánicos sobre la superficie catalítica.

Existe un número muy limitado de investigaciones en las que se han reportado catalizadores de Cu activos y estables para la HDO de glicerol en medio acuoso. De esta forma, se han utilizado catalizadores de Cu/Cr₂O₃ con buen desempeño y estabilidad, atribuidas a la presencia del Cr, el cual tiene una acción estabilizante previniendo la sinterización del cobre [11, 70-74], no obstante, el uso de cromo tóxico ha limitado significativamente la aplicación de dichos materiales debido a razones principalmente ambientales. En otros estudios se ha reportado una mayor estabilidad y dispersión en catalizadores de cobre al modificarlos con B₂O₃ [66] o Ga₂O₃ [75]. Así, en el primer caso se encontró un efecto estabilizante de las especies de boro sobre las partículas de cobre soportadas en SiO₂, lo cual fue atribuido a la fuerte interacción entre el Cu y el B, no obstante, después de 56 horas de reacción se observó desactivación de los materiales debido a la sinterización y aglomeración de las especies metálicas activas, de acuerdo con los investigadores este fenómeno se previno al emplear 2-propanol en lugar de agua. Similarmente, en el segundo caso, catalizadores de Cu/ZnO modificados con Ga₂O₃, exhibieron buena estabilidad sin aparente desactivación por 4 reacciones de hidrogenólisis consecutivas por un tiempo total de 20 h a 220 °C y 363 psi.

Tratando de dar solución a las desventajas que presentan estos materiales, diferentes estudios reportados recientemente en la literatura han demostrado que el mejoramiento en la actividad y

estabilidad de los mismos depende fuertemente de si el cobre se combina con otro metal. En este contexto, se han sintetizado catalizadores de cobre combinados con Re, Ni, Rh, Ru o Pd, los cuales han mostrado excelente actividad, selectividad y estabilidad [20, 73, 76-79]. Existen diferentes hipótesis acerca del rol del metal noble en los catalizadores bimetálicos de cobre y su relación con el incremento en la actividad y estabilidad catalítica durante la HDO de glicerol en fase líquida acuosa. Por ejemplo, Xin Jin et al. [76], proponen una nueva estrategia para la síntesis y crecimiento directo de nanopartículas bimetálicas de Cu-Pd sobre grafeno para la producción de compuestos químicos de alto valor agregado a partir de polioles derivados de la biomasa como glicerol, xilitol y sorbitol. Ellos consideran que esto es un nuevo hallazgo, ya que obtienen materiales catalíticamente activos y estables, características atribuidas a la formación de partículas aleadas en las cuales el cobre es estabilizado por el Pd y el sistema sinérgico Cu-Pd favorece la generación de hidrógeno *in situ* a partir de polioles para la hidrogenólisis secuencial de la propia materia prima. Sin embargo, los autores no proveen evidencia suficientemente clara vía caracterización para soportar la formación de la aleación. Además, ellos solamente analizan la fracción líquida y no comprueban la formación de productos gaseosos. Esto es muy importante, ya que los autores especulan que bajo atmósfera inerte el hidrógeno es generado *in situ* vía deshidrogenación de glicerol, no obstante, los autores no pueden excluir la formación de hidrógeno vía reformado de glicerol.

Por otra parte, Shuixin Xia et al. [77] demuestran que la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO procede con mayor actividad utilizando el catalizador bimetálico $\text{Pd}_{0.04}\text{Cu}_{0.4}/\text{Mg}_{5.56}\text{Al}_2\text{O}_{8.56}$ en lugar de los monometálicos de Pd y Cu por separado. Este comportamiento fue atribuido a la presencia del Pd, el cual según ellos favorece la adsorción y disociación del H_2 proporcionando una alta concentración del mismo en forma activa a los sitios activos de Cu por el fenómeno spillover. Además, según los autores este mismo fenómeno favorece la reducibilidad de las especies de Cu^{2+} en la capa laminar del sólido. Desafortunadamente, estos materiales se desactivaron después de reusarlos por 5 reacciones consecutivas, lo que produjo disminución en la conversión de glicerol de 76.9 a 50.0%. La principal causa de desactivación se asoció a la lixiviación de la fase activa.

De manera análoga, los mismos investigadores compararon la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO sobre el catalizador monometálico $\text{Cu}_{0.4}/\text{Mg}_{5.6}\text{Al}_2\text{O}_{8.6}$ y los bimetálicos $\text{Rh}_{0.02}\text{Cu}_{0.4}/\text{Mg}_{5.6}\text{Al}_{1.98}\text{O}_{8.57}$ [20], $\text{Ru}_{0.02}\text{Cu}_{0.4}\text{Mg}_{5.6}\text{Al}_{1.98}\text{O}_9$ y $\text{Re}_{0.02}\text{Cu}_{0.4}\text{Mg}_{5.6}\text{Al}_{1.98}\text{O}_9$ [78]. En todos los casos se observó mayor conversión de glicerol con los catalizadores bimetálicos. Con el objetivo de investigar la razón de este mejoramiento, los investigadores llevaron a cabo la misma reacción sobre los catalizadores monometálicos $\text{Rh}_{0.02}/\text{Mg}_{5.6}\text{Al}_{1.98}\text{O}_{8.57}$, $\text{Ru}_{0.02}/\text{Mg}_{5.6}\text{Al}_{1.98}\text{O}_{8.57}$ y $\text{Re}_{0.02}/\text{Mg}_{5.6}\text{Al}_{1.98}\text{O}_{8.57}$, encontrando una conversión de glicerol significativamente baja en los tres casos (< 2%). Con estos resultados los investigadores concluyen que el mejoramiento en la actividad de los sólidos bimetálicos no se debe a la presencia adicional de sitios metálicos (Rh, Ru o Re), sino al efecto sinérgico de los sitios metálicos con los sitios de Cu, los cuales mejoran la habilidad de adsorción y activación del hidrógeno en los catalizadores de Cu. Sin embargo, las pruebas de caracterización realizadas a los materiales no son suficientes para demostrar o soportar las hipótesis realizadas por dichos investigadores.

Siguiendo con la misma temática, Sun et al. [80] obtuvieron un mayor rendimiento de 1,2-PDO en la hidrogenólisis de glicerol en fase vapor cuando modificaron con plata un catalizador comercial de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los autores especulan que el incremento en la actividad se debe a que la plata favorece la reducción de las especies de Cu y probablemente es solubilizada o absorbida por las partículas de Cu debido a que tienen la misma estructura cristalina (cúbica centrada en las caras). Sin embargo, los autores no proveen evidencia vía caracterización para soportar dichas afirmaciones. Zhou et al. [81] también estudiaron el sistema bimetálico $\text{CuAg}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la

misma reacción y reportaron un efecto promocional en la actividad y selectividad catalítica cuando el catalizador fue modificado con Ag. De acuerdo con los autores, Ag facilita la disociación del hidrógeno, lo cual favorece la reducción *in situ* de Cu bajo las condiciones de reacción y, facilita la HDO a través de la disociación del H₂. Por último, se plantea que la combinación de Cu con Ag favorece la formación de partículas más pequeñas y, en consecuencia mejora la dispersión de las partículas bimetalicas.

El sistema Ru-Cu/TiO₂ fue evaluado en la misma reacción por Salazar et al. [82] encontrando una buena actividad y estabilidad catalítica y una alta selectividad a 1,2-PDO, lo cual fue atribuido a un efecto sinérgico entre el Cu y el Ru debido a la dilución del Ru por el Cu y consecuente formación de una mezcla Cu-Ru a escala atómica. Sin embargo, los autores no proveen evidencia suficiente vía caracterización para soportar la formación de la aleación. Además, no se ilustra claramente el efecto sinérgico entre el Cu y el Ru. Similarmente, Jiang et al. [83] sinterizaron catalizadores bimetalicos de Ru-Cu soportados en arcillas y bentonitas y propusieron la existencia de una fuerte interacción entre estos dos metales y sugieren que algunos electrones del Ru pueden ser transferidos al Cu, de esta manera atribuyen el mejoramiento en la actividad catalítica a la formación de partículas bimetalicas de Ru-Cu.

Por otra parte, Gandarias et al. [79, 84] proponen el sistema bimetalico Ni-Cu/Al₂O₃, activo y selectivo para la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida a 1,2-PDO usando ácido fórmico como fuente de hidrógeno. Ellos atribuyen la formación de la aleación Ni-Cu como la responsable de la selectividad y actividad catalítica, sin embargo, no proveen evidencia suficientemente clara vía caracterización para soportar la formación de la aleación. Además, Tuza et al. [85] evaluaron un sistema bimetalico similar obtenido a partir de precursores tipo hidrotalcitas para el reformado de glicerol a hidrógeno y formación simultánea de 1,2-PDO. La actividad y selectividad catalítica fue atribuida a un efecto sinérgico donde la presencia de Cu mejora la dispersión y reducibilidad del Ni.

En varios de los anteriores estudios se ha demostrado que la actividad catalítica de los materiales basados en Cu se puede mejorar en condiciones básicas, especialmente cuando se añade NaOH en la solución de glicerol. Además, contrario a lo demostrado con los catalizadores basados en metales nobles [50, 55, 56, 86], la actividad catalítica de catalizadores de Cu se puede mejorar en condiciones básicas, sin afectar significativamente la selectividad a 1,2-PDO [12, 30, 87, 88]. Dicho mejoramiento se ha relacionado comúnmente en ambos tipos de catalizadores, con el incremento en el pH de la solución, favoreciendo la reactividad de los intermediarios (como gliceraldehído, acetol y dihidroxiacetona, entre otros) hacía la formación del 1,2-PDO por diferentes rutas. Sin embargo, el rol de los promotores básicos es muy complejo y no se puede generalizar su efecto para todos los tipos de fase activa, ya que ciertos catalizadores pueden ser más activos que otros en presencia de una base. Además, recientes investigaciones han demostrado que el papel de los promotores básicos no se limita únicamente a modificar las rutas de reacción sino también pueden afectar negativa o positivamente las propiedades fisicoquímicas y estabilidad de los catalizadores durante la HDO de glicerol [87, 89]. Sin embargo, el cómo y el por qué los promotores básicos como el sodio afectan la actividad y estabilidad de los catalizadores de cobre en HDO de glicerol, es un aspecto de la química de superficie que continúa aún sin esclarecerse.

Los resultados obtenidos en las anteriores investigaciones demuestran que la combinación del Cu con otro metal noble favorece la actividad y estabilidad del material resultante para la hidrogenólisis de una solución acuosa básica de glicerol líquida sin afectar significativamente la selectividad a 1,2-PDO. Como se mencionó anteriormente, existen algunos reportes que indican que la adición de una pequeña cantidad de metal noble (Pd, Rh, Re, Ru) a los catalizadores

basados en Cu incrementa su actividad y mejora su estabilidad, sin embargo, se debe hacer una elección cuidadosa de dicho metal, ya que éste debe tener bajas velocidades para el rompimiento del enlace C-C, esto con la finalidad de no modificar significativamente la selectividad del Cu hacia PDO. De acuerdo con resultados reportados por Huber et al. [90] y Davda et. al. [91], se considera que el Pd podría cumplir con estos criterios y ser un metal promisorio para estabilizar los catalizadores de cobre manteniendo su selectividad a 1,2-PDO. Huber et. al. [90] confirman esta aseveración reportando que la actividad de catalizadores monometálicos de Pt, Ni, Ru, Rh y Pd en términos de producción de H₂ disminuye en el orden Pt > Ni > Ru > Rh >> Pd. Similarmente Liguras et. al. [92] observaron que tanto la selectividad a H₂ como a CO sigue el orden Rh >> Pt > Ru = Pd. Adicionalmente, Frusteri et. al. [93] encontraron que el catalizador de Pd resultó ser el menos selectivo hacia la producción de H₂ entre sistemas basados en Rh, Co, Ni y Pd.

Por otro lado, uno de los retos de trabajar en reacciones de hidroxigenación en fase acuosa para la producción de H₂ y productos desoxigenados como alcanos, alcoholes y polioles es evitar el uso de soportes catalíticos convencionales como SiO₂, Al₂O₃, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Nb₂O₅, y Zeolitas entre otros, mismos que no son estables hidrotérmicamente [94]. Por ejemplo, la alumina sufre una transformación de fase de γ -Al₂O₃ a boehmita (AlOOH) con un 64% de pérdida de área superficial bajo condiciones de reformado en fase acuosa [95, 96]. Catalizadores basados en SiO₂ también perdieron área superficial bajo condiciones hidrotérmicas vía colapso de los poros [97]. La pérdida de área superficial de soporte bajo condiciones de reacción en fase acuosa, afecta negativamente el desempeño de la fase activa, resultando en sinterización del metal [94, 98]. Materiales como TiO₂ y ZrO₂ se han reportado como estables hidrotérmicamente hasta 350 °C en ambientes acuosos por Eliot et. al. [99] y Mercera et. al. [100]. Sin embargo, la fase cristalina metaestable tetragonal de la ZrO₂ puede transformarse a monoclinica durante los tratamientos térmicos [12]. Así, basados en estos reportes, se considera interesante evaluar catalizadores bimetalicos de CuPd soportados sobre TiO₂ para la de hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa.

Por lo tanto, se espera que el sistema bimetalico Cu-Pd soportado en TiO₂ y promovido por el sodio sea activo, selectivo y estable para la producción de 1,2-PDO con alto rendimiento a partir de la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa a presión moderada de hidrógeno, y aunque algunos avances se han hecho recientemente, la temática aún demanda de estudios a nivel fundamental para su comprensión y posterior implementación, ya que muchas de las hipótesis planteadas carecen de un sustento experimental suficiente que permitan esclarecer realmente cuál es el papel del metal noble y del promotor básico en la actividad y estabilidad catalítica. Además, las pruebas de caracterización realizadas a los materiales no son suficientes para demostrar o verificar la validez de las hipótesis planteadas. Igualmente, la distribución, rol y naturaleza de las especies superficiales depositadas sobre el soporte no han sido determinadas y explicadas con claridad, lo cual evita dilucidar claramente las relaciones fundamentales entre estructura, reactividad y estabilidad asociadas a esta clase de materiales.

En el presente trabajo se llevó a cabo la caracterización cinética y fisicoquímica de los materiales Cu/TiO₂, Pd/TiO₂, Cu/TiO₂-Na, Pd/TiO₂-Na, Cu-Pd/TiO₂ y Cu-Pd/TiO₂-Na con diferente relación Cu/Pd mediante diferentes pruebas catalíticas y el uso de una amplia gama de técnicas de caracterización que permitieron dilucidar claramente las relaciones fundamentales entre estructura, reactividad y estabilidad asociadas a esta clase de materiales y determinar la naturaleza química, composición y distribución de las especies para entender los fenómenos de aleación y segregación superficial de ambos metales dentro de las nanopartículas bimetalicas individuales. Los resultados obtenidos en este estudio servirán como un sistema modelo para

mejorar el entendimiento de la conversión selectiva de los catalizadores bimetalicos basados en cobre promovidos por sodio.

2.1. Objetivos

2.1.1. General

Determinar la naturaleza química, composición y distribución de los sitios activos (Cu, Pd y Na) soportadas sobre TiO_2 y relacionarlas con la actividad, selectividad y estabilidad catalítica en la hidroxidación de glicerol en fase líquida acuosa.

2.1.1. Específicos

- Esclarecer el papel del Pd en la actividad y estabilidad catalítica de los catalizadores bimetalicos de cobre y relacionarlo con la naturaleza de los materiales.
- Aclarar el rol del Na en la actividad, selectividad y estabilidad catalítica y su relación con la naturaleza de los materiales bimetalicos de CuPd.
- Evaluar el efecto del contenido de Cu y Pd en la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores bimetalicos de CuPd promovidos por Na.
- Dilucidar las principales rutas de reacción para la obtención de 1,2-PDO en la HDO de glicerol sobre catalizadores bimetalicos de CuPd.
- Conocer parámetros cinéticos globales (orden de reacción, constante de rapidez inicial, energía de activación, etc.) para el consumo de glicerol y de formación de los principales productos en la HDO de glicerol sobre catalizadores bimetalicos de CuPd.
- Analizar el desempeño catalítico del mejor material en un sistema de flujo continuo y contrastarlo con el observado en un reactor por lotes.

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Preparación y tratamiento de los materiales catalíticos

Se sintetizaron por el método de impregnación húmeda del polvo TiO_2 comercial (Degussa P-25) catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por sodio. Para la preparación del catalizador monometálico de cobre no promovido por sodio ($5\%\text{Cu}/\text{TiO}_2$), se impregnó el soporte con una solución acuosa del precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99.99%) de la concentración necesaria para obtener la carga deseada de metal (5 mL agua/g TiO_2). Se secó la muestra obtenida en un horno a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, después se calcinó en una mufla desde temperatura ambiente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ a una rampa de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y manteniéndola a esa temperatura por 2 horas. Se preparó, secó y calcinó de manera similar un catalizador monometálico de paladio sin sodio ($5\%\text{Pd}/\text{TiO}_2$), pero usando una solución de $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (Sigma Aldrich 99.99%) en acetona con la concentración del precursor necesaria para obtener la carga de paladio deseada (5 mL acetona/g TiO_2).

Para la preparación de los catalizadores monometálicos de Cu y Pd promovidos con sodio ($5\%\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Na}$ y $5\%\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Na}$), primero se impregnó el soporte TiO_2 con una solución de NaOH (Sigma Aldrich 98%) en metanol con la cantidad necesaria de precursor para obtener el porcentaje de sodio deseado (5 mL metanol/g TiO_2). Los sólidos resultantes se trataron térmicamente bajo las mismas condiciones usadas para los catalizadores monometálicos sin sodio. Posteriormente se impregnó el Cu o el Pd sobre el soporte modificado con sodio ($\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Na}$) y nuevamente se secaron y calcinaron los materiales obtenidos siguiendo el mismo procedimiento experimental.

También se prepararon por el método de impregnación húmeda secuencial del Na, luego el Cu y finalmente el Pd, catalizadores bimetalicos promovidos y no promovidos por Na con diferente relación atómica Cu/Pd y diferente contenido total metálico, donde después de cada una de las etapas de impregnación, los sólidos resultantes se sometieron a los mismos tratamientos térmicos usados en las etapas de secado y calcinación con los catalizadores monometálicos.

Los análisis del contenido de Na por AAS realizados a los catalizadores promovidos por Na (Ver la sesión de resultados de caracterización) mostraron que aproximadamente el 80% del Na presente en los catalizadores se lixivia en la solución de glicerol durante el primer uso, posteriormente en el segundo uso, otro 10% adicional del Na remanente en el catalizador se lixivia. Sin embargo, el porcentaje restante de Na (10%) en los catalizadores permanece constante después del segundo reuso. Por lo tanto, para evaluar el efecto del Na residual en la actividad, selectividad y estabilidad catalítica, se tomó una porción del catalizador $5\%\text{Cu}\text{-}5\%\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Na}$ y se lavó varias veces con agua desionizada caliente con el fin de obtener un material con el mínimo contenido de Na. Este procedimiento se llevó a cabo mediante agitación continua a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 1 hora. El sólido resultante se filtró, secó, calcinó y redujo bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. Finalmente, se sintetizó un nuevo catalizador bimetalico con un 0.5% en peso de Na para comparar su actividad, selectividad y estabilidad catalítica con los demás catalizadores.

Todos los catalizadores obtenidos se tamizaron con una serie de tamices estándar A.S.T.M malla 200, para obtener tamaños de partícula entre 74 y $105\text{ }\mu\text{m}$. Finalmente, antes de cada reacción, los catalizadores se redujeron por calentamiento a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ manteniéndolos a esta temperatura por 3 horas, en un flujo de 25 mL/min de 10 % H_2/Ar .

En la **Tabla 1** se muestran todos los catalizadores sintetizados frescos y usados con su respectiva codificación.

Tabla 1. Lista de catalizadores sintetizados con su respectivo código.

Catalizador	Código	Relación atómica Cu/Pd nominal
TiO ₂	TiO ₂	-
TiO ₂ -5% Na	TiO ₂ -Na	-
5% Cu/TiO ₂	5Cu	-
5% Cu/TiO ₂ -5% Na	5Cu5Na	-
5% Cu/TiO ₂ -2.5% Na	5Cu2.5Na	-
5% Pd/TiO ₂	5Pd	-
5% Pd/TiO ₂ -5% Na	5Pd5Na	-
5% Pd/TiO ₂ -2.5% Na	5Pd2.5Na	-
5% Cu-5% Pd/TiO ₂	5Cu5Pd	1.7
5% Cu-5% Pd/TiO ₂ -0.5% Na	5Cu5Pd0.5Na	1.7
5% Cu-5% Pd/TiO ₂ -5% Na	5Cu5Pd5Na-F	1.7
5% Cu-1.5% Pd/TiO ₂ -5% Na	5Cu1.5Pd5Na	5.6
5% Cu-0.5% Pd/TiO ₂ -5% Na	5Cu0.5Pd5Na	16.8
10% Cu-5% Pd/TiO ₂ -5% Na	10Cu5Pd5Na	3.4
10% Cu-1.5% Pd/TiO ₂ -5% Na	10Cu1.5Pd5Na	11.2
10% Cu-0.5% Pd/TiO ₂ -5% Na	10Cu0.5Pd5Na	33.5
15% Cu-5% Pd/TiO ₂ -5% Na	15Cu5Pd5Na	5.0
15% Cu-1.5% Pd/TiO ₂ -5% Na	15Cu1.5PdNa	16.8
15% Cu-0.5% Pd/TiO ₂ -5% Na	15Cu0.5Pd5Na	50.2
5% Cu-5% Pd/TiO ₂ -5% Na-Lavado	5Cu5Pd5Na-L	1.7
5% Cu-5% Pd/TiO ₂ -5% Na-Reciclado por primera vez	5Cu5Pd5Na-R1	1.7
5% Cu-5% Pd/TiO ₂ -5% Na- Reciclado por segunda vez	5Cu5Pd5Na-R2	1.7
5% Cu-5% Pd/TiO ₂ -5% Na- Reciclado por tercera vez	5Cu5Pd5Na-R3	1.7
5% Cu-5% Pd/TiO ₂ -5% Na- Reciclado por cuarta vez	5Cu5Pd5Na-R4	1.7
5% Cu-5% Pd/TiO ₂ -0.5% Na- Reciclado por primera vez	5Cu5Pd0.5Na-R1	1.7
5% Cu/TiO ₂ - Reciclado por primera vez	5Cu-R1	-

3.2. Hidrodesoxigenación de glicerol en un reactor por lotes

Las reacciones de hidrodesoxigenación de glicerol (Sigma Aldrich 99.9%) en fase líquida acuosa se llevaron a cabo en un autoclave de alta presión (Reactor Parr Instruments) de acero inoxidable de 320 mL de capacidad, equipado con controladores de temperatura, agitación y presión; y válvulas para la toma de muestras líquidas y gaseosas. Se introdujo en el reactor 50 mL de solución acuosa de glicerol (20 % w/w) y 300 mg de catalizador previamente reducido. Posteriormente se purgó el reactor 3 veces con nitrógeno puro y presurizado con H₂ hasta 100 psi, luego se calentó hasta 220 °C. Finalmente, la reacción se llevó a cabo manteniendo la agitación mecánica a una velocidad constante de 480 rpm. Todas las reacciones se llevaron a cabo durante 6 horas. Para determinar la actividad de la mezcla física de los catalizadores monometálicos promovidos por sodio, se cargó al reactor 300 mg de cada uno de los sólidos conteniendo 2.5 % Na para obtener una cantidad de Na, Pd y Cu equivalente al catalizador bimetalico.

También se llevaron a cabo reacciones de hidrodesoxigenación y reformado de una solución al 20 % en peso de glicerol a 220 °C y 100 psi de N₂ usando diferentes catalizadores. Además, se estudió el efecto del pH inicial de la solución de reacción de hidrogenólisis de

glicerol usando algunos catalizadores bimetálicos a 220 °C y 100 psi de H₂, para lo cual se utilizaron diferentes cantidades de promotores como CaO o NaOH para obtener el pH deseado.

Durante el transcurso de las reacciones se tomaron muestras cada hora y su cuantificación se realizó por cromatografía de gases empleando el método de estándar interno (*n*-butanol) mediante curvas de calibración. Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6850 equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar HP-INNOWAX. Los productos de reacción se identificaron en un espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent 5975 con un FID y una columna capilar HP-PLOT Q.

Una vez finalizada cada reacción, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente, luego mediante el uso de una ampolla de vidrio para muestras gaseosas marca Supelco (Gas Sampling Bulb with Glass Stopcock, 125 mL) se tomaron varias muestras gaseosas, las cuales posteriormente se inyectaron mediante una jeringa marca Supelco (Gas tight with luer lock valve, 10 mL) a dos cromatógrafos de gases equipados cada uno con un detector de conductividad térmica (TCD). Para la cuantificación de H₂ se usó un cromatógrafo de gases marca Shimadzu GC-12A equipado con una columna empacada Porapak Q, mientras CO y CO₂ se cuantificaron usando un cromatógrafo de gases HP 5890 GC equipado con una columna capilar HP-PLOT Q. No se identificaron hidrocarburos como metano, etano y propano con ninguno de los catalizadores evaluados en el presente trabajo.

El balance de carbono en cada experimento se reporta como el porcentaje de carbono cuantificado para el sistema (líquido y gaseoso) al finalizar cada reacción (6 horas). Su valor siempre fue superior al 93 %. La cantidad de carbono perdido en el sistema puede deberse a la pérdida de los productos gaseosos durante la toma de muestras líquidas de la mezcla de reacción, ya que el reactor no se equipó con un separador y analizador de los productos líquidos y gaseosos simultáneamente, por lo tanto, es inevitable la pérdida de una pequeña cantidad de los productos en la fase gaseosa durante la toma de muestras líquidas.

La conversión de glicerol se calculó de acuerdo con la **Ec. 1**.

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{moles de glicerol convertidas}}{\text{moles iniciales de glicerol}} \times 100\% \quad (\text{Ec. 1})$$

La selectividad de los productos se calculó con base a los moles de carbono de acuerdo con la **Ec. 2**.

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{moles de carbono del producto formado}}{\sum \text{moles de carbono de todos los productos}} \times 100\% \quad (\text{Ec. 2})$$

Aunque los métodos usados para determinar el número de moles de Cu o Pd superficial, se llevaron a cabo a condiciones experimentales diferentes (fase gas) de las condiciones a las cuales se realizaron las reacciones de hidrogenación de glicerol (fase líquida), estos datos fueron usados para determinar una actividad catalítica aproximada o aparente para los catalizadores mono y bimetálicos en términos de la frecuencia de recambio, conocida por sus siglas en inglés como TOF (**Ec. 3**). Además, los resultados de caracterización fisicoquímica, estructural y superficial de los catalizadores bimetálicos sugieren que la mayoría de partículas bimetálicas de Cu-Pd pueden adoptar una estructura aleada rica en Cu superficial con

pequeñas cantidades de Pd superficial. En otras palabras, los resultados demuestran que la mayoría de partículas son un sistema de núcleos de Cu-Pd o Pd ricos en Cu superficial y parcialmente cubiertos por átomos de Pd. Por otro lado, nuestros resultados demostraron que el Pd tiene un rol clave en el incremento de la actividad catalítica y por lo tanto, tiene una influencia significativa en el mejoramiento de la rapidez global de reacción, por lo tanto, la actividad inicial de los catalizadores bimetálicos se expresó en términos de la suma total de los moles de Cu + Pd superficiales presentes en el material bimetálico, de acuerdo con la **Ec. 3**.

$$TOF (s^{-1}) = \frac{\text{Velocidad inicial de glicerol (mmoles consumidas de glicerol / s} \times g_{Cat})}{\text{mmoles superficiales de (Cu + Pd) / } g_{Cat}} \quad (\text{Ec. 3})$$

No obstante, es importante aclarar que la actividad catalítica aproximada o aparente en este trabajo se interpretará de acuerdo con lo reportado por el grupo de Ribeiro [101-104], es decir, como un rendimiento por tiempo y por sitio activo (STY) más que como una frecuencia de recambio (TOF) verdadera. Ya que debido a la complejidad del conjunto de reacciones de reformado e hidrogenación a causa de los diferentes intermediarios que sufren reacciones en paralelo y en serie con posible inhibición por ciertos productos, fue difícil lograr condiciones diferenciales. Así la actividad catalítica se podría tomar como un TOF aparente o aproximado.

En el caso de las reacciones catalíticas con los catalizadores promovidos y no promovidos con Na sin adición externa de hidrógeno (atmosfera inerte), la actividad catalítica para el consumo de glicerol y la producción de hidrógeno se calculó al finalizar la reacción y se estimó en términos del número de frecuencia de acuerdo con la **Ec. 4.**, conocida por sus siglas en inglés como TON.

$$TON = \frac{\text{Glicerol consumido (mmol } g_{cat}^{-1})}{\text{Sitios superficiales de Cu y / o Pd (mmol } g_{cat}^{-1})} \quad (\text{Ec. 4})$$

Los análisis cinéticos se realizaron usando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F. Las velocidades de reacción inicial se encontraron usando el método diferencial mediante el ajuste de los datos experimentales. Se variaron parámetros como la temperatura de la reacción, la presión inicial de hidrógeno y la concentración inicial de glicerol (**Tabla 2**), para evaluar su efecto sobre la velocidad inicial de reacción del glicerol y de formación de los productos mayoritarios, así como también para establecer las ecuaciones cinéticas.

Tabla 2. Intervalo de los parámetros experimentales estudiados para el análisis cinético.

Parámetro	Intervalo
Temperatura (°C)	180-220
Presión inicial de hidrógeno (psi)	50-200
Concentración inicial de glicerol (% W/W)	20-40

3.3. Hidrogenación de glicerol en un reactor de flujo

El catalizador 5Cu5Pd5Na-F también se evaluó en un reactor de flujo pistón de lecho empacado. Se usaron como reactores tubos de cuarzo (10 mm x 6 mm x 200 mm, DE x DI x L). Estos reactores se conectaron mediante férulas de grafito y accesorios estándar marca Swagelok. Los catalizadores se sostuvieron por tapones de lana de cuarzo y varillas de

cuarzo. El reactor se colocó en un bloque calefactor de aluminio equipado con un controlador de temperatura PID (Omega). La temperatura se controló y monitoreó a través de un termopar tipo K (Omega Engineering) insertado en la parte superior del lecho de catalizador y un controlador PID (Omega Engineering). La presión del sistema se controló a través de un regulador de contrapresión (GO Reguladores). Antes de la introducción de la solución líquida de glicerol, los catalizadores se redujeron *in situ* en las condiciones descritas anteriormente.

Las reacciones de glicerol en fase líquida acuosa se llevaron a cabo isotérmicamente a 220 °C y 32 bar, con una solución acuosa de glicerol al 20 % en peso bombeada al sistema usando una bomba tipo Tele-dyne ISCO (100DM) con una velocidad de alimentación constante. La carga de catalizador se varió entre 80 y 213 mg. Las velocidades de flujo de alimentación de la solución de glicerol se variaron entre 0.01 mL/min y 0.6 mL/min, correspondientes a velocidades espaciales horarias por peso (WHSV, gramos de glicerol/(gramos de catalizador x h)) entre 0.5 y 93 h⁻¹ para controlar la conversión de glicerol. En todas las reacciones se usó un flujo de hidrógeno constante de 14.0 cm³/min (el cual es menor que la presión usada en las pruebas por lotes). Los productos de la fase gaseosa se recolectaron y analizaron en línea haciendo fluir continuamente 13.5 cm³/min de gas Ar como estándar interno a través de un separador de fases líquido/gas (Jurgusen). Luego la mezcla de Ar/productos se alimentó a dos cromatógrafos de gases (Agilent 6890 y 7890) equipados con columnas empacadas (Carboxen-1000) y TCDs. Se utilizaron como gases acarreadores, helio (para la detección de hidrocarburos y COx en fase gaseosa) y nitrógeno (para la detección de hidrógeno). Las muestras del efluente en fase líquida se recogieron periódicamente y se analizaron fuera de línea usando un Agilent 7890 con una columna capilar (DB-WAX) y un inyector automático (Agilent 7693). Los balances de masa del sistema generalmente cerraron alrededor de 100 ± 2 %, y los balances de carbono del sistema generalmente cerraron alrededor de 100 ± 5%. El balance de carbono del sistema se cuantificó para todos los productos en fase gaseosa y líquida, así como la alimentación sin reaccionar. La rapidez de reacción tanto para el reactivo como para los productos se expresaron de forma similar a las determinadas en el sistema batch, es decir, como rendimientos por hora por sitio activo (TOF). Los errores en los TOF medidos se basaron en un intervalo de confianza del 97% del intervalo de 6 repeticiones a las mismas condiciones. La estimación de la energía de activación aparente se obtuvo mediante la variación de la temperatura en un intervalo de 180-220 °C, mientras se mantuvieron las otras condiciones de reacción constantes.

3.4. Caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos

Se caracterizaron diferentes catalizadores mono y bimetálicos frescos y usados por una amplia gama de técnicas de caracterización.

3.4.1. Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

La composición elemental (Na, Pd y Cu) se determinó con un espectrofotómetro de absorción atómica Varian, modelo Spectra AA-20FS.

3.4.2. Fisorción de nitrógeno (BET)

Las medidas de área superficial y porosidad de los catalizadores se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb Automated. Antes de realizar el análisis, aproximadamente 70 mg de cada muestra se desgasificó durante 6 horas a 150 °C a una presión de vacío de 30 mTorr para asegurar que la superficie estuviera limpia, seca y libre de especies débilmente

adsorbidas. Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes y los catalizadores se hicieron a 75.2 K.

3.4.3. Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas se determinaron a partir de patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo, los cuales fueron recolectados en aire a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker Avance D-8 con una geometría Bragg-Brentano θ - θ , empleando una fuente de radiación K α del Cu con filtro de Ni-Cu 0.5% a 40kV y 40 mA, una longitud de onda igual a 1.54 Å y un detector de silicio sensible a la posición unidimensional (Bruker, Lynexe). La intensidad de la difracción en función del ángulo 2θ se midió en un intervalo de escaneo de 15-80° con tamaño de paso 2θ de 0.02 °/min. La identificación de las fases se realizó con ayuda de las bases de datos: Internacional Centre of Diffraction Data (ICDD) y Joint Committee on Powder Diffraction Standards files (JCPDS). Además el procesamiento de los datos y las deconvoluciones de los picos se realizaron usando el programa Jade 6.

3.4.4. Reducción con H₂ a temperatura programada (H₂-TPR)

Los análisis de reducción con hidrógeno a temperatura programada (H₂-TPR) de los catalizadores calcinados se llevaron a cabo a 10 °C/min desde 25 °C hasta 800 °C en un flujo constante de 25 mL/min de 10 % H₂/Ar (Infra, México). La corriente del detector fue de 100 mA y temperatura de la celda de 100 °C para evitar condensación de H₂O en ella. La cantidad de hidrógeno consumido se obtuvo mediante curvas de calibración de reducción de CuO (99%, Merck) bajo las mismas condiciones de reducción.

3.4.5. Espectroscopía de reflectancia difusa de ultravioleta visible (UV-Vis-DRS)

Los espectros UV-Vis se obtuvieron por reflectancia difusa (DRS) en un equipo dispersivo (Varian, modelo 5E Cary) en el intervalo de 200 a 800 nm, con una celda de reflectancia difusa (Harrick: Praying Mantis) a temperatura ambiente y se presentan con la función Kubelka- Münk F(R). Además, para evaluar la contribución de las especies de Cu y Pd, a todos los espectros se les restó la contribución del soporte.

3.4.6. Quimisorción de H₂ y CO

La dispersión de Pd en los catalizadores mono y bimetalicos se determinó por el método de quimisorción de H₂ y CO en un equipo de adsorción Micromeritics Autochem II 2920. Para esto se utilizaron 5% H₂/Ar o 5% CO/He como moléculas prueba. Antes las muestras se redujeron *in situ* en flujo (2 °C/min) de 5% H₂/Ar hasta 300 °C y se mantuvieron a esta temperatura por 1 hora, posteriormente se enfriaron hasta 100 °C en flujo de He y se recolectaron los datos de quimisorción a esta temperatura. La dispersión de Pd (% D_{Pd}) se calculó de los datos de quimisorción de H₂ o CO usando la **Ec. 5** [105].

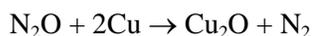
$$\% D_{Pd} = 100\% \left(\frac{V_s \times SF \times MW_{Pd}}{SW \times F_{Pd} \times 22414} \right) \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde V_s es el volumen en mL de gas adsorbido (CO o H₂ en cm³ a condiciones estándar), SW es el peso de la muestra (g), F_{Pd} es la fracción de Pd en la muestra, MW_{Pd} es el peso molar del Pd (g/mol) y SF es el factor estequiométrico, tomado como 1 [106-108].

Es bien sabido que el CO se puede adsorber sobre Pd en diversas configuraciones (CO en forma lineal, puente o multicéntrico) y que la dispersión de Pd depende de la estequiometría de la quimisorción [106-108]. Renouprez et al. [108] concluyeron a partir de los espectros de IR de CO adsorbido sobre partículas de Pd-Cu aleadas de varias composiciones, que la adición de Cu al Pd reduce fuertemente la presencia de CO multicéntrico con respecto al CO lineal, por lo tanto, ellos afirman que el CO es quimisorbido sobre el Pd solamente en forma lineal. Similarmente, los resultados obtenidos en el presente trabajo por FTIR de los catalizadores bimetalicos usados en esta investigación, revelaron adsorción de CO mayoritariamente en forma lineal sobre las partículas bimetalicas. Como consecuencia, el factor SF estequiométrico se tomó también como 1 para el cálculo de la dispersión de Pd en los catalizadores bimetalicos usando CO.

3.4.7. Oxidación de N_2O seguida por titulación de H_2

El óxido nitroso (N_2O) puede ser usado para la estimación del área superficial de Cu en los catalizadores mono y bimetalicos, ya que el N_2O oxida selectivamente los átomos superficiales de Cu en un intervalo de temperatura de 20 a 120 °C de acuerdo con la siguiente reacción:

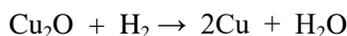


Directamente de la estequiometría de la anterior reacción, se podría calcular el consumo de N_2O o la producción de N_2 para determinar la cantidad de átomos superficiales de Cu presente en cada catalizador. Así, los moles superficiales de Cu presentes en los catalizadores mono y bimetalicos se determinó por oxidación de N_2O seguida por una titulación con H_2 usando el procedimiento descrito por Van Der Grift et al. [109], Gervasini and Bennici [110] y Shuixin Xia et al. [77], pero con algunas modificaciones. Para esto, cada muestra se sometió a un primer TPR en flujo de 5% H_2/N_2 (30 mL/min) hasta 450 °C. Posteriormente, la muestra se purgó en flujo de He hasta 50 °C. A continuación se dejó pasar una mezcla de 20 % N_2O/N_2 (30 mL/min) por 30 minutos para la oxidación selectiva de los átomos de Cu superficial a Cu_2O . Posteriormente se purgó el reactor con He para remover el oxidante físicamente adsorbido. Finalmente, se realizó un segundo TPR bajo las mismas condiciones del primero.

La dispersión de Cu ($\%D_{Cu}$) se calculó de acuerdo con la **Ec. 6**.

$$\% D_{Cu} = \frac{\text{moles de Cu superficial}}{\text{moles totales de Cu}} \times 100\% \quad (\text{Ec. 6})$$

El consumo de hidrógeno en el segundo TPR, corresponde a la reducción de los moles de Cu superficial presentes en el catalizador, determinados de acuerdo con la siguiente reacción química:



Los moles totales de Cu para cada catalizador, se obtuvieron por análisis de AAS de Cu.

3.4.8. Desorción de NH₃ a temperatura programada (NH₃-TPD)

Los análisis de desorción de NH₃ se llevaron a cabo en un equipo Bel Japan, modelo Belcat. Para esto primero se realizó un pretratamiento de los sólidos en flujo de helio (50 mL/min) a 5 °C/min hasta 350 °C y se dejaron 2 horas a esta temperatura, con el fin de remover las impurezas y humedad presentes en cada catalizador. Posteriormente, se disminuyó la temperatura hasta 50 °C con el mismo flujo de helio. Luego se puso en contacto con la mezcla 5% NH₃/He (50 mL/min) por 30 minutos, para asegurar la saturación completa de los catalizadores. A continuación las muestras se purgaron con helio durante 10 minutos para remover el amoníaco físicamente adsorbido. Por último, se realizó la desorción del amoníaco aumentando linealmente la temperatura del sistema a 10 °C/min hasta 800 °C en flujo de He (30 mL/min).

3.4.9. Adsorción de CO y de piridina por espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (CO-FTIR y PHY-FTIR)

Los análisis de espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de CO y de piridina, se realizaron en un espectrofotómetro Agilent 660 FTIR con una resolución de 4 cm⁻¹ usando un accesorio especial de la Praying Mantis de reflectancia difusa y una celda (Harrick) diseñada para hacer análisis *in situ* a baja temperatura. Las muestras se redujeron *in situ* en flujo de 15% H₂/N₂ a 300 °C por 2 horas y luego se desgasificaron hasta 10⁻⁵ mbar durante 1 hora. Posteriormente, se enfriaron hasta temperatura ambiente expuestas al CO o piridina. La adsorción de CO se llevó a cabo a baja temperatura, aproximadamente a -100 °C con el objetivo de impedir la reacción del mismo con la superficie catalítica. Se introdujeron a la celda del IR pequeñas dosis de CO hasta obtener una presión de equilibrio igual a 10 mbar, subsecuentemente los resultados se recolectaron en el FTIR. Posteriormente las muestras se desgasificaron hasta 10⁻⁵ mbar durante 2 horas para permitir la desorción total de las moléculas de CO, posteriormente se recolectaron los espectros de las muestras. El espectro IR de CO adsorbido se obtuvo por sustracción del espectro correspondiente al catalizador desgasificando. La adsorción de la piridina se realizó a 100 °C a 5 mbar de piridina por 30 minutos. Los espectros IR se recolectaron después de evacuar la piridina físicamente adsorbida a 10⁻⁵ mbar, 120 °C por 30 minutos.

3.4.10. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Los análisis de XPS se realizaron en dos espectrómetros, un Thermo Scientific VG Escalab 250, equipado con un analizador de electrones hemisférico a 20 kV y una fuente de radiación Al K α (1486.6 eV) a 30 mA, operado a una energía de paso 23.5 eV. El otro espectrómetro corresponde a un sistema SPECS, equipado con un analizador de electrones hemisférico de lentes de amplio ángulo WAL 150 y microfoco operado a 110 W y una fuente de radiación de Al K α (1486.71 eV) a 8.46 mA, el equipo se operó a una energía de paso 50 eV. La presión de la cámara de vacío se mantuvo en ambos equipos alrededor de 3 × 10⁻⁸ y 8 × 10⁻¹⁰ mbar, respectivamente. Las muestras en polvo se pesaron en un disco y se pusieron en un porta muestras en una cámara de vacío. La energía de enlace (BE) se determinó mediante el uso de carbono C (1s) como línea de referencia con una energía de enlace de 284.6 eV. El tratamiento y deconvolución de los picos se realizó mediante el uso del programa XPSPEAK 41 con fondo Shirley. Los escaneos de alta resolución se adquirieron de la superficie de los catalizadores para los picos de fotoelectrones del Ti 2p, O 1s, Na 1s, Cu 2p y, Pd 3d. Las concentraciones relativas de los elementos se determinaron a partir de las intensidades integrales de los picos XPS utilizando las secciones transversales de acuerdo con Scofield.

3.4.11. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Algunas muestras de catalizadores también se analizaron por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS), difracción de electrones por el método de área seleccionada (EDSA) y técnicas disponibles en microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM). Para dichos análisis, aproximadamente entre 1-3 mg de cada muestra se suspendieron entre 1-4 mL de isopropanol puro y se dispersaron en un baño ultrasonido por aproximadamente 5 minutos. Varias gotas de esta suspensión se esparcieron sobre una rejilla de Au previamente recubierta con una película fina de carbono. Para obtener los histogramas de distribución de tamaño de partículas de cada material, se midieron más de 100 partículas en varias imágenes tomadas desde diferentes zonas y de diferentes muestras de TEM (todas producidas por el mismo método). Los estudios se realizaron en un microscopio electrónico JEOL 2100F, el cual se operó a 200 kV con una resolución de 0.19 nm. También se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM).

Además, se realizaron análisis por EDS y mapeo elemental con líneas de escaneo para Cu y Pd usando un detector HAADF y un accesorio STEM. Los análisis elementales EDS se realizaron usando un detector de Si (Li) modelo INCA, Oxford. La indexación de los patrones de difracción de las partículas bimetalicas se realizó por el método de difracción de electrones de área seleccionada para lo cual se realizaron calibraciones por recolección de patrones de difracción de oro policristalino con distancias interplanares conocidas y usando las mismas condiciones usadas para la indexación de las partículas bimetalicas. El procesamiento de datos se llevó a cabo usando el programa Gatan Digital Micrograph.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Hidrodesoxigenación de glicerol en un reactor de lotes

4.1.1. Conversión de glicerol en ausencia de hidrógeno

Los resultados reportados en la literatura muestran que los catalizadores de Cu tienen baja actividad para el rompimiento de los enlaces C-C y alta eficiencia para la hidrodeshidrogenación de los enlaces C-O [7, 33, 37], mientras es bien conocido que el Pd puede promover rompimiento de los enlaces C-C de compuestos oxigenados, originando cantidades significativas de H₂ y CO₂ dependiendo de las condiciones de reacción [111, 112]. Además, dado que el reformado de glicerol en fase acuosa para la producción de H₂ utilizando catalizadores de Pd soportado se ha reportado en la literatura (70% de selectividad a H₂ con una conversión de 77% de glicerol en un reactor tubular con 10% en peso de alimentación de glicerol entre 225-265 °C) [113], sería valioso evaluar si es posible llevar a cabo la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO usando nuestros materiales catalíticos en atmósfera inerte. La presencia de Pd podría favorecer la generación de H₂ *in situ* y por lo tanto, la HDO de glicerol sin necesidad de la adición de H₂ externo, o al menos esto podría requerir una menor presión de H₂ que las usadas habitualmente. Para probar esto se realizaron varias pruebas catalíticas con una solución de glicerol en atmósfera de N₂ utilizando diferentes catalizadores bajo las mismas condiciones de reacción. Los resultados se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Conversión de glicerol, selectividad de carbono, TON final para el consumo de glicerol y balance de carbono para catalizadores promovidos y no promovidos por Na en ausencia de hidrógeno.

Catalizador	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)					TON H ₂ /10 ²	TON Glicerol /10 ²	Balance de carbono (%)
		1,2-PDO	Acetol	CO ₂	CO	Otros*			
5Cu	8.6	54.5	35.0	0.1	0	10.4	0.04	2.8	98
5Cu5Na	11.6	42.8	52.4	0.2	0	4.6	0.12	7.8	94
5Pd	18.4	34.1	19.1	19.2	0.3	27.3	0.14	6.3	97
5Pd5Na	28.7	29.7	25.5	39.6	2.1	3.1	1.04	8.2	93
5Cu5Pd	25.6	30.1	54.3	1.7	0	13.9	0.23 ^a	4.4 ^a	96
5Cu5Pd5Na-F	38.7	19.6	69.4	2.5	0.2	8.3	0.54 ^a	9.0 ^a	93
5Cu5Pd5Na-L	34.1	22.0	67.0	1.6	0	9.4	0.18 ^a	6.7 ^a	97
5Cu5Pd5Na-R1	33.0	25.1	59.4	2.0	0	13.5	0.17 ^a	6.1 ^a	98
5Cu5Pd0.5Na	34.0	24.0	62.6	2.1	0	11.3	0.16 ^a	6.3 ^a	97
5Cu5Pd0.5Na-R1	35.0	19.6	65.4	2.0	0	6.7	0.14 ^a	6.0 ^a	98

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de N₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos incluyen alcoholes etanol y metanol (selectividad < 1%), n-propanol, como también trazas de productos oxigenados como acetaldehído, propionaldehído, acetona, etilenglicol (selectividad < 2%), ácido acético y ácido propiónico, los cuales fueron identificados por espectrometría de masas. ^aTON basado en sitios superficiales de Cu + Pd.

En todos los casos, la conversión de glicerol fue mayor con los catalizadores promovidos por Na. Además, la actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos fue significativamente mayor que la de los monometalicos de Cu. Similarmente, los TON finales para la generación de H₂ fueron mayores con los catalizadores bimetalicos que con los monometalicos Cu. Para todos los catalizadores evaluados, los principales productos identificados en la fase acuosa líquida incluyen 1,2-PDO, acetol y cantidades menores de productos como n-propanol, etanol, metanol, acetaldehído, propionaldehído, acetona, ácido acético y ácido propiónico.

Los productos gaseosos identificados incluyen H₂, CO₂ y CO, principalmente para los catalizadores monometálicos de Pd y los bimetálicos, mientras que para los catalizadores monometálicos de Cu, estos no fueron los mayores productos de reacción y cuando se identificaron los valores para las selectividades y el TON final fueron muy bajos.

Una comparación de los TONs finales para las reacciones acopladas de reformado - hidrogenación de glicerol sin adición externa de hidrógeno, indica que los catalizadores promovidos por Na tienen actividades catalíticas superiores. Así, la generación de H₂ se llevó a cabo preferentemente con el catalizador 5Pd5Na con un TON final alrededor de 1.04×10^2 . Por otra parte, los catalizadores bimetálicos exhibieron TONs finales para la generación de hidrógeno entre 0.14×10^2 y 0.54×10^2 . Las mayores selectividades a CO₂ se obtuvieron con los catalizadores 5Pd y 5Pd5Na con valores cercanos a 19 y 39 %, respectivamente, los otros catalizadores mostraron valores < 2.5 %. Por el contrario, el CO se produjo solamente en cantidades trazas con los catalizadores 5Pd, 5Pd5Na y 5Cu5Pd5Na-F, sin embargo, las selectividades fueron menores de 2.1% con los tres catalizadores. Además, todos los catalizadores mono y bimetálicos de Cu mostraron una selectividad total a acetol + 1,2-PDO similar (entre 84 y 95 %), lo que evidencia que estos materiales tienen selectividades similares por la ruta [C-O].

En resumen, la adición de Pd y Na a catalizadores de Cu causó un aumento en los TONs finales para la producción de H₂ y CO₂, indicando un efecto de promocional de cada elemento en las reacciones acopladas de reformado-hidrogenación de glicerol. Jin et al. [76] obtuvieron resultados similares, encontrando que la incorporación de Pd en el sistema Cu-grafeno bajo condiciones básicas resulta en un sistema sinérgico, en el cual el hidrógeno generado *in situ* a partir de polioles es utilizado para la hidrogenólisis secuencial de glicerol.

4.1.2. Conversión de glicerol a presión moderada de H₂

Al emplear H₂ a una presión de 100 psi, de la conversión de glicerol incrementó con todos los materiales, los resultados se muestran en las **Figs. 4** (TiO₂) y **5** (TiO₂-Na). El uso de la mezcla física de los catalizadores monometálicos resultó en una combinación lineal de sus actividades. Interesantemente cuando se evaluaron los catalizadores bimetálicos se obtuvo una conversión significativamente más alta tanto con los catalizadores promovidos como no promovidos por Na (**Tablas 4** y **5**). Esto demuestra un efecto promocional del Pd en los catalizadores basados en Cu. La sinergia entre Pd y Cu cuando ambos metales están combinados en el mismo material se ha reportado en la literatura [20, 76-78, 84].

Tabla 4. Conversión de glicerol, selectividad de carbono, TOF inicial para el consumo de glicerol y balance de carbono para catalizadores no promovidos por Na a presión moderada de H₂.

Catalizador	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)					TOF Glicerol /10 ⁻² (s ⁻¹)	Balance de carbono (%)
		1,2-PDO	Acetol	CO ₂	CO	Otros *		
5Cu	13.0	78.3	20.7	0.2	0	0.8	4.2	98
5Pd	16.0	14.1	47.9	7.5	0.9	29.6	5.5	97
5Cu + 5Pd	26.3	63.9	12.4	8.4	1.3	14.0	3.6	96
5Cu5Pd	39.2	75.6	21.8	0.8	0	1.8	6.0 ^a	98

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos incluyen alcoholes etanol y metanol (selectividad < 2%), n-propanol, como también trazas de productos oxigenados como acetaldehído, propionaldehído, acetona, etilenglicol (selectividad < 4%), ácido acético y ácido propiónico, los cuales fueron identificados por espectrometría de masas.

^a TOF basado en sitios superficiales de Cu + Pd.

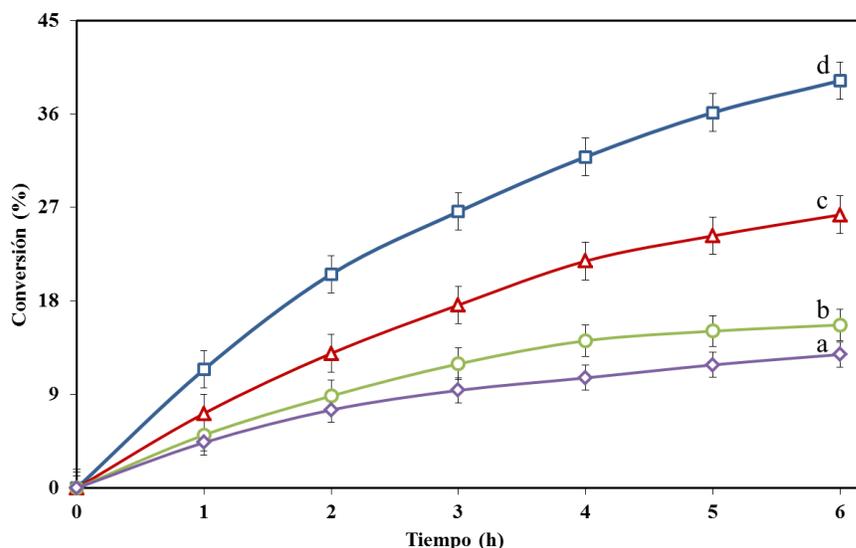


Fig. 4. Perfil de conversión de glicerol en el tiempo con los catalizadores (a) 5Cu; (b) 5Pd; (c) mezcla de 5Cu y 5Pd; (d) 5Cu5Pd.

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm.

La selectividad a los diferentes productos de reacción también dependió fuertemente de la composición del catalizador. Por ejemplo, la selectividad total a productos gaseosos (CO₂ y CO) con los catalizadores monometálicos de Pd es significativamente mayor que la obtenida con los catalizadores basados en Cu. Por otra parte, los principales productos de reacción identificados en la fase líquida con los catalizadores basados en Cu incluyen acetol, 1,2-PDO y cantidades muy bajas de alcoholes (etanol, metanol y n-propanol). Además, el alto valor obtenido para la selectividad a otros productos como metanol, etanol, acetaldehído, acetona, ácido acético y etilenglicol, sobre los catalizadores monometálicos de Pd, indica que el rompimiento de enlaces C-C se presenta con mayor facilidad sobre este tipo de materiales, lo cual es coherente con los datos reportados en la literatura, donde se afirma que el Pd puede promover con facilidad reacciones de reformado y Water Gas Shift (WGS) [111, 112]. No obstante, las mayores selectividades a 1,2-PDO (entre 75-77%) y las menores selectividades a productos gaseosos (~ 0.2-0.8%) se obtuvieron con los catalizadores monometálicos y bimetalicos de Cu, mientras que las menores selectividades a 1,2-PDO (~ 14.1 %) se obtuvieron con los catalizadores monometálicos de Pd. Estos resultados demuestran que aunque el Pd es menos selectivo para la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO, la combinación de éste con el Cu resulta en un material tan selectivo como los catalizadores monometálicos de Cu pero con una actividad catalítica mayor. Esto es debido a la formación de partículas bimetalicas de CuPd con enriquecimiento superficial de Cu.

Nuestros resultados muestran inequívocamente que la combinación del Cu con el Pd en el mismo material produce catalizadores activos y selectivos para la hidrogenólisis de glicerol en fase acuosa para la obtención selectiva de 1,2-PDO. Además, parece que la buena actividad y selectividad de estos catalizadores implica un efecto sinérgico entre los diferentes componentes metálicos, es decir, la actividad de los catalizadores bimetalicos es más grande que la suma de los efectos de los dos catalizadores monometálicos por separado.

La impregnación del TiO₂ con NaOH incrementó la actividad en todos los materiales en comparación con los catalizadores no promovidos por Na, esto se comprueba al comparar tanto la conversión de glicerol como los TOFs iniciales para cada caso. Por otro lado, la presencia de Na en el soporte también favoreció positivamente la selectividad a los

principales productos de reacción. Además, al igual que con los catalizadores no promovidos por Na, la mayor conversión de glicerol (65 %) y selectividad a 1,2-PDO (85 %) se obtuvo con el catalizador bimetalico (5Cu5Pd5Na-F).

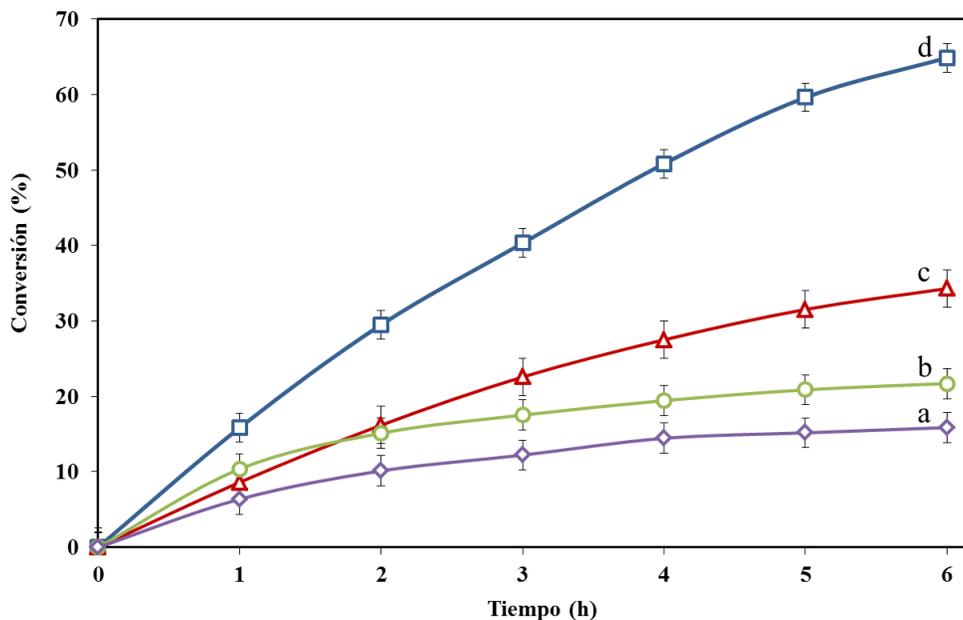


Fig. 5. Perfil de conversión de glicerol en el tiempo con los catalizadores (a) 5Cu5Na; (b) 5Pd5Na; (c) mezcla de 5Cu2.5Na y 5Pd2.5Na; (d) 5Cu5Pd5Na-F.

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm.

Los resultados obtenidos demuestran que, en todos los casos los catalizadores promovidos por Na presentan mejores actividades y selectividades catalíticas que los no promovidos por Na. Por lo tanto, hay una cuestión interesante: ¿Por qué el Na mejora la actividad y selectividad catalítica? Para dar una respuesta inicial a esta pregunta, se procedió a medir el pH del medio de reacción, observándose un cambio significativo en el mismo una vez se ponía en contacto la solución de reacción con alguno de los catalizadores. Así, el pH inicial (pH₀) del medio de reacción en presencia de los catalizadores sin Na fue alrededor de 5.5, mientras que el mismo incrementó a 10.5 una vez se puso en contacto la solución de reacción con alguno de los catalizadores promovidos con Na.

Estos datos sugieren que el incremento en el pH de la solución puede deberse a la presencia de alguna sustancia química en la superficie de los catalizadores. Una posibilidad podría ser que restos de NaOH ocluido en el catalizador (ya que no se hicieron lavados después de hacer el pre-tratamiento con NaOH) reaccionen durante la calcinación formando algún tipo de óxido de Na (NaOx), el cual al estar en contacto con la solución acuosa favorece nuevamente la formación de NaOH. Por otra parte, también puede existir la posibilidad de formación de metóxido de sodio (sal estable a temperaturas relativamente altas), proveniente de la reacción del NaOH con el metanol durante la impregnación del NaOH sobre el soporte. Esta sal tiene la capacidad de hidrolizarse en agua formando NaOH. Otra alternativa puede relacionarse con la posible formación de titanato de sodio u otro intermediario que también hidroliza en el agua. En conclusión, es difícil imaginar que el sodio lixiviado permanezca aislado (en forma de catión), como para pensar que no afectara el pH del medio.

Tabla 5. Conversión de glicerol, selectividad de carbono, TOF inicial para el consumo de glicerol y balance de carbono para catalizadores promovidos por Na en un reactor por lotes a presión moderada de H₂.

Catalizador	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)					TOF Glicerol /10 ⁻² (s ⁻¹)	Balance de carbono (%)
		1,2-PDO	Acetol	CO ₂	CO	Otros*		
5Cu5Na	16.0	68.0	30.1	0.3	0	1.6	9.0	97
5Pd5Na	21.7	17.4	30.4	9.8	0.7	41.7	8.7	94
5Cu2.5Na + 5Pd2.5Na	34.3	52.2	11.2	9.1	0.5	27.0	5.2 ^a	97
5Cu5Pd5Na-F	65.0	85.1	8.3	1.4	0.1	5.1	14.3 ^a	94

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos: alcoholes etanol y metanol (selectividad < 2%), n-propanol, menores cantidades de oxigenados como acetaldehído, propionaldehído, acetona, etilenglicol (selectividad < 3.5%), ácido acético y ácido propiónico, identificados por MS. ^a TOF basado en sitios superficiales de Cu + Pd.

Los datos obtenidos en los análisis por AAS confirman la anterior sospecha, efectivamente ocurre una lixiviación significativa del Na una vez que los catalizadores se ponen en contacto con la solución inicial de glicerol (**Tabla 6**). Se encontró que aproximadamente el 80% del contenido inicial del Na presente en los catalizadores mono y bimetalicos está en el medio de reacción después de su primer uso. Con el objetivo de comprobar la estabilidad del Na restante en los catalizadores, el material bimetalico 5Cu5Pd5Na-F fue reciclado por primera vez, lavado, filtrado, secado y de nuevo evaluado en la reacción. Se encontró que un 50% adicional del Na remanente en el catalizador se lixivió. Sin embargo, el Na restante en el catalizador (aproximadamente 0.5 %w/w) se mantuvo estable durante los siguientes ciclos de reuso.

Tabla 6. Contenido de Cu, Pd y Na para los catalizadores mono y bimetalicos frescos y usados.

Catalizador	Contenido de Na (% w/w)		Na Lixiviado (%)	Contenido de Cu (% w/w)		Cu Lixiviado (%)	Contenido de Pd (% w/w)		Pd Lixiviado (%)
	Fresco	Usado		Fresco	Usado		Fresco	Usado	
	5Cu	0	0	0	4.7	4.0	14.3	0	0
5Cu5Na	4.9	1.1	77.6	4.9	4.5	8.2	0	0	0
5Pd	0	0	0	0	0	0	4.7	4.6	2.1
5Pd5Na	4.8	0.9	81	0	0	0	4.8	4.7	2.1
5Cu5Pd	0	0	0	4.9	4.7	4.1	4.8	4.7	2.1
5Cu5Pd5Na-F	4.8	1.0	79.2	4.8	4.8	0	4.7	4.7	0
5Cu5Pd5Na-L	1.6	0.4	75	4.8	4.8	0	4.7	4.7	0
5Cu5Pd5Na-R1	1.0	0.5	50	4.8	4.8	0	4.7	4.7	0
5Cu5Pd5Na-R2	0.5	0.5	0	4.8	4.8	0	4.7	4.7	0
5Cu5Pd5Na-R3	0.5	0.5	0	4.8	4.8	0	4.7	4.7	0
5Cu5Pd0.5Na	0.41	0.40	2.4	4.7	4.7	0	4.7	4.7	0
5Cu5Pd0.5Na-R1	0.40	0.39	2.5	4.7	4.7	0	4.7	4.7	0

Por otro lado, los resultados de AAS del catalizador monometalico 5Cu mostraron que durante la reacción ocurre una pérdida significativa de Cu (14.3 %), lo cual revela la baja estabilidad de este material bajo las condiciones de reacción del presente trabajo. Por el contrario, los porcentajes de Cu presente en los catalizadores 5Cu5Na y 5Cu5Pd al final de la reacción evidenciaron que cuando el Na o Pd están presentes en dichos materiales, el porcentaje de lixiviación de Cu disminuye significativamente de 14.3 a 8.2 y 4.1 %, respectivamente.

respectivamente. Es decir, el Na y Pd en los catalizadores de Cu pueden ayudar a retardar la lixiviación del componente activo Cu. Interesantemente, los resultados de AAS del catalizador 5Cu5Pd5Na-F revelaron que prácticamente no hubo pérdida de Cu en la solución de la reacción aún después de varios ciclos de reúso. Al parecer la interacción del Na con el Cu lo estabiliza completamente en el material bimetalico. Huang et al. [87] reportaron el efecto de impurezas alcalinas (por ejemplo, Na residual en el catalizador) en la hidrogenólisis de glicerol usando catalizadores de CuO/SiO₂. Estos investigadores también dedujeron que se necesita una cierta cantidad de Na para que dicho material exhiba una estabilidad moderadamente buena. Del mismo modo, un efecto positivo de Na sobre la actividad y la estabilidad de los catalizadores de óxido de cobalto-zinc en el reformado con vapor de etanol fue reportado por Llorca et al. [89]. Sin embargo, cómo el Na presente en los catalizadores ayuda a estabilizar el componente metálico Cu, es un aspecto de la química superficial que parece todavía no estar claro. En cuanto a las mediciones de Pd por AAS, en ningún caso se observó lixiviación significativa del mismo.

4.1.3. Efecto del pH inicial de la solución en la actividad catalítica

Los resultados obtenidos hasta el momento demuestran claramente que el Na presente en los catalizadores contribuye al mejoramiento de la actividad catalítica. Por lo tanto, nosotros suponemos que si lleváramos a cabo una reacción usando el catalizador 5Cu5Pd y adicionando directamente a la solución de reacción NaOH en la cantidad equivalente al Na lixiviado durante la reacción (0.022 g de NaOH = 11.0 mM de NaOH), la actividad catalítica de este sistema debe ser mayor que la obtenida usando únicamente el material no promovido por Na (5Cu5Pd), pero también debe ser menor que la alcanzada con el catalizador 5Cu5Pd5Na-F promovido por Na, ya que, como se sospecha, la contribución del Na en el sistema no se limita solamente a proporcionar un pH básico a la solución. Con el fin de comprobar esto, se realizaron dichas reacciones. Además, se investigó la importancia del valor del pH inicial de la solución mediante la adición directa de promotores básicos tales como NaOH o CaO a la solución de glicerol. Esto se realizó usando los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd y 5Cu5Pd5Na-F.

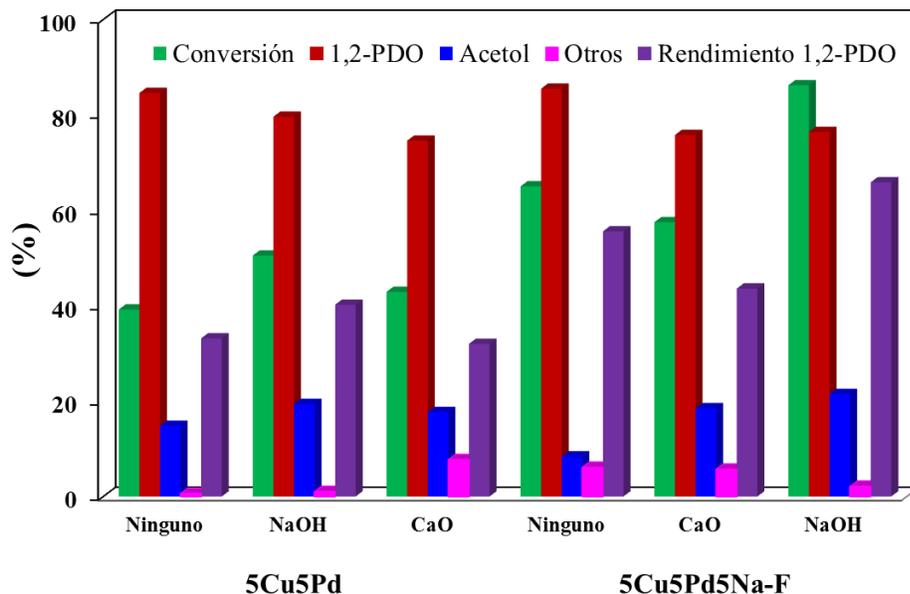


Fig. 6. Efecto de los promotores básicos en la conversión de glicerol, selectividad a los principales productos de reacción y rendimiento del 1,2-PDO con los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd y 5Cu5Pd5Na-F. **Condiciones de reacción:** 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm.

La **Fig. 6** muestra la conversión de glicerol, la selectividad a los principales productos de reacción y el rendimiento del 1,2-PDO después de 6 h de reacción en ausencia y presencia de cada promotor básico (NaOH o CaO) con ambos catalizadores bimetalicos. Como se puede observar, cuando se usó el catalizador 5Cu5Pd adicionando directamente a la solución de reacción NaOH en la cantidad equivalente al Na lixiviado durante la reacción, efectivamente la conversión de glicerol incrementó de 39.2 % (TOF = $6.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) a 50.6 % (TOF = $10.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), lo cual demuestra que el NaOH al incrementar el pH de la solución mejora la actividad catalítica. Sin embargo, este valor continua siendo menor que el obtenido usando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F (65 % para la conversión y $14.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para el TOF inicial). Basados en estos resultados, se puede concluir que el papel del Na no se limita únicamente a incrementar el pH inicial de la solución, de hecho, este valor va disminuyendo a medida que transcurre la reacción hasta que se estabiliza. Así el Na estructural es también responsable en cierta medida del mejoramiento de la actividad del catalizador 5Cu5Pd5Na-F durante la producción selectiva de 1,2-PDO a baja presión de H_2 .

Se encontró que cuando se adicionó a la solución 0.032 g de CaO (11.0 mM), el pHo de la misma incrementó de 5.5 a 8.0 y disminuyó de 10.5 a 9.0 cuando se puso en contacto con los catalizadores 5Cu5Pd y 5Cu5Pd5Na-F, respectivamente, mientras que al adicionar 0.022 g de NaOH (11.0 mM), el pHo de la solución aumentó de 5.5 a 10.0 y de 10.5 a 12.0 cuando se usaron los mismos catalizadores, respectivamente. Por otro lado, la conversión de glicerol se incrementó con el aumento del pH inicial de la solución, mientras que la selectividad a 1,2-PDO no varió significativamente manteniéndose en un intervalo entre 74-85 % en todos los casos. Cuando se usó el catalizador bimetalico 5Cu5Pd, la conversión de glicerol a un pHo de 5.5 fue 39.2 %, mientras que a un pHo = 8.0 incrementó a 43 % y finalmente a un pHo = 10.0 se obtuvo un valor aproximado de 50.6 %. Un comportamiento similar se observó con el catalizador bimetalico Cu5Pd5Na-F, así la conversión de glicerol se incrementó de 57.7 % (pHo = 9.0) a 65 % (pHo = 10.5) y, posteriormente a 86.8 % cuando el pHo fue 12.0.

Tabla 7. Conversión de glicerol, selectividad de carbono, TOF final para el consumo de glicerol y balance de carbono para los catalizadores 5Cu5Pd y 5Cu5Pd5Na-F en presencia de diferentes sustancias básicas y presión moderada de H_2 .

Catalizador	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)					TOF Glicerol / $10^{-2} (\text{s}^{-1})$	Balance de carbono (%)
		1,2-PDO	Acetol	CO_2	CO	Otros*		
5Cu5Pd + CaO (11.0 mM)	43.0	74.1	23.5	2.1	0	0.3	7.7 ^a	98
5Cu5Pd + NaOH (11.0 mM)	50.6	78.0	19.0	1.5	0	1.5	10.0 ^a	94
5Cu5Pd5Na-F + CaO (11.0 mM)	57.7	74.3	23.5	1.7	0	0.5	16.9 ^a	93
5Cu5Pd5Na-F + NaOH (11.0 mM)	86.8	74.8	21.1	3.3	0.1	0.7	29.6 ^a	93

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de H_2 , 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos incluyen alcoholes etanol y metanol (selectividad < 2%), n-propanol, como también trazas de productos oxigenados como acetaldehído, propionaldehído, acetona, etilenglicol (selectividad < 3%), ácido acético y ácido propiónico, los cuales fueron identificados por espectrometría de masas.

^a TOF basado en sitios superficiales de Cu + Pd.

Similarmente, cuando se usó el catalizador bimetalico 5Cu5Pd, la actividad catalítica incrementó de $6.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $7.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y posteriormente a $10.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ con el aumento del pHo de 5.5 a 8.0 y posteriormente a 10.0, respectivamente. Del mismo modo, con el catalizador bimetalico Cu5Pd5Na-F, el TOF para el glicerol incrementó de $14.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (pHo = 9.0) a $16.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (pHo = 10.5) y, finalmente a $29.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ cuando el pHo fue 12.0 (ver **Tabla 7**). Los resultados obtenidos evidencian que la actividad catalítica fue mejorada en mayor medida por la presencia de NaOH en lugar de CaO en todos los casos.

Esto probablemente debido a que el NaOH favorece un pH inicial más básico a la solución por su mayor solubilidad en la misma (99.06 g NaOH/100 g solvente en una solución de glicerol al 15 % en peso a 25 °C), en comparación con el Ca(OH)₂ (1.3 g Ca(OH)₂ /100 g solvente en una solución de glicerol al 35 % en peso a 25 °C) [114,115]. Estos resultados son consistentes con el estudio realizado por Maris et al. [50] en el que se muestra mayor conversión de glicerol durante la hidrogenólisis usando el catalizador Ru/C en presencia de NaOH (100 %) que con CaO (85 %). Por otra parte, Yuan et al. [88] reportaron un incremento en la conversión de glicerol (de 80.0 a 91.2 %) sin pérdida significativa en la selectividad hacia 1,2-PDO (~ 95.5 %) con el material Cu_{0.4}/Mg_{5.6}Al₂O_{8.6} cuando se adicionó 1.0 g de NaOH a la solución de reacción.

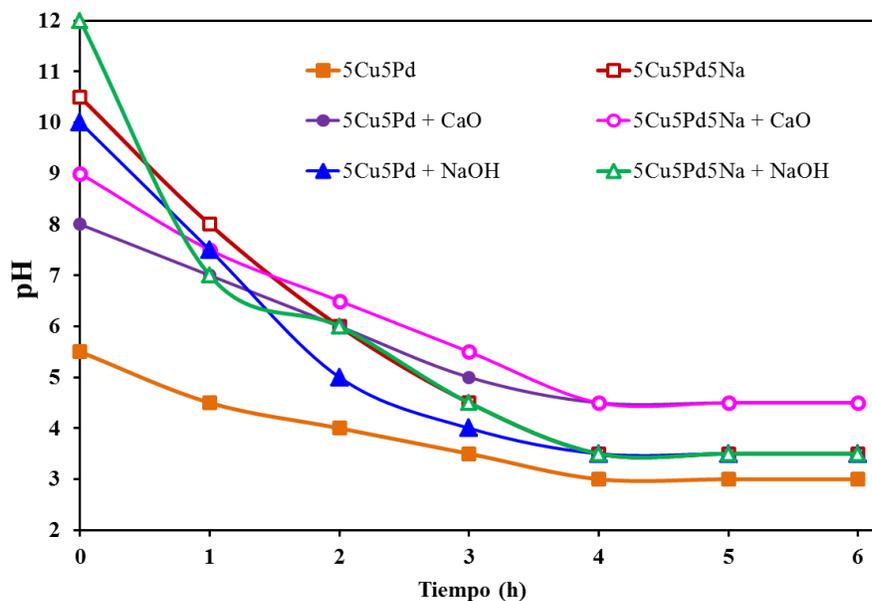


Fig. 7. Perfil del valor del pH de la solución de glicerol en función del tiempo de reacción con los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd y 5Cu5Pd5Na-F en presencia de los diferentes promotores básicos (CaO y NaOH).

Estos resultados demuestran que el efecto positivo de los promotores básicos en fase homogénea está relacionado con el incremento del pH inicial de la solución de glicerol, así a mayor pH inicial de la solución mayor actividad catalítica. Esto se puede deber a que bajo dichas condiciones se favorecen rutas catalíticas (condensación aldólica, tautomerismo ceto-enólico) adicionales en la fase líquida, las cuales pueden contribuir al mejoramiento de la conversión global de glicerol y de algunos intermediarios. Sin embargo, los resultados también revelan que pese a la gran cantidad de Na lixiviado durante la reacción, las rutas de rompimiento de enlaces C-C no se favorecen significativamente con este tipo de catalizadores, lo cual se ha comprobado también en otros estudios [50, 56, 87, 88]. Además, en la **Fig. 7** se muestra que el pH inicial de cada solución varía significativamente con el tiempo. Así, su valor disminuye rápidamente durante las primeras horas de reacción, alcanzando un valor aproximadamente constante en cada caso después de la tercera hora de reacción. Así, una vez pasan las tres primeras horas de reacción, el valor del pH disminuye a un valor entre 3.0-4.0 en todas las soluciones. Esto sugiere una vez más que las diferencias en la actividad catalítica entre los materiales bimetalicos promovidos y no promovidos por Na no se basa únicamente en las diferencias en los valores del pH de la solución.

4.1.4. Efecto del contenido de Cu y Pd en la actividad catalítica a presión moderada de H₂

Se varió la carga de Cu y Pd para identificar la mejor composición metálica para el catalizador bimetalico promovido por Na, para lo cual se prepararon tres series de catalizadores con 5, 10 y 15 % en peso de Cu, cada uno con tres cargas diferentes de Pd (0.5, 1.5 y 5 % en peso). Así en la **Tabla 8** se muestran los resultados obtenidos para la actividad catalítica en la hidrogenólisis de glicerol con los catalizadores con diferentes contenidos de Cu y Pd. En las tres series de catalizadores bimetalicos con cantidades fijas de Cu, se observa que al aumentar la carga de Pd, incrementa la conversión de glicerol sin afectar significativamente la selectividad total a los principales productos de reacción mayoritarios (1,2-PDO y acetol), manteniéndose en un intervalo entre 91.1-99.2 %, esto indica que el Pd en los catalizadores bimetalicos favorece la hidrogenólisis de los enlaces C-O sin afectar significativamente el rompimiento de los enlaces C-C. No obstante, una comparación de los valores obtenidos para la selectividad de CO₂, revela que la misma incrementa con el aumento en el contenido de Pd cuando se mantiene fija la cantidad de Cu en las tres series de catalizadores. Además, las mayores selectividades se obtuvieron con los catalizadores 15Cu5Pd5Na y 5Cu5Pd5Na-F, los que mostraron los mayores TOF. Estos resultados sugieren que una de las razones por las cuales la actividad catalítica es mejorada, es el incremento en el contenido de Pd, que puede aumentar la producción de H₂ *in situ* en el sistema y a su vez incrementar la disponibilidad del mismo para la etapa de hidrogenación.

Tabla 8. Conversión de glicerol, selectividad de carbono, TOF inicial para el consumo de glicerol y balance de carbono para catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd a presión moderada de H₂.

Catalizador	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)					TOF Glicerol /10 ⁻² (s ⁻¹)	Balance de carbono (%)
		1,2-PDO	Acetol	CO ₂	CO	Otros*		
5Cu5Pd5Na-F	65.0	85.1	8.3	1.4	0.1	5.1	14.3 ^a	94.0
5Cu1.5Pd5Na	27.3	74.6	20.0	1.0	0.2	4.2	7.1 ^a	97.0
5Cu0.5Pd5Na	24.2	76.2	23.0	0.6	0.2	0	4.5 ^a	99.0
10Cu5Pd5Na	76.2	79.7	13.0	2.2	0.1	5.0	8.7 ^a	92.4
10Cu1.5Pd5Na	45.8	73.0	19.4	0.7	0.2	6.7	6.0 ^a	90.2
10Cu0.5Pd5Na	39.8	74.0	17.1	0.4	0.2	8.3	5.0 ^a	92.0
15Cu5Pd5Na	80.1	83.2	10.8	3.6	0.1	2.3	10.3 ^a	93.0
15Cu1.5Pd5Na	51.0	81.2	12.8	0.3	0.1	5.6	6.1 ^a	91.8
15Cu0.5Pd5Na	45.6	80.7	11.7	0.1	0.1	7.4	5.8 ^a	95.6

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos incluyen alcoholes etanol y metanol (selectividad < 2%), n-propanol, como también trazas de productos oxigenados como acetaldehído, propionaldehído, acetona, etilenglicol (selectividad < 3%), ácido acético y ácido propiónico, los cuales fueron identificados por espectrometría de masas. ^aTOF basado en sitios superficiales de Cu + Pd.

Similarmente, en las tres series de catalizadores con cantidades fijas de Pd, se observa que la conversión de glicerol incrementa con el aumento en la carga de Cu sin variación notable de la selectividad de los mismos productos de reacción. De esta manera, la mayor conversión de glicerol (80.1 %) se obtuvo con el catalizador con los mayores contenidos de Cu y Pd (15Cu5Pd5Na). Los resultados obtenidos para la conversión de glicerol y selectividad a 1,2-PDO con diferentes contenidos de Cu y Pd, muestran que ambos metales afectan significativamente la actividad catalítica, lo que confirma que efectivamente existe un efecto sinérgico entre Cu y Pd, en el cual probablemente cada metal juega un papel importante que conduce a un efecto combinado mejorado.

Por otro lado, se observó un comportamiento similar en el TOF para el consumo de glicerol en las tres series de catalizadores bimetalicos con cantidades fijas de Cu, así en los tres casos al aumentar la carga de Pd, incrementó el TOF inicial para el consumo de glicerol. Sin embargo, no se observó un comportamiento similar al comparar la actividad catalítica de las tres series de catalizadores con cantidades fijas de Pd y diferentes contenidos de Cu, por ejemplo, en la serie de catalizadores con 5 % Pd en peso, el valor para el TOF del glicerol disminuyó de $10.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $8.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ al disminuir el contenido de Cu de 15 a 10 % en peso y posteriormente incrementó a $14.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ al disminuir el contenido de Cu a 5 %. Por otro lado, para la serie con 0.5 % Pd, el TOF para el glicerol disminuyó ligeramente de $5.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ hasta $4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ con la disminución de la carga de Cu de 15 a 5 % en peso. Interesantemente, el mayor TOF inicial para el consumo de glicerol se obtuvo con el catalizador 5Cu5Pd5Na-F, el cual contiene la mayor carga de Pd y la menor de Cu, lo que sugiere que altas cantidades de Pd mejoran la actividad catalítica, mientras que altos contenidos de Cu la afectan negativamente. Los datos de la **Fig. 8**, muestran con mayor claridad dicho comportamiento. Como se puede observar el TOF para el consumo de glicerol disminuye con el incremento en la relación atómica Cu/Pd. Dichos resultados sugieren que es necesario optimizar la cantidad de ambos metales presente en el catalizador, además, al parecer cada metal puede tener un efecto positivo o adverso en la actividad catalítica dependiendo del contenido utilizado en cada caso. En resumen, los mejores resultados para la conversión y TOF de glicerol y selectividad a 1,2-PDO corresponden al catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

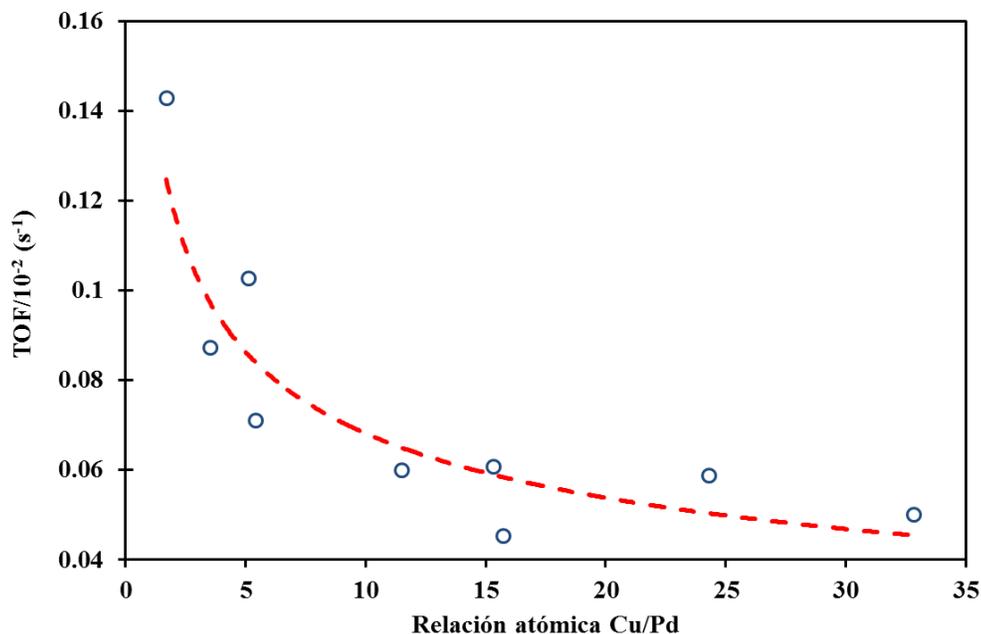


Fig. 8. TOF para el consumo de glicerol en un reactor por lotes a presión moderada de H₂ en función de la relación atómica Cu/Pd en los catalizadores bimetalicos promovidos por Na.

4.1.5. Pruebas de estabilidad catalítica

Se realizaron varias pruebas para determinar la estabilidad catalítica de algunos materiales utilizados en el presente trabajo (**Tabla 9**). Así, el primer procedimiento experimental consistió en reciclar, lavar, filtrar, secar y de nuevo evaluar en la reacción el catalizador monometálico 5Cu. Se observó un suave incremento en la selectividad a 1,2-PDO (de 78.3 a

84 %) con respecto al catalizador fresco, sin embargo, se presentó una disminución significativa tanto en la conversión de glicerol como en el TOF inicial, así la conversión de glicerol disminuyó de 13.0 a 5.3%. Similarmente el TOF para el consumo inicial de glicerol disminuyó de $4.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $2.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Estos resultados demuestran la pobre estabilidad del material monometálico 5Cu durante la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa bajo las condiciones de reacción usadas en el presente trabajo.

De manera análoga, una vez se usó el catalizador 5Cu5Pd5Na-F en la reacción, éste se recicló, se filtró y se secó a temperatura ambiente y de nuevo se evaluó su actividad catalítica, dicho material se codificó como 5Cu5Pd5Na-R1. Este procedimiento se repitió por 3 veces más y los catalizadores usados en cada experimento se codificaron como 5Cu5Pd5Na-R2, 5Cu5Pd5Na-R3 y 5Cu5Pd5Na-R4, respectivamente. Como se puede observar en la **Tabla 9**, cuando se usó el material 5Cu5Pd5Na-R1, tanto la conversión como el TOF inicial para el consumo de glicerol, disminuyeron aproximadamente en un 11 y 38 %, respectivamente, con respecto al catalizador fresco. Similarmente la selectividad a 1,2-PDO disminuyó de 85 a 76%. Esto se puede deber probablemente a que el Na lixiviado durante el primer uso ya no se encuentra en la solución de glicerol y por lo tanto, no promueve el pH básico inicial a la misma, así su pH inicial disminuyó de 10.5 a 4.0. Además, probablemente la formación del Na_2CO_3 en la superficie del catalizador (Ver resultados caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos) pudo cambiar la naturaleza de algunos sitios activos o “taponarlos”.

Tabla 9. Resultados de pruebas de estabilidad catalítica a presión moderada de H_2 .

Catalizado	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)					TOF Glicerol / $10^{-2}(\text{s}^{-1})$	Balance de carbono (%)
		1,2-PDO	Acetol	CO_2	CO	Otros*		
5Cu-R1	5.3	84.0	14.0	2.0	0	0	2.9	99
5Cu5Pd5Na-R1	56.8	76.3	9.6	1.4	0	12.7	8.9 ^a	97
5Cu5Pd5Na-R2	56.1	81.0	7.4	1.7	0	9.9	9.7 ^a	97
5Cu5Pd5Na-R3	55.8	80.4	7.0	1.4	0	11.2	10.1 ^a	98
5Cu5Pd5Na-R4	56.9	75.6	10.5	1.6	0	12.3	9.6 ^a	98
5Cu5Pd5Na-L	55.8	89.0	6.8	0.6	0	3.6	10.8 ^a	94
5Cu5Pd0.5Na	58.5	92.4	7.1	0.5	0	0	9.1 ^a	95
5Cu5Pd0.5Na-R1	59.6	93.0	6.4	0.6	0	0	9.3 ^a	96

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de H_2 , 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos incluyen alcoholes etanol y metanol (selectividad < 2%), n-propanol, como también trazas de productos oxigenados como acetaldehído, propionaldehído, acetona, etilenglicol (selectividad < 3%), ácido acético y ácido propiónico, los cuales fueron identificados por espectrometría de masas. ^a TOF basado en sitios superficiales de Cu + Pd.

Sin embargo, a pesar del alto porcentaje de lixiviación de Na durante los dos primeros usos, en los ciclos siguientes de reúso, tanto la conversión y TOF inicial de glicerol como la selectividad a 1,2-PDO se mantuvieron en un intervalo aproximadamente constante entre 55.8-56.9 %, $9.6 \times 10^{-2} - 10.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y 76.3-81.0 %, respectivamente. Además, es interesante puntualizar que el porcentaje de Na residual presente en los catalizadores reciclados se mantuvo constante en aproximadamente 0.5 % en peso, el cual al parecer es suficiente para obtener valores significativos en la conversión de glicerol y selectividad hacia 1,2-PDO. Estos resultados muestran una buena estabilidad del catalizador bimetalico promovido por Na, aún después de su segundo ciclo de reúso, lo que facilita su reutilización durante varias reacciones en un reactor por lotes.

Como se mencionó anteriormente en la parte experimental, con el fin de evaluar el efecto del Na residual remanente en el catalizador bimetalico 5Cu5Pd5Na-F después de los ciclos de

reúso, el procedimiento de síntesis de dicho material se modificó y se obtuvo un nuevo sólido codificado como 5Cu5Pd5Na-L. Una comparación entre los TOF inicial para el consumo de glicerol y las selectividades a 1,2-PDO y acetol obtenidos con los catalizadores 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-L, muestran algunas diferencias en la actividad catalítica entre ambos materiales. Así el TOF para el consumo de glicerol disminuyó suavemente con el material 5Cu5Pd5Na-L ($10.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) comparado con el fresco ($14.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), no obstante, las selectividades a los principales productos de reacción son similares (alrededor de 85 % y 7 %, para el 1,2-PDO y acetol, respectivamente). Esto se puede deber a que cuando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F se lava, el contenido de Na disminuye de 4.8 a 1.6 % en peso, por lo tanto, se suprime el efecto alcalino-promocional en la fase líquida y se mantiene solamente el efecto promocional causado por el Na estructural en el catalizador.

Tabla 10. Resultados de pruebas de estabilidad catalítica en ausencia de H_2 .

Catalizador	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)					TON $\text{H}_2/10^2$	TON Glicerol $/10^2$	Balance de carbono (%)
		1,2-PDO	Acetol	CO_2	CO	Otros*			
5Cu5Pd5Na-F	38.7	19.6	69.4	2.5	0.2	8.3	0.54 ^a	9.0 ^a	93
5Cu5Pd5Na-L	34.1	22.0	67.0	1.6	0	9.4	0.18 ^a	6.7 ^a	97
5Cu5Pd5Na-R1	33.0	25.1	59.4	2.0	0	13.5	0.17 ^a	6.1 ^a	98
5Cu5Pd0.5Na	34.0	24.0	62.6	2.1	0	11.3	0.16 ^a	6.3 ^a	97
5Cu5Pd0.5Na-R1	35.0	19.6	65.4	2.0	0	6.7	0.14 ^a	6.0 ^a	98

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de N_2 , 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos incluyen alcoholes etanol y metanol (selectividad < 2%), n-propanol, como también trazas de productos oxigenados como acetaldehído, propionaldehído, acetona, etilenglicol (selectividad < 3%), ácido acético y ácido propiónico, los cuales fueron identificados por espectrometría de masas. ^aTON basado en sitios superficiales de Cu + Pd.

Adicionalmente, para evaluar efectos causados por re-dispersión y por sustancias depositadas en la superficie catalítica durante el transcurso de la reacción (por ejemplo Na_2CO_3), se sintetizó otro sólido fresco tratando de obtener un material con el contenido de Na, Cu y Pd similar al catalizador reciclado. Dicho material se codificó como 5Cu5Pd0.5Na y se evaluó catalíticamente, además se recicló y se volvió a correr en la misma reacción. La actividad y selectividad catalítica de este material es prácticamente igual a las de los reciclados. Además, no hay diferencias muy significativas entre estos sólidos y el lavado. El TOF para el consumo de glicerol sobre los materiales 5Cu5Pd0.5Na y 5Cu5Pd0.5Na-R1 ($9.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $9.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente) son muy similares a los obtenidos con los catalizadores 5Cu5Pd5Na-L ($10.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) y los reciclados (entre 8.9×10^{-2} - $10.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Similarmente, el TON final para el consumo de glicerol y la producción de hidrógeno en las reacciones acopladas de reformado-hidrodesoxigenación en ausencia de H_2 (**Tabla 10**) sobre los materiales 5Cu5Pd0.5Na y 5Cu5Pd0.5Na-R1 (0.16×10^2 , 0.14×10^2 y $6.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, 6.0×10^2 para el consumo de glicerol y producción de hidrógeno, respectivamente) son similares a los obtenidos con el catalizador 5Cu5Pd5Na-L (6.7×10^2 y 0.18×10^2 para el consumo de glicerol y producción de hidrógeno, respectivamente), y con el catalizador reciclado (6.1×10^2 y 0.17×10^2 para el consumo de glicerol y producción de hidrógeno, respectivamente).

El contenido de Na en el catalizador bimetalico 5Cu5Pd5Na-L (1.6 % en peso) es ligeramente mayor que el obtenido en el catalizador 5Cu5Pd-0.5Na fresco y reciclado (0.41-0.39 % en peso, respectivamente), sin embargo, estos últimos valores son prácticamente los mismos que los encontrados con los catalizadores reciclados (0.5 % en peso). Esto se podría relacionar con las diferencias y similitudes en la actividad y selectividad catalítica de estos materiales. Así interesantemente, estos resultados muestran que el Na residual presente en los catalizadores reciclados y en los nuevos catalizadores sintetizados es suficiente para mantener

una actividad catalítica significativa en la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa. En otras palabras, se encontró que los valores observados para la conversión y TOF de glicerol y las selectividades a los diferentes productos de reacción del nuevo material sintetizado y los reciclados son casi idénticos dentro del error experimental, indicando que dichos catalizadores tienen una buena estabilidad y reciclabilidad una vez que el Na se lixivia. Además, se deduce que cierta cantidad de Na presente en el material es necesaria para que el catalizador bimetalico exhiba tanto buena actividad como estabilidad.

4.1.6. Comparación de los resultados con la literatura

Los valores obtenidos para la conversión de glicerol y selectividad a 1,2-PDO en nuestro sistema son aceptables y análogos con los publicados por otros autores usando catalizadores mono y bimetalicos de Cu bajo condiciones de reacción similares a las nuestras [20, 76-85]. No obstante, consideramos que una simple comparación de estos valores no es un punto de referencia adecuado para concluir si nuestro catalizador es mejor. Por lo tanto, recopilamos los resultados más representativos publicados en la literatura (**Tabla 11**), en los que se reporta la actividad catalítica como TON en términos de los moles de glicerol consumido al final de la reacción por los moles de Cu expuestos. Estos datos probablemente nos permiten hacer una comparación más cuidadosa.

Tabla 11. Resultados reportados en la literatura sobre hidroxigenación de glicerol usando catalizadores mono y bimetalicos basados en Cu.

P H ₂ (psi)	T (°C)	Tiempo (h)	Catalizador	Relación Glicerol/Cat.	X _{Glicerol} (%)	S _{1,2-PDO} (%)	Y _{1,2-PDO} (%)	TON Glic./10 ²	Ref.
580	200	12	Cu/Bohemita	20.0	77.5	92.5	71.7	1.2	116
290	200	10	Pd _{0.04} Cu _{0.4} /Mg _{5.56} Al ₂ O _{8.56}	8.0	95.0	96.1	91.3	1.2	77
928	180	12	Cu/SiO ₂ + 0.54 wt.% Na	20.0	27.2	98.5	26.8	0.6	87
435	220	20	Cu _{0.4} Mg _{5.6} Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃	8.0	99.1	97.0	96.1	7.5	88
1015	220	12	Cu (Cu:Al) Nanoestructurado	125.0	47.0	88.0	41.4	0.4	33
1305	180	12	Cu/SiO ₂	20.0	35.0	93.7	32.8	1.1	42
870	200	6	Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	N.R	31.8	90.1	28.7	0.3	117
580	200	24	Cu/hectorita	20.0	50.2	76.0	8.2	1.0	118
928	200	12	Cu/SiO ₂	20	73.4	94.3	69.2	2.1	22
100	220	6	Cu-Pd/TiO ₂ -Na	34.0	65.0	85.0	55.3	18.5 ^a 15.8 ^b	Este trabajo

TON final^a: expresado en terminos de únicamente los moles de Cu superficiales. TON final^b: expresado en términos de la suma total de los moles de Cu + Pd superficiales.

Como se resume en la **Tabla 11**, los catalizadores tradicionales basados en Cu muestran una actividad intrínseca extremadamente baja (TONs = $0.3 \times 10^2 - 2.1 \times 10^2$). Por otra parte, como se mencionó anteriormente, en comparación con catalizadores monometalicos de Cu, los catalizadores bimetalicos de Cu muestran mejor actividad y estabilidad en la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa. Sin embargo, todavía estos intentos resultan en un incremento marginal de la actividad catalítica (TONs = $1.2 \times 10^2 - 7.5 \times 10^2$). Así, el TON final en nuestro sistema ($\sim 18.5 \times 10^2$) es más alto que los obtenidos sobre otros catalizadores mono y bimetalicos de Cu evaluados bajo condiciones de reacción similares. No obstante, con nuestros resultados hemos demostrado que el Pd tiene un papel clave en el incremento de la actividad catalítica y por lo tanto, tiene una influencia significativa en el mejoramiento de la rapidez global de la reacción, así consideramos que una forma de hacer

una comparación más equitativa con los datos de la literatura para los catalizadores bimetalicos podría ser expresar el TON final de nuestro sistema en términos de la suma total de los moles de Cu + Pd superficiales presentes en el material bimetalico. No obstante, el TON final en nuestro sistema ($\sim 15.8 \times 10^2$) continua siendo más alto que los obtenidos sobre otros catalizadores bimetalicos de Cu evaluados bajo condiciones de reacción similares. Estos resultados reflejan una mejora inequívoca en la actividad catalítica final en la hidroxidación del glicerol en fase líquida acuosa sobre nuestro sistema bimetalico en comparación con los trabajos publicados usando catalizadores basados en Cu. Además, la presión de H₂ (100 psi) de este trabajo es menor que la usada generalmente con este tipo de materiales para la producción del 1,2-PDO. Esto demuestra que nuestro sistema es en realidad mejor que otros similares, además, de exhibir una estabilidad excepcional al menos durante 4 ciclos de reuso.

4.2. Determinación de la cinética observada de la hidroxidación de glicerol en un reactor de lotes a presión moderada de H₂

La cinética observada de la hidroxidación de glicerol se determinó usando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F. Antes de efectuar los ensayos catalíticos se realizaron experimentos para identificar bajo qué condiciones las resistencias a la transferencia de calor y de masa interna y externa son insignificantes (**Apéndice A**). De acuerdo con los resultados obtenidos, todos los ensayos catalíticos se realizaron con una velocidad de agitación igual a 480 rpm y los catalizadores se tamizaron con tamaños de grano comprendidos entre 105 y 74 μm , para asegurar que el sistema catalítico se encontrara libre de limitaciones tanto internas como externas de transferencia de masa.

4.2.1. Dilucidación de las posibles rutas de reacción

Se realizaron varios experimentos diagnósticos con diferentes intermediarios para identificar posibles rutas de reacción argumentadas en la literatura [4, 6, 11, 12, 38, 50, 76, 77, 87, 88, 116, 119-121]. Se llevaron a cabo varias reacciones usando gliceraldehído como reactivo y con adición de H₂ (**Tabla 12**). En todos los casos se observó una conversión baja de gliceraldehído (< 15 %) y selectividad a 1,2-PDO relativamente alta (46-66 %), lo que indica que en nuestro sistema catalítico bimetalico ésta no es la ruta predominante para la formación del 1,2-PDO.

Tabla 12. Hidroxidación de gliceraldehído en un reactor por lotes usando catalizadores bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	Conversión de gliceraldehído (%)	Selectividad de carbono (%)		
		1,2-PDO	n-propanol	Otros*
5Cu5Pd	12.1	45.8	10.5	42.7
5Cu-5Pd5Na-F	14.8	66.0	12.4	21.6
5Cu5Pd5Na-R1	13.2	50.0	13.2	36.8

Condiciones de reacción: 20 mL de solución acuosa de gliceraldehído al 0.2% en peso, 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos incluyen alcoholes como etanol y metanol como también productos oxigenados como ácido propiónico, acetaldehído, etilenglicol, ácido acético y ácido propiónico.

Adicionalmente, reacciones de hidrogenólisis de 1,3-dihidroxiacetona bajo presión moderada de H₂ mostraron conversiones de dicho reactivo iguales o cercanas al 100%, con selectividades despreciables hacia acetol pero significativamente altas (> 50 %) hacia 1,2-PDO en todos los casos (**Tabla 13**), lo que sugiere que el 1,2-PDO se puede formar por la vía del acetol a partir de 1,3-dihidroxiacetona. Además, los resultados de conversión de glicerol en ausencia de H₂ (**ver Tabla 3**), mostraron selectividades hacia acetol significativamente

altas (54-69 %), sugiriendo también que éste puede ser uno de los intermediarios para la producción de 1,2-PDO.

Tabla 13. Hidrodesoxigenación de 1,3-dihidroxiacetona en un reactor por lotes usando catalizadores bimetálicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	Conversión de 1,3-DHA (%)	Selectividad de carbono (%)		
		1,2-PDO	Acetol	Otros*
5Cu5Pd	99	45.5	4.5	50.0
5Cu-5Pd5Na-F	100	55.6	5.3	39.1
5Cu5Pd5Na-R1	95	51.4	4.7	43.9

Condiciones de reacción: 20 mL de solución acuosa de 1,3-di-hidroxiacetona al 2.5% en peso, 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos incluyen alcoholes como etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol (selectividad < 2%), ácidos como acético, propiónico y fórmico (selectividad < 15%) como también trazas de productos oxigenados como acetaldehído, propionaldehído, acetona, etilenglicol (selectividad < 5%).

Estos resultados sugieren que la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO en fase líquida acuosa puede proceder mayoritariamente bajo las rutas del acetol como principal intermediario. Para confirmar esto se llevó a cabo la hidrogenación de acetol a presión moderada de H₂ usando los diferentes catalizadores bimetálicos. Como puede verse en la **Tabla 14**, se obtuvieron conversiones de acetol significativamente altas con todos los materiales (> 77 %), además, la selectividad a 1,2-PDO fue mayor al 73 % en todos los casos. Adicionalmente, en la **Fig. 9**, se muestra que existe un equilibrio entre el acetol y el 1,2-PDO, lo que sugiere que la reacción está limitada por la termodinámica. Sin embargo, como se muestra en la **Fig. 10**, desde la primera hora de reacción se forma tanto 1,2-PDO como acetol durante la hidrogenólisis de glicerol a presión moderada de H₂ usando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F, lo cual sugiere que probablemente el 1,2-PDO también se puede formar por otra ruta diferente donde el acetol no es el intermediario principal.

Tabla 14. Hidrogenación de acetol en un reactor por lotes usando catalizadores bimetálicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	Conversión de acetol (%)	Selectividad de carbono (%)	
		1,2-PDO	Otros*
5Cu5Pd	77.1	85.7	14.3
5Cu-5Pd5Na-F	85.5	79.6	20.4
5Cu5Pd5Na-R1	80.0	83.2	16.8

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de acetol al 8% en peso (1.10 M), 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos incluyen alcoholes como etanol y metanol (selectividad < 2%), n-propanol (selectividad 15-18%), como también trazas de productos oxigenados como acetaldehído, propionaldehído, acetona, etilenglicol (selectividad < 3%), ácido acético y ácido propiónico, los cuales fueron identificados por espectrometría de masas.

Nuestros resultados demuestran que la hidrodesoxigenación de glicerol involucra varias reacciones consecutivas como también paralelas y el perfil de productos depende fuertemente del catalizador, los promotores y las condiciones de reacción usadas. Además, nuestros resultados sugieren que la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO en fase líquida acuosa puede proceder mayoritariamente bajo las rutas del acetol como principal intermediario. Basados en esto nosotros proponemos 3 rutas de reacción que conducen a la formación del acetol a partir del glicerol (**Fig. 11**). En una primera ruta se puede considerar la formación del acetol a partir de la deshidratación de glicerol. Por otro lado, la formación de productos intermediarios deshidrogenados como gliceraldehído o 1,3-di-hidroxiacetona seguida de su deshidratación y posterior hidrogenación para la formación de acetol son otras posibles rutas, donde finalmente se llevaría a cabo la hidrogenación del acetol a 1,2-PDO.

En general, se pueden presentar dos posibles rutas de reacción para la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO sobre catalizadores de cobre: la ruta del gliceraldehído y la ruta del acetol [6, 12, 38]. Cuando la hidrogenólisis de glicerol se lleva a cabo en condiciones básicas o en sitios básicos del soporte, éste es deshidrogenado a gliceraldehído, seguido por la deshidratación del gliceraldehído a 2-hidroxiacroleína sobre sitios básicos que posteriormente es hidrogenada a 1,2-PDO sobre la superficie metálica. Adicionalmente, el gliceraldehído puede someterse a una reacción de retro-aldolización para formar glicolaldehído y formaldehído, estos pueden ser hidrogenados rápidamente para producir etilenglicol y metanol, respectivamente [11, 76, 77, 87, 116, 120-123].

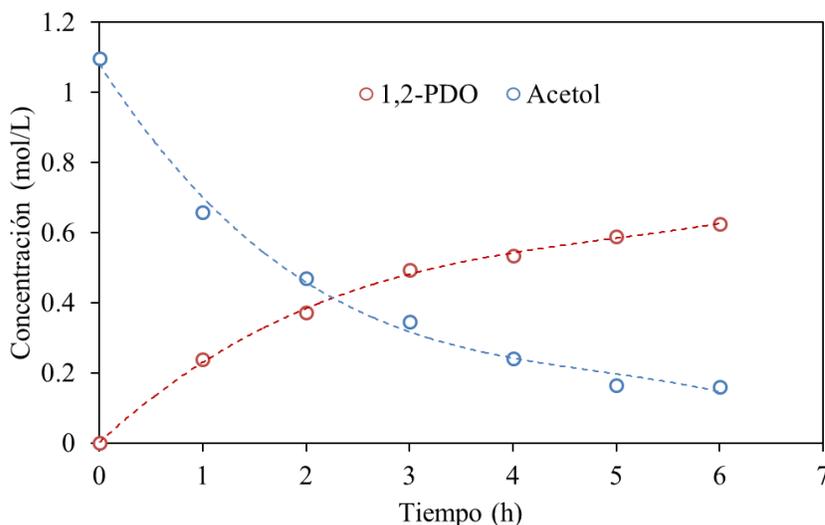


Fig. 9. Perfil de la concentración de acetol y 1,2-PDO como una función del tiempo usando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de acetol al 8% en peso (1.10 M), 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm.

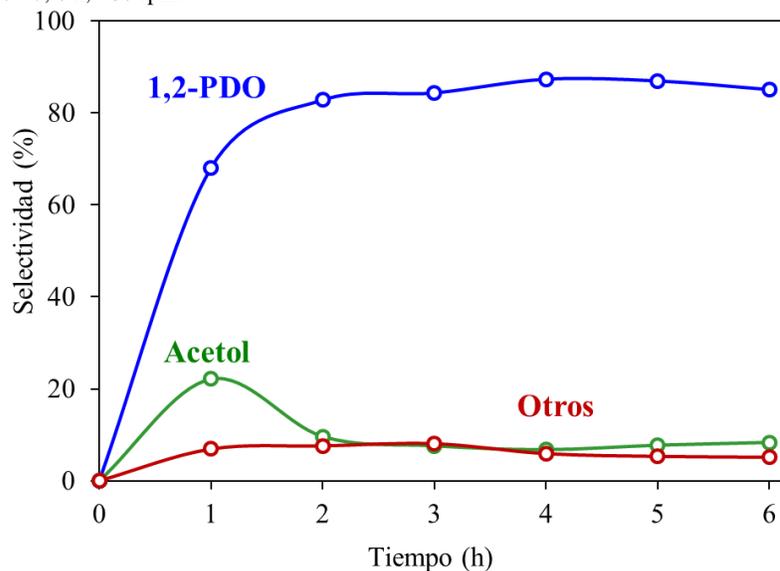


Fig. 10. Perfil de selectividades a los principales productos de reacción como una función del tiempo usando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de H₂, 0.3 g de catalizador, 220 °C, 6 h, 480 rpm. * Otros productos incluyen alcoholes etanol y metanol, n-propanol, como también productos oxigenados como acetaldehído, propionaldehído, acetona, etilenglicol, ácido acético y ácido propiónico.

Adicionalmente, el rompimiento directo de los enlaces C-C en la molécula de glicerol puede conducir a la formación de H₂, etilenglicol y metanol. Sin embargo, la baja selectividad a estos productos (< 3 %), muestra que nuestros materiales bimetalicos no tienen alta actividad para el rompimiento de los enlaces C-C. Esto es de gran importancia, porque al parecer la formación de H₂ a partir del rompimiento directo de los enlaces C-C en la molécula de glicerol no es la principal ruta para la producción de H₂, además, la tasa de formación de hidrógeno fue mucho menor que la esperada sobre la base de la rapidez de formación del CO₂ (es decir, H₂/CO₂ = 1.2-1.5 para los catalizadores bimetalicos vs. 2.3 para la estequiometría de la reacción de reformado).

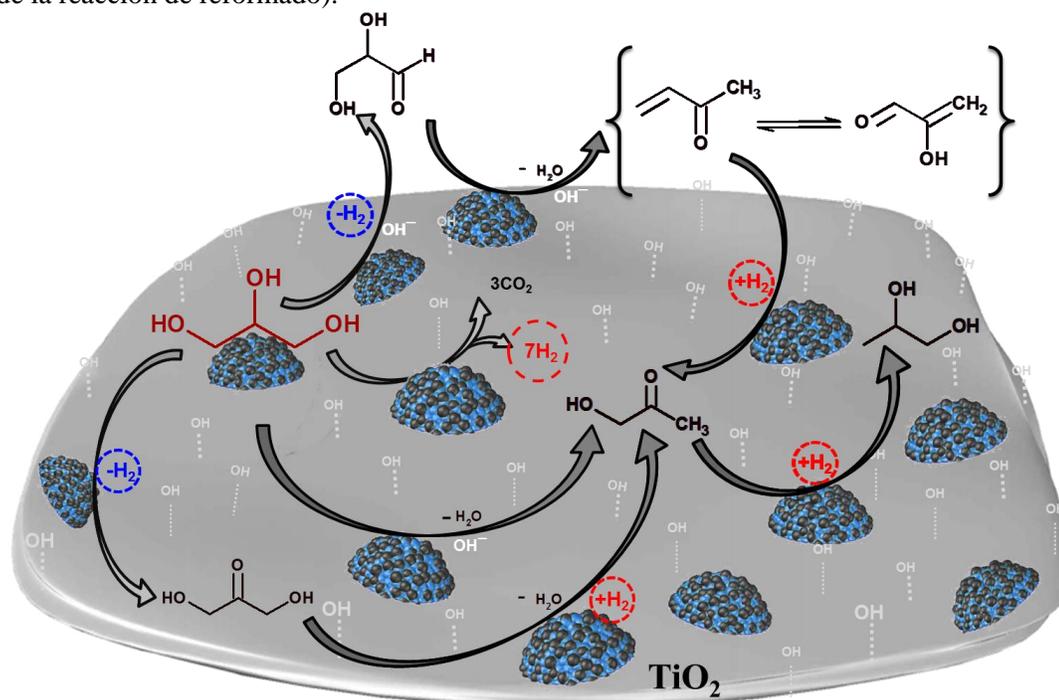
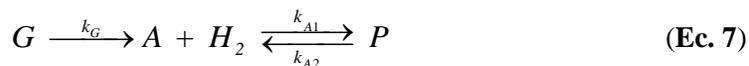


Fig. 11. Posibles rutas de reacción para la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa sobre catalizadores bimetalicos de CuPd promovidos por Na.

4.2.2. Modelo cinético

Los datos experimentales obtenidos muestran que el glicerol puede ser transformado a 1,2-PDO por varias rutas (Ver **Fig. 11**), sin embargo, al parecer el acetol es el principal intermediario de la reacción. Basados en esto, inicialmente se puede considerar un esquema de reacción simplificado en dos etapas, así, la primera implicaría la formación de acetol a partir de la deshidratación de glicerol y en la segunda se llevaría a cabo la hidrogenación del acetol a 1,2-PDO. Este proceso se podría representar mediante una serie de reacciones irreversible-reversible de primer orden (**Ec. 7**), cuyas leyes para la rapidez de reacción del glicerol, acetol y 1,2-PDO se establecerían usando las **Ecs. 8, 9** y **10**, respectivamente. Además, la **Fig. 12** representaría el comportamiento de las curvas de concentración-tiempo para dichas reacciones elementales.



$$-r_G = k_G C_G \quad (\text{Ec. 8})$$

$$r_A = k_G C_G - k_{A1} C_A + k_{A2} C_P \quad (\text{Ec. 9})$$

$$r_p = k_{A1}C_A - k_{A2}C_p \quad (\text{Ec. 10})$$

Para evaluar si los datos experimentales de concentración-tiempo se ajustaban a las ecuaciones de rapidez de reacción anteriormente mencionadas, se determinaron las constantes de pseudo primer orden para el glicerol (k_G) y acetol (k_{A1} y k_{A2}) usando los datos mostrados en las **Figs. 5** (para el glicerol) y **9** (para el acetol), cuyos valores obtenidos son 0.18 , 0.25 y 0.27 h^{-1} , respectivamente. Como se observa en la **Fig. 12**, la ley de velocidad de reacción propuesta para la descomposición global del glicerol concuerda perfectamente con los datos experimentales, sin embargo, resulta evidente que las ecuaciones de rapidez de reacción propuestas para el acetol y 1,2-PDO no se ajustan a los datos experimentales obtenidos, esto confirma una vez más que el esquema de reacción para la formación de dichos compuestos es más complejo e incluye varias etapas en serie-paralelo no contempladas en el modelo que conduce a la formación y/o descomposición de dichos productos (por ejemplo, la formación del acetol a partir de la 1,3-dihidroxiacetona o la formación del 1,2-PDO por la ruta del gliceraldehído, entre otras), que pueden modificar significativamente los valores de las constantes y órdenes de reacción determinados inicialmente en el modelo propuesto.

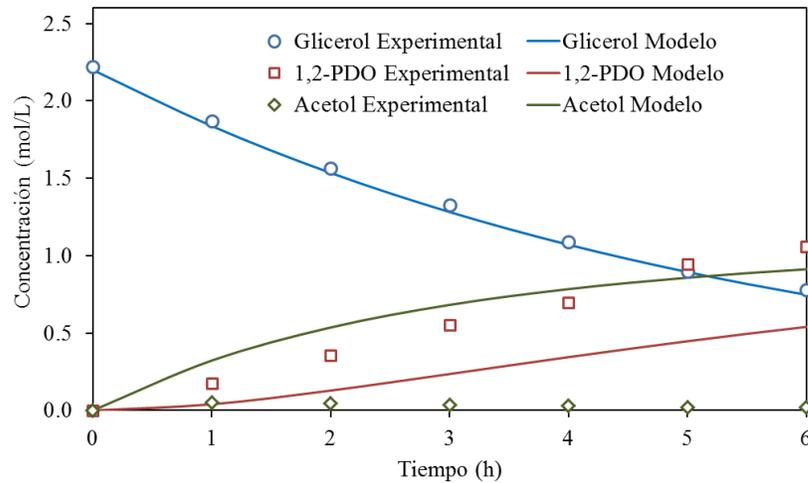


Fig. 12. Curvas concentración-tiempo para el esquema de reacción representado en la **Ec. 7**.

Por lo tanto, debido a la complejidad del esquema de reacción, se decidió hacer una aproximación para determinar parámetros cinéticos globales correspondientes al glicerol, acetol y 1,2-PDO, ajustando los datos experimentales obtenidos a un modelo de ley de potencias simple, el cual se puede expresar mediante la **Ec. 11**, donde i representa al glicerol, acetol y 1,2-PDO, a y b son los órdenes de reacción con respecto al glicerol y al hidrógeno respectivamente.

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} = k_i C_{Gli}^a C_{H_2}^b \quad (\text{Ec. 11})$$

La cinética observada se obtuvo usando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F y valores aproximados de tasa de reacción inicial. Se variaron parámetros como la temperatura de la reacción, la presión inicial de hidrógeno y la concentración inicial de glicerol, para evaluar su efecto sobre la rapidez inicial de reacción del glicerol y de formación del acetol y 1,2-PDO, así como también para determinar los parámetros cinéticos observados.

4.2.3. Determinación de la concentración de H₂ en la mezcla líquida

La concentración de H₂ en la mezcla líquida glicerol-agua bajo las condiciones de reacción utilizadas en el presente estudio se calculó usando el procedimiento analítico explicado en el **Apéndice B**. La **Fig. 13** muestra que existe una relación lineal entre la presión parcial de H₂ y la concentración de H₂ en la fase líquida. Además, como se puede observar, la línea no pasa por el origen, lo que indica que existe un límite bajo (< 50 psi) para obtener una transferencia efectiva de hidrógeno a la fase líquida a una presión de H₂ igual a 50 psi.

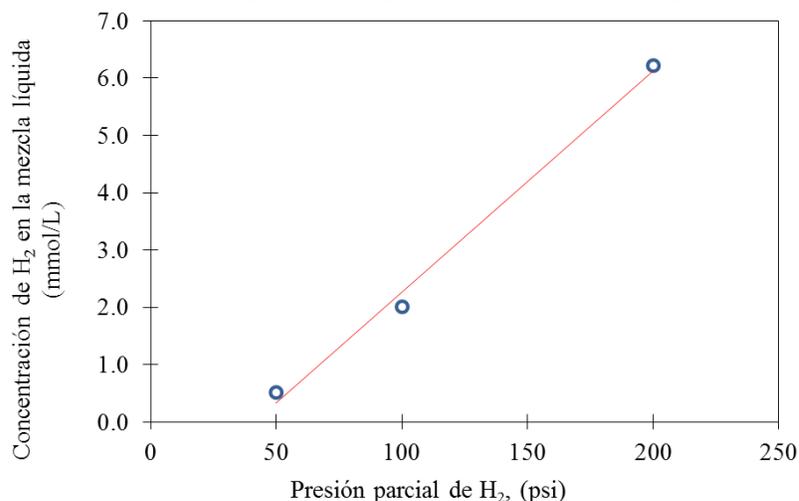


Fig. 13. Efecto de la presión parcial de H₂ en la concentración de H₂ en una mezcla líquida glicerol-agua al 20% en peso a 220 °C y 100 psi de H₂.

Por otra parte, de acuerdo con la concentración de H₂ en una solución acuosa de glicerol al 20 % en peso a 220 °C y 100 psi de H₂ (2.0 mmol H₂/L), los moles de H₂ disponibles en el sistema de reacción corresponden a 0.000311. Sin embargo, de acuerdo con la estequiometría entre el glicerol y el hidrógeno mostrada en la **Ec. 12** (1:1), se requiere 0.1095 moles de H₂ para convertir el total de glicerol presente en la mezcla de reacción. Este valor es significativamente mayor que la transferencia efectiva de hidrógeno a la fase líquida (moles de H₂ disponibles en el sistema). Sin embargo, se alcanzó una conversión máxima de glicerol igual a 86 %. Esto confirma que nuestro sistema es capaz de operar a baja presión de H₂ usando catalizadores bimetálicos de CuPd promovidos por Na, lo cual se debe a la presencia de Pd en el material, que favorece la generación adicional de H₂ *in situ* para las etapas de hidrogenación de los intermediarios.



Adicionalmente, de acuerdo con las condiciones de reacción utilizadas en el presente trabajo (solución acuosa de glicerol al 20 % en peso, 220 °C y una presión autógena de 450 psi (31.03 Bar)), se podría suponer que gran parte de la mezcla de reacción se encuentra en la fase vapor del sistema, esto especialmente por la baja presión de hidrógeno utilizada (100 psi) y la alta temperatura de reacción (220 °C). Por lo tanto, para comprobar que la mayor parte de la mezcla de reacción se encuentra en la fase líquida y por lo tanto, la reacción se da en dicha fase, se calcularon las composiciones de la mezcla de reacción en equilibrio usando el software Aspen Plus y el modelo termodinámico polar SR. Bajo nuestras condiciones de reacción, el software predijo una fracción molar de glicerol en la fase vapor correspondiente a 0.00033303 (**Apéndice C**), indicando que la mayor parte del glicerol se encuentra en la fase líquida durante la reacción.

4.2.4. Efecto de la concentración inicial de H₂

Se estudió el efecto de la concentración inicial de H₂ en la fase líquida por variación de la presión parcial inicial de H₂ (en un intervalo de 50-200 psi) a temperatura constante (220 °C) y en una solución acuosa de glicerol al 20 % en peso. Como se puede observar en la **Tabla 15**, tanto la conversión de glicerol como la selectividad a 1,2-PDO incrementaron con el aumento de la presión de H₂. Por el contrario, la selectividad a acetol disminuyó suavemente.

Tabla 15. Hidrodesoxigenación de glicerol a diferentes presiones de H₂.

Presión de H ₂ (psi)	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)			Balance de carbono (%)
		1,2-PDO	Acetol	Otros	
50	49.3	80.0	15.0	5.0	94.0
100	65.0	85.1	8.3	6.6	97.0
200	90.0	91.5	5.5	3.0	95.8

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 0.3 g de 5Cu5Pd5Na-F, 220 °C, 6 h, 480 rpm.

Por otro lado, en la **Fig. 14** se observa que el incremento en la concentración de H₂ en la fase líquida afecta positivamente la rapidez inicial de reacción de glicerol y de formación del 1,2-PDO. Resultados previos de la literatura han demostrado que la producción de 1,2-PDO se favorece a más altas presiones de hidrógeno [124, 125]. Por el contrario, la rapidez de reacción de formación del acetol disminuyó con el incremento en la concentración inicial de hidrógeno en la fase líquida. Esto significa que la rapidez de hidrogenación del acetol a 1,2-PDO excede significativamente su rapidez de formación (ya sea vía deshidratación del glicerol o por deshidrogenación de glicerol a 1,3-DHA y su posterior hidrogenación y deshidratación a acetol). Vasiliadou y Lemonidou [126] y [72] encontraron resultados similares.

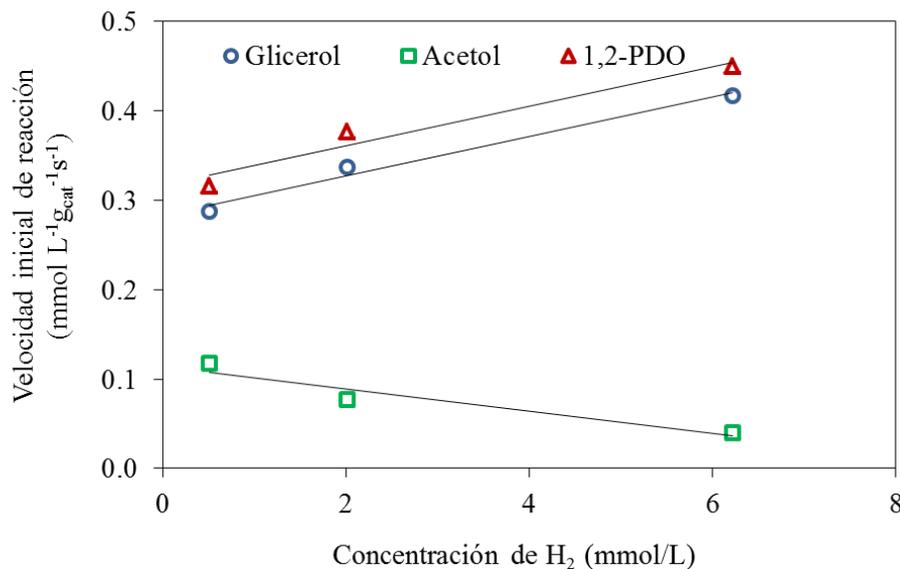


Fig. 14. Efecto de la concentración inicial de H₂ en la rapidez inicial de reacción de consumo de glicerol y de producción de acetol y 1,2-PDO.

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 0.3 g de 5Cu5Pd5Na-F, 220 °C, 6 h, 480 rpm.

De acuerdo con las energías de Gibbs y las constantes de equilibrio determinadas por Aspen Plus para las principales reacciones involucradas en la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida (**Tabla 16**), tanto la deshidratación de glicerol a acetol, como la deshidrogenación de glicerol a 1,3-dihidroxiacetona y su deshidratación e hidrogenación a acetol no están limitadas termodinámicamente, mientras la hidrogenación de acetol a 1,2-PDO está limitada por la termodinámica de la reacción, esto podría explicar el efecto positivo de la presión de hidrógeno en la producción de 1,2-PDO y el efecto negativo en la rapidez de producción del acetol. Además, de acuerdo con los datos obtenidos por Aspen Plus en el presente estudio y con los reportados en la literatura [116], las reacciones para la producción de acetol a partir del glicerol son consideradas reacciones irreversibles, sin embargo, se espera que la hidrogenación de acetol a 1,2-PDO esté limitada por el equilibrio. Por lo tanto, sería difícil detectar el acetol en la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida debido a la alta rapidez de hidrogenación del mismo a altas temperaturas y altas presiones de hidrógeno [125], no obstante, la presión moderada de H₂ utilizada en el presente estudio, permitió la cuantificación del acetol.

Tabla 16. Energías de Gibbs y constantes de equilibrio para las reacciones involucradas en la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida a diferentes temperaturas y 450 psi.

Reacción	453.15 K		473.15 K		493.15 K	
	$\Delta G_{\text{reacción}}$ (KJ/mol)	K_p	$\Delta G_{\text{reacción}}$ (KJ/mol)	K_p	$\Delta G_{\text{reacción}}$ (KJ/mol)	K_p
Deshidratación de glicerol a acetol	-85.6	7.3×10^9	-88.1	5.3×10^9	-90.5	3.9×10^9
Deshidrogenación de glicerol a dihidroxiacetona	-8.7	1.0×10^1	-12.3	2.3×10^1	-15.9	4.9×10^1
Deshidratación-hidrogenación de dihidroxiacetona a acetol	-76.8	7.2×10^8	-75.7	2.3×10^8	-74.6	7.9×10^7
Hidrogenación de acetol a 1,2-PDO	0.39	9.0×10^{-1}	2.94	4.7×10^{-1}	5.49	2.6×10^{-1}

Condiciones de las simulaciones: se usó el software Aspen Plus (Ver. 8.6), un reactor REquil (que estima equilibrios químicos y de fase) a 450 psi, para la modelación se tomó como base de cálculo 10 mol/s de cada reactivo. Se usó el modelo termodinámico NRTL (adecuado para sistemas donde se da ELL, porque a la presión dada se predice fase líquida en el sistema), los parámetros faltantes se estimaron por contribución de grupos por UNIFAC.

4.2.5. Efecto de la temperatura de reacción

También se investigó el efecto de la temperatura de reacción (en el intervalo de 180-220 °C) en la rapidez de reacción inicial del glicerol y de los principales productos de reacción (acetol y 1,2-PDO). Los resultados de la **Tabla 17** muestran que tanto la conversión como la selectividad a acetol y 1,2-PDO incrementaron con el aumento en la temperatura de reacción. Similarmente, la temperatura de reacción afectó positivamente la rapidez de reacción inicial de glicerol y de formación tanto del 1,2-PDO como del acetol, sin embargo, el efecto sobre este último se presentó en menor grado.

Tabla 17. Hidrodesoxigenación de glicerol a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)			Balance de carbono (%)
		1,2-PDO	Acetol	Otros	
180	15.4	68.2	27.4	4.4	96.5
200	37.7	70.2	19.2	10.6	98.2
220	65.0	85.1	8.3	6.6	97.0

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 0.3 g de 5Cu5Pd5Na-F, 100 psi, 6 h, 480 rpm.

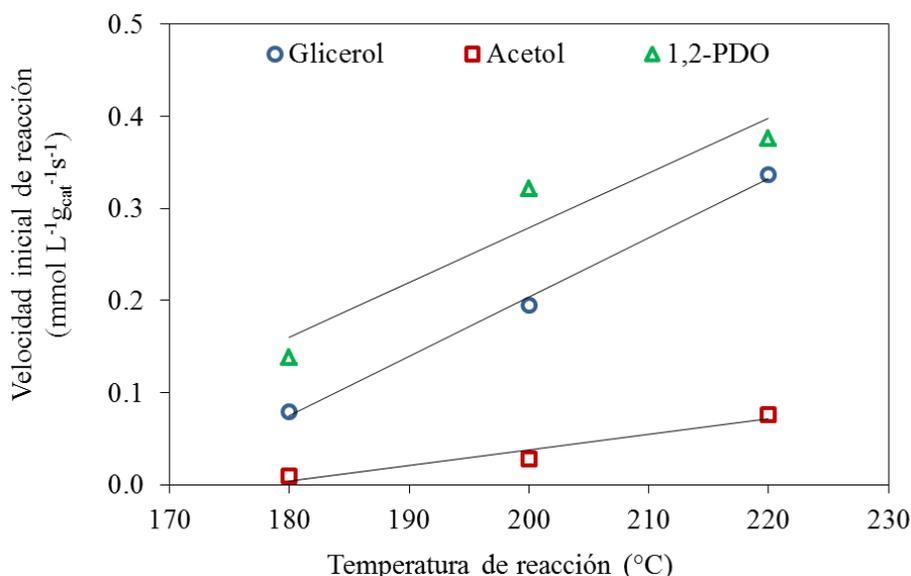


Fig. 15. Efecto de la temperatura de reacción en la rapidez inicial de reacción de consumo del glicerol y de producción de acetol y 1,2-PDO.

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 0.3 g de 5Cu5Pd5Na-F, 100 psi, 6 h, 480 rpm.

4.2.6. Efecto de la concentración inicial de glicerol

Por otro lado, se estudió el efecto de la concentración inicial de glicerol en un intervalo de 20-40 % en peso tanto en la conversión y selectividad de los productos mayoritarios como en su rapidez de reacción inicial. Como se puede observar en la **Tabla 18**, la conversión de glicerol disminuyó con el incremento en su concentración inicial. Sharma et al. [72] encontraron resultados similares, ellos observaron una disminución en la conversión de glicerol con el aumento en su concentración de 80 al 100 % en peso, esto se atribuyó al incremento en la viscosidad de la solución y al aumento en la relación molar glicerol/catalizador, ya que existe un menor número de sitios activos disponibles para la conversión de glicerol a 1,2-PDO. Similarmente, Mane et al. [65] observaron una disminución significativa en la conversión de glicerol con el incremento en la concentración del mismo a partir del 60 % en peso. En cuanto a la selectividad a los productos de interés, no se observó un efecto significativo en sus valores con la variación en la concentración inicial de glicerol.

Tabla 18. Hidrodesoxigenación de glicerol a diferentes concentraciones de glicerol.

Concentración de glicerol (%W/W)	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)			Balance de carbono (%)
		1,2-PDO	Acetol	Otros	
20	65.0	85.1	8.3	6.6	97.0
30	46.6	80.9	17.8	1.9	96.8
40	33.7	73.0	20.8	6.2	98.3

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol, 0.3 g de 5Cu5Pd5Na-F, 100 psi, 220°C, 6 h, 480 rpm.

Por el contrario, como se puede observar en la **Fig. 16** el incremento en la concentración inicial de glicerol resultó en un aumento de la rapidez de reacción inicial del mismo y de formación de los principales productos de reacción. Resultados similares han sido reportados por Vasiliadou et al. [126].

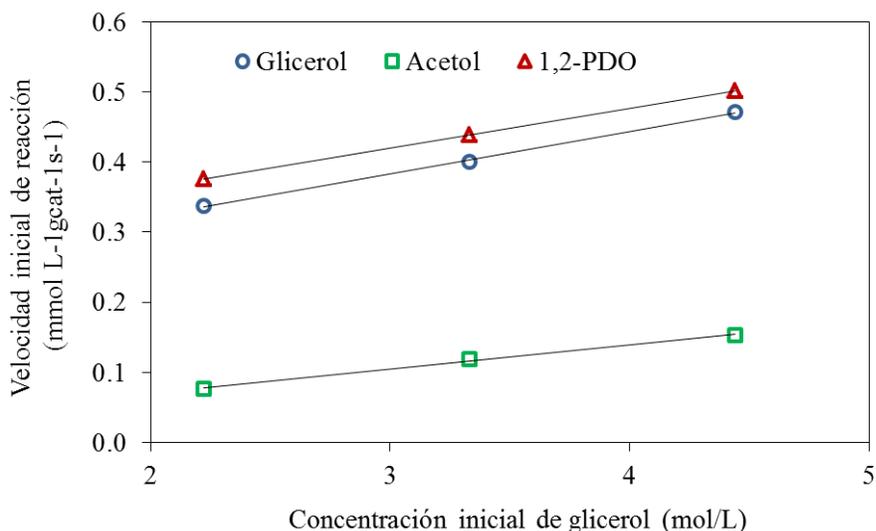


Fig. 16. Efecto de la concentración inicial del glicerol en la rapidez inicial de reacción de consumo del glicerol y de producción de acetol y 1,2-PDO.

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol de diferente concentración, 0.3 g de 5Cu5Pd5Na-F, 220 °C, 100 psi, 6 h, 480 rpm.

4.2.7. Cinética global observada para el consumo de glicerol

Los experimentos en los cuales se varió la concentración de glicerol (manteniendo constante todos los otros parámetros) se usaron para determinar el orden de reacción aparente con respecto al glicerol. La **Fig. 17** muestra una relación lineal entre los valores logarítmicos de la rapidez de reacción del glicerol y su concentración inicial. Como se observa, el orden de reacción aparente con respecto al glicerol es 0.94. Valores cercanos para la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO en fase líquida, 0.5 y 0.72 han sido reportados en [127] y [128] usando catalizadores de Cu/SiO₂ y Ru/C, respectivamente. No obstante, Vasiliadou y Lemonidou encontraron un valor igual a 0.27 [126]. De acuerdo con Amada et al. [54] un valor tan bajo como éste en el orden de reacción con respecto al glicerol sugiere que existe una fuerte interacción entre el glicerol y la superficie catalítica.

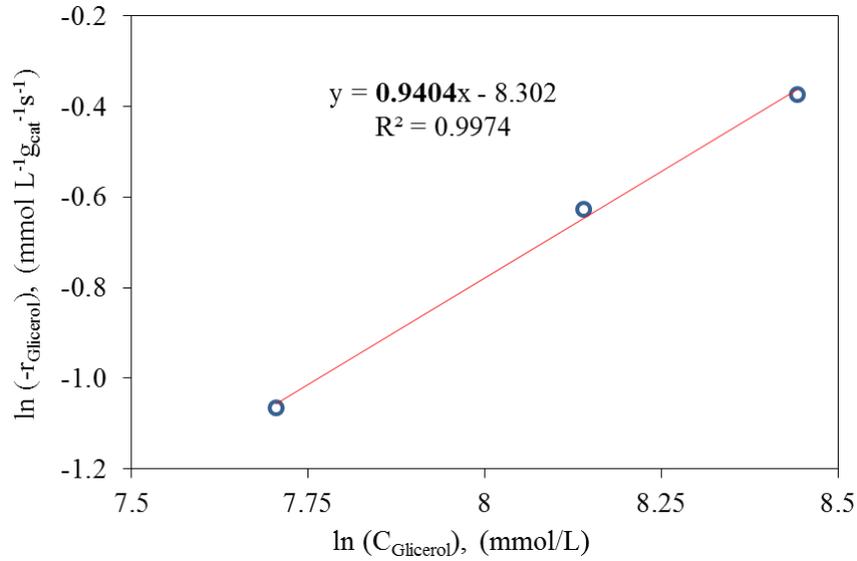


Fig. 17. Glicerol: orden de reacción aparente con respecto al glicerol.

Similarmente, los experimentos en los que se varió la concentración de hidrógeno (manteniendo constante todos los otros parámetros) se usaron para determinar su orden de reacción aparente. La **Fig. 18** muestra una relación lineal entre los valores logarítmicos de la rapidez de reacción inicial del glicerol y la concentración inicial del hidrógeno. Se obtuvo un orden de reacción aparente con respecto al hidrógeno igual a 0.15, indicando una baja dependencia de la rapidez de reacción del glicerol con respecto a la concentración inicial de H₂. Vasiliadou y Lemonidou encontraron un orden de reacción aparente igual a 0.95 con respecto al hidrógeno para la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO en fase líquida sobre catalizadores de Cu/SiO₂ [126].

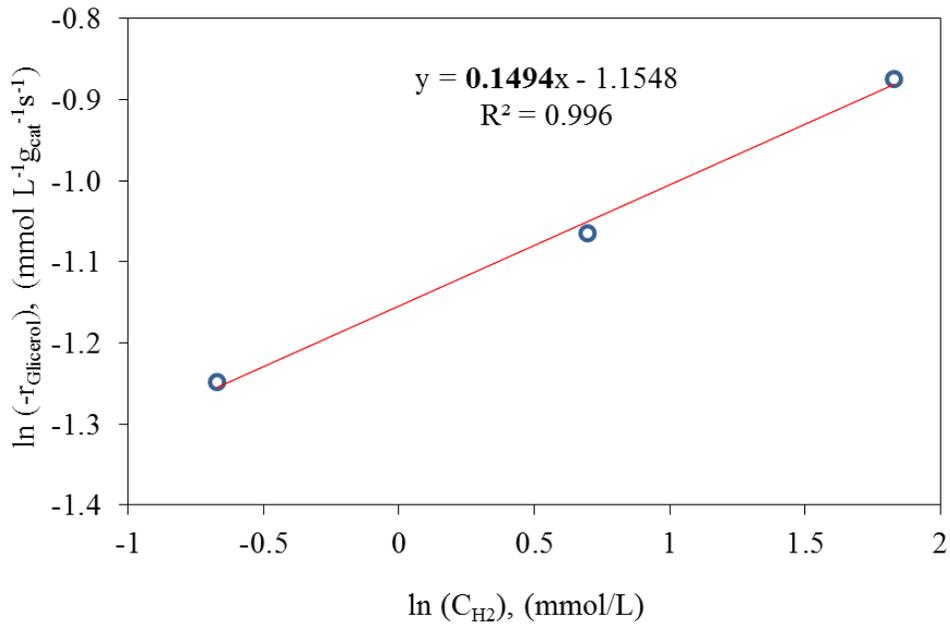
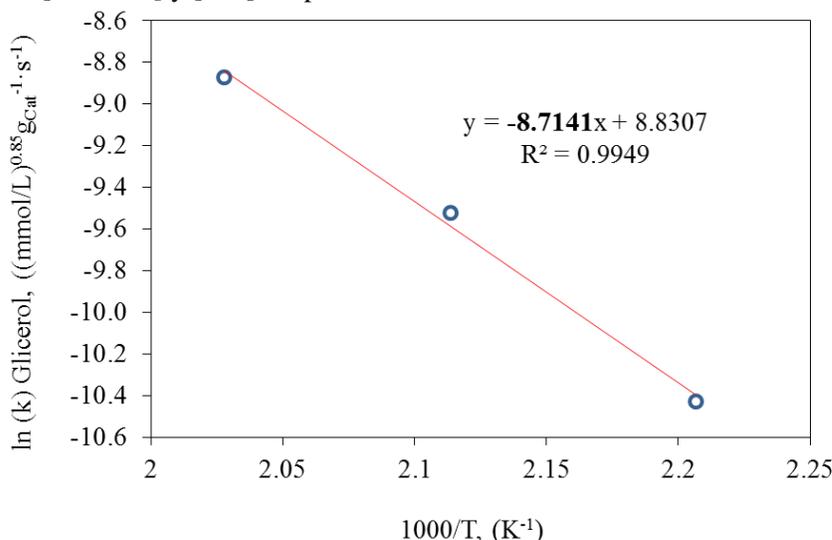


Fig. 18. Glicerol: orden de reacción aparente con respecto al hidrógeno.

Tabla 19. Parámetros cinéticos globales observados para el glicerol, acetol y 1,2-PDO.

Temperatura (K)	Consumo de glicerol, k [(mmol/L) ^{0.85} g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹]	Formación de acetol, k [(mmol/L) ^{0.48} g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹]	Formación de 1,2-PDO, k [(mmol/L) ^{0.47} g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹]
453.15	3.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	5.7×10^{-3}
473.15	7.2×10^{-5}	3.3×10^{-5}	1.4×10^{-2}
493.15	1.6×10^{-4}	7.4×10^{-5}	1.7×10^{-2}
E_a (kJ/mol)	72.5 (±3.87)	84.8 (±3.37)	50.6 (±3.05)
k_o	7.3×10^3 (±0.18)	7.4×10^4 (±0.08)	4.4×10^3 (±0.61)

Se calculó la constante de rapidez global k , para cada temperatura usando la **Ec. 7**, además se determinó la energía de activación E_a y el factor de frecuencia k_o usando la Ley de Arrhenius (**Fig. 19** y **Tabla 19**). Se obtuvo una energía de activación aparente para la reacción global de hidrogenólisis de glicerol igual a 72.5 kJ/mol. Valores similares han sido reportados para la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO en fase líquida (65.5 y 77.1 kJ/mol) usando catalizadores de Cu_{0.4}/Zn_{5.6-x}Mg_xAl₂O_{8.6} y Pd_xCu_{0.4}/Zn_{5.6-x}Mg_xAl₂O_{8.6-x} en [129] y [77], respectivamente. Energías de activación mayores (96.8, 86.0 y 86.6 kJ/mol) han sido reportadas en [126, 130] y [131], respectivamente.

**Fig. 19.** Gráfica de Arrhenius para la reacción global de hidrogenólisis de glicerol.

4.2.8. Cinética global observada para la formación de acetol y 1,2-PDO

La rapidez de formación global del acetol puede ser expresada usando la **Ec. 11**, ésta se utilizó para determinar los órdenes de reacción aparente a_1 y b_1 cuyos valores son 0.94 y -0.42 con respecto al glicerol y al hidrógeno, respectivamente (**Figs. 20** y **21**). El valor negativo para el orden de reacción con respecto al H₂ indica que a mayor concentración de éste la formación global del acetol transcurre más despacio, dicho de otra forma, el H₂ actúa como inhibidor en la formación de acetol, esto se confirma con el efecto negativo observado en la rapidez de reacción de formación global del acetol al aumentar la presión de H₂. Por otra parte, el valor obtenido para la energía de activación E_a (**Fig. 22**) y el factor pre-exponencial k_o corresponden a 84.8 kJ/mol y 7.4×10^4 (mmol/L)^{0.85} g_{cat}⁻¹ s⁻¹, respectivamente. Curiosamente, un valor similar para la E_a (86.6 kJ/mol) de la deshidratación de glicerol a acetol usando catalizadores de Cu-ZnO-Al₂O₃ fue reportado por Zhiming et al. [131]. Además, dicho valor es consistente con los datos calculados basados en mecánica cuántica (83.74-104.67 kJ/mol) para la deshidratación de glicerol [132].

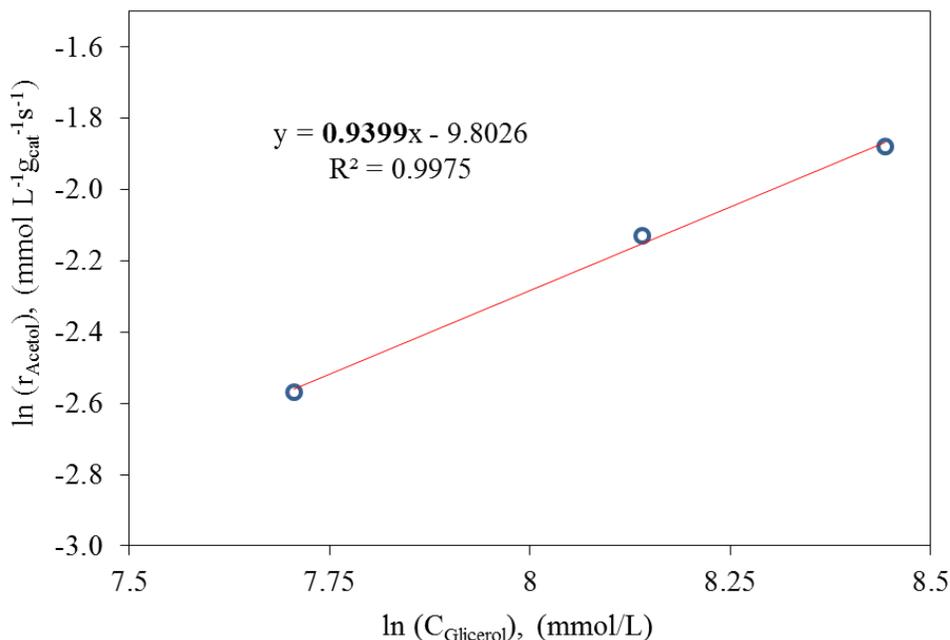


Fig. 20. Acetol: orden de reacción aparente con respecto al glicerol.

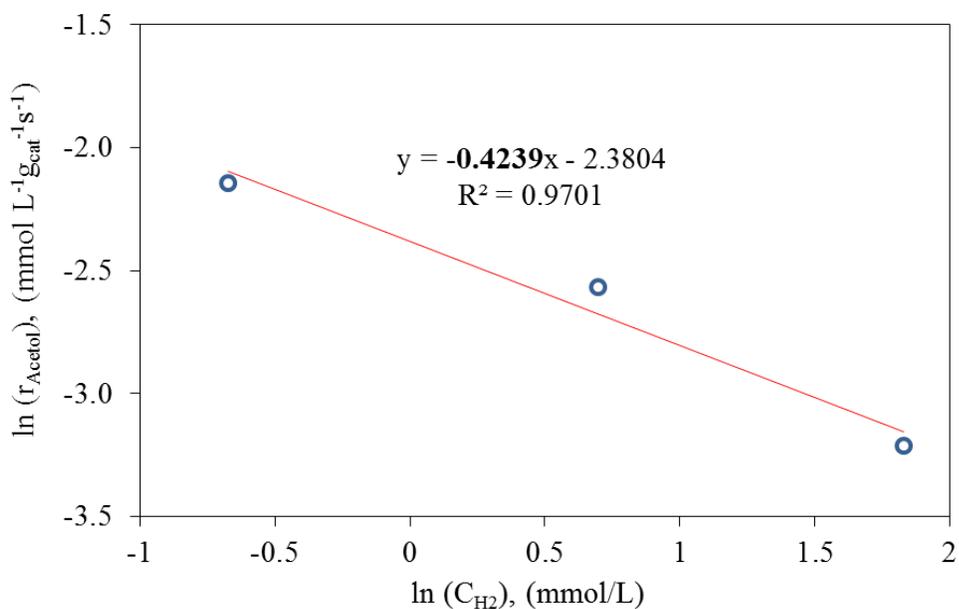


Fig. 21. Acetol: orden de reacción aparente con respecto al hidrógeno.

Similarmente, los ordenes de reacción aparente a_2 y b_2 se calcularon a partir de la **Ec. 7** usando la rapidez de reacción inicial para la producción global del 1,2-PDO. Como se muestra en las **Figs. 23** y **24**, los valores son 0.39 y 0.14 con respecto al glicerol y al hidrógeno, respectivamente. Aunque la dependencia de la rapidez de reacción inicial de formación global del 1,2-PDO es baja con respecto a ambos reactivos, se puede observar que el efecto de la concentración inicial de glicerol es mayor que el de la concentración inicial de hidrógeno. Los valores para la energía de activación E_a (**Fig. 25** y **Tabla 19**) y el factor pre-exponencial k_0 corresponden a 50.6 kJ/mol y 4.4×10^3 (mmol/L)^{0.47} g_{cat}⁻¹ s⁻¹, respectivamente.

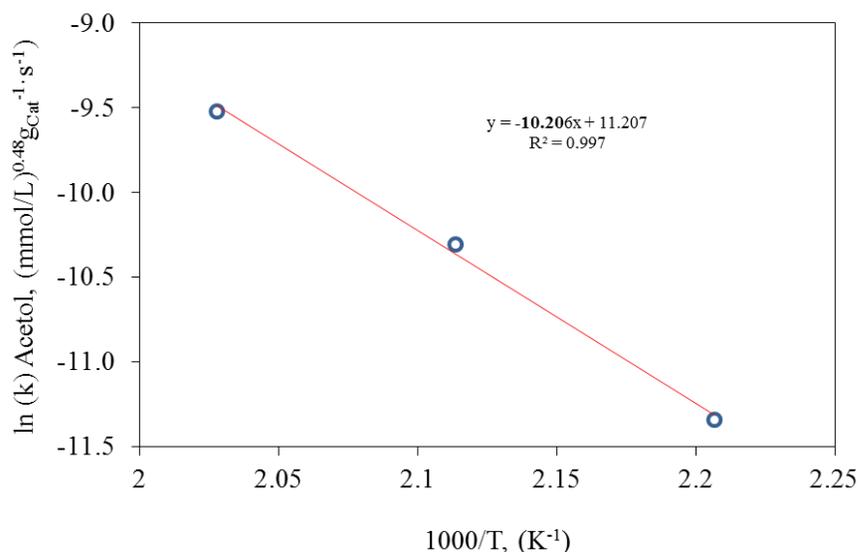


Fig. 22. Gráfica de Arrhenius para la formación global del acetol.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la energía de activación y el factor pre-exponencial para la formación global del 1,2-PDO son alrededor de 34 kJ/mol más baja y un orden de magnitud menor, respectivamente, en comparación con los calculados para la formación global del acetol. Esto sugiere que la o las etapas que conducen a la formación del acetol son probablemente las limitantes de la rapidez de reacción. Basados en estos valores calculados, es razonable suponer que la rapidez de formación global del 1,2-PDO depende fuertemente de la formación global de acetol, estos resultados pueden explicar la disminución en la selectividad del 1,2-PDO por el incremento en la concentración de glicerol, así como el incremento en la selectividad del 1,2-PDO con el aumento en la presión de H₂.

Similarmente, en el estudio cinético realizado por Zhiming et al. [131], usando catalizadores de Cu-ZnO-Al₂O₃, los investigadores encontraron que la energía de activación y el factor pre-exponencial para la etapa de hidrogenación del acetol fueron alrededor de 30 kJ/mol más baja y un orden de magnitud menor, respectivamente, en comparación con los calculados para la etapa de deshidratación. Esto último indica, como los autores destacan que ésta es la etapa limitante de la rapidez.

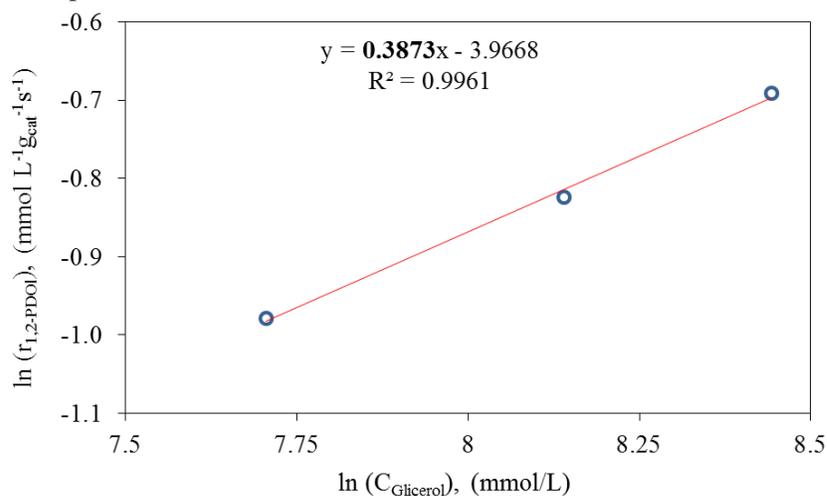


Fig. 23. 1,2-PDO: orden de reacción aparente con respecto al glicerol.

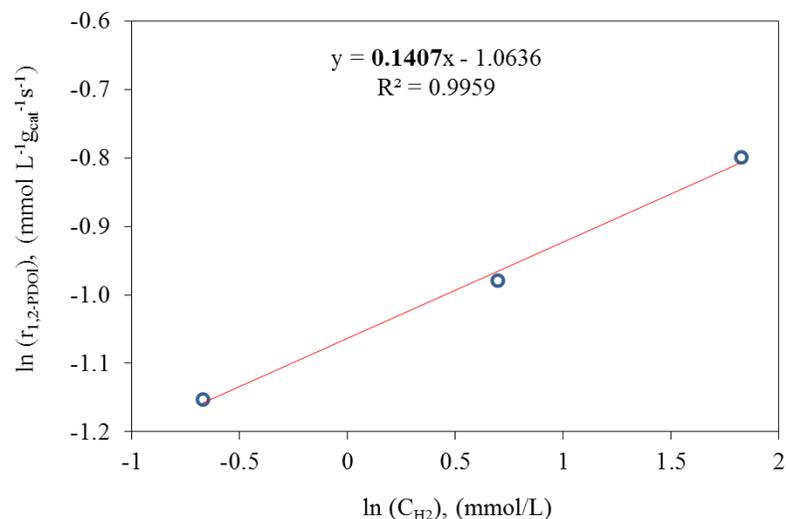


Fig. 24. 1,2-PDO: orden de reacción aparente con respecto al hidrógeno.

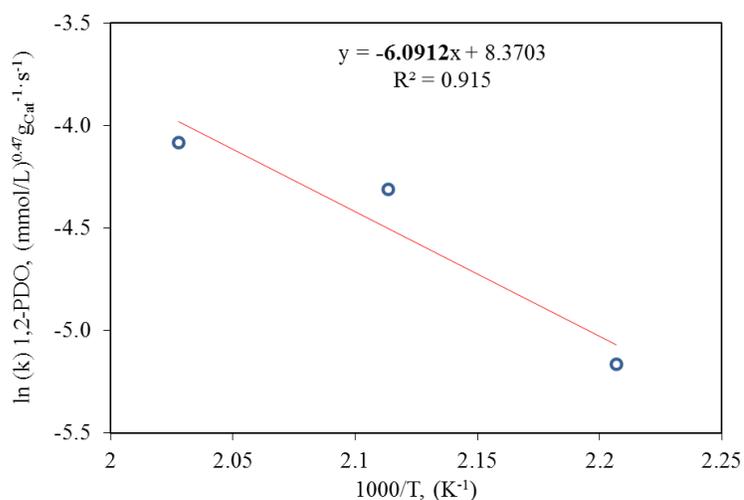


Fig. 25. Gráfica de Arrhenius para la formación global del 1,2-PDO.

4.3. Hidrodesoxigenación de glicerol a presión moderada de H₂ en un reactor de flujo

4.3.1. Efecto de la velocidad espacial

Se estudió el efecto de la velocidad espacial (WHSV) en la conversión de glicerol y la selectividad a los principales productos de reacción para la hidrogenólisis de glicerol en fase acuosa líquida a 220 °C y una presión parcial de H₂ mucho menor ($\sim 2.0 \times 10^{-2}$ psi) que la usada en las pruebas por lotes (100 psi) usando el catalizador 5Cu5Pd5Na-F. Además, es importante aclarar que la actividad catalítica aproximada o aparente del catalizador durante estas pruebas se determinó de acuerdo con lo reportado por el grupo de Ribeiro (STY, mol glicerol o producto / (mol Cu + Pd \times s)), [101-104], por lo tanto, se puede tomar como un rendimiento por tiempo y por sitio activo (STY) más que como una frecuencia de recambio (TOF) verdadera. Ya que debido a la complejidad del conjunto de reacciones de reformado e hidrodesoxigenación a causa de los diferentes intermediarios que sufren reacciones en paralelo y en serie con posible inhibición por ciertos productos, fue difícil lograr condiciones diferenciales. Así la actividad catalítica se podría tomar como un TOF aparente o aproximado.

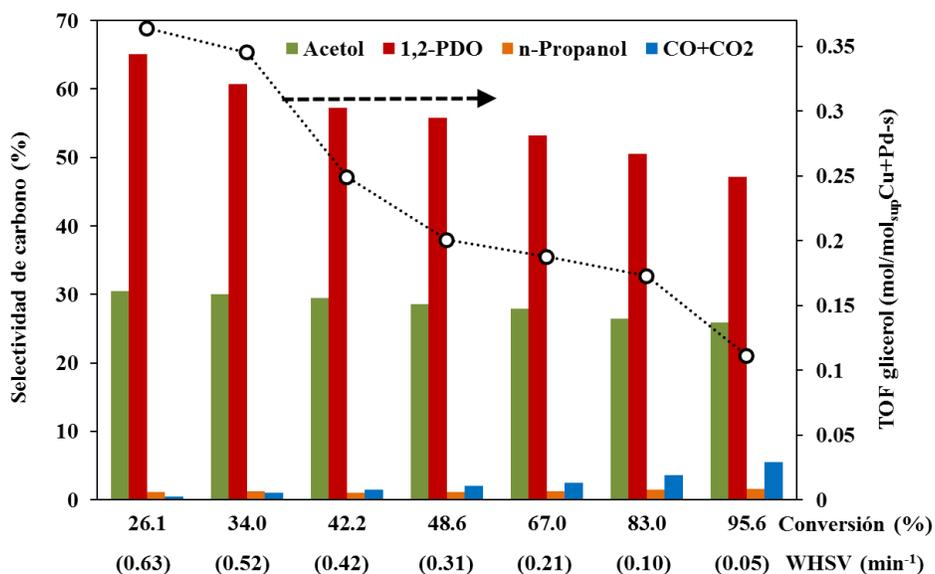


Fig. 26. TOF y conversión de glicerol y selectividad de carbono a diferentes WHSV.

La **Fig. 26** muestra que la conversión de glicerol disminuyó proporcionalmente con el incremento en la WHSV de 0.05 a 0.63 min^{-1} , esto es debido a la reducción en el tiempo de residencia de la solución líquida acuosa de glicerol en el lecho catalítico. Además, para todas las WHSV (**Tabla 20**), los productos de reacción mayoritarios identificados en el efluente líquido acuoso corresponden a acetol, 1,2-PDO y trazas de productos oxigenados como etanol, metanol, n-propanol, etilenglicol, acetaldehído, propionaldehído, acetona, ácido acético y ácido propiónico. El CO y CO₂ se identificaron como principales productos en el efluente gaseoso, sin embargo, las selectividades de dichos compuestos fueron muy bajas a todas las conversiones, no obstante, se observó un aumento en las mismas con el incremento en la conversión de glicerol. También se observó un comportamiento similar para el etilenglicol.

Tabla 20. Conversión de glicerol y selectividad de carbono a diferentes WHSV.

WHSV (min^{-1})	Conversión Glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)							
		C ₃ H ₆ O ₂	C ₃ H ₈ O ₂	C ₃ H ₈ O	C ₂ H ₆ O ₂	C ₂ H ₆ O	CH ₄ O	CO ₂ + CO	Otros
0.63	26.1	30.5	65.1	1.2	0.3	0.8	0.1	0.5	1.5
0.52	34.0	30.1	60.7	1.3	0.5	1.1	0.2	1.0	5.1
0.42	42.2	29.5	57.2	1.1	1.1	2.1	0.2	1.5	7.3
0.31	48.6	28.6	55.8	1.2	1.3	2.7	0.2	2.0	8.2
0.21	67.0	27.9	53.2	1.3	1.5	3.1	0.2	2.5	10.3
0.10	83.0	26.5	50.5	1.5	1.7	3.5	0.2	3.6	12.5
0.05	95.6	25.9	47.2	1.6	2.1	4.3	0.2	5.5	13.2

Condiciones de reacción: los datos fueron colectados a $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 435 psi y diferentes WHSV. C₃H₆O₂: acetol; C₃H₈O₂: 1,2-PDO; C₃H₈O: n-propanol; C₂H₆O₂: etilenglicol; C₂H₆O: etanol; CH₄O: metanol.

También se estudió el efecto de la WHSV en la rapidez de consumo de glicerol y de formación de los principales productos durante la hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa (**Tabla 21**). Tanto el TOF de glicerol como de los principales productos de reacción (acetol y 1,2-PDO) disminuyeron con el incremento en la conversión de glicerol, mientras que el TOF de productos como etilenglicol, etanol, metanol y CO₂ + CO incrementó, lo que

sugiere que, a altas conversiones de glicerol se favorece la descomposición de productos primarios y secundarios en productos gaseosos.

Tabla 21. Rapidez de consumo de glicerol y de formación de los principales productos a diferentes WHSV.

WHSV (min ⁻¹)	Conversión Glicerol (%)	TOF/10 ⁻⁴ (mol/mol superficial de Cu+Pd -s)							
		C ₃ H ₆ O ₂	C ₃ H ₈ O ₂	C ₃ H ₈ O	C ₂ H ₆ O ₂	C ₂ H ₆ O	CH ₄ O	CO ₂ +CO	Otros
0.63	26.1	3638.8	357.1	557.1	0.09	0.15	2.26	0.16	45.0
0.52	34.0	3453.5	296.5	516.5	0.02	0.19	2.34	0.31	42.9
0.42	42.2	2491.2	283.5	441.2	0.05	0.49	2.67	0.40	51.8
0.31	48.6	2005.9	186.5	317.6	0.34	0.91	2.92	0.19	53.0
0.21	67.0	1876.5	163.5	223.5	0.39	1.09	3.01	0.32	31.5
0.10	83.0	1739.4	120.0	203.5	0.15	1.22	3.46	0.29	57.4
0.05	95.6	1111.8	105.9	181.2	0.48	1.62	3.97	0.44	60.0

Condiciones de reacción: los datos fueron colectados a 220 °C, 435 psi y diferentes WHSV. C₃H₆O₂: acetol; C₃H₈O₂: 1,2-PDO; C₃H₈O: n-propanol; C₂H₆O₂: etilenglicol; C₂H₆O: etanol; CH₄O: metanol.

4.3.2. Efecto de la temperatura de reacción

También se investigó el efecto de la temperatura de reacción (en el intervalo de 180-220 °C) tanto en la conversión y rapidez de consumo de glicerol como en la selectividad de los principales productos de reacción (acetol y 1,2-PDO). Los resultados de las **Tablas 22** y **23** muestran que tanto la conversión y la rapidez de consumo de glicerol como también la selectividad y rapidez de formación a acetol y 1,2-PDO incrementaron con el aumento en la temperatura de reacción. Se determinó la energía de activación E_a para el glicerol, acetol y 1,2-PDO usando la Ley de Arrhenius (**Figs. 27-29**). Se obtuvo una energía de activación aparente para el glicerol, acetol y 1,2-PDO igual a 72.0, 52.0 y 50.0 kJ/mol, respectivamente.

Tabla 22. Conversión de glicerol y selectividad de carbono a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Conversión Glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)							
		C ₃ H ₆ O ₂	C ₃ H ₈ O ₂	C ₃ H ₈ O	C ₂ H ₆ O ₂	C ₂ H ₆ O	CH ₄ O	CO ₂ +CO	Otros
180	9.8	19.1	45.8	0.3	0.2	0.6	0.2	0.4	33.4
200	15.4	27.4	50.4	1	0.3	0.9	0.3	0.6	19.1
220	26.1	30.5	65.1	1.2	0.3	0.8	0.1	0.5	1.5

Condiciones de reacción: los datos fueron colectados a 435 psi, 0.63 min⁻¹ y diferentes temperaturas. C₃H₆O₂: acetol; C₃H₈O₂: 1,2-PDO; C₃H₈O: n-propanol; C₂H₆O₂: etilenglicol; C₂H₆O: etanol; CH₄O: metanol.

Tabla 23. Rapidez de consumo de glicerol y de formación de los principales productos a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Conversión Glicerol (%)	TOF/10 ⁻⁴ (mol/mol superficial de Cu+Pd-s)							
		C ₃ H ₆ O ₂	C ₃ H ₈ O ₂	C ₃ H ₈ O	C ₂ H ₆ O ₂	C ₂ H ₆ O	CH ₄ O	CO ₂ +CO	Otros
180	9.8	1330	200	328	0.11	0.15	2.51	0.22	28.6
200	15.4	4580	370	750	0.14	0.25	3.03	0.25	54.6
200	26.1	6186	607	947	0.15	0.26	3.85	0.27	76.5

Condiciones de reacción: los datos fueron colectados a 435 psi, 0.63 min⁻¹ y diferentes temperaturas. C₃H₆O₂: acetol; C₃H₈O₂: 1,2-PDO; C₃H₈O: n-propanol; C₂H₆O₂: etilenglicol; C₂H₆O: etanol; CH₄O: metanol.

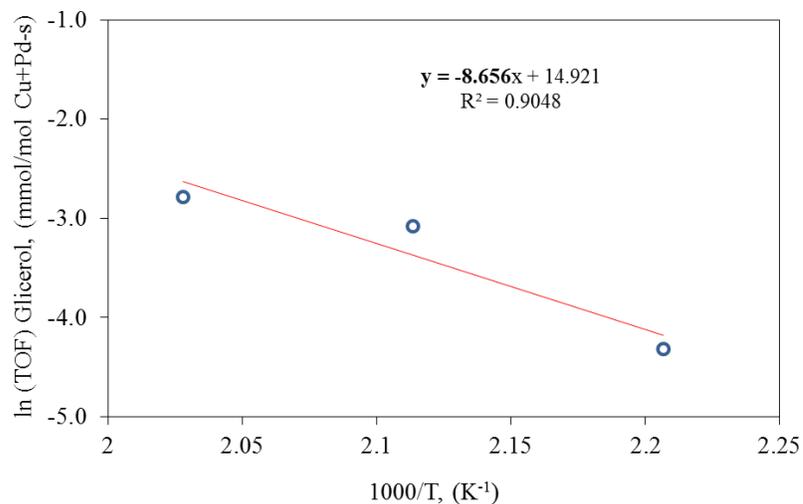


Fig. 27. Gráfica de Arrhenius para el consumo global de glicerol en un sistema de flujo.

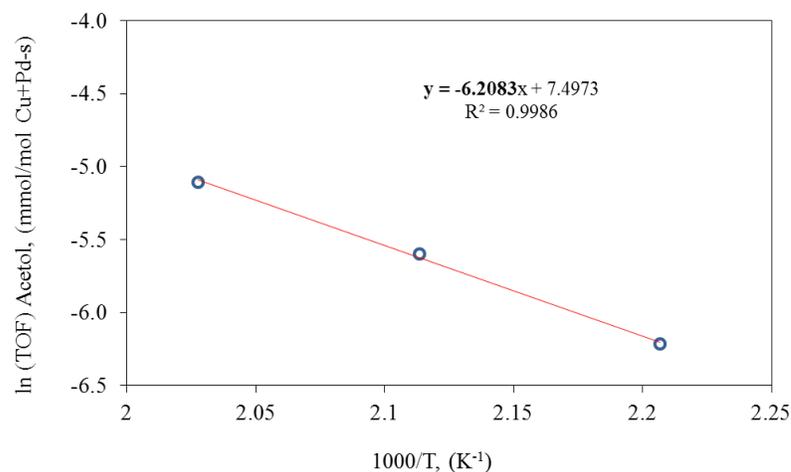


Fig. 28. Gráfica de Arrhenius para la formación global de acetol en un sistema de flujo.

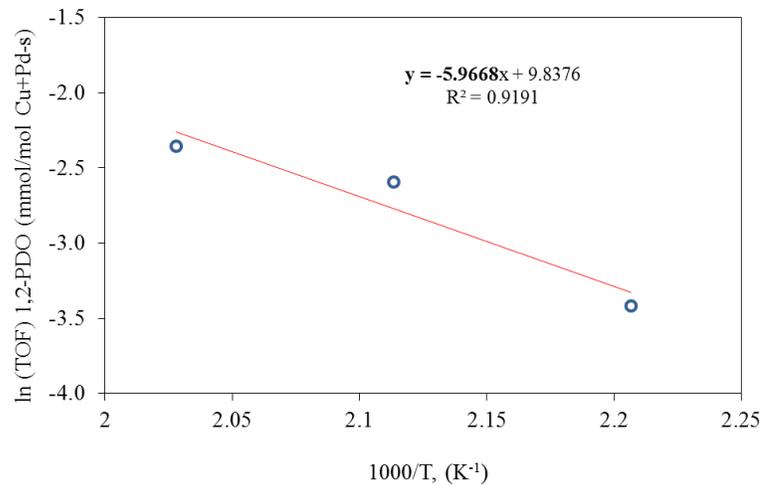


Fig. 29. Gráfica de Arrhenius para la formación global de 1,2-PDO en un sistema de flujo.

4.3.3. Pruebas de estabilidad catalítica

También se evaluó la estabilidad del catalizador 5Cu5Pd5Na-F bajo operación continua. La **Fig. 30** muestra que la conversión del glicerol disminuyó suavemente durante las primeras 8 horas, desde 26 % hasta un valor promedio de 20 %. Similarmente el TOF para el consumo de glicerol disminuyó de 0.36 s^{-1} hasta 0.27 s^{-1} . Por otro lado, la selectividad a 1,2-PDO incrementó de 65 % hasta 73 %. La selectividad a acetol también disminuyó de 29 % hasta 22 % con una tendencia en el decrecimiento similar al perfil de la disminución de la conversión del glicerol. Además, no se observaron cambios significativos en los demás productos de reacción. Estos resultados muestran que el material sufre una desactivación moderada durante las primeras 8 horas de reacción, lo cual afecta la selectividad a los principales productos de reacción. Sin embargo, después de este tiempo, tanto la conversión y TOF de glicerol como la selectividad a 1,2-PDO y acetol se mantuvieron en un intervalo aproximadamente constante. Así, se observó un desempeño catalítico constante del material después de dicho tiempo hasta 48 horas de reacción.

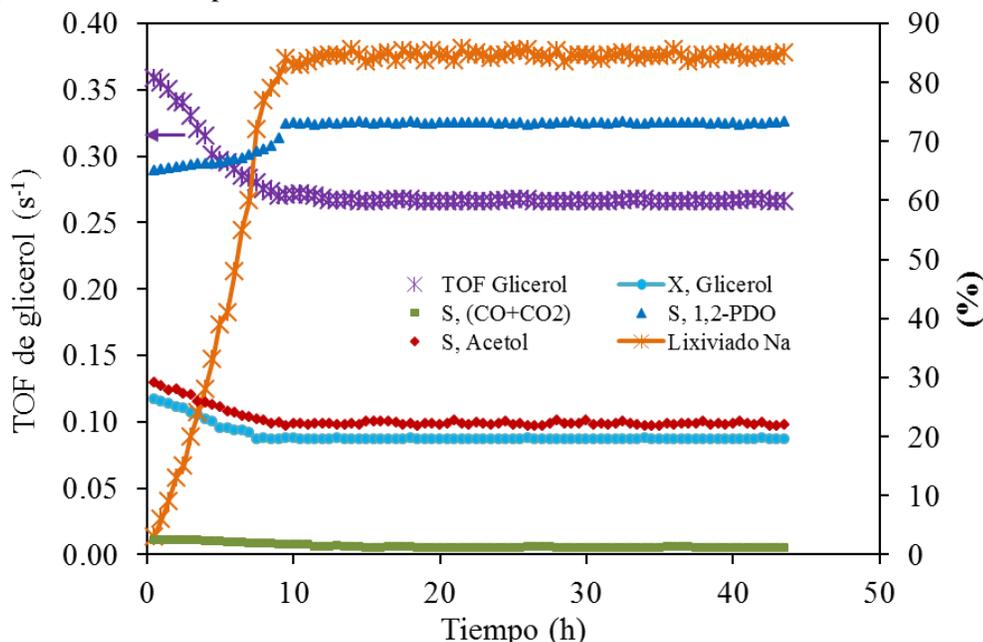


Fig. 30. Resultados de pruebas de estabilidad catalítica del catalizador 5Cu5Pd5Na-F en un sistema de flujo.

Interesantemente, los datos del porcentaje de Na lixiviado durante la reacción, muestran un perfil similar a la disminución en la conversión de glicerol y variación en la selectividad del acetol y 1,2-PDO, lo cual demuestra que dicho comportamiento se debe a la pérdida de Na con el paso del flujo de la solución acuosa de glicerol a través del lecho catalítico, además, comprueba una vez más el efecto alcalino-promocional en la hidrogenólisis de glicerol encontrado anteriormente en las pruebas realizadas en el reactor de lotes. Por otra parte, el porcentaje de Na lixiviado también se estabilizó alrededor de 84 % después de 10 horas de reacción.

En resumen, nuestros resultados son coherentes con los obtenidos en las pruebas por lotes y confirman que efectivamente el material 5Cu5Pd5Na-F es activo, selectivo y estable para la producción de 1,2-PDO con alto rendimiento tanto en un reactor por lotes como de flujo.

4.4. Reactor de lotes vs. reactor de flujo

Con el fin de hacer una comparación un poco más detallada y equivalente entre los resultados obtenidos en ambos reactores, se decidió seleccionar los datos colectados en el reactor de flujo a una WHSV igual 0.10 min^{-1} (**Tabla 20**), los cuales son equivalentes a las condiciones utilizadas en el reactor de lotes (temperatura, cantidad de catalizador, tiempo de reacción, concentración de solución de glicerol) pero a menor presión parcial de H_2 (**Tabla 5**). Tanto la conversión como el TOF para el consumo de glicerol fueron más altos en el reactor de flujo que los obtenidos en el reactor de lotes. Sin embargo, se identificaron los mismos productos de reacción tanto en el efluente líquido acuoso como en el gaseoso. Además, en ambos reactores los productos de reacción mayoritarios corresponden a 1,2-PDO y acetol. No obstante, el orden tanto de velocidades de formación como de selectividades para los productos cambia suavemente, así en el reactor por lotes es $1,2\text{-PDO} \gg \gg \text{acetol} \gg \text{CO}_2 + \text{CO} > \text{etilenglicol} \approx \text{otros}$, mientras que en el reactor por flujo es $1,2\text{-PDO} > \text{acetol} \gg \text{CO}_2 + \text{CO} > \text{etilenglicol} \approx \text{otros}$. Por otro lado, una comparación entre las selectividades obtenidas para el 1,2-PDO y acetol en ambos reactores indica que éste último se produjo en menor cantidad en el reactor de lotes, mientras que la producción del 1,2-PDO fue mayor que la obtenida en el reactor por flujo. Esto se debe a que los experimentos en el reactor de flujo se llevaron a cabo a menor presión parcial de H_2 , el cual como se demostró en los estudios cinéticos, tiene un efecto negativo en la velocidad de formación del acetol y positivo en la del 1,2-PDO. Los productos gaseosos identificados en el sistema en continuo al igual que en el reactor de lotes incluyen principalmente CO_2 y CO , además, las tendencias en las selectividades son similares en ambos reactores.

Para comprender mejor las reacciones constituyentes hacia la selectividad a carbono de los diferentes productos obtenida en ambos reactores, se agruparon los productos de reacción de acuerdo con el número de rompimiento de enlaces. Así, los productos primarios se definieron como aquellos que sufren un rompimiento simple del enlace C-OH o una incisión del enlace C-C (acetol, 1,2-PDO y trazas de etilenglicol). Los productos secundarios corresponden a aquellos provenientes del rompimiento adicional de un enlace C-C o C-OH en los productos primarios (n-propanol, etanol, metanol, acetaldehído, propionaldehído, ácido acético y ácido propiónico) y se consideran como productos finales de reacción a los gases como CO y CO_2 . Como se muestra en la **Tabla 24**, los productos primarios predominan en ambos reactores, además las selectividades a productos secundarios y gaseosos son muy bajas, pero mayores en el reactor de flujo.

Tabla 24. TOF y conversión de glicerol, selectividad de carbono obtenida para productos primarios, secundarios y gaseosos en un reactor por lotes y de flujo.

Reactor	TOF Glicerol / $10^{-2} (\text{s}^{-1})$	Conversión de glicerol (%)	Selectividad de carbono (%)		
			Primarios	Secundarios	Gaseosos
Lotes	14.3	65.0	94.9	3.6	1.5
Flujo	17.4	83.0	78.7	17.7	3.6

Para calcular la conversión de glicerol esperada a los diferentes valores de espacio-tiempo (τ) utilizados en los experimentos de flujo, se empleó la constante de rapidez global observada en el reactor por lotes a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ corregida a una presión parcial de H_2 igual a $2.0 \times 10^{-2} \text{ psi}$ ($4.8 \times 10^{-2} \text{ L mmol}^{-1} \text{ g}_{\text{Cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Dichas conversiones se muestran en la **Fig. 31**, en la cual también se incluyen las conversiones experimentales obtenidas en el sistema de flujo a las mismas condiciones. Como se puede observar los valores predichos son cercanos a los

obtenidos experimentalmente, con lo cual se podría inferir que el modelo cinético utilizado para el consumo global del glicerol es coherente en ambos sistemas.

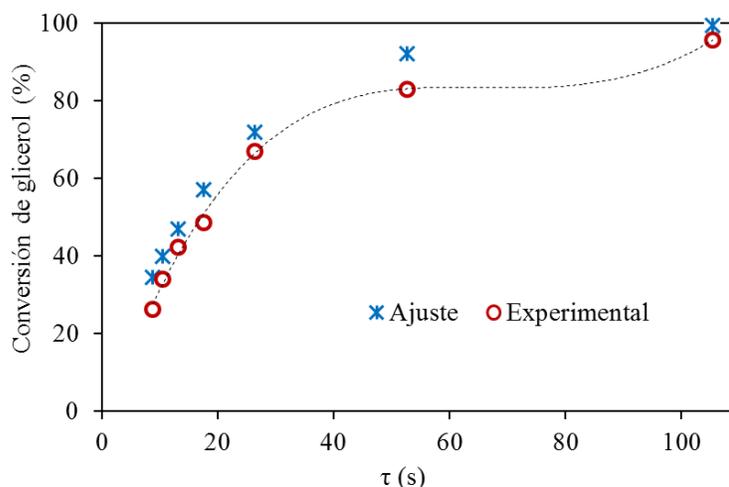


Fig. 31. Conversión de glicerol teórica y experimental a diferentes valores de espacio-tiempo.

En resumen, las pruebas realizadas en ambos sistemas son coherentes y reflejan que el material 5Cu5Pd5Na-F es activo, selectivo y estable para la producción de 1,2-PDO con alto rendimiento tanto en un reactor por lotes como de flujo continuo.

4.5. Caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos

4.5.1. Catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na

4.5.1.1. Propiedades texturales y área superficial

En la **Tabla 25** se muestran los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na. La impregnación del TiO₂ con el Na, Pd y/o Cu no cambió significativamente el área superficial específica de los catalizadores, ya que estuvieron en el intervalo 43-60 m²/g y estos valores son muy cercanos del error experimental de la técnica de adsorción de N₂ (alrededor del 20 %). Por lo tanto, las siguientes consideraciones son complementarias y deben tomarse solamente como una aproximación.

El área superficial BET, el volumen total de poro y el diámetro de poro del TiO₂ disminuyeron ligeramente de 59 hasta 53 m²/g, 0.84 a 0.67 cm³/g y 56.7 a 32.0 nm, respectivamente, con la presencia de Na. Esto podría explicarse en términos de la obstrucción de poros. Del mismo modo, el área superficial BET para los materiales 5Cu, 5Pd y 5Cu5Pd disminuyó ligeramente en comparación con el valor para el TiO₂. Esto se puede explicar similarmente en términos de la obstrucción de los poros por los cristalitas de Pd, Cu y/o CuPd, por lo tanto, el volumen total de poros también disminuyó ligeramente.

Interesantemente, el área superficial BET, el volumen total de poros y el diámetro de poros de las series de catalizadores promovidos y no promovidos por Na disminuyeron gradualmente conforme a la impregnación de cada metal en el siguiente orden (TiO₂ > 5Cu/5Pd > 5Cu5Pd) y (TiO₂ > TiO₂-Na > 5Cu5Na/5Pd5Na > 5Cu5Pd5Na). Este comportamiento es consistente con el método de impregnación secuencial utilizado para la síntesis de los catalizadores, en el cual se depositó primero el Na, luego el Cu y finalmente el Pd.

Tabla 25. Propiedades texturales de catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro BJH (nm)
TiO ₂	59	0.84	56.7
TiO ₂ -Na	53	0.67	32.0
5Cu	55	0.41	30.9
5Cu5Na	50	0.47	31.8
5Pd	57	0.82	18.7
5Pd5Na	49	0.56	32.0
5Cu5Pd	45	0.51	29.9
5Cu5Pd5Na-F	43	0.45	30.8
5Cu5Pd5Na-L	56	0.65	54.3
5Cu5Pd5Na-R1	59	0.78	52.8
5Cu5Pd5Na-R2	57	0.83	51.9
5Cu5Pd0.5Na	58	0.74	52.4
5Cu5Pd0.5Na-R1	56	0.37	21.0
5Cu-R1	40	0.47	31.8

Por último, los valores para las propiedades texturales para la serie de catalizadores bimetalicos promovidos por Na frescos y reciclados con contenido similar Na estuvieron muy cercanos. Esto evidencia que el área superficial de los materiales bimetalicos no se afecta significativamente durante el transcurso de la reacción. Además, el área superficial específica del catalizador monometalico 5Cu disminuyó suavemente de 55 a 40 m²/g, después de que el mismo se usó en la reacción, esto evidencia que probablemente se presentaron algunos cambios en las propiedades texturales del material usado con respecto al fresco.

4.5.1.2. Fases cristalinas

La **Fig. 32** muestra los patrones de XRD de los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na. Los picos marcados como “A” y “R” corresponden a las fases cristalinas anatasa y rutilo de TiO₂, respectivamente, de acuerdo con las Cartas Cristalográficas No. 21-1272 y 21-1276, respectivamente. La adición de Na no modificó significativamente las propiedades cristalinas de TiO₂. Además, por esta técnica no se observaron picos característicos de compuestos de Na en los catalizadores promovidos con Na. El patrón XRD del catalizador 5Pd revela la presencia de dos picos centrados alrededor de $2\theta = 40.156^\circ$ y 46.692° , atribuidos a los planos de difracción (111) y (200) de cristales de Pd metálico. Estas mismas reflexiones pero con menor intensidad se identificaron en el patrón XRD del catalizador 5Pd5Na, al parecer la presencia de Na produjo ensanchamiento de los picos, especialmente del plano de difracción (111). Estos resultados sugieren que modificación del TiO₂ con Na puede mejorar la dispersión de Pd.

El patrón XRD del catalizador 5Cu muestra una suave línea de difracción en $2\theta = 43.162^\circ$ asignada al Cu metálico (111). Esta reflexión también se puede observar en el catalizador 5Cu5Na, en el que además, se detectaron dos reflexiones adicionales alrededor de $2\theta = 35.426^\circ$ y $2\theta = 50.400^\circ$ atribuidas a los planos (002) y (200) del CuO y Cu⁰, respectivamente. Esto sugiere que el Na en este material impide en cierto grado la reducción de CuO a Cu⁰. De acuerdo con la literatura, la presencia de Na en determinada concentración puede afectar en cierta medida la facilidad de reducción del Cu [36, 87]. Por otro lado, las reflexiones en este

catalizador son más intensas y delgadas que las del material 5Cu, indicando que el tamaño de los cristalitas de Cu en el sólido 5Cu5Na es mayor que en 5Cu.

Los patrones XRD para los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-L no mostraron picos característicos de Pd, Cu o su combinación CuPd (aleación). Esto sugiere que la combinación del Cu con el Pd mejora la dispersión de ambos metales en estos materiales. Es decir, los cristales de Pd, Cu o CuPd en estos sólidos están bien dispersados en el soporte y son muy pequeños para ser detectados por XRD. No obstante, el patrón de difracción del catalizador 5Cu5Pd reveló la presencia de Cu parcialmente reducido (Cu_2O (110), $2\theta = 30.470^\circ$) y metálico (Cu (111), $2\theta = 43.245^\circ$), respectivamente. Además, parece que la intensidad de estas reflexiones es mayor en este material que en los catalizadores bimetalicos promovidos por Na.

Como se mencionó anteriormente, aparentemente no se observaron picos relacionados con la combinación CuPd en los patrones XRD de los catalizadores bimetalicos. Sin embargo, después de la desconvolución de los espectros de dichos catalizadores (**Ver Apéndice D, Figs. D-1 y D-2**), aparece en todos los materiales bimetalicos un pico ancho traslapado con el pico de difracción de la fase rutilo (111) alrededor de $2\theta = 40.837^\circ$ (ver recuadro en la **Fig. 32**), el cual se atribuye a la fase CuPd (111) de acuerdo con la carta cristalográfica PCPDF No. 48-1551 e indica la presencia de una solución sólida en forma de pequeñas partículas aleadas de CuPd [133, 134].

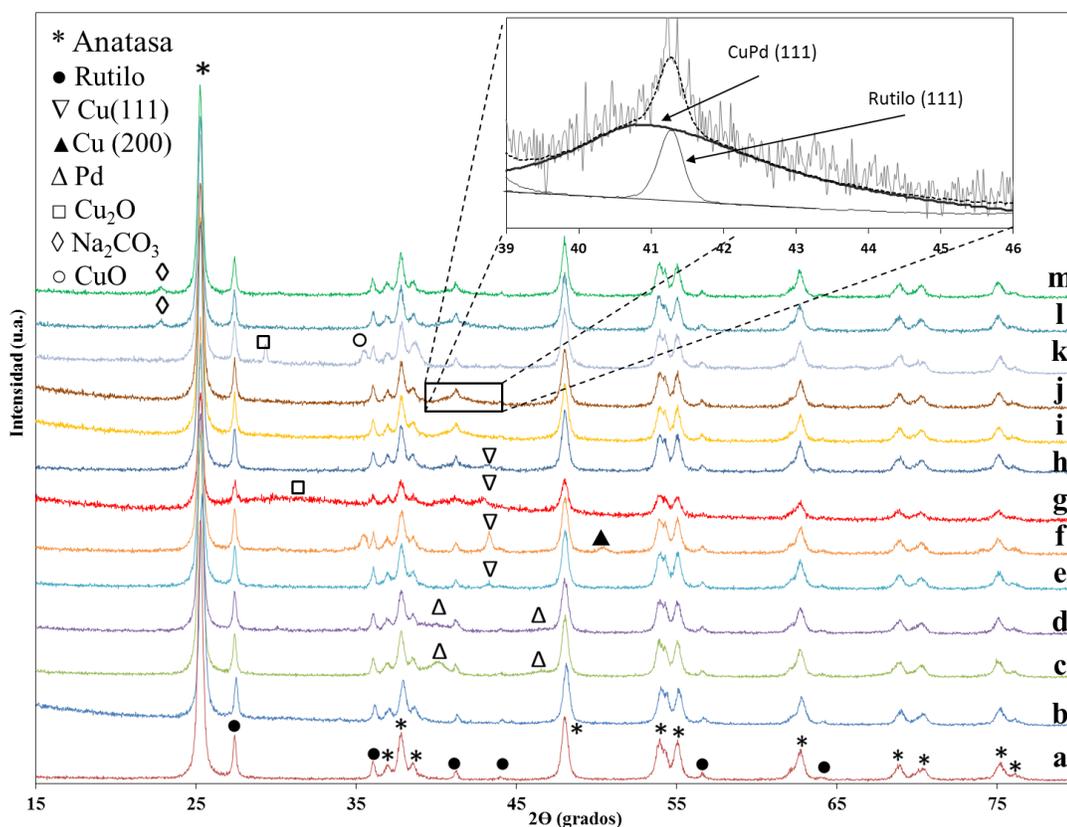


Fig. 32. Patrones XRD de (a) TiO_2 ; (b) $\text{TiO}_2\text{-Na}$ (c) 5Pd; (d) 5Pd5Na; (e) 5Cu; (f) 5Cu5Na; (g) 5Cu5Pd; (h) 5Cu5Pd0.5Na; (i) 5Cu5Pd5Na-F; (j) 5Cu5Pd5Na-L; (k) 5Cu-R1; (l) 5Cu5Pd5Na-R1; (m) 5Cu5Pd5Na-R2.

La formación de partículas bimetálicas debido a una aleación CuPd, es posible en este tipo de materiales, de hecho en varios estudios se ha comprobado la formación de dicha aleación. Así, Kugai et al. [135] prepararon catalizadores bimetálicos de Pd-Cu soportados en CeO₂ y confirmaron por extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), la formación de nanopartículas bimetálicas en las cuales núcleos de Pd están rodeados por átomos de Cu. Similarmente, Batista et al. [136, 137] y Edelmanna et al. [138] comprobaron por EXAFS la formación de nanopartículas aleadas de CuPd cuando se sintetizaron por impregnación secuencial catalizadores bimetálicos de PdCu soportados en Al₂O₃. Análogamente, varios investigadores demostraron mediante análisis por XPS cambios significativos en las propiedades electrónicas del Cu y Pd debido a la formación de una aleación CuPd [139-141]. También se han identificado mediante análisis por XRD la formación de clusters bimetálicos de CuPd altamente dispersos [106, 137].

Se estimó el tamaño promedio de los cristales de todos los materiales usando la fórmula de Scherrer. Estos tamaños promedio de cristalitas se muestran en la **Tabla 26**. El tamaño promedio de partículas obtenido para el catalizador 5Cu (15.2 nm) es menor que los obtenidos para las diferentes especies de Cu presentes en el material 5Cu5Na (24.1, 15.9 y 19.5 nm para Cu (111), Cu (200) y CuO (002), respectivamente). El tamaño promedio de cristalitas para los catalizadores 5Pd y 5Pd5Na se encuentra en el intervalo 6.0-6.9 y 3.5-4.8 nm respectivamente, lo que evidencia un menor tamaño de los cristalitas en los catalizadores monometálicos basados en Pd. Interesantemente, los tamaños promedios para los cristalitas correspondientes a la aleación CuPd en todos los catalizadores bimetálicos son bastante similares (2.9-4.0 nm), lo que evidencia una distribución homogénea de los mismos sobre el TiO₂. Una comparación de estos resultados con los obtenidos por TEM se encuentra en los análisis por TEM.

Tabla 26. Tamaños promedios de partículas determinados por XRD y TEM para los catalizadores mono y bimetálicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	dS _{TEM} (nm)	dV _{TEM} (nm)	d _{XRD} (nm)
5Pd	5.5	6.6	Pd (111) = 6.9 Pd (200) = 6.0
5Pd5Na	3.8	4.5	Pd (111) = 2.5 Pd (200) = 4.8
5Cu	9.5	13.0	Cu (111) = 15.2
5Cu5Na	21.7	23.3	Cu (111) = 24.1 Cu (200) = 15.9 CuO (002) = 19.5
5Cu-R1	11.8	19.5	Cu ₂ O (110) = 41.0 CuO (002) = 23.0
5Cu5Pd	3.4	3.7	Cu ₂ O (110) = 9.0 CuPd (111) = 2.9
5Cu5Pd5Na-F	3.9	5.5	CuPd (111) = 3.7
5Cu5Pd5Na-L	5.7	5.7	CuPd (111) = 4.0
5Cu5Pd5Na-R1	4.6	5.0	CuPd (111) = 3.6
5Cu5Pd0.5Na	5.1	5.3	CuPd (111) = 3.8
5Cu5Pd0.5Na-R1	5.3	5.8	CuPd (111) = 3.5

Por otro lado, se detectaron picos asociados al CuO y Cu₂O en el patrón XRD del catalizador monometálico 5Cu. Además, se presentó un ensachamiento de los picos correspondientes al Cu, lo que implica sinterización de las partículas de Cu⁰. Adicionalmente, los tamaños promedio de los cristalitas para este material son mayores (23-41 nm) que los obtenidos para

el catalizador fresco, confirmando una vez más la presencia de procesos de sinterización durante la reacción de hidrogenólisis de glicerol en la fase líquida acuosa. Finalmente, en las **Figs. 32e y 32f** correspondientes a los patrones XRD de los catalizadores bimetalicos promovidos por Na; 5Cu5Pd5Na-R1 y 5Cu5Pd5Na-R3, se puede observar que no hubo cambios significativos en las propiedades cristalinas de dichos materiales en comparación con el catalizador fresco (5Cu5Pd5Na-F), además no se observaron picos asociados con el CuO y Cu₂O, lo que sugiere que no hubo re-oxidación significativa de las especies de Cu durante los diferentes ciclos de reuso. Interesantemente, en ambos catalizadores apareció un pico adicional alrededor de $2\theta = 22.830^\circ$, correspondiente a especies de Na₂CO₃ (-201) de acuerdo con la Carta Cristalográfica PCPDF No. 19-1130, las que se formaron probablemente de la combinación entre el NaOH y el CO₂ producido durante la reacción. La persistencia de dichas especies, incluso en el catalizador 5Cu5Pd5Na-R3, demuestra la gran estabilidad de las mismas en la superficie del catalizador.

4.5.1.3. Especies reducibles

Los perfiles de H₂-TPR para los catalizadores monometálicos 5Pd y 5Pd5Na se muestran en la **Fig. 33**. Aparentemente, no se observan diferencias significativas entre los perfiles de reducción de ambos catalizadores. Sin embargo, cambios en las temperaturas de reducción y las intensidades de los picos sugieren que la presencia de Na puede modificar las interacciones metal-soporte. Así, en los dos materiales 5Pd y 5Pd5Na se observaron picos de desorción a temperaturas mínimas alrededor de 66 y 72 °C, respectivamente. El Pd tiene facilidad para formar fases de hidruro a bajas temperaturas, así, probablemente estos picos corresponden a la descomposición de β-PdH, lo que ocurre generalmente a un intervalo de temperaturas de 50-100 °C [120, 142].

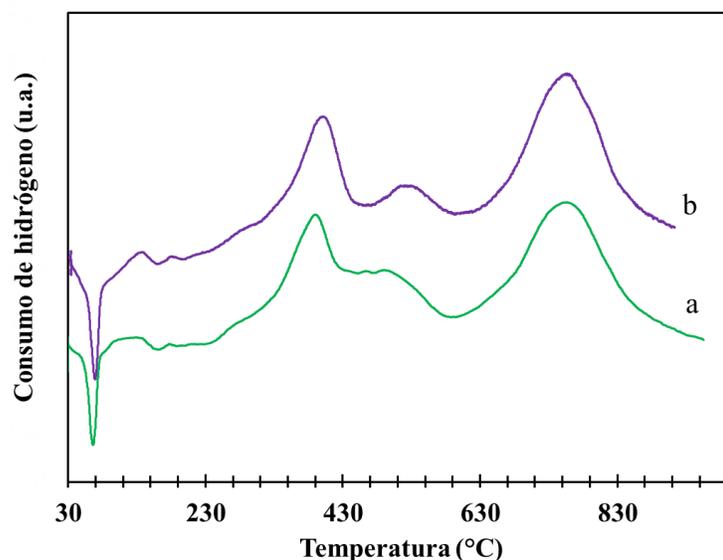


Fig. 33. Perfil de H₂-TPR de (a) 5Pd; (b) 5Pd5Na.

Adicionalmente, en ambos materiales, se observa un amplio pico de reducción asimétrico a una temperatura máxima de 380 y 394 °C para el 5Pd y 5Pd5Na, respectivamente, cada uno con hombros alrededor de 488 y 510 °C, respectivamente, se han asignado a la reducción de especies de PdO que interactúan fuertemente con soportes como TiO₂ y Al₂O₃ [143, 144]. Seshu et al. [143], identificaron el mismo pico de reducción a 400 °C en catalizadores de Pd/Al₂O₃, según ellos este pico se ha atribuido a un complejo superficial 2D (2- dimensional)

de PdO. Igualmente, Barrera et al. [145], denominaron este pico de reducción a alta temperatura, [PdO]SC (interacción componente-soporte), el cual se forma por las altas temperaturas de oxidación utilizadas y es más estable a la reducción que el PdO que aparece a bajas temperaturas. Gaspar y Dieguaz [146] han reportado que esta interacción soporte-componente activo se presenta por las altas temperaturas usadas en el proceso de calcinación. Por otro lado, las temperaturas de reducción en los catalizadores con Na son mayores, sugiriendo que el Na estabiliza de alguna manera al PdO en el soporte. Resultados similares fueron obtenidos por Zhu et al. [147], en catalizadores de Pt/TiO₂ con diferentes cargas de Na, estos investigadores observaron un incremento en la temperatura de reducción del Pt con el aumento en la carga de Na, indicando la presencia de fuertes interacciones metal-promotor entre especies de Pt y Na.

En la **Tabla 27** se muestran las relaciones molares H₂/metal para los experimentos H₂-TPR de los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na. Los valores obtenidos para éstas en los catalizadores 5Pd y 5Pd5Na (0.95 y 0.99, respectivamente), son muy cercanos al valor estequiométrico esperado para la reducción de PdO a Pd, sin embargo, dicho valor es mayor en el catalizador promovido con Na, esto podría ser resultado de la reducción de especies de Na presentes en el mismo [87, 147].

Tabla 27. Relación molar H₂/metal para los experimentos H₂-TPR de los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	Centro del pico (°C)	Relación molar H ₂ /Metal
5Pd	66	0.95
	380, 488	
	747 (TiO ₂)	
5Pd5Na	72	0.99
	394, 516	
	750 (TiO ₂)	
5Cu	493	0.75
	717 (TiO ₂)	
	456	
5Cu5Na	735 (TiO ₂)	0.81
	56	
	115	
5Cu5Pd	783 (TiO ₂)	1.02
	72	
	131	
5Cu5Pd0.5Na	771 (TiO ₂)	1.03
	80	
	158	
5Cu5Pd5Na-L	760 (TiO ₂)	1.07
	90	
	164	
5Cu5Pd5Na-F	750 (TiO ₂)	1.09

La **Fig. 34** corresponde a los perfiles de H₂-TPR de los catalizadores monometalicos 5Cu y 5Cu5Na. El material 5Cu presenta un amplio pico de reducción con un máximo alrededor de 456 °C atribuido a la reducción de CuO superficial y del bulto. Como se puede observar, la presencia de Na afectó significativamente el perfil de TPR del catalizador 5Cu5Na, el cual revela un amplio pico de reducción asimétrico a mayor temperatura que en el material 5Cu

(aproximadamente 37 °C) y con varios hombros a menores temperaturas, sugiriendo que el Na impide en alguna medida la completa reducción de las especies CuO a Cu⁰, lo que es coherente con los resultados obtenidos por XRD. De acuerdo con la literatura, los hombros a bajas temperaturas están relacionados con la reducción de varias especies de CuO altamente dispersas en el soporte, las que incluyen iones aislados de Cu y pequeños clusters de CuO di y tridimensionales [126, 148]. Por otro lado, el pico amplio de reducción a mayor temperatura puede ser asignado a la reducción de Cu²⁺ a Cu⁰. Probablemente, la facilidad en la reducción de CuO a Cu⁰ en el catalizador 5Cu en comparación con 5Cu5Na, puede estar relacionada con la facilidad de reducción de partículas de menor tamaño, debido a la mayor dispersión del Cu en dicho material. La relación molar en el catalizador 5Cu (0.75) es menor que en 5Cu5Na (0.81).

Como se muestra en la **Fig. 35** de los H₂-TPR para los catalizadores bimetalicos, la combinación del Cu con Pd suprimió la fase β-PdH en todos los materiales. Además, en todos los perfiles se observa un pico de reducción delgado centrado entre 56 y 90 °C, junto con un segundo pico centrado entre 115 y 164 °C. Estos resultados confirman la existencia de una interacción cercana entre Cu y Pd en los sistemas bimetalicos presumamente debido a la formación de la aleación CuPd, determinada anteriormente en nuestros análisis XRD y a la formación de otro tipo de especies en el bulto debido a partículas de CuO y/o PdO que no se alearon completamente. Por otro lado, las temperaturas de reducción de ambos picos incrementa con la presencia de Na, así, las temperaturas de reducción del primer y segundo pico en el catalizador 5Cu5Pd fueron 56 y 115 °C, mientras que las temperaturas para los mismos picos en el material 5Cu5Pd5Na-F fueron 90 y 164 °C, mostrando claramente un efecto inhibitorio del Na en la reducción de las especies de Cu y Pd en dichos sistemas.

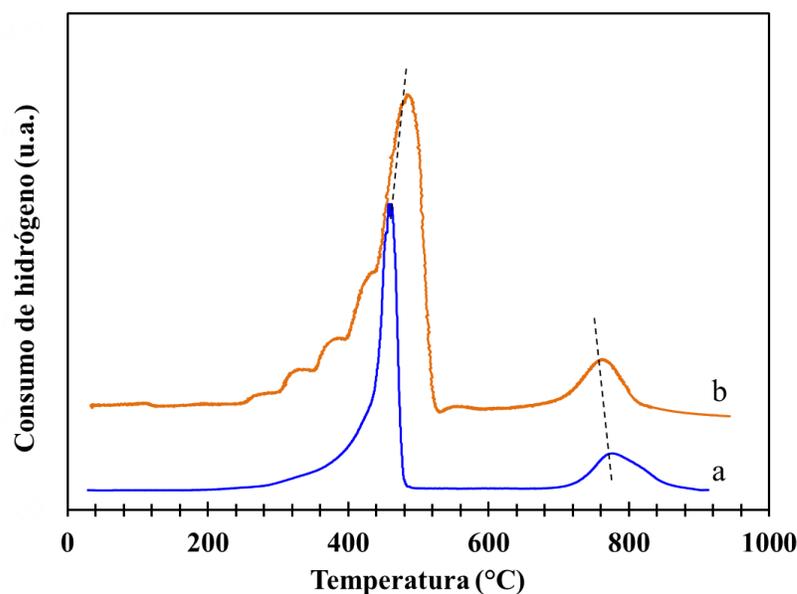


Fig. 34. Perfil de H₂-TPR de (a) 5Cu; (b) 5Cu5Na.

Las relaciones molares H₂/(Cu+Pd) son cercanas a 1.0 en todos los casos, indicando reducción metálica completa. Estos resultados pueden ser atribuidos al fenómeno spillover del hidrógeno desde la superficie del Pd a la del Cu y del soporte [76, 77, 112]. Es decir, la cantidad de H₂ disociado puede ser almacenado en la superficie del Cu y del soporte. Este hallazgo experimental está de acuerdo con observaciones recientes realizadas por Molenbroek et al. [149], quienes estudiaron la estructura, tamaño y propiedades de segregación de

partículas aleadas de CuPd soportadas sobre Al_2O_3 y SiO_2 . Ellos demostraron que la presencia de Pd en los catalizadores de Cu mejora la reducibilidad de las especies de Cu debido a la mayor disponibilidad de H_2 activo durante dicho proceso. Xia et al. [77] reportaron resultados similares.

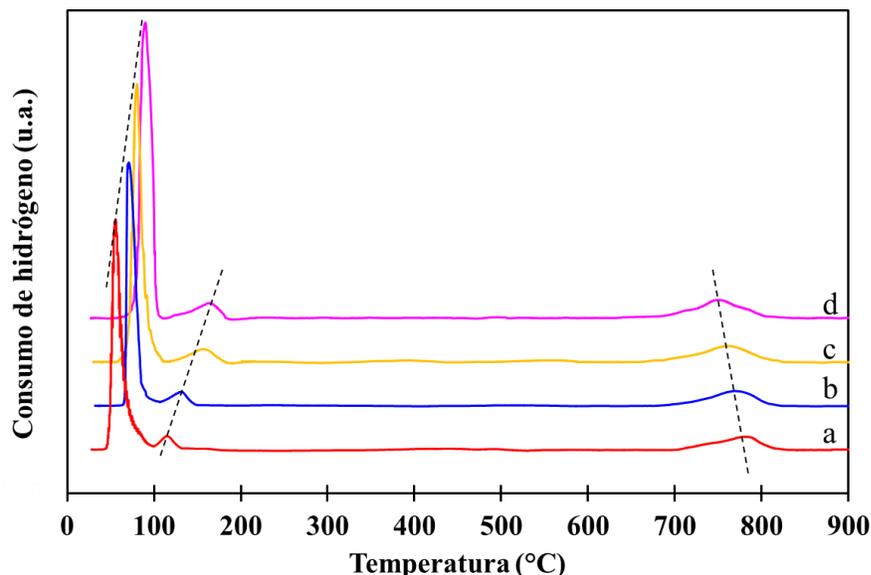


Fig. 35. Perfil de H_2 -TPR de (a) 5Cu5Pd; (b) 5Cu5Pd0.5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-L; (d) 5Cu5Pd5Na-F.

Finalmente, se identificó un amplio pico de reducción entre 717-783 °C en todos los materiales, pico asignado a la reducción del soporte TiO_2 [150-155]. La temperatura de reducción de este pico disminuyó desde 783 hasta 750 °C con el incremento en el contenido de Na de 0 hasta 5 %w/w, así dicha temperatura para los materiales 5Cu5Pd, 5Cu5Pd0.5Na, 5Cu5Pd5Na-L y 5Cu5Pd5Na-F fue 783, 771, 760 y 750 °C, respectivamente. Lo que muestra claramente un efecto promocional del Na en la reducción del soporte TiO_2 . Panagiotopoulou y Kondarides [152] y Zhu et al. [147], también observaron un efecto promocional en catalizadores de metales nobles soportados sobre TiO_2 y concluyeron que la adición de álcalis como Na crea nuevos sitios en la interface metal/soporte y también incrementa la reducibilidad del soporte.

4.5.1.4. Propiedades electrónicas

La **Fig. 36** muestra los espectros UV-Vis-DRS para algunos catalizadores mono y bimetalícos promovidos y no promovidos por Na. En todos los espectros se observa una amplia e intensa banda de absorción entre 200 y 400 nm, atribuida a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, debido a la naturaleza semiconductor del TiO_2 [156-159]. La intensidad de dicha banda en todos los catalizadores es menor en comparación con la del TiO_2 puro, además se observa un leve desplazamiento a longitudes de onda mayores, lo que sugiere que la impregnación del soporte con Na, Pd, y/o Cu produce un cubrimiento parcial de la superficie del soporte dejando una fracción considerable del mismo sin interactuar con la radiación y/o modifica sus propiedades absorbivas y electrónicas. Con el objetivo de clarificar la anterior suposición, se procedió a determinar los valores de band gap para cada uno de los materiales, como se muestran en la **Tabla 28**. Como se puede observar, éste valor para el TiO_2 puro es muy cercano al reportado en la literatura (3.0 eV) [159, 160]. Sin embargo, cuando el TiO_2 es impregnado con Cu y/o Pd, la energía de brecha (E_g) disminuye significativamente a un valor similar alrededor de

1.50 eV para todos los materiales. Esto demuestra que efectivamente ocurren cambios en las propiedades electrónicas del soporte, así al disminuir la energía de brecha en el mismo, provoca que adquiera un carácter más conductor, por la disminución en la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción de los electrones. Este acercamiento entre las bandas provoca que la energía que necesitan los electrones para cruzar de una banda a otra sea menor en comparación a la energía que se necesita para que esto ocurra en el TiO_2 puro ($E_g = 3.0$ eV).

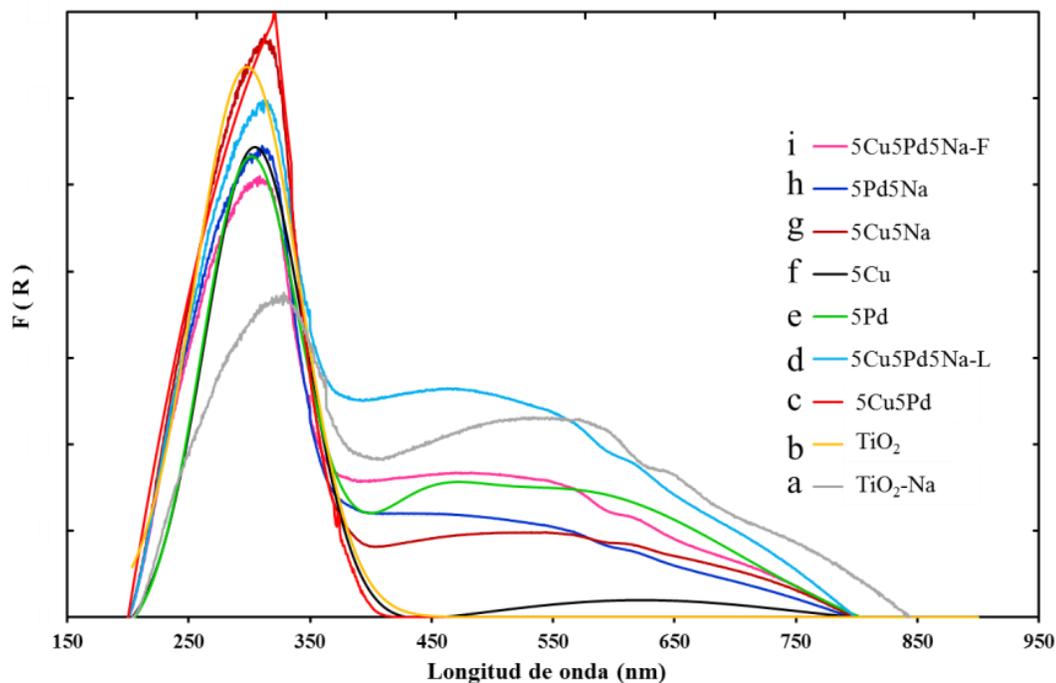


Fig. 36. Espectros UV-Vis-DRS de (a) $\text{TiO}_2\text{-Na}$; (b) TiO_2 ; (c) $5\text{Cu}5\text{Pd}$; (d) $5\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na-L}$; (e) 5Pd ; (f) 5Cu ; (g) $5\text{Cu}5\text{Na}$; (h) $5\text{Pd}5\text{Na}$; (i) $5\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na-F}$.

Adicionalmente, se observa en todos los espectros una amplia banda de absorción entre 400 y 800 nm con diferentes intensidades, centros y hombros en cada muestra. De acuerdo con la literatura, tanto los catalizadores de Cu [158, 161-165] como los de Pd [156-158, 161, 166, 167] pueden presentar bandas de absorción en dicha región, asociadas con múltiples transiciones electrónicas de diferentes especies de Pd, Cu y/o CuPd. Con el objetivo de obtener una contribución aproximada de dichas especies en el bulto, al espectro de cada muestra se le restó el espectro del soporte y posteriormente se desconvolucionó. Así en las **Figs. 37-39** se muestran los espectros desconvolucionados y en la **Tabla 29** se visualiza el porcentaje relativo de área correspondiente a cada especie.

Tabla 28. Valores de band gap para algunos catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-Na}$	5Cu	$5\text{Cu}5\text{Na}$	5Pd	$5\text{Pd}5\text{Na}$	$5\text{Cu}5\text{Pd}$	$5\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na-F}$	$5\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na-L}$
Banda gap (eV)	3.00	2.89	1.53	1.54	1.51	1.53	1.52	1.52	1.52

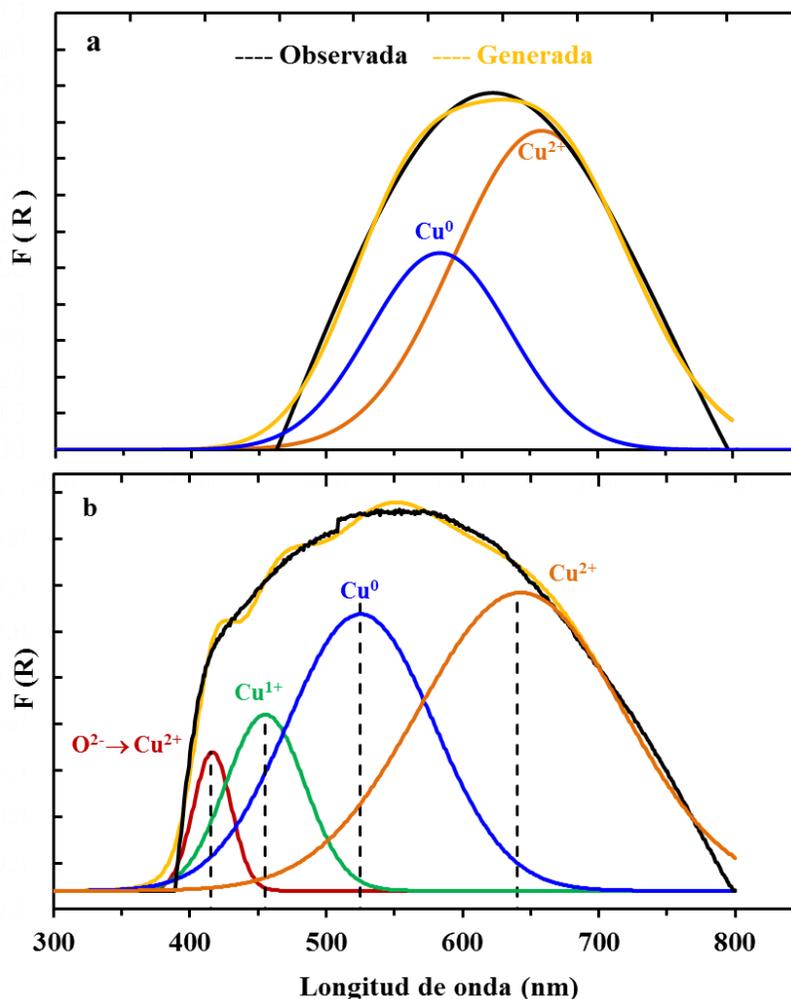


Fig. 37. Espectros UV-Vis-DRS desconvolucionados de (a) 5Cu; (b) 5Cu5Na.

En la **Fig. 37** se muestran los espectros UV-Vis-DRS de los catalizadores monometálicos 5Cu y 5Cu5Na. 5Cu presenta dos bandas centradas en 557 y 658 nm, correspondientes a la absorción de pequeñas partículas de Cu^0 y transiciones $2E_g \rightarrow 2T_{2g}$ del Cu^{2+} localizadas en una simetría octaédrica perfecta, cuyos porcentajes de área relativa son 31.4 y 68.6 %, respectivamente. El catalizador 5Cu5Na presenta 4 bandas con centros en 419, 466, 552 y 658 nm, correspondientes a la transición de transferencia de carga ligando-metal $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, clusters de Cu^{1+} en la matriz de CuO debido a la reducción parcial de CuO, la absorción de pequeñas partículas de Cu^0 y, transiciones $2E_g \rightarrow 2T_{2g}$ del Cu^{2+} localizado en una simetría octaédrica perfecta, respectivamente [155, 158-162]. Los porcentajes de área relativa para dichas especies son 5.02, 21.88, 38.11 y 34.99 %, respectivamente. Los resultados obtenidos para los porcentajes de área relativa de especies de Cu oxidado y reducido (o parcialmente reducido) presentes en el bulto, muestran que en ambos materiales permanece una fracción significativa de especies de Cu en estado oxidado, sin embargo, el porcentaje de dichas especies es mayor en el catalizador 5Cu5Na en comparación con el material 5Cu. Esto es coherente con los datos obtenidos por XRD donde se deduce que la presencia de Na en los catalizadores de Cu inhibe en cierta medida su reducción.

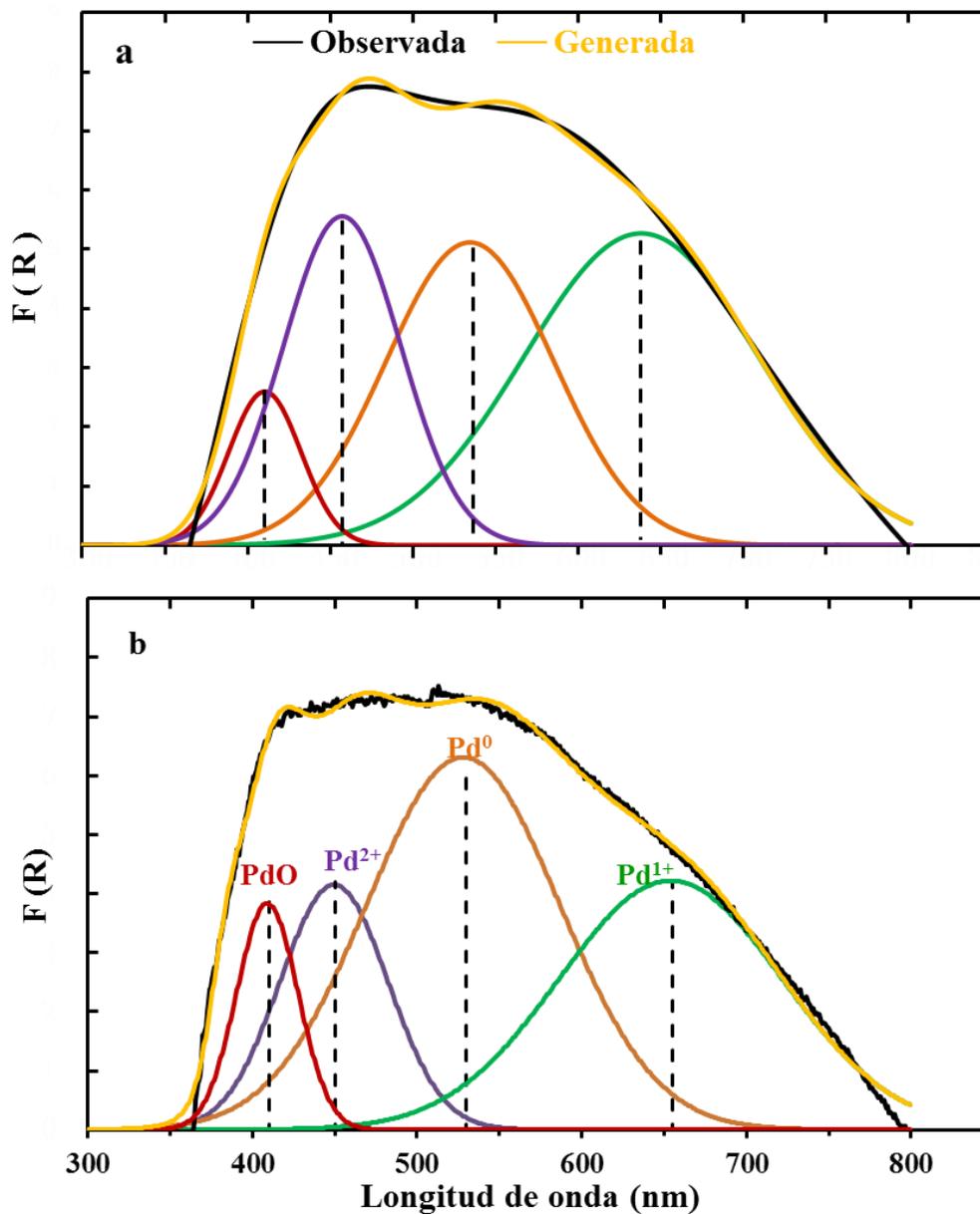


Fig. 38. Espectros UV-Vis-DRS desconvolucionados de (a) 5Pd; (b) 5Pd5Na.

En la **Fig. 38** se muestran los espectros UV-Vis-DRS de los catalizadores monometálicos 5Pd y 5Pd5Na. Ambos materiales presentaron bandas de absorción similares con centros en longitudes de onda alrededor de 410, 457, 534 y 638 nm atribuidas a partículas de PdO altamente dispersas, transiciones d-d de Pd²⁺, pequeñas partículas de Pd⁰ y bandas de transferencia de carga de Pd¹⁺, respectivamente [153-155, 158, 164]. El porcentaje de área relativa correspondiente a las especies de Pd presentes en el bulto, revela que la mayoría de éstas se encuentran en estado metálico o parcialmente reducido en ambos materiales (71.21 y 74.61 %, para los materiales 5Pd y 5Pd5Na, respectivamente).

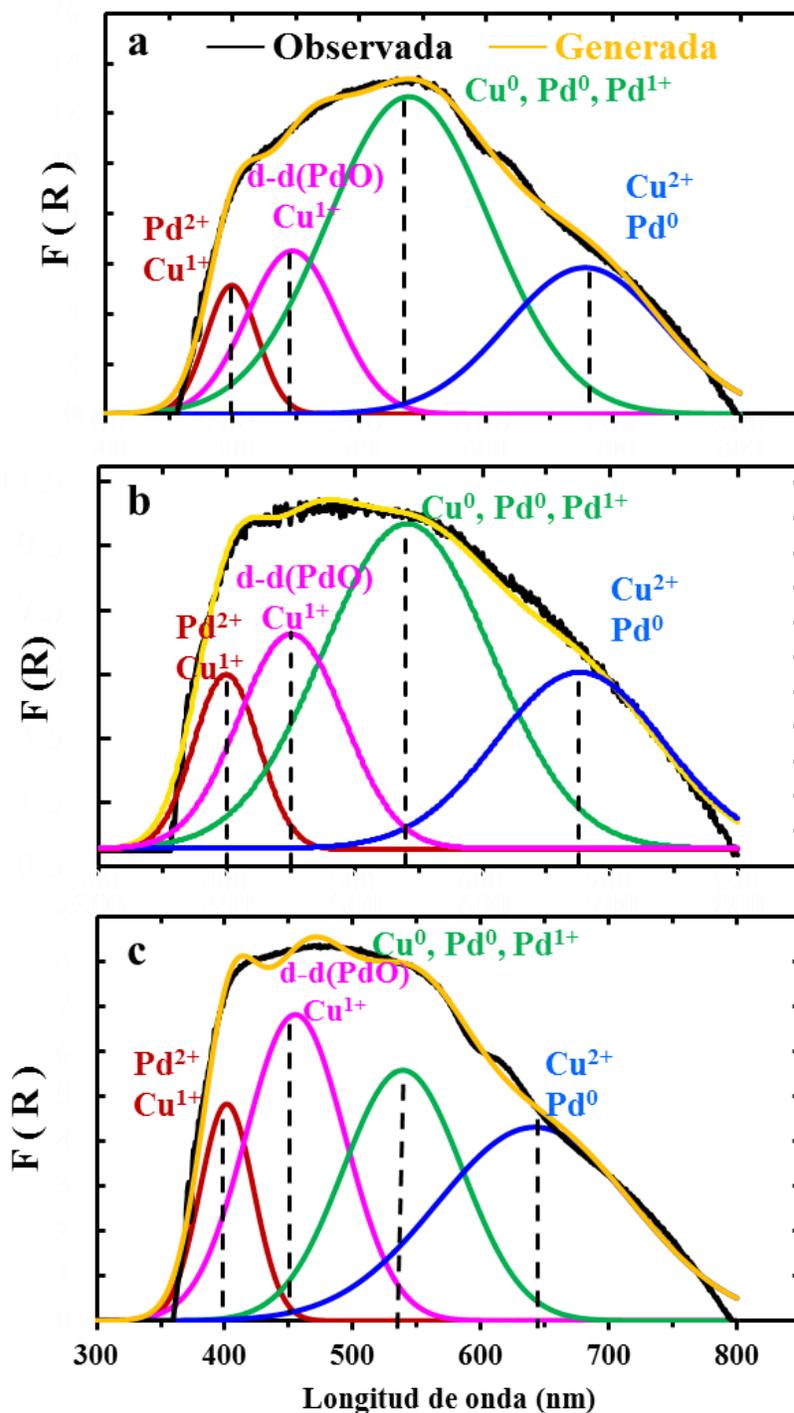


Fig. 39. Espectros UV-Vis-DRS desconvolucionados de (a) 5Cu5Pd; (b) 5Cu5Pd5Na-F y (c) 5Cu5Pd5Na-L.

Interesantemente, las desconvoluciones de los espectros UV-Vis-DRS para los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-L evidencian la presencia de bandas similares con centros en longitudes de onda alrededor de 410, 457, 534 y 638 nm, sin embargo, diferentes especies de Cu metálico y parcialmente reducido y/o Pd metálico y oxidado pueden ser encontradas en las mismas longitudes de onda (**Ver Fig. 39**), por lo tanto, la identificación del tipo de especies presentes en dichos materiales puede ser ambigua y

puede llevar a conclusiones incorrectas. Debido a lo anterior, se decidió complementar los resultados obtenidos por UV-Vis-DRS con otras técnicas. Sin embargo, es importante resaltar que los resultados de los porcentajes de área relativa para las especies de Cu y Pd metálicas y parcialmente reducidas, incrementa en los materiales bimetalicos con respecto a los monometalicos, lo cual confirma una vez más que la combinación de Cu y Pd en el sistema bimetalico favorece la reducción de ambos metales.

Tabla 29. Composición química del bulto para algunos catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	Longitud de onda de porcentaje de área relativa							
	I		II		III		IV	
	λ (nm)	A (%)	λ (nm)	A (%)	λ (nm)	A (%)	λ (nm)	A (%)
5Cu	-	-	-	-	557	31.36	658	68.64
5Cu5Na	419	5.02	466	21.88	552	38.11	658	34.99
5Pd	410	6.44	457	22.33	534	29.44	638	41.77
5Pd5Na	409	9.81	450	15.58	528	42.35	651	32.26
5Cu5Pd	399	6.95	447	15.47	539	54.07	667	23.51
5Cu5Pd5Na-F	400	10.49	450	19.13	541	46.12	671	24.26
5Cu5Pd5Na-L	401	10.68	455	27.87	539	30.36	654	31.09

4.5.1.5. Dispersión metálica

La quimisorción de CO es una técnica comúnmente usada para determinar la dispersión de Cu y Pd [106, 165, 166]. Sin embargo, para estudiar la superficie de Cu y/o Pd en partículas de catalizadores mono y bimetalicos, es esencial conocer si el CO es quimisorbido tanto en el Cu como en el Pd o solamente selectivamente en uno de los dos metales. Con el objetivo de comprobar esto, primero se determinó experimentalmente la dispersión de Cu en los catalizadores monometalicos 5Cu y 5Cu5Na utilizando dicha técnica. Como se muestra en la **Tabla 30**, la dispersión de Cu en ambos materiales es prácticamente cero. Esto evidencia que la adsorción de CO sobre partículas de Cu no ocurre fácilmente. Por lo tanto, para determinar la dispersión de Pd por esta técnica se asumió que la adsorción de CO sobre las especies de Cu es despreciable. De hecho, de acuerdo con la literatura, la quimisorción de CO sobre partículas de Cu puro no se presenta [167, 168].

Tabla 30. Dispersión de Cu determinada por quimisorción de CO para los catalizadores monometalicos de Cu.

Catalizador	Dispersión de Cu (%)
5Cu	0.070
5Cu5Na	0.025

Renouprez et al. [108] observaron una fuerte disminución en el volumen de CO adsorbido con el incremento en el contenido de Cu, por ejemplo, el volumen se redujo en un 50 % con el aumento en la concentración de Cu de 17 a 54 at.%. Además, de acuerdo con varios estudios [166, 169] el CO no se adsorbe fuertemente sobre la superficie de sitios Cu^0 y Cu^{+2} a temperaturas cercanas a 27 °C porque el calor de adsorción es bajo (< 9.3 kcal/mol), sin embargo, si puede ocurrir adsorción irreversible de CO sobre la superficie de sitios Cu^{+1} . Por lo tanto, la baja dispersión de estos materiales puede ser un indicativo de la existencia de una pequeña cantidad de especies de Cu^{+1} y, a la vez revela que cierta fracción de Cu permanece en estado parcialmente reducido en los catalizadores monometalicos de Cu.

De acuerdo con la literatura [170, 171], la adsorción y descomposición de N_2O sobre sitios de Pd (110) puede ocurrir. Por lo tanto, antes de determinar los moles superficiales de Cu en los catalizadores bimetalicos, es esencial saber si el N_2O es adsorbido disociativamente sobre la superficie de especies de Pd bajo las condiciones experimentales usadas en el presente trabajo. Para comprobar esto, se llevó a cabo el experimento secuencial H_2 TPR – oxidación con N_2O - H_2 TPR con los catalizadores monometalicos 5Pd y 5Pd5Na. La relación molar entre el H_2 consumido en el primer y segundo TPR es muy pequeña (0.0079 y 0.0094, respectivamente), indicando que la interacción Pd- N_2O es limitada bajo el procedimiento usado en el presente trabajo. También se determinó la relación molar H_2 TPR2/CO quimisorbido para los mismo materiales (0.076 y 0.099 para 5Pd y 5Pd5Na, respectivamente). En ambos casos la relación molar fue mucho menor que 1.0, lo que sugiere que la adsorción disociativa de N_2O sobre las especies de Pd es insignificante bajo nuestras condiciones experimentales, por lo tanto, se ignoró este valor en el momento de calcular la dispersión de Cu en los catalizadores bimetalicos.

En la **Tabla 31** se muestran los resultados obtenidos para la dispersión de Pd y Cu para los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na. La dispersión para el Pd en el catalizador 5Pd es menor (25 %) que la obtenida en el material 5Pd5Na (29 %). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por XRD y confirman que efectivamente cuando el TiO_2 es impregnado con NaOH se puede mejorar la dispersión de Pd. Resultados similares para catalizadores de Pd soportados han sido obtenidos por diferentes investigadores [172-174].

Tabla 31. Dispersión de Pd y Cu para los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	Dispersión de Pd (%)	Dispersión de Cu (%)
5Pd	25	-
5Pd5Na	29	-
5Cu	-	16
5Cu5Na	-	7
5Cu-R1	-	11
5Cu5Pd	4	26
5Cu5Pd5Na-F	6	17
5Cu5Pd5Na-W	9	19
5Cu5Pd5Na-R1	9	21
5Cu5Pd0.5Na	7	22
5Cu5Pd0.5Na-R1	7	25

Al comparar la dispersión de Pd en los catalizadores monometalicos con la obtenida en los bimetalicos, se puede observar una disminución considerable de la misma en los materiales bimetalicos, lo que indica claramente que la quimisorción de CO es impedida significativamente cuando el Cu y Pd son combinados en el mismo material. Como la quimisorción de CO sobre sitios de Cu no es favorecida, estos resultados sugieren la formación de partículas bimetalicas (aleadas) con superficies enriquecidas por sitios de Cu en mayor proporción. Esta sospecha es altamente posible, de hecho, en varios estudios se ha propuesto que durante el proceso de reducción de catalizadores bimetalicos, se forman nanopartículas de CuPd con segregación de Cu en la superficie [106, 136, 149, 163, 164, 175-181]. Además, varios reportes han comprobado la formación de pequeñas partículas bimetalicas de CuPd enriquecidas superficialmente con Cu o con CuPd [148, 165, 167, 181-

184]. Consecuentemente, solamente se puede determinar la dispersión de Pd en los catalizadores monometálicos mediante quimisorción de CO con una precisión aceptable.

En cuanto a la dispersión de Cu, se puede observar un mejoramiento en la misma cuando el Pd está presente en los materiales. Sin embargo, tanto los catalizadores mono como bimetalicos con Na presentaron menor dispersión que los no promovidos con Na. Estos resultados confirman los obtenidos por XRD, en los cuales se identificó un efecto promotor del Pd y un efecto negativo del Na en la dispersión metálica de las partículas cuando dichos metales están presentes en estos catalizadores. Varios estudios han reportado un fenómeno similar en cuanto al efecto del Pd en los catalizadores de Cu tanto en área de Cu expuesto como en la dispersión metálica [20, 77, 78]. Dichos investigadores han relacionado el fenómeno con efectos producidos debido a la mezcla de Cu con el metal noble y la acción estabilizante del metal noble para la prevención de la sinterización de partículas de Cu. Este hallazgo es muy valioso, porque el uso de un metal noble estabiliza al Cu y podría evitar la aglomeración de las partículas del mismo durante la hidrogenólisis en fase líquida acuosa. Por otro lado, Huang et al. [87], quienes investigaron el efecto del Na residual en catalizadores de CuO/SiO₂ preparados por el método de precipitación para la hidrogenólisis de glicerol, observaron que el porcentaje de átomos de Cu expuestos incrementó con la disminución en el contenido de Na.

Finalmente, una comparación de los resultados obtenidos tanto para la dispersión de Cu como para la de Pd en todos los catalizadores bimetalicos promovidos por Na frescos y usados, muestra que todos tienen valores muy similares, lo que sugiere que no hubo cambios significativos en la dispersión de dichas especies activas durante el transcurso de la reacción. Por el contrario, una disminución de la dispersión de 16 a 11 % para el catalizador 5Cu-R1, indica un efecto negativo en dicho material una vez que el mismo se usa en la reacción.

4.5.1.6. Distribución de tamaños de partículas

Las micrografías TEM como también los histogramas de distribución de tamaños de partículas para los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na se muestran en la **Fig. 40**. El tamaño promedio obtenido para el catalizador 5Cu (13 nm) es menor que para el material 5Cu5Na (22 nm), efectivamente los resultados por TEM comprueban que el Na disminuye la dispersión metálica en los sólidos monometálicos de Cu. Por el contrario, el tamaño promedio de partículas en el catalizador 5Pd5Na es menor (4.0 nm) que en el material 5Pd (5.5 nm). En general, las imágenes TEM para los catalizadores bimetalicos muestran partículas claramente visibles y homogéneamente dispersadas sobre el TiO₂. Independientemente del contenido de Na, los tamaños promedios de partículas para estos materiales estuvieron en el intervalo 5.0-5.7 nm.

La técnica XRD es sensitiva al volumen de las partículas, por lo tanto, el tamaño promedio de cristales determinado por dicha técnica (d_{XRD}) corresponde a un diámetro promedio por volumen ponderado $\sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$. Así para comparar los resultados de XRD con los obtenidos por TEM, un diámetro promedio por volumen ponderado $dV_{TEM} = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$ fue calculado de los diámetros obtenidos por TEM d_{TEM} para cada catalizador [181]. Los resultados se muestran en la **Tabla 26**.

En general, los tamaños de partículas obtenidos por d_{XRD} y dV_{TEM} para los catalizadores monometálicos son similares, sin embargo, los valores obtenidos por d_{XRD} para algunas reflexiones específicas en las muestras 5Cu5Na y 5Cu5Pd son significativamente mayores que los encontrados por dV_{TEM} , esto puede ser debido a que los resultados estimados por

TEM en algunas ocasiones pueden no ser completamente representativos del total de la muestra analizada. Por otro lado, una comparación entre los resultados por d_{XRD} y dV_{TEM} de los catalizadores bimetalicos, indica que los tamaños de cristalitos estimados por XRD son sistemáticamente menores que los obtenidos por TEM.

De acuerdo con Heinrichs et al. [181], quienes usaron técnicas experimentales como quimisorción de CO, XRD y TEM para determinar la composición superficial de partículas aleadas en catalizadores de Pd-Ag/SiO₂, esto se puede deber a que el ensanchamiento de los picos correspondientes a la aleación provienen no sólo de pequeñas partículas sino de una distribución de tamaños de partículas de diferente composición, por lo tanto, los tamaños calculados por XRD pueden ser subestimados. Finalmente, una comparación de los tamaños promedio de partícula de los catalizadores bimetalicos promovidos por Na frescos y usados, muestra que todos tienen valores muy similares (5.0-5.8 nm), lo que sugiere que no hubo cambios significativos en el tamaño de las partículas durante el transcurso de la reacción. Por el contrario, un incremento en el tamaño de partículas de 13 a 19.5 nm para el catalizador 5Cu-R1, indica la presencia de procesos de desactivación debido a la sinterización de las mismas durante el transcurso de la reacción.

4.5.1.7. Acidez superficial: fuerza y naturaleza

La **Fig. 41** muestra los perfiles de NH₃-TPD de algunos de los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na. Además, en la **Tabla 32** se pueden observar las temperaturas de desorción de NH₃ y la estimación de la cantidad total de los sitios ácidos para cada catalizador. Además, con el objetivo de determinar si el aumento o la disminución en la acidez son causadas por la presencia de Cu, Pd y/o Na; que pueden ocupar sitios ácidos en el soporte; los resultados de desorción de NH₃ fueron también normalizados por masa de TiO₂. Con respecto a la fortaleza de los sitios ácidos, algunos autores han reportado [185] que las señales de desorción de NH₃ menores de 200 °C corresponden a sitios con acidez superficial débil, mientras que las señales de desorción exhibidas entre 200-400 °C están asociadas a sitios ácidos de fuerza media, y las señales encontradas a temperaturas mayores de 400 °C, corresponden a sitios con acidez fuerte.

El catalizador monometálico 5Cu exhibió un amplio pico de desorción de NH₃ con un hombro con centros alrededor en 110 y 255 °C, respectivamente, indicando que la mayoría de sitios ácidos en dicho catalizador son de fuerza débil/media, con una acidez total de 0.97 mmol NH₃/g_{Cat} (1.02 mmol NH₃/gTiO₂). En el catalizador 5Cu5Pd, aparece otro hombro adicional a 175 °C, además, la temperatura de desorción de los otros picos se desplazó a valores menores (95 y 240 °C, respectivamente) y sus intensidades disminuyeron significativamente. Así, la acidez total disminuyó hasta 0.54 mmol NH₃/g_{Cat} (0.60 mmol NH₃/gTiO₂). Se puede observar que cuando Cu y Pd se combinan en el mismo material, la cantidad de sitios ácidos disminuye en comparación con el catalizador monometálico, sin embargo, la naturaleza de los mismos no se afectó significativamente.

Se observó un comportamiento similar en la intensidad y temperatura de desorción de los mismos picos en los catalizadores 5Cu5Na y 5Cu5Pd5Na-F en comparación con el catalizador monometálico 5Cu.

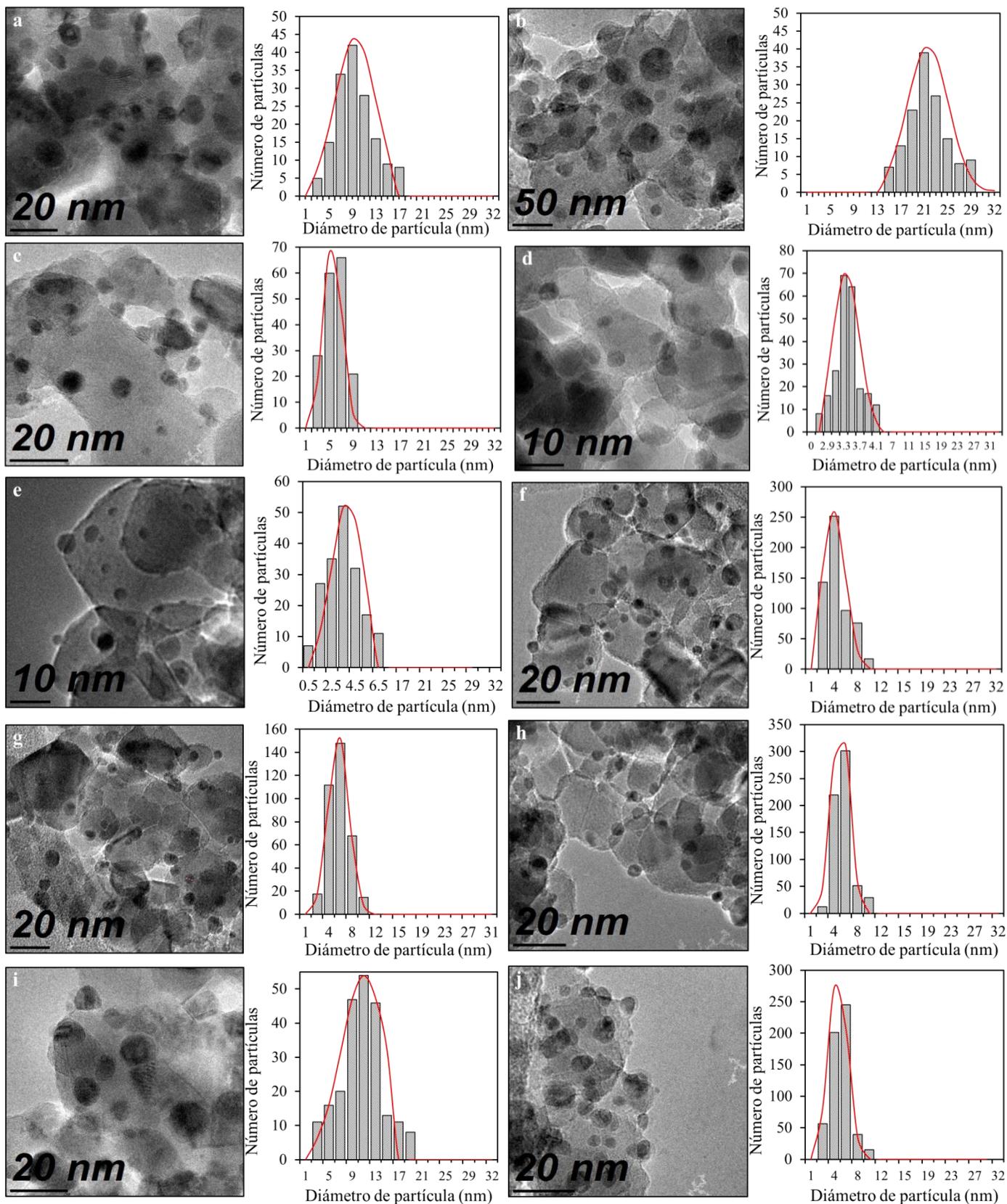


Fig. 40. Imágenes TEM de (a) 5Cu; (b) 5Cu5Na; (c) 5Pd; (d) 5Pd5Na; (e) 5Cu5Pd; (f) 5Cu5Pd5Na-F; (g) 5Cu5Pd5Na-L; (h) 5Cu5Pd0.5Na; (i) 5Cu-R1; (j) 5Cu5Pd5Na-R1 y sus correspondientes histogramas de tamaños de partículas.

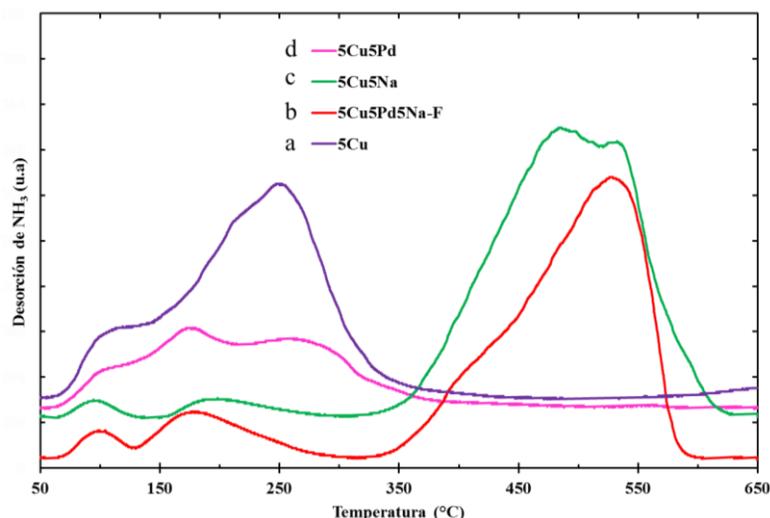


Fig. 41. Perfiles de NH_3 -TPD para (a) 5Cu; (b) 5Cu5Pd5Na-F; (c) 5Cu5Na; (d) 5Cu5Pd5.

Así, la temperatura de desorción disminuyó alrededor de 15 y 75 °C para el primer y segundo pico, respectivamente en ambos materiales. Sin embargo, la acidez total incrementó a 1.77 mmol $\text{NH}_3/\text{g}_{\text{Cat}}$ (1.70 mmol $\text{NH}_3/\text{gTiO}_2$) y 1.17 mmol $\text{NH}_3/\text{g}_{\text{Cat}}$ (1.37 mmol $\text{NH}_3/\text{gTiO}_2$) en 5Cu5Na y 5Cu5Pd5Na-F, respectivamente, esto debido probablemente a la aparición de un amplio pico alrededor de 524 y 569 °C en 5Cu5Na y 5Cu5Pd5Na-F, respectivamente, indicando que la adición de Na promueve la generación de nuevos sitios de naturaleza fuerte tanto en el catalizador mono como bimetalico.

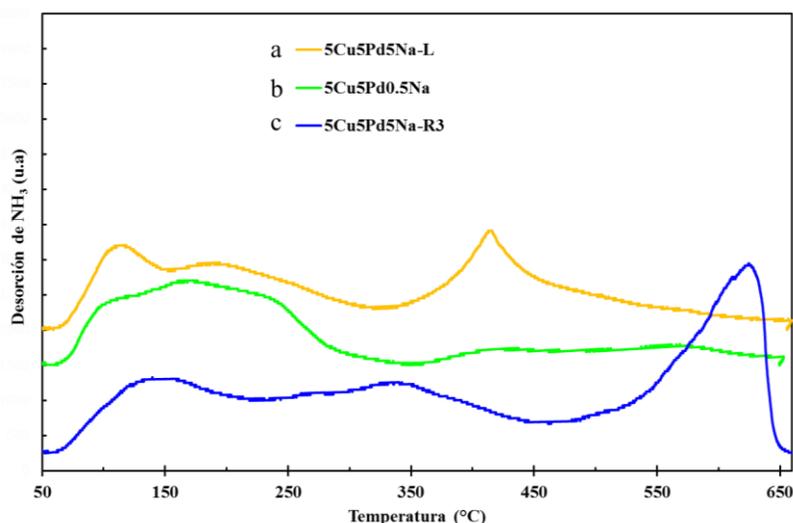


Fig. 42. Perfiles de NH_3 -TPD de (a) 5Cu5Pd5Na-L; (b) 5Cu5Pd0.5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-R3.

Con el fin de comprobar la estabilidad de los sitios generados debido a la presencia de Na en los catalizadores, se caracterizaron también los materiales 5Cu5Pd5Na-L, 5Cu5Pd0.5Na y 5Cu5Pd5Na-R3 (**Fig. 42**). Interesantemente, en el material 5Cu5Pd5Na-L, aún persiste dicho pico alrededor de 416 °C, sin embargo, su intensidad disminuyó apreciablemente con respecto al catalizador 5Cu5Pd5Na-F. Por otro lado, aunque en los materiales 5Cu5Pd0.5Na y 5Cu5Pd5Na-R3 dicho pico permaneció, su intensidad disminuyó significativamente. En cuanto a la acidez total, ésta también disminuyó en los materiales 5Cu5Pd5Na-L y

5Cu5Pd0.5Na con respecto al catalizador bimetálico 5Cu5Pd5Na-F. Además, se puede observar claramente que en el catalizador bimetálico usado (5Cu5Pd5Na-R3) se generan otros tipos de sitios con acidez fuerte alrededor de una temperatura de 639 °C con una cantidad total de sitios alrededor de 1.02 mmol NH₃/g_{Cat} (1.04 mmol NH₃/gTiO₂). Estos resultados sugieren que la mayoría de sitios ácidos generados por la presencia de Na son inestables y desaparecen una vez que el catalizador es lavado. Además, durante el transcurso de la reacción se generan nuevos sitios de naturaleza fuerte.

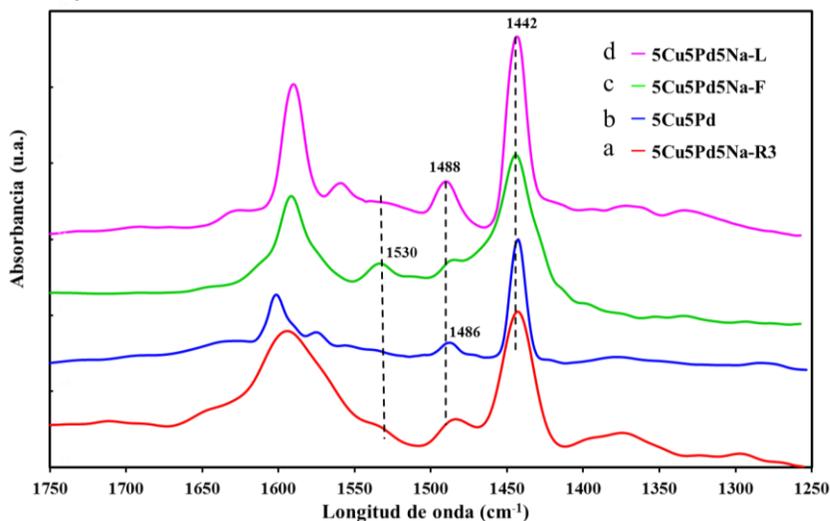


Fig. 43. Espectros PHY-FTIR sobre (a) 5Cu5Pd5Na-R3; (b) 5Cu5Pd; (c) 5Cu5Pd5Na-F; (d) 5Cu5Pd5Na-L.

Tabla 32. Resultados de NH₃-TPD para algunos catalizadores mono y bimetálicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	Centro del pico (°C)	Cantidad de sitios ácidos (mmol NH ₃ /g _{Cat})	Acidez total (mmol NH ₃ /g _{Cat})	Acidez total (mmol NH ₃ /gTiO ₂)
5Cu	110	0.15	0.97	1.02
	255	0.82		
5Cu5Na	88	0.02	1.77	1.70
	190	0.06		
	476	1.16		
	524	0.52		
5Cu5Pd	95	0.07	0.54	0.60
	175	0.19		
	240	0.27		
5Cu5Pd5Na-F	95	0.03	1.17	1.37
	180	0.13		
	524	1.01		
5Cu5Pd5Na-L	114	0.11	0.56	0.63
	205	0.18		
	416	0.26		
5Cu5Pd5Na-U	145	0.22	1.02	1.14
	327	0.31		
	639	0.49		
5Cu5Pd0.5Na	160	0.25	0.33	0.37
	424	0.03		
	569	0.04		

Análisis de FTIR de piridina se utilizaron para determinar la naturaleza de los sitios ácidos. En la **Fig. 43** se muestran los espectros PHY-FTIR para algunos catalizadores bimetalicos. De acuerdo con la literatura, las bandas a $1535\text{-}1545\text{ cm}^{-1}$ y $1445\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ son características de sitios Brønsted (PyH^+) y Lewis (PyL), respectivamente y las bandas a $1480\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ pertenecen a la piridina enlazada al hidrógeno (hb-Py), la banda a 1489 cm^{-1} es atribuida a la contribución combinada de la piridina sobre sitios Lewis y Brønsted [51, 186, 187].

El espectro del catalizador $5\text{Cu}5\text{Pd}$ exhibe dos bandas alrededor de 1442 y 1486 cm^{-1} , atribuidas a sitios ácidos Lewis y una posible combinación de Lewis y Brønsted, respectivamente. El catalizador $5\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na-F}$ muestra las mismas bandas a números de onda similares. Además, se observa una señal adicional alrededor de 1530 cm^{-1} asignada a los iones piridino formados por la interacción con sitios ácidos Brønsted [49]. Interesantemente, esta banda desaparece en los catalizadores $5\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na-L}$ y $5\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na-R3}$, estos presentan únicamente dos señales alrededor de 1488 y 1442 cm^{-1} respectivamente, indicando que los sitios ácidos Brønsted generados debido a la modificación del soporte con NaOH , son inestables y se pierden fácilmente una vez que el catalizador es lavado.

Los resultados obtenidos indican que los catalizadores bimetalicos muestran mayoritariamente bandas de piridina coordinada en sitios ácidos Lewis. Además, no se observaron bandas correspondientes al ion piridino formadas sobre sitios ácidos Brønsted. Dado que no se observaron bandas correspondientes a sitios Brønsted en estas muestras, se puede descartar la posibilidad de que los grupos OH^- superficiales sean los responsables de la etapa de deshidratación del glicerol [188].

En la **Fig. 44** se muestran los espectros CO-FTIR para algunos catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na . En los espectros de las muestras monometalicas 5Pd y $5\text{Pd}5\text{Na}$ se pueden observar dos bandas intensas centradas a 2056 cm^{-1} y 2022 cm^{-1} , asignadas a especies de CO adsorbido en forma lineal y en forma de puente sobre la superficie de sitios de paladio metálico (Pd^0), respectivamente [180, 189]. No obstante, la intensidad de dichas bandas es menor en el catalizador $5\text{Pd}5\text{Na}$. Adicionalmente, en el mismo catalizador se identifica una suave banda a 1980 cm^{-1} , atribuida al CO adsorbido en forma de puente sobre sitios de Pd^0 . Por otro lado, en ambos materiales también se observan dos bandas con máximos en 1940 y 1913 cm^{-1} debidas al CO adsorbido en forma de puente sobre sitios de Pd metálico [175]. De acuerdo con la literatura [108], la banda ubicada a una frecuencia de 1913 cm^{-1} es atribuida a la adsorción del CO en forma de puente sobre la cara (111) del Pd metálico.

Como se muestra en la misma **Fig. 44**, los espectros de los catalizadores monometalicos 5Cu y $5\text{Cu}5\text{Na}$ exhiben dos bandas con centros en aproximadamente 2170 y 2120 cm^{-1} . La primera señal corresponde al CO adsorbido sobre especies de Ti expuestas [189], mientras que la segunda es asignada al CO adsorbido linealmente sobre especies de Cu^{1+} [108, 190, 191]. Estos resultados confirman la presencia de especies de Cu parcialmente reducidas en ambos materiales, las cuales se identificaron por otras técnicas como quimisorción de CO y XRD. Además, la intensidad de ambas bandas es mayor en el catalizador 5Cu , sugiriendo que la impregnación del soporte con NaOH afecta tanto la distribución como la cantidad de especies Cu^{1+} en la superficie de TiO_2 .

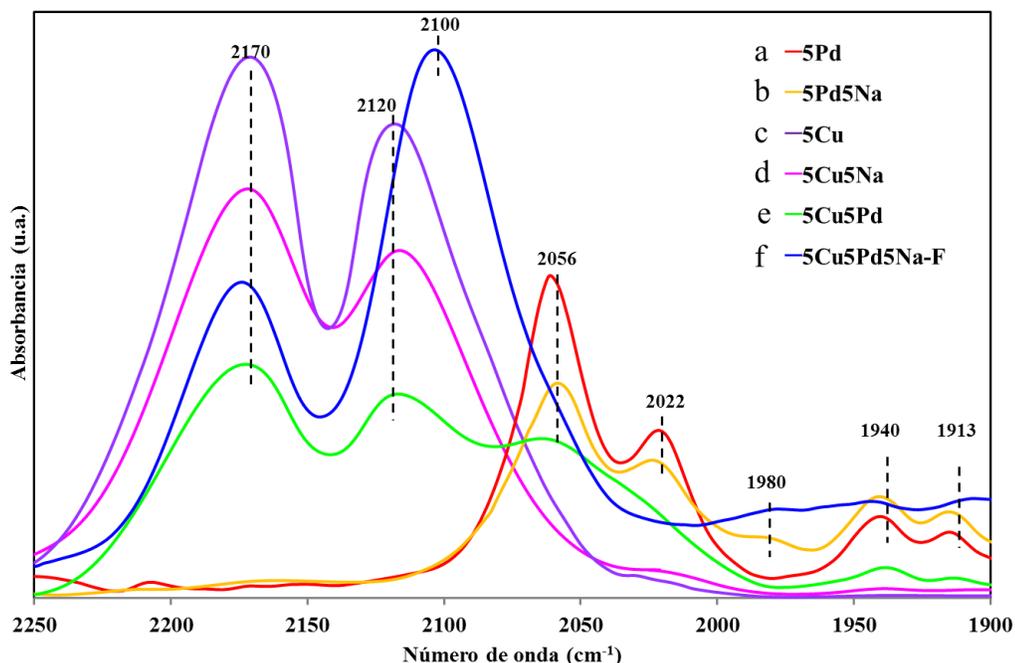


Fig. 44. Espectros CO-FTIR para (a) 5Pd; (b) 5Pd5Na; (c) 5Cu; (d) 5Cu5Na; (e) 5Cu5Pd; (f) 5Cu5Pd5Na-F.

Interesantemente, los espectros de los catalizadores bimetálicos 5Cu5Pd y 5Cu5Pd5Na-F exhiben las mismas bandas encontradas en los catalizadores monometálicos de Cu, sin embargo, la banda atribuida a los sitios de Cu^{1+} es desplazada desde 2120 cm^{-1} a 2100 cm^{-1} en la muestra 5Cu5Pd5Na-F. Además, la intensidad de la banda asociada a especies de Ti expuestas disminuye considerablemente en ambas muestras, indicando un incremento en el cubrimiento de la superficie del soporte en los dos casos. Por otro lado, en el catalizador 5Cu5Pd las intensidades de las bandas asociadas con especies de Pd disminuyeron significativamente, además, dichas bandas desaparecieron por completo en la muestra 5Cu5Pd5Na-F. De acuerdo con la literatura, la supresión de estos modos vibracionales es probablemente una indicación de que los átomos de Cu están preferencialmente ubicados en los bordes de los pequeños cristales y/o en las caras de la fase (100) del Pd. Esta idea de la migración preferencial del Cu a sitios de baja coordinación está soportada por un estudio teórico de segregación superficial de cristales simples de Pd-Cu [192]. Además, esto también es un indicativo del grado de cubrimiento de las especies de Pd por las especies de Cu en dicha muestra.

4.5.1.8. Estados de oxidación y composición química superficial

Las **Figs. 45a-b** muestran los espectros XPS en la región del Cu 2p para los catalizadores monometálicos 5Cu y 5Cu5Na. Además, en la **Tabla 33** se resumen los parámetros XPS para cada catalizador. Ambas muestras exhiben dos picos principales para el Cu $2p_{3/2}$ y Cu $2p_{1/2}$ [193, 194]. Así para la muestra 5Cu dichos picos aparecen alrededor de energías de enlace (BE) 933.4 y 953.1 eV, respectivamente, con una energía de acoplamiento espín-orbital (S.O.S) de 19.7 eV y un ancho a media altura (FWHM) igual a 2.80 eV. Mientras la muestra 5Cu5Na presenta los mismos picos en aproximadamente 933.6 y 953.9 eV, respectivamente, con una energía S.O.S de 20.3 eV y un FWHM igual a 2.95 eV. Además, en los espectros XPS de las dos muestras se observa una señal claramente distinguible alrededor de 942.3 eV para la estructura satélite proveniente del acoplamiento espín-orbital relacionado con especies

Cu^{2+} , lo cual confirma la existencia de pequeñas cantidades de CuO en la superficie de las partículas de ambos catalizadores [193, 194].

Una comparación entre los parámetros XPS de los dos materiales, muestra diferencias significativas en las posiciones y los FWHM de los picos cuando el Na está presente. Así las posiciones de los picos en el catalizador 5Cu5Na son desplazadas a mayores BE y el FWHM aumenta alrededor de 0.15 eV en comparación con el catalizador 5Cu. Este tipo de cambios en los espectros de XPS está usualmente asociado con una disminución en la densidad electrónica o una oxidación a mayores estados de oxidación [148]. Así, los resultados son coherentes con los obtenidos por XRD, H_2 -TPR y UV-Vis-DRS y confirman que el Na impide en cierta medida la reducción especies Cu^{2+} en el sistema monometálico 5Cu5Na.

La anterior afirmación se comprueba más claramente con la información acerca de los estados de oxidación, las composiciones químicas superficiales y algunas relaciones atómicas superficiales importantes obtenidas de la desconvolución de los picos (**Tabla 35**). Como se puede observar el porcentaje atómico superficial para el Cu^{2+} en el catalizador 5Cu5Na es mayor (1.36 %) que en el 5Cu (1.21 %). Además existe un mayor porcentaje atómico de especies de Cu metálicas y/o parcialmente reducidas (Cu^{δ}) en el material 5Cu (0.97 %) que en el 5Cu5Na (0.32 %). Finalmente, la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\delta}$ para el catalizador 5Cu5Na (4.25) es significativamente mayor que para el 5Cu (1.25).

Tabla 33. Parámetros XPS para el Cu 2p en los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	BE	FWHM	BE	FWHM	ΔE (eV)
	Cu 2p _{3/2} (eV)	Cu 2p _{3/2} (eV)	Cu 2p _{1/2} (eV)	Cu 2p _{1/2} (eV)	
5Cu	933.4	2.80	953.1	2.80	19.7
5Cu5Na	933.6	2.95	953.9	2.95	20.3
5Cu5Pd	932.7	2.20	952.8	3.18	20.1
5Cu5Pd5Na-F	931.4	2.06	951.8	2.06	20.4
5Cu5Pd5Na-L	930.7	1.85	950.8	1.85	20.1
5Cu-R1	934.3	3.01	953.6	3.01	19.3
5Cu5Pd5Na-R1	930.7	1.19	950.6	1.19	19.9
5Cu5Pd5Na-R2	932.8	2.66	952.7	2.66	19.9
5Cu5Pd5Na-R3	932.8	2.12	952.7	2.12	19.9

Los resultados obtenidos para la dispersión y tamaño de partículas de Cu, implican que probablemente en el catalizador 5Cu5Na ha ocurrido un cubrimiento parcial de especies de Cu por especies de NaOx, llevando a la formación de fuertes interacciones metal-promotor entre el Cu y las especies NaO_x. Además, como se ha demostrado con los resultados obtenidos por AAS, el Na previene la lixiviación de las partículas de Cu, así al parecer esto se debe a un cubrimiento parcial de dichas partículas y a la estabilización de la sinterización de las mismas. De acuerdo con Zhu et al. [147], dicha interacción metal-promotor es diferente de la típica y fuerte interacción metal-soporte (SMSI), que se forma sólo después de la reducción a temperaturas elevadas. Esta interacción implica probablemente una transferencia de carga del Cu al O adyacente de las especies NaOx, formando interacciones probablemente del tipo Na-O-Cu que estabilizan las partículas a mayores estados de oxidación. Estos resultados indican la formación de fuertes interacciones promotor-metal entre el Cu y las especies NaOx a través de la formación de Na-O-Cu, además de un cubrimiento físico de las partículas.

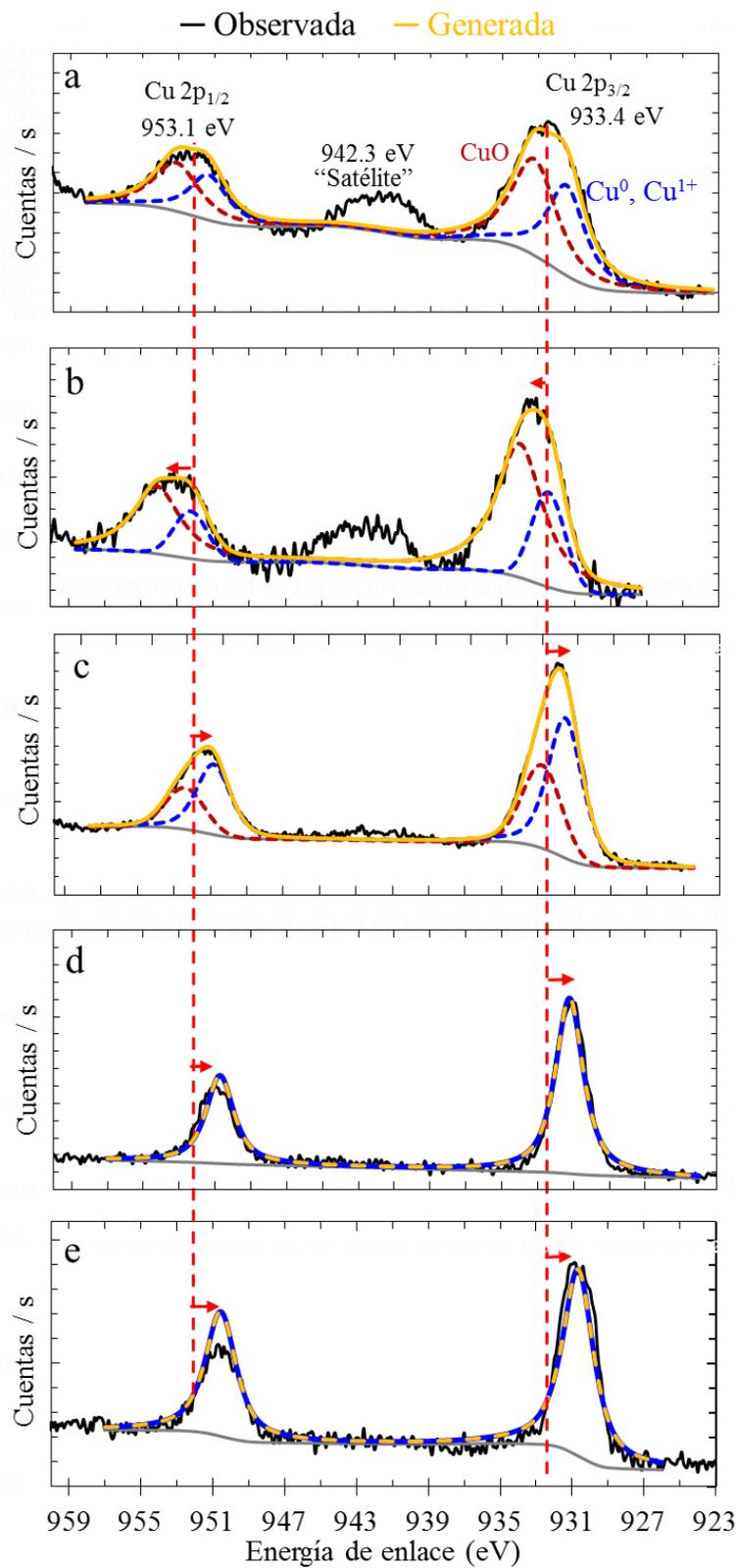


Fig. 45. Espectros XPS para el Cu 2p de (a) 5Cu; (b) 5Cu5Na; (c) 5Cu5Pd; (d) 5Cu5Pd5Na-F; (e) 5Cu5Pd5Na-L.

Una comparación de los espectros y parámetros XPS del catalizador 5Cu con los del 5Cu-R1 (**Tabla 33** y **Figs. 45a** y **46e**) evidencia diferencias significativas entre ambos materiales. Por ejemplo, la BE y el FWHM del pico Cu 2p incrementaron de 933.4 y 2.80 eV, respectivamente para el material 5Cu a 934.3 y 3.01 eV para el catalizador 5Cu-R1, indicando un incremento a mayores estados de oxidación. Además, en el espectro XPS del catalizador 5Cu-R1 se observa claramente un incremento en la intensidad del pico ubicado alrededor de 942.3 eV para la estructura satélite, esto confirma un aumento en la cantidad de especies de CuO en la superficie de las partículas de dicho material una vez es usado. Similarmente, los porcentajes atómicos de especies superficiales Cu^δ (Cu^0 y Cu^{1+}) y Cu^{2+} presentes en dichos catalizadores, indican diferencias significativas entre la muestra fresca y la usada. Así, en el catalizador 5Cu-R1, el porcentaje atómico superficial de Cu^δ disminuyó de 0.97 a 0.20 % con respecto al fresco, mientras que el porcentaje atómico superficial de Cu^{2+} incrementó de 1.21 a 1.29 %. Además la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^\delta$ también incrementó de 1.25 a 6.36 para el material usado. Estos resultados evidencian una vez más procesos de desactivación significativos en el material monometálico 5Cu, debido a la reoxidación de la fase activa.

En las **Figs. 47a-b** se encuentran los espectros XPS en la región Pd 3d para los catalizadores monometálicos 5Pd y 5Pd5Na. Por otro lado, en la **Tabla 34** se resumen los parámetros XPS para cada catalizador. Ambos materiales presentan un intenso doblete correspondiente a Pd $3d_{5/2}$ y Pd $3d_{3/2}$ centrados en 334.5 y 339.7 eV para la muestra 5Pd y en 335.8 y 341.1 para 5Pd5Na, respectivamente. Además, tienen una energía S.O.S igual a 5.20 y 5.26 eV, respectivamente [153, 195]. Estos resultados indican que la adición de Na también cambia significativamente los perfiles de los espectros XPS del Pd. Así, la BE y los FWHM se desplazan a mayores valores con la presencia de Na. De acuerdo con la literatura [147], el incremento en el primer parámetro puede relacionarse con varios factores, el estado de oxidación, el tamaño de las partículas, y/o el ligando coordinado al Pd (por ejemplo O). El efecto del tamaño de partículas no puede ser excluido completamente, ya que la pérdida de electrones de las partículas y así mayor energía de enlace es esperado con la disminución en el tamaño de partículas de Pd como resultado de la presencia de Na. Estos resultados confirman los obtenidos por XRD, H_2 -TPR y UV-Vis-DRS y comprueban que el Na además impide en cierto grado la reducción especies Pd^{2+} en el sistema monometálico 5Pd5Na.

Adicionalmente, de acuerdo con los resultados mostrados en la **Tabla 35**, el porcentaje atómico superficial de especies Pd^{2+} y la relación atómica superficial $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ incrementaron con la adición de Na, de 1.09 a 1.54 % y de 0.82 a 2.03, respectivamente, lo que sugiere que el incremento en la energía de enlace del Pd se puede asociar también con cambios en los estados de oxidación debido a la adición de especies de NaOx. Resultados análogos fueron obtenidos por Zhu et al. [147] en catalizadores de Pt-Na/TiO₂, quienes explican dicho fenómeno debido a la formación de interacciones fuertes tipo Na-O-Pt. Por lo tanto, haciendo una analogía con la interpretación realizada por dichos investigadores, se cree que nuestros resultados implican probablemente una transferencia de carga del Pd al O adyacente de las especies NaOx formando interacciones probablemente del tipo Na-O-Pd que también estabilizan las partículas de Pd a mayores estados de oxidación.

En las **Figs. 45c-e** y **Figs. 47c-e** se encuentran los espectros XPS en la región del Cu 2p y Pd 3d, respectivamente para los catalizadores bimetalicos analizados. Además, en las **Tablas 33** y **35** se resumen los parámetros XPS para cada material. Se pueden observar cambios significativos en las posiciones y los FWHM de los picos en los espectros de las muestras bimetalicas con respecto a las monometálicas. En general, las posiciones de los picos de Cu y

Pd en los catalizadores bimetálicos se desplazan a menores BE y los FWHM disminuyen en los mismos materiales.

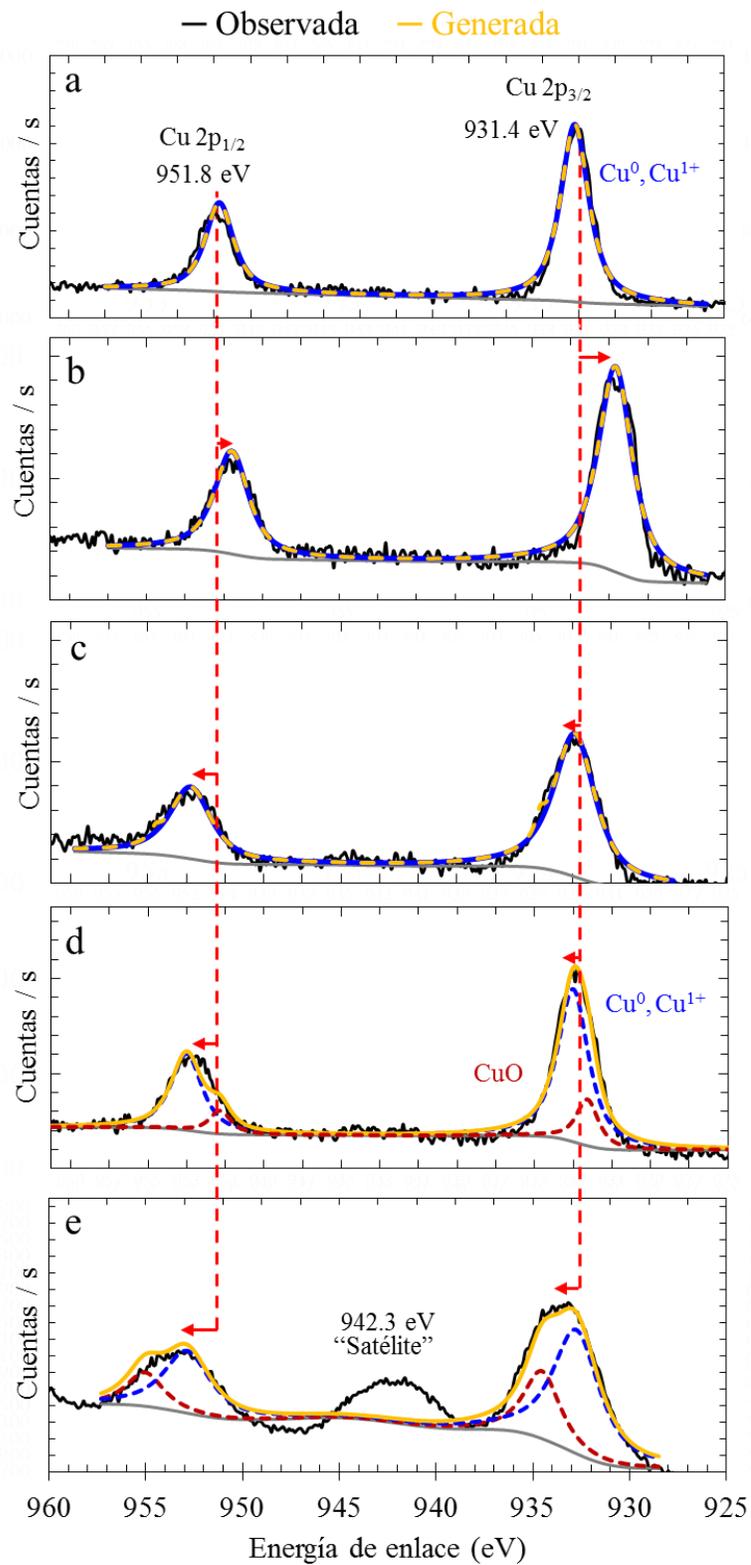


Fig. 46. Espectros XPS para el Cu 2p de (a) 5Cu5Pd5Na-F; (b) 5Cu5Pd5Na-R1; (c) 5Cu5Pd5Na-R2; (d) 5Cu5Pd5Na-R3; (e) 5Cu-R1.

Tabla 34. Parámetros XPS para el Pd 3d en los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.

Catalizador	BE	FWHM	BE	FWHM	ΔE (eV)
	Pd 3d _{5/2} (eV)	Pd 3d _{5/2} (eV)	Pd 3d _{3/2} (eV)	Pd 3d _{3/2} (eV)	
5Pd	334.5	1.97	339.7	1.97	5.20
5Pd5Na	335.8	2.89	341.1	2.89	5.26
5Cu5Pd	334.5	1.77	340.3	1.77	5.80
5Cu5Pd5Na-F	333.3	1.06	338.6	1.06	5.30
5Cu5Pd5Na-L	333.2	1.58	338.5	1.58	5.30
5Cu5Pd5Na-R1	333.3	1.01	338.9	1.01	5.30
5Cu5Pd5Na-R2	333.4	1.02	338.7	1.02	5.30
5Cu5Pd5Na-R3	333.4	1.18	338.7	1.18	5.26

Como se mencionó anteriormente, un desplazamiento a BE menores en los espectros de XPS está usualmente asociado con un incremento en la densidad electrónica o una reducción a menores estados de oxidación [148]. Así, los resultados indican que la reducción de especies Cu²⁺ y Pd²⁺ es favorecida en los sistemas bimetalicos comparada con los monometalicos. Además, en el caso de especies de Cu, esto también se confirma con la disminución o casi desaparición del pico satélite en los catalizadores bimetalicos.

De acuerdo con la información reportada de los espectros XPS para el Cu, las señales para el CuO y el Cu pueden ser claramente distinguibles, ya que las especies Cu²⁺ pueden ser distinguidas de las especies Cu¹⁺ y Cu⁰ por diferencias en la BE (> 1 eV) y también por la apariencia de los picos satélites [148, 196]. Mientras que no se observaron diferencias claras entre las señales del Cu y Cu₂O, ya que su BE en los análisis de XPS es casi igual para ambos [133]. Sin embargo, una combinación de XPS y espectroscopía de electrones Auger (AES) podría ser usada para distinguir los estados de oxidación del Cu (Cu⁰ y Cu⁺).

Por otro lado, las composiciones atómicas superficiales determinadas a partir de los picos de XPS indican que el porcentaje atómico superficial total de Pd disminuye de 2.42 y 2.30 % para las muestras monometalicas 5Pd y 5Pd5Na, respectivamente, a 1.42, 1.32 y 1.29 % para los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-L, respectivamente. Mientras que el porcentaje atómico superficial total de Cu incrementa de 2.18 y 1.68 % para las muestras monometalicas 5Cu y 5Cu5Na, respectivamente a 4.99, 3.82 y 3.54 % para los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-L, respectivamente. Se puede inferir de estos resultados que cierta parte de Cu se difunde al exterior del soporte en presencia de Pd, mientras que otra cantidad de Pd es difundida al interior del soporte en presencia de Cu. Lo anterior, también se puede comprobar al comparar las relaciones Cu/Ti y Pd/Ti de las muestras. Un fenómeno similar de difusión de Pd en catalizadores de Cu-Pd/SiO₂ fue reportado en la literatura [148]. Además, es interesante aclarar que las concentraciones superficiales de Pd y Cu oxidado y reducidos cambian cuando ambos metales están combinados en el mismo material. Así, el porcentaje de especies de Cu metálico o parcialmente reducido (Cu⁰ y/o Cu¹⁺) incrementa en los catalizadores bimetalicos, esto es una evidencia más del efecto sinérgico entre ambos metales. Es decir, estos resultados indican la existencia de una fuerte interacción entre los dos elementos. Similarmente, varios investigadores han demostrado mediante análisis XPS cambios significativos en las propiedades electrónicas del Cu y Pd debido a la formación de una aleación CuPd [139-141, 148, 197, 198].

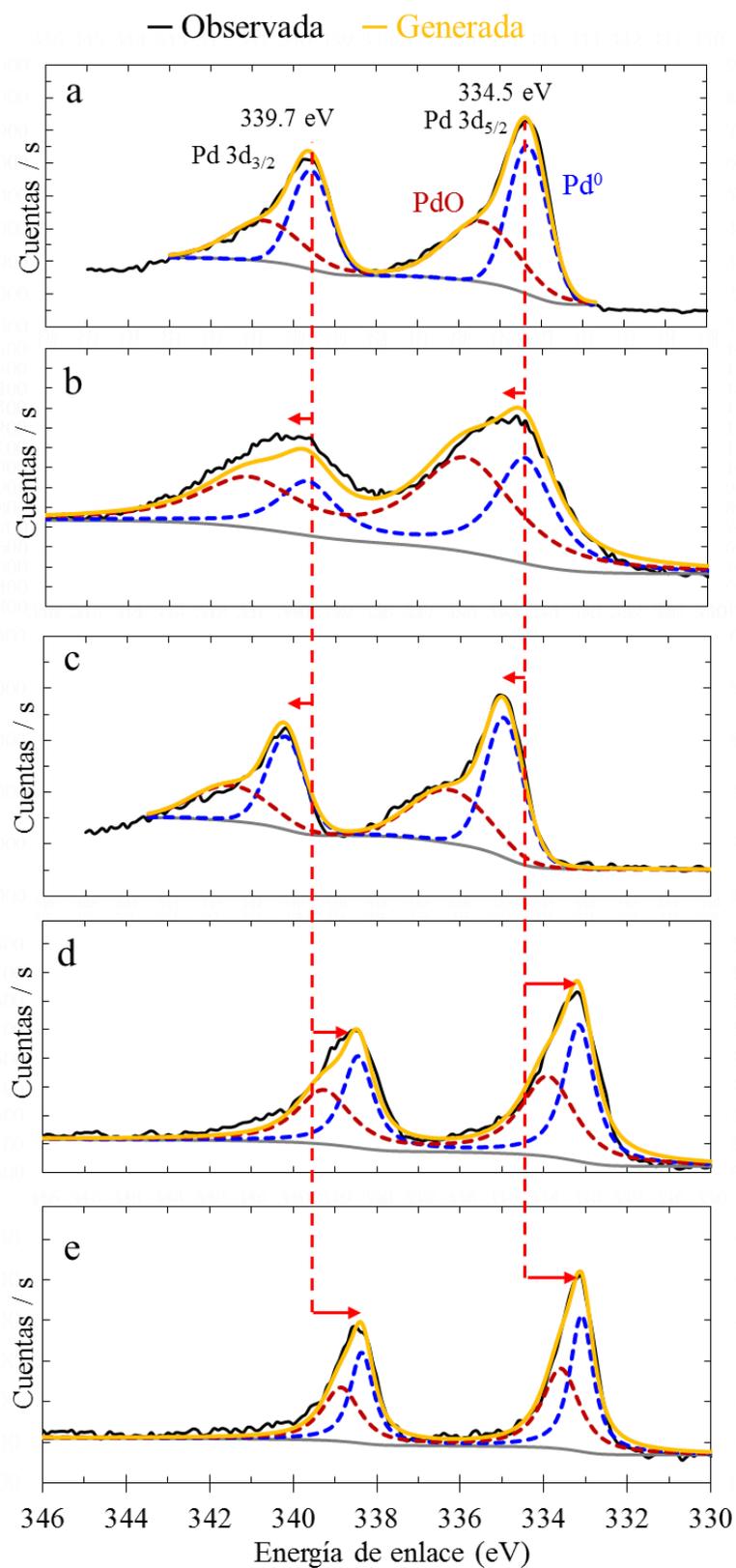


Fig. 47. Espectros XPS para el Pd 3d de (a) 5Pd; (b) 5Pd5Na; (c) 5Cu5Pd; (d) 5Cu5Pd5Na-F; (e) 5Cu5Pd5Na-L.

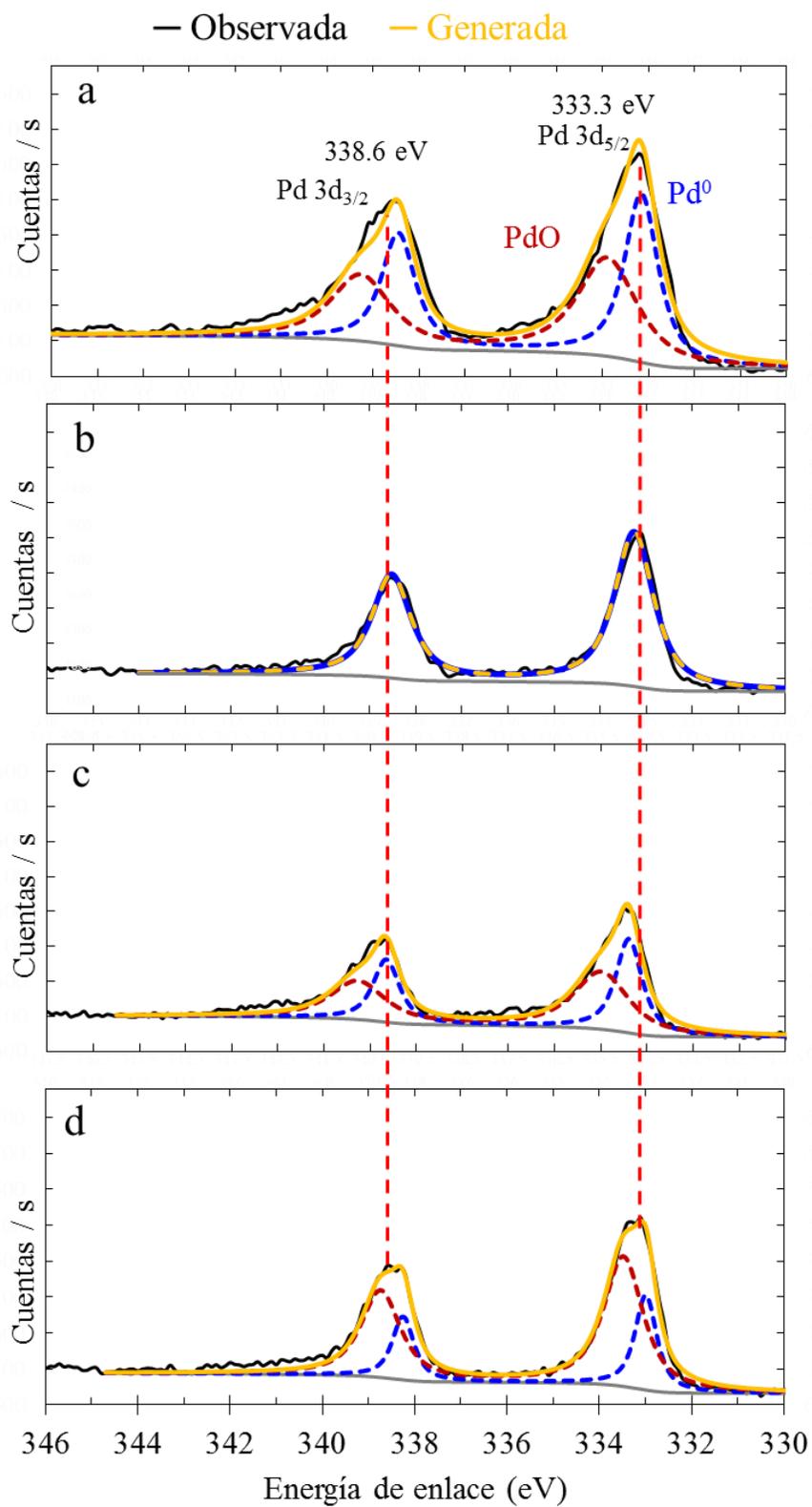


Fig. 48. Espectros XPS para el Pd 3d de (a) 5Cu5Pd5Na-F; (b) 5Cu5Pd5Na-R1; (c) 5Cu5Pd5Na-R2; (d) 5Cu5Pd5Na-R3.

Interesantemente, una comparación entre los parámetros XPS de los catalizadores bimetalicos, muestra que también existen diferencias apreciables entre dichos materiales. Además, sugiere un efecto promotor del Na en las partículas bimetalicas contrario al producido en los catalizadores monometalicos. Como se puede observar en los espectros de las **Figs. 45c-e** y en la **Tabla 35**, en el catalizador 5Cu5Pd aún permanecen en la superficie especies de Cu^{2+} sin reducir (1.80 %), mientras que en los materiales 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-L solamente se identificaron especies de Cu metálicas y/o parcialmente reducidas (Cu^0 y/o Cu^{1+}). Además, el porcentaje atómico de especies superficiales de Cu^0 y/o Cu^{1+} es suavemente mayor en los catalizadores 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-L (3.82 y 3.54 %, respectivamente) que en el material 5Cu5Pd (3.19 %). El porcentaje de especies superficiales de Pd (**Fig. 47c-e** y **Tabla 35**) también se ve afectado de forma similar, así el porcentaje atómico superficial de Pd^{2+} es menor en las muestras bimetalicas con Na (0.31 y 0.54 % para las muestras 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-L, respectivamente) que en 5Cu5Pd (0.82 %). Además, el porcentaje de Pd metálico presente en el catalizador 5Cu5Pd es menor (0.60 %) que en los materiales 5Cu5Pd5Na-F (1.01 %) y 5Cu5Pd5Na-L (0.74 %). Esto demuestra un efecto promocional del Na en las partículas bimetalicas relacionado con el incremento en el porcentaje atómico superficial de especies metálicas y la disminución de especies oxidadas de ambos metales.

Finalmente, una comparación de los espectros y parámetros XPS de Cu (**Fig.46** y **Tablas 33** y **34**) y Pd (**Fig. 48** y **Tablas 33** y **34**) del material fresco 5Cu5Pd5Na-F con los catalizadores bimetalicos promovidos por Na y reciclados, muestra diferencias menores, lo que evidencia una vez más la excelente estabilidad de estos materiales. Por otro lado, en los **Apéndices E-Ñ** se encuentran los espectros XPS para el O 1s, Na 1s y Ti 2p como la composición química superficial más detallada para los catalizadores 5Cu, 5Cu5Na, 5Pd, 5Pd5Na, 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F, 5Cu5Pd5Na-L, 5Cu-R1, 5Cu5Pd5Na-R1, 5Cu5Pd5Na-R2 y 5Cu5Pd5Na-R3, respectivamente. Los espectros XPS para el O 1s de todas las muestras, evidencian un amplio pico con una BE alrededor de 530.3-530.8 eV y un FWHM aproximado de 2.31-2.63 eV. En general, el porcentaje atómico superficial total para el oxígeno se encuentra en el intervalo 60.22-73.66 %. En todos los materiales este pico se deconvolucionó en dos picos, indicando la presencia de diferentes grupos funcionales superficiales como Ti-O en TiO_2 , OH⁻, H₂O y/o en el caso de los catalizadores promovidos por Na, oxígeno superficial asociado con especies de Na [147].

Los resultados de XPS de 1s O suministran información adicional. El pico a una energía de enlace de 528.3-530.0 eV puede ser asignado al oxígeno del TiO_2 cristalino en el bulto (Ti-O), mientras que el pico a una energía de enlace de 530.3-531.9 eV puede ser atribuido a especies de oxígeno superficial. Aunque cierta H₂O se adsorbe fácilmente en la superficie de las partículas del TiO_2 durante el proceso de impregnación, el H₂O absorbida físicamente en el TiO_2 se desorbe fácilmente bajo las condiciones de ultra alto vacío del sistema XPS. Por lo tanto, el OH⁻ superficial puede corresponder al Ti-OH presente en las películas delgadas, ya que después de calentar el TiO_2 a 400 °C durante el tratamiento térmico, las películas delgadas de TiO_2 todavía pueden contener una pequeña cantidad de OH⁻ [147, 199, 200]. Interesantemente, en las muestras promovidas por Na, este pico se va separando en forma de un hombro, alcanzando energías de enlace alrededor de 530.5-531.9 eV. La característica de este pico amplio implica que contiene más de una especie de oxígeno asociada con el Na, tal como oxígeno superficial en NaOx, -OH y/o carbonatos (para las muestras usadas).

También se pueden observar algunas diferencias significativas entre los espectros XPS del Na 1s de los catalizadores promovidos con Na frescos y reciclados (**Fig. 49**). Por ejemplo, el pico del Na⁺ aparece a diferentes BE y los FWHM tienen diferentes valores dependiendo de

si la muestra es fresca o reciclada. Además, los porcentajes atómicos de Na superficial presente en los catalizadores, también varían significativamente entre las muestras frescas, lavadas y reusadas (**Tabla 35**). Así, tanto los catalizadores mono como bimetalicos frescos, presentan un único pico a una BE típica entre 1070.0-1070.2 eV con un FWHM entre 2.68-3.31 eV y un porcentaje atómico superficial de Na alrededor de 12.60-17.55 %. Sin embargo, cuando el catalizador bimetalico es lavado (5Cu5Pd5Na-L), el FWHM incrementa a un valor de 8.44 eV y el porcentaje atómico superficial de Na disminuye hasta 7.11 % como consecuencia de su remoción durante el proceso de lavado (Resultados confirmados por AAS). No obstante, la posición del pico se mantuvo a una BE alrededor de 1070.0 eV. El Na presente en estas muestras puede estar asociado principalmente con grupos funcionales como Na₂O. Esto está soportado en cierta medida por la identificación de especies de NaO_x realizada por HRTEM.

Interesantemente, los espectros de los catalizadores bimetalicos usados revelan un ensanchamiento en el pico de Na, cuyos valores de FWHM se encuentran entre 5.80-7.90 eV. Además el porcentaje atómico superficial de Na disminuye aún más en comparación con el catalizador lavado, alcanzando valores entre 4.76-5.67 %, no obstante, este valor permanece constante en dicho intervalo para los catalizadores reciclados. Además, los espectros de todas las muestras usadas se desconvolucionaron en dos picos en BE alrededor de 1065.9-1067.9 y 107.9-1073.1 eV, respectivamente, indicando la presencia de dos tipos de Na con diferente ambiente químico. Así, el pico que aparece a menores BE está usualmente asociado a especies de Na₂CO₃, las cuales fueron identificadas por XRD y HRTEM. Mientras que el pico a mayor energía de enlace se puede asociar con especies como Na₂O. Como se puede observar, estos resultados suministran información muy valiosa y confirman los obtenidos por AAS, efectivamente ocurre una lixiviación significativa del Na una vez que el catalizador se lava o se pone en contacto con la solución inicial de glicerol. Además, el Na residual presente en los catalizadores reciclados ya sea en forma de Na₂CO₃ o de especies de NaO_x se mantiene estable después de varios ciclos de reúso.

Finalmente, los perfiles de los espectros XPS para el Ti 2p de los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos con Na son básicamente similares, así todas las muestras exhiben dos picos principales para el Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} que aparecen alrededor de BE 457.2 y 462.9 eV, respectivamente, con una energía de acoplamiento S.O.S alrededor de 5.70 eV y un FWHM aproximado de 1.79 eV. Sin embargo, estos valores varían suavemente de una muestra a otra. Además, los espectros de todas las muestras se desconvolucionaron en dos picos en BE alrededor de 456.7 y 459.3 eV, indicando la presencia de estados de oxidación Ti³⁺ y Ti⁴⁺, respectivamente, con diferencias menores en la composición atómica superficial en todas las muestras [201].

4.5.1.9. Estructura, composición, distribución y estados de oxidación de Cu y Pd en las nanopartículas individuales

Con el objetivo de obtener mayor información acerca de la estructura cristalina y estructura de las nanopartículas bimetalicas, la composición, distribución y estados de oxidación de ambos metales dentro de las mismas, los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-U se caracterizaron a escala atómica usando técnicas adicionales como HRTEM, SAED, EDS, EELS y HAADF/STEM/EDS. Además, mediante la combinación de los resultados obtenidos por las técnicas XRD, TEM y quimisorción de CO se determinó también la composición superficial de las partículas bimetalicas.

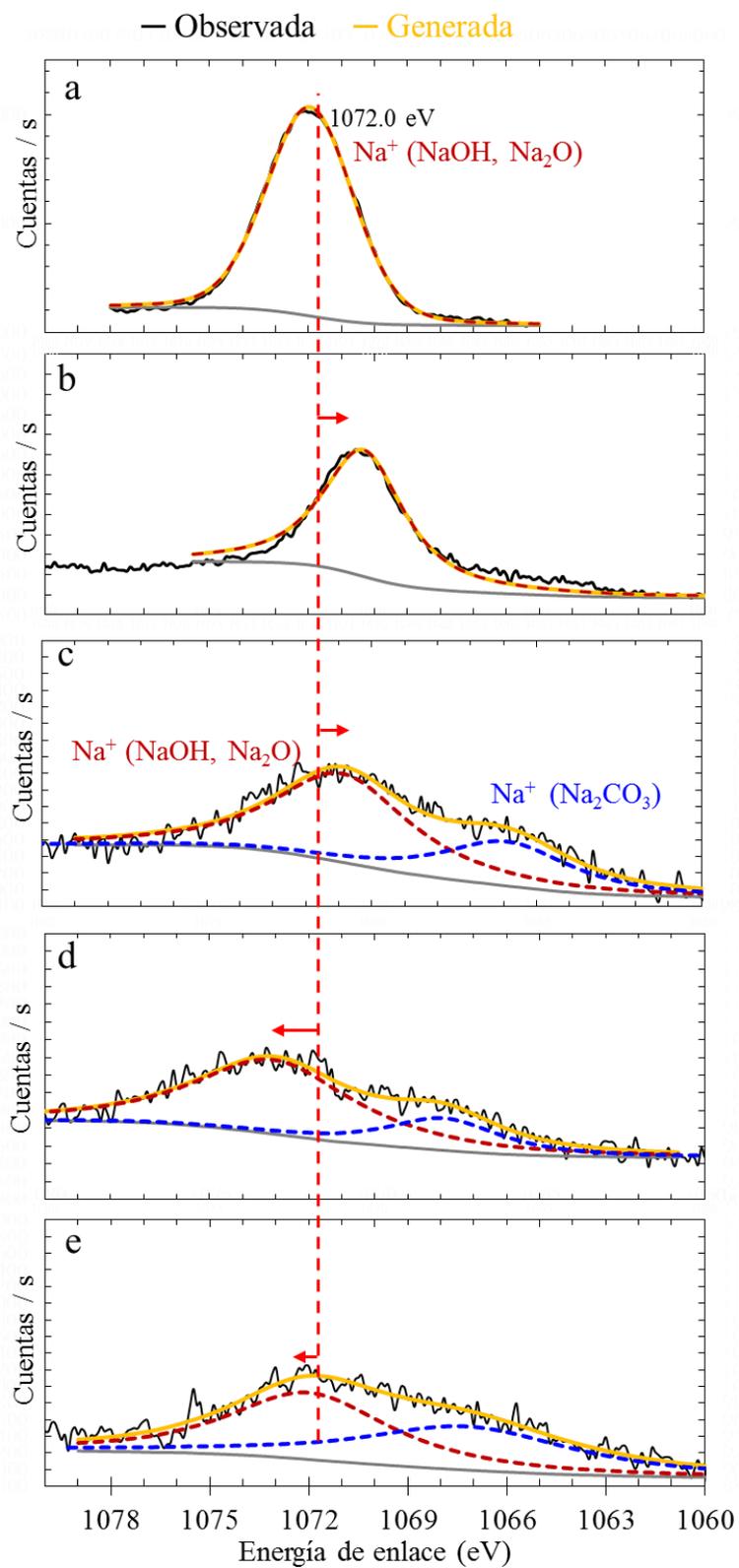


Fig. 49. Espectros XPS para el Na 1s de (a) 5Cu5Pd5Na-F; (b) 5Cu5Pd5Na-L; (c) 5Cu5Pd5Na-R1; (d) 5Cu5Pd5Na-R2; (e) 5Cu5Pd5Na-R3.

Tabla 35. Composiciones y relaciones atómicas superficiales para los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na. $\delta = 0, +1$.

Catalizador	Composición atómica superficial							Relaciones atómicas superficiales						
	Ti	O	Na ¹⁺	Cu ^δ	Cu ²⁺	Pd ⁰	Pd ²⁺	Cu ²⁺ /Cu ^δ	Pd ²⁺ /Pd ⁰	Cu ²⁺ /Pd ²⁺	Cu ^δ /Pd ⁰	Cu/Ti	Pd/Ti	Na/Ti
5Cu	24.32	73.50	0	0.97	1.21	0	0	1.25	N.A	N.A	N.A	0.09	N.A	N.A
5Cu5Na	19.70	63.31	15.31	0.32	1.36	0	0	4.25	N.A	N.A	N.A	0.09	N.A	0.78
5Pd	24.43	73.15	0	0	0	1.33	1.09	N.A	0.82	N.A	N.A	N.A	0.10	N.A
5Pd5Na	21.16	63.94	12.60	0	0	0.76	1.54	N.A	2.03	N.A	N.A	N.A	0.11	0.60
5Cu5Pd	25.60	67.99	0	3.19	1.80	0.60	0.82	0.56	1.35	2.20	5.29	0.19	0.06	0
5Cu5Pd5Na-F	17.49	60.22	17.15	3.82	0	0.87	0.45	0	0.52	0	4.39	0.22	0.08	0.98
5Cu5Pd5Na-L	21.89	66.17	7.11	3.54	0	0.74	0.54	0	0.73	0	4.76	0.16	0.06	0.32
5Cu-R1	26.29	72.22	0	0.20	1.29	0	0	6.36	N.A	N.A	N.A	0.06	N.A	N.A
5Cu5Pd5Na-R1	19.81	71.74	4.90	2.29	0	1.26	0	0	0	N.A	1.83	0.12	0.06	0.25
5Cu5Pd5Na-R2	17.95	71.83	5.67	2.87	0	0.74	0.93	0	1.26	0	3.88	0.16	0.09	0.32
5Cu5Pd5Na-R3	17.94	72.66	4.76	2.16	1.21	0.72	0.54	0.56	0.75	2.23	2.99	0.19	0.07	0.27

Tabla 36. Composiciones y relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS para los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd. $\delta = 0, +1$.

Catalizador	Composición atómica superficial							Relaciones atómicas superficiales						
	Ti	O	Na ¹⁺	Cu ^δ	Cu ²⁺	Pd ⁰	Pd ²⁺	Cu ²⁺ /Cu ^δ	Pd ²⁺ /Pd ⁰	Cu ²⁺ /Pd ²⁺	Cu ^δ /Pd ⁰	Cu/Ti	Pd/Ti	Na/Ti
5Cu0.5Pd5Na	19.64	56.76	22.35	0.21	0.95	0.07	0.02	4.48	0.29	47.37	3.02	0.06	0.00	1.14
5Cu1.5Pd5Na	20.98	53.84	23.41	0.50	0.49	0.59	0.20	0.97	0.34	2.43	0.85	0.05	0.04	1.12
5Cu5Pd5Na-F	17.49	60.22	17.15	3.82	0	0.87	0.45	0	0.52	0	4.39	0.22	0.08	0.98
10Cu0.5Pd5Na	20.48	59.33	18.41	0.89	0.74	0.05	0.10	0.83	2.00	7.40	17.80	0.08	0.01	0.90
10Cu1.5Pd5Na	19.68	58.84	19.78	0.51	0.76	0.19	0.24	1.50	1.30	3.15	2.72	0.06	0.02	1.00
10Cu5Pd5Na	18.30	57.17	17.89	1.27	3.40	0.80	1.17	2.68	1.45	2.92	1.58	0.26	0.11	0.98
15Cu0.5Pd5Na	19.31	59.73	19.39	0.83	0.65	0.02	0.06	0.79	3.19	10.08	40.94	0.08	0.01	1.00
15Cu1.5Pd5Na	18.85	58.60	21.06	0.47	0.67	0.23	0.12	1.43	0.52	5.62	2.05	0.06	0.02	1.12
15Cu5Pd5Na	18.79	56.10	20.72	1.10	1.47	0.47	1.35	1.33	2.88	1.08	2.35	0.14	0.10	1.10

Estructura cristalina

La **Fig. 50** muestra una imagen HRTEM del soporte TiO_2 y su imagen correspondiente de la Transformada de Fourier (TF). En ésta última se observan claramente las franjas de interferencia cuyas distancias son 0.350 nm y 0.169 nm, las cuales son adscritas a los planos cristalinos de mayor intensidad (101) y (105) correspondientes a la fase anatasa del TiO_2 de acuerdo con la Carta Cristalográfica PCPDF No. 21-1272.

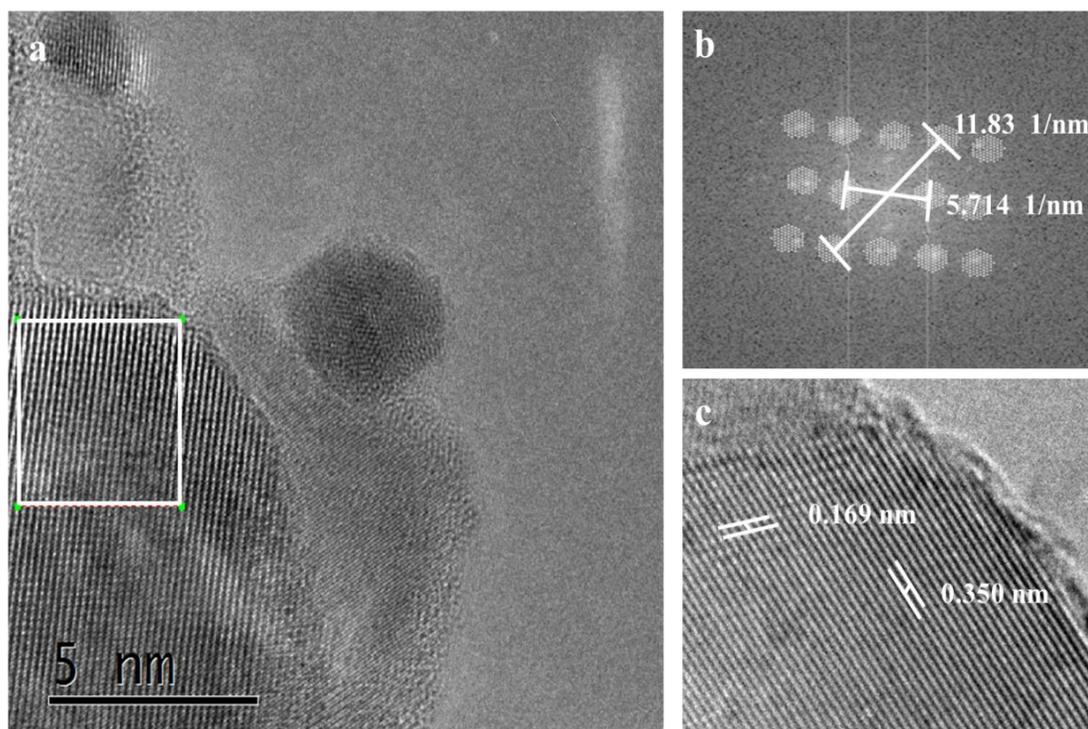


Fig. 50. (a) imagen HRTEM del soporte TiO_2 ; (b) TF del del TiO_2 ; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar del TiO_2 -A.

Las **Figs. 51, 52 y 53** muestran imágenes HRTEM representativas de los catalizadores 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-R3, respectivamente. Las imágenes periódicas de las estructuras cristalinas se analizaron también por TF. Las partículas bimetalicas de los tres catalizadores muestran estructuras cristalinas claramente definidas, sin embargo, se pueden observar algunas diferencias entre ellas. Las franjas de interferencia de la imagen corresponden a un grupo de planos atómicos dentro de la partícula, demostrando de esta forma que las nanopartículas son estructuralmente uniformes. En otras palabras, estas franjas indican una alta cristalinidad en la estructura de las muestras, soportada por los anillos de difracción bien definidos obtenidos para cada una.

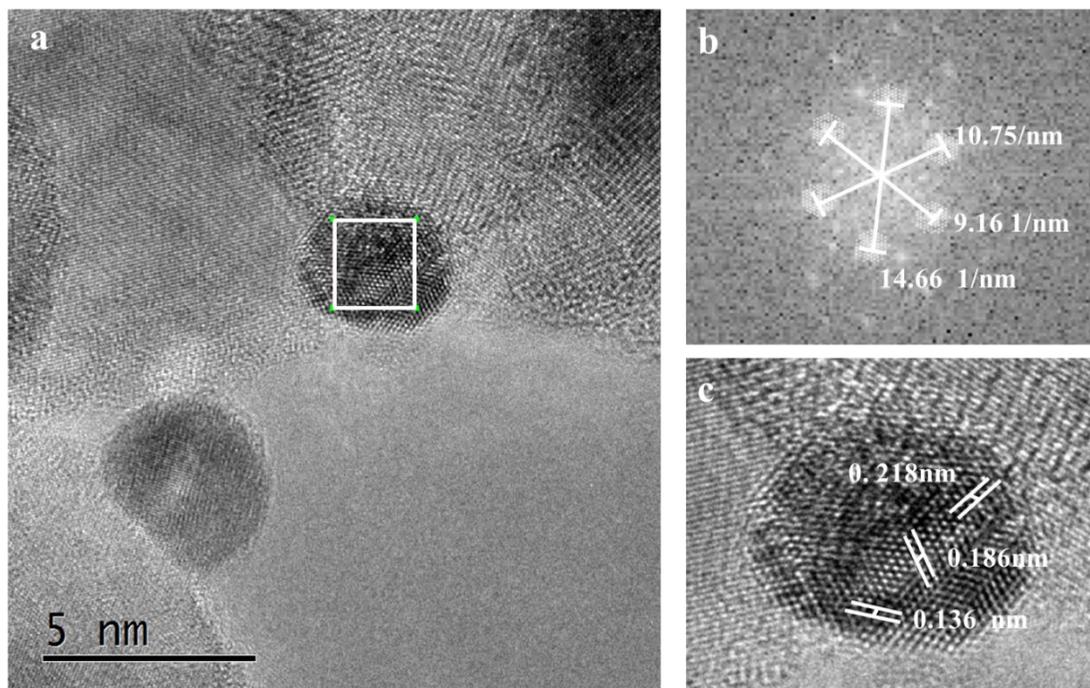


Fig. 51. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu5Pd (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

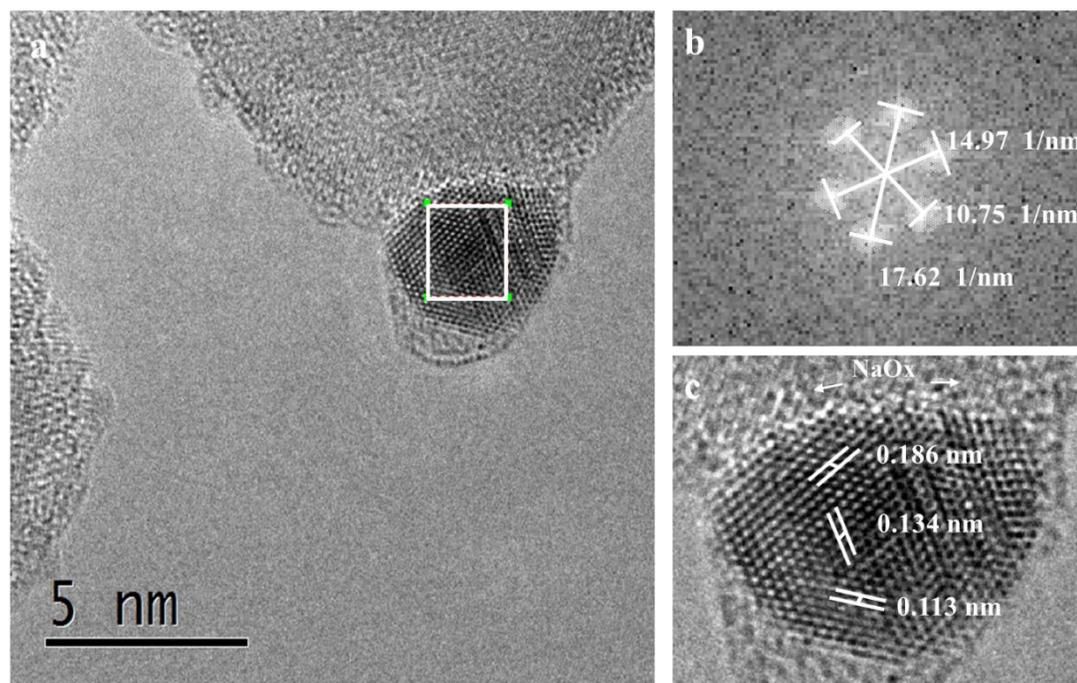


Fig. 52. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu5Pd5Na-F (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

En la **Fig. 51**, se pueden observar las distancias interplanares medidas para varias partículas en la muestra 5Cu5Pd, las cuales están alrededor de 0.218 nm, 0.186 nm y 0.136 nm. Estos valores corresponden a los planos cristalinos (111), (200) y (220) de la aleación CuPd, la cual

cristaliza en una estructura cúbica simple de acuerdo con la Carta Cristalográfica PCPDF No. 48-1551. Similarmente, las medidas realizadas para las partículas en los catalizadores 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-R3 (**Figs. 52 y 53**), revelaron distancias interplanares alrededor de 0.186 nm, 0.134 nm y 0.113 nm, las cuales corresponden a los planos (200), (220) y (311) de la misma aleación CuPd. Por otro lado, alrededor de la mayoría de partículas del catalizador 5Cu5Pd5Na-F se observan claramente multicapas delgadas con franjas no definidas cubriendo completamente dichas partículas, las cuales corresponden a especies mixtas de NaOx tales como Na₂O. Interesantemente, se puede observar que en la muestra 5Cu5Pd5Na-R3 aún persisten dichas capas (**Fig. 53**), sin embargo, éstas son más delgadas. Cabe señalar que las especies NaOx tienden a ser destruidas con la exposición prolongada a los rayos X. Adicionalmente, en esta muestra se identificaron especies de Na₂CO₃. En el **Ápndice O** se muestran imágenes HRTEM adicionales tomadas de varias regiones de varios catalizadores bimetálicos.

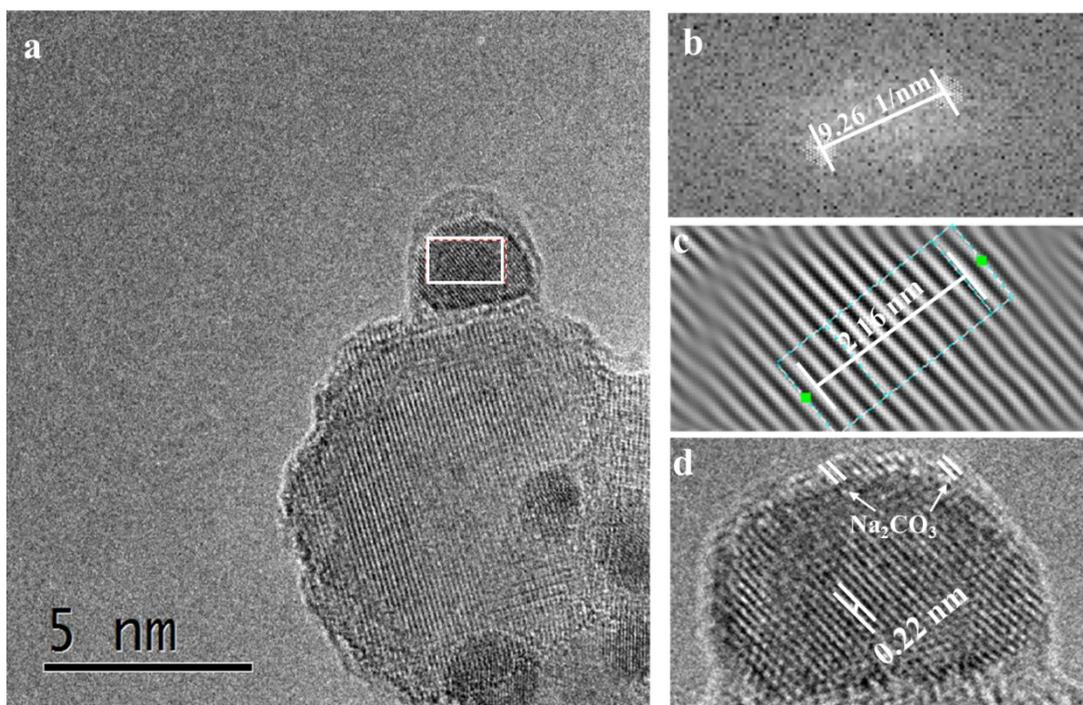


Fig. 53. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu5Pd5Na-R3 (b) TF de una partícula bimetallica de CuPd; (c) inversa de la TF para la región seleccionada; (d) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

Por otra parte, las **Figs. 54a, 54b-c y 54d** corresponden a los patrones de SAED de algunas partículas de los catalizadores bimetálicos 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-R3, respectivamente, estos muestran los anillos de difracción de electrones. Estos anillos fueron indexados desde el anillo más interno hasta el más externo con distancias interplanares promedio características igual a 2.18, 1.87, 1.34 y 1.14 Å para los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311), respectivamente, correspondientes a los índices de Miller de la aleación CuPd con una estructura cristalina cúbica de acuerdo con la Carta Cristalográfica PCPDF No. 48-1551 (**Tabla 37**). Estos resultados están en excelente consistencia con los obtenidos por HRTEM y XRD.

Tabla 37. Datos de indexación para las caras del cristal desde el anillo más interno hasta el más externo de las muestras (a) 5Cu5Pd; (b y c) 5Cu5Pd5Na-F; (d) 5Cu5Pd5Na-R3.

Indexación (a)		
Anillo	Distancia del plano cristalino (Å)	Índices de Miller (h k l)
R1	2.18	(1 1 1)
R2	1.87	(2 0 0)
R3	1.34	(2 2 0)
R4	1.14	(3 1 1)

Indexación (b)		
Anillo	Distancia del plano cristalino (Å)	Índices de Miller (h k l)
R1	2.17	(1 1 1)
R2	1.88	(2 0 0)
R3	1.33	(2 2 0)
R4	1.13	(3 1 1)

Indexación (c)		
Anillo	Distancia del plano cristalino (Å)	Índices de Miller (h k l)
R1	2.19	(111)
R2	2.87	(200)
R3	1.35	(220)
R4	1.12	(311)

Indexación (d)		
Anillo	Distancia del plano cristalino (Å)	Índices de Miller (h k l)
R1	2.18	(111)
R2	1.88	(200)
R3	1.34	(220)
R4	1.13	(311)

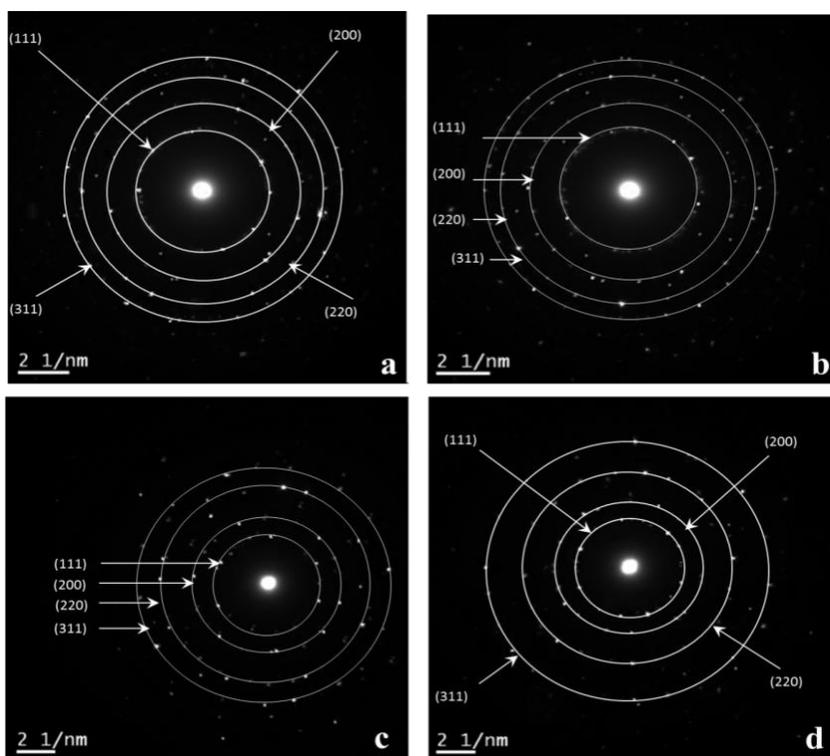


Fig. 54. Patrones de SAED mostrando anillos de difracción obtenidos para algunas partículas bimetalicas de las muestras (a) 5Cu5Pd; (b y c) 5Cu5Pd5Na-F; (d) 5Cu5Pd5Na-R3.

Composición química del bulto

La técnica de EDS se utilizó para obtener la composición química a nivel del bulto de las nanopartículas individuales y sus respectivos perfiles composicionales para los catalizadores bimetálicos 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F y 5Cu5Pd5Na-R3. Se analizaron alrededor de 50 partículas de diferentes áreas y muestras para cada catalizador. La **Fig. 55** corresponde a un mapa general elemental EDS obtenido para el catalizador 5Cu5Pd5Na-F, en el que se muestra la distribución general de Cu, Pd y Ti en dicha muestra. Además, en la **Fig. 56** se muestran algunos ejemplos de los espectros EDS colectados de nanopartículas individuales, donde claramente se pueden observar las señales de Cu-K, Pd-L y Na-K, indicando la existencia de nanopartículas formadas únicamente por Cu, por Pd o por ambos metales con Na.

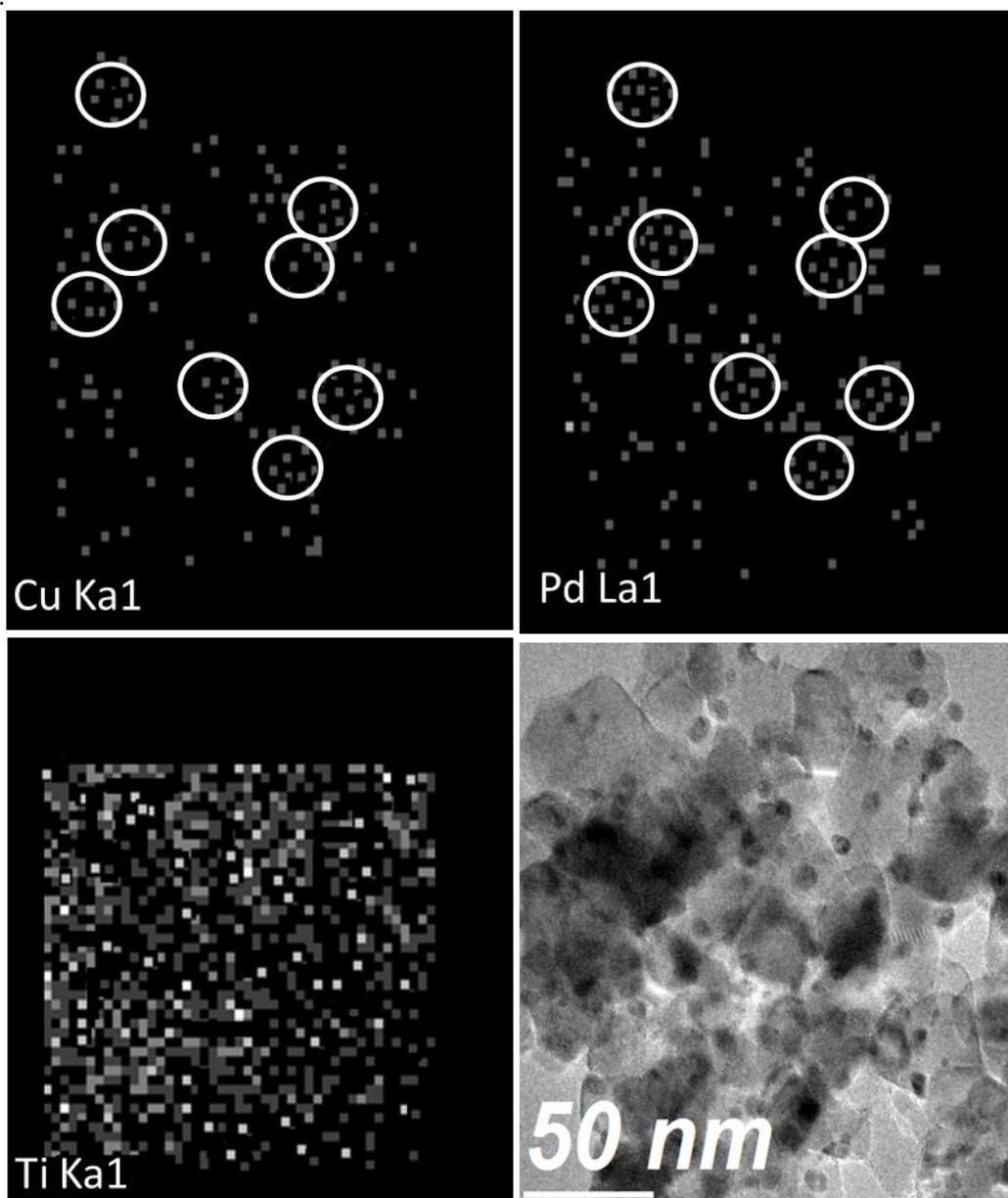


Fig. 55. Mapas elementales EDS mostrando distribución de Cu, Pd, y Ti en el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

Por otro lado, en la **Tabla 38** se muestra el porcentaje total de nanopartículas formadas únicamente por Cu, Pd o por la combinación de ambos metales para cada catalizador. Como se puede observar, en todos los materiales predominan las nanopartículas bimetalicas formadas por Cu y Pd, obteniéndose porcentajes mayores o iguales al 80 % en todos los casos. Además, aunque para los 4 materiales se identificaron algunas partículas constituidas únicamente por Cu o por Pd, los porcentajes son relativamente bajos (≤ 13 %).

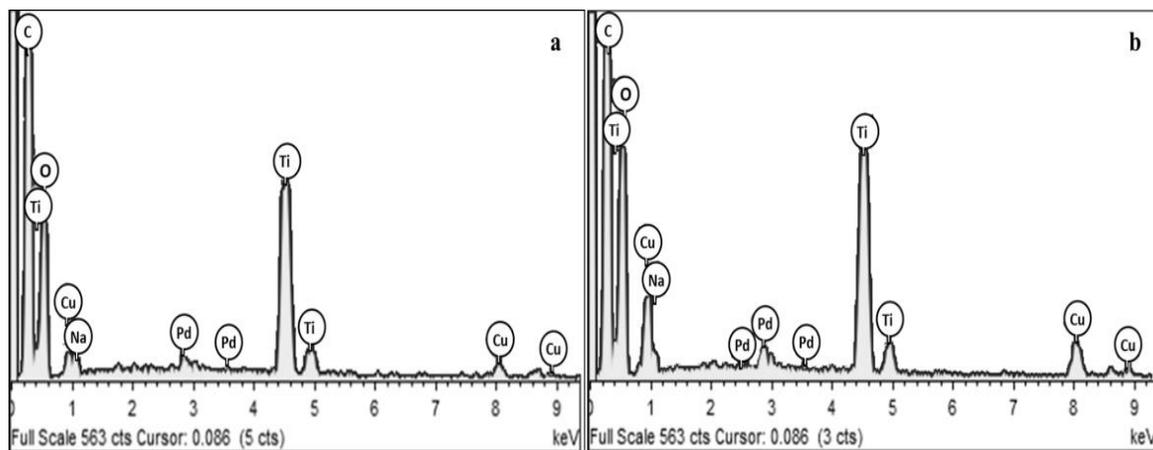


Fig. 56. Espectros EDS de nanopartículas bimetalicas del catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

Tabla 38. Porcentaje total de nanopartículas formadas únicamente por Cu, Pd o por la combinación de Cu-Pd en los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F, 5Cu5Pd5Na-L y 5Cu5Pd5Na-R3.

Catalizador	Número total de partículas	Porcentaje total de partículas		
		Pd únicamente	Cu únicamente	Cu y Pd
5Cu5Pd5	48	11.0	7.0	82.0
5Cu5Pd5Na-F	50	10.0	4.0	86.0
5Cu5Pd5Na-L	52	12.0	4.0	84.0
5Cu5Pd5Na-R3	48	13.0	5.0	82.0

Con el fin de obtener mayor información acerca de la distribución de ambos elementos en las nanopartículas bimetalicas, también se estimaron perfiles composicionales para cada una de ellas (**Tabla 39**). Los resultados de porcentaje atómico obtenidos por EDS evidencian una distribución no uniforme de ambos elementos en la mayoría de nanopartículas bimetalicas, generalmente con predominio de Cu para los cuatro catalizadores. Esto sugiere que las nanopartículas bimetalicas probablemente adoptan diferentes estructuras de acuerdo con la distribución de ambos elementos en las mismas.

Tabla 39. Composición química de las nanopartículas bimetalicas individuales para los catalizadores bimetalicos 5Cu5Pd, 5Cu5Pd5Na-F, 5Cu5Pd5Na-L y 5Cu5Pd5Na-R3.

Catalizador	Porcentaje total de partículas bimetalicas (%)			
	0-25 % At. (Cu K)	25-50 % At. (Cu K)	50-75 % At. (Cu K)	75-100 % At. (Cu K)
	100-75 % At. (Pd L)	75-50 % At. (Pd L)	50-25 % At. (Pd L)	25-0 % At. (Pd L)
5Cu5Pd5	15.0	26.0	29.0	34.0
5Cu5Pd5Na-F	28.0	15.0	14.0	43.0
5Cu5Pd5Na-L	21.0	17.0	35.0	27.0
5Cu5Pd5Na-R3	19.0	31.0	20.0	30.0

Estructura

Imágenes representativas de HAADF/STEM acopladas con la técnica de EDS a través del diámetro de las partículas de los diferentes catalizadores, se usaron para investigar la estructura de dichas partículas (**Figs. 57a, 57c, 57e, 57g y 57i**). Por ejemplo, en la **Fig. 57b** las señales de Cu y Pd muestran intensidades similares a lo largo del diámetro de dichas partículas, lo que sugiere una distribución aproximadamente homogénea de ambos elementos (aleación CuPd). En la **Fig. 57d** se puede observar que las señales de Cu-K son bastante fuertes en la periferia de las partículas y débiles en la parte del núcleo de las mismas, indicando que mucha parte del Cu existe en la superficie de dichas partículas. Por otro lado, las señales del Pd-L en la parte central son más fuertes que en la parte de la periferia, lo que sugiere que el Pd se distribuye principalmente en la parte del núcleo de estas partículas (Cu Shell/Pd Core). Otro tipo de estructura se puede observar en la **Fig. 57f** en la que existe un núcleo formado por una mezcla de Cu y Pd cubierto mayoritariamente por Cu (Cu Shell/CuPd Core). Otras imágenes como las mostradas en las **Figs. 57h y 57j** muestran únicamente líneas de escaneo para Pd-L y Cu-K, respectivamente, a través de todo el diámetro de la partícula, confirmando una vez más la formación de algunas partículas constituidas solamente por Cu o Pd.

Resumiendo, se encontró que las nanopartículas pueden adoptar 5 estructuras diferentes de acuerdo en cómo los átomos de Cu y Pd se coordinan ellos mismos y cada uno con respecto al otro: Cu solamente, Pd solamente, Pd encapsulado en el núcleo con un caparazón de Cu, un núcleo de CuPd cubierto por Cu y una aleación de CuPd bien mezclada (Ver modelos en la **Fig. 58**). Además, en el **Apéndice P** se muestran imágenes adicionales HAADF-STEM y líneas de escaneo STEM/EDS de las diferentes estructuras de las partículas. Adicionalmente, en la **Tabla 40** se muestra el número total de partículas analizadas y el porcentaje de cada tipo de estructura para cada muestra. Los resultados sugieren que para los cuatro catalizadores existe un número significativo de partículas con una estructura tipo aleación CuPd bien mezclada (45-61 %), Cu caparazón/ CuPd núcleo (15-23 %) y mientras que hay un menor número de partículas formadas por Cu en la superficie y Pd en el núcleo (10-15 %). Además, el porcentaje de partículas formadas únicamente por Pd (4-7 %) o Cu (8-13 %) es mínimo.

Tabla 40. Número y porcentaje de diferentes estructuras identificadas por líneas de escaneo de Cu y Pd STEM/EDS para partículas de catalizadores bimetálicos.

Catalizador	Número total de partículas	Tipo de estructura				
		Pd únicamente	Cu únicamente	Aleación CuPd	Cu Shell/CuPd Core	Cu Shell/Pd Core
5Cu5Pd5	25	5.0	11.0	50.0	20.0	14.0
5Cu5Pd5Na-F	24	6.0	8.0	61.0	15.0	10.0
5Cu5Pd5Na-L	26	7.0	13.0	45.0	18.0	17.0
5Cu5Pd5Na-R3	23	4.0	9.0	52.0	23.0	12.0

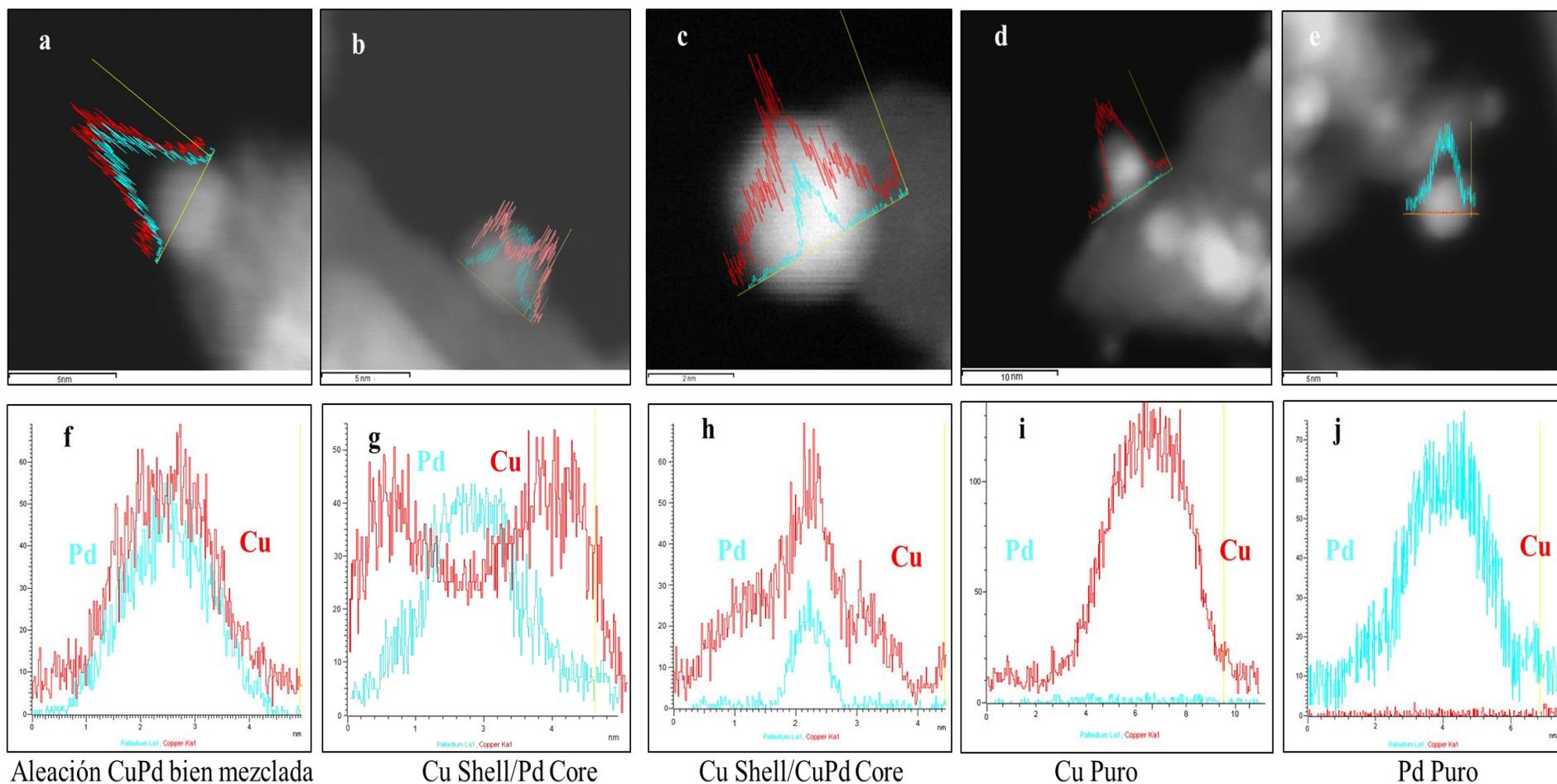


Fig. 57. (a), (b), (c), (d) y (e) imágenes representativas HAADF/STEM y (f), (g), (h), (i) y (j) líneas de escaneo elemental STEM/EDS de Cu y Pd para las estructuras tipo aleación CuPd bien mezclada, Cu Shell/Pd Core, Cu Shell/CuPd Core, Cu puro y Pd puro, respectivamente.

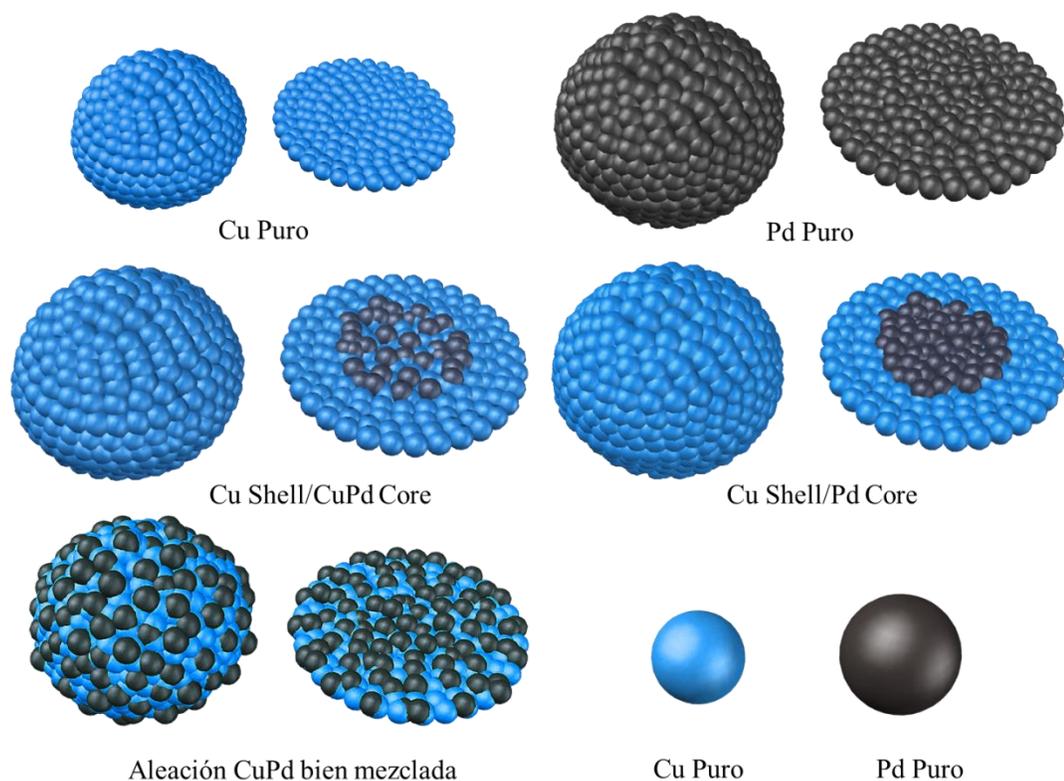


Fig. 58. Modelos para los diferentes tipos de estructuras adoptados por las partículas en los catalizadores bimetalicos.

Composición superficial

Los resultados obtenidos por análisis de EDS confirman la formación de partículas bimetalicas CuPd con distribución no uniforme de ambos elementos, sin embargo, al parecer, generalmente la superficie de dichas partículas está constituida mayoritariamente por Cu. No obstante, la composición superficial de las partículas aleadas puede ser bastante diferente de la composición del bulo. Además, cuando se usan catalizadores bimetalicos en las reacciones de hidroxigenación de glicerol a 1,2-PDO, el conocimiento de la dispersión metálica y la composición superficial es esencial para obtener información acerca del rol catalítico de cada componente en dichas reacciones.

Por otro lado, los métodos de quimisorción de CO, H₂ y oxidación de N₂O utilizados para obtener información relacionada con la composición superficial de los sistemas bimetalicos, son una aproximación bastante acertada y arrojaron resultados que permitieron obtener información muy valiosa. Sin embargo, para llevar a cabo dichos métodos se realizaron diferentes suposiciones como que la adsorción irreversible de H₂ y CO no ocurre sobre átomos superficiales de Cu⁰, Cu⁺ y Cu²⁺ y que, la cantidad de átomos superficiales de Pd oxidados por N₂O es despreciable. No obstante, estas suposiciones pueden ser cuestionables porque la quimisorción de hidrógeno sobre partículas formadas por átomos de Cu metálico ha sido medida, inclusive a temperatura ambiente [202, 203] y la presencia de metales del grupo VIII pueda facilitar tal adsorción. Por otro lado, se ha demostrado que no ocurre adsorción irreversible de H₂ a 27 °C sobre sitios de Cu⁺, mientras que, sí ocurre adsorción irreversible de CO sobre los mismos sitios. Además, no se presenta adsorción irreversible de CO sobre sitios superficiales de Cu⁰ o Cu²⁺ [169, 204]. Finalmente, varios resultados reportados en la

literatura, han demostrado que bajo ciertas condiciones el Pd puede reaccionar con el N₂O formándose una monocapa de oxígeno sobre los átomos superficiales de Pd [166, 170, 171].

En consecuencia, los resultados obtenidos por estos métodos podrían estar un poco alejados de la realidad, por lo tanto, para tener otro nivel de comparación, se utilizó un nuevo enfoque para determinar la composición superficial de los sistemas bimetalicos. Así, la composición superficial de las partículas aleadas se determinó siguiendo el procedimiento reportado por Heinrichs et al. [181] y Venezia et al. [106, 205] para calcular la composición superficial de partículas de Pd-Ag y Pd-Cu. Para la siguiente estimación se consideró que los átomos de Cu y Pd están presentes solamente en forma de partículas aleadas. Es decir, los átomos de Cu y Pd presentes en las partículas formadas por Cu puro o por Pd puro no se tomaron en cuenta en el siguiente desarrollo matemático.

La composición superficial de las partículas bimetalicas de CuPd se puede expresar como la fracción de átomos de Pd presente en la superficie (X_{Pd_s}) de dichas partículas mediante la **ecuación 13**. Donde n_{Pd_s} y n_{Cu_s} son el número de átomos de Pd y Cu en la superficie de las partículas de CuPd aleadas, respectivamente.

$$X_{Pd_s} = \left(\frac{n_{Pd_s}}{n_{Pd_s} + n_{Cu_s}} \right) \quad (\text{Ec. 13})$$

En efecto, la X_{Pd_s} también se puede expresar mediante la **ecuación 14**. Donde n_{Pd} y n_{Cu} son el número total de átomos de Pd y Cu en las partículas de CuPd aleadas, respectivamente. El primer factor en la **ecuación 14**, representa la dispersión de Pd (D_{Pd}), es decir, la relación entre el número de átomos de Pd superficial y el número total de átomos en el catalizador D_{Pd} que se determinó a partir de los datos de quimisorción de CO. El segundo factor representa la fracción de átomos de Pd (X_{Pd}) en las partículas de CuPd aleadas. Esta fracción corresponde a la composición del bulto de las partículas aleadas, la cual puede ser determinada de los XRD. El tercer factor es el inverso de la dispersión global ($1/D_{CuPd}$) de las partículas aleadas sin distinción entre ambos metales. Es decir, la relación entre el número total de átomos de ambos metales presente en la superficie de las partículas aleadas y el número total de átomos de metal presentes en estas partículas, lo que puede ser determinado por TEM.

$$X_{Pd_s} = \left(\frac{n_{Pd_s}}{n_{Pd}} \right) \left(\frac{n_{Pd}}{n_{Pd} + n_{Cu}} \right) \left(\frac{n_{Pd} + n_{Cu}}{n_{Pd_s} + n_{Cu_s}} \right) \quad (\text{Ec. 14})$$

$$X_{Pd_s} = D_{Pd} X_{Pd} \frac{1}{D_{CuPd}} \quad (\text{Ec. 15})$$

Así, la fracción de átomos de Pd en la superficie de las partículas aleadas (X_{Pd_s}) de los catalizadores bimetalicos se puede estimar mediante el cálculo combinado de D_{Pd} , X_{Pd} y $1/D_{CuPd}$ usando los resultados obtenidos por quimisorción de CO, XRD y TEM, respectivamente.

Los resultados de dispersión de Pd obtenidos por quimisorción de CO y mostrados en la **Tabla 31** corresponden a D_{Pd} . Por otro lado, la composición de la aleación sólida fue calculada aplicando la Ley de Végard (**ecuación 16**), donde a , a_A y a_B son el parámetro de la

red cristalina de la aleación CuPd (correspondiente al pico de la aleación Cu-Pd obtenido de la deconvolución de los espectros XRD), Cu y Pd puros respectivamente, y X_B corresponde a la fracción átomos de Pd (X_{Pd}) en el bulto de las partículas bimetalicas.

$$a = a_A(1 - X_B) + a_B(X_B) \quad (\text{Ec. 16})$$

Finalmente, la dispersión global (D_{CuPd}) de las partículas aleadas, esto es la relación entre el número de átomos de ambos metales presente en la superficie de las partículas aleadas y el número total de átomos de metal presentes en dichas partículas, se calculó usando las **ecuaciones 17 y 18**.

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (\text{Ec. 17})$$

$$D_{CuPd} = \frac{6(v_m / a_m)}{d_s} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde v_m es el volumen medio ocupado por un átomo en el bulto de la aleación CuPd (nm^3), a_m es el área superficial media ocupada por un átomo del metal en la superficie (nm^2), d_s es el diámetro superficial promedio de las partículas de CuPd aleadas (nm), n_i es el número de partículas de CuPd de un diámetro dado d_i (nm) de las partículas de CuPd aleadas.

Para Pd y Cu, los valores de v_m son 0.01470 y 0.01183 nm^3 , respectivamente, y los valores de a_m son 0.0793 y 0.0685, respectivamente. Sin embargo, los valores v_m y a_m tomados en la **ecuación 18** corresponden a medios aritméticos de los valores para Pd y Cu. Es decir, $v_m = 0.001588 \text{ nm}^3$ y $a_m = 0.0834 \text{ nm}^2$. Para cada catalizador el diámetro superficial promedio d_i fue calculado de los valores medidos por TEM. Sin embargo, los valores con diámetros mayores o iguales a 8 nm no se tomaron en cuenta, ya que de acuerdo con los resultados obtenidos por EDS y XRD estas partículas corresponden a Cu puro. Los valores del d_s obtenidos para cada uno de los catalizadores se muestran en la **Tabla 41**.

Es importante aclarar que para el cálculo de X_{Pds} solamente se consideraron partículas bimetalicas formadas por átomos de Cu y Pd. Así los átomos de Cu presentes en las partículas formadas por Cu puro no se tomaron en cuenta para el desarrollo matemático. Además, se asume que el Pd está presente solamente en forma de CuPd en todas las muestras, esto no es completamente verdadero, ya que se logró identificar un porcentaje bajo de partículas formadas solamente por Pd, sin embargo, dicho porcentaje se despreció.

Tabla 41. Composición superficial de las partículas aleadas de CuPd para algunos catalizadores bimetalicos.

Catalizador	X_{Pd} (% at.)	d_s (nm)	D_{CuPd} (%)	D_{Pd} (%)	X_{Pds} (% at.)	X_{Cus} (% at.)
5Cu5Pd	0.83	3.7	0.29	3.5	10.1	89.9
5Cu5Pd5Na-F	0.77	4.5	0.24	5.5	18.0	82.0
5Cu5Pd5Na-L	0.69	5.2	0.20	8.7	29.4	70.6
5Cu5Pd5Na-R3	0.82	4.5	0.24	9.4	33.0	67.0
5Cu5Pd0.5Na	0.79	4.8	0.22	7.4	26.5	73.5

Los resultados mostrados en la **Tabla 41**, evidencian un enriquecimiento superficial muy marcado por Cu de las partículas bimetálicas de CuPd en todos los catalizadores bimetálicos (76-90%) y por lo tanto, la existencia de sólo una pequeña fracción de Pd en la superficie de las mismas. Estas observaciones confirman los datos obtenidos por otras técnicas como XPS, quimisorción y CO-FTIR. El enriquecimiento superficial de las partículas bimetálicas con Cu fue reportado por Molenbroek et al. [149], Pintar et al. [102, 136] y Edelmann et al. [138]. Donde se afirma que la mayoría de los átomos de Cu en los catalizadores bimetálicos deben estar localizados en vecindad cercana a los átomos de Pd, de hecho, los últimos autores al igual que Pintar et al. [207] encontraron que los cambios en los espectros EXAFS son más pronunciados comparados con los ocurridos en el Pd.

Distribución de estados de oxidación de Cu y Pd en las partículas del catalizador 5Cu5Pd5Na-F

El procedimiento anterior permitió evaluar la composición superficial de las partículas aleadas, sin embargo, dicho método no suministra información acerca de la distribución de los estados de oxidación de los elementos Cu y Pd en las partículas. Por lo tanto, se realizó un mapeo por EELS en diferentes posiciones de 15 nanopartículas de distintas áreas y muestras del catalizador 5Cu5Pd5Na-F para determinar la distribución de los estados de oxidación de Cu y Pd en partículas de diferentes tamaños. Así, la **Fig.59** muestra una imagen TEM en modo contraste Z representativa (a) y los espectros EEL para Cu (b) y Pd (c) obtenidos de sitios específicos marcados con números del 1 al 6 en varias partículas con tamaños en el intervalo de 1-5 nm. Los espectros marcados del 1-6 de la **Fig. 59b** son característicos del Cu-L2,3 (931 eV), correspondiente al Cu metálico. Por otro lado, los espectros del 1-6 excepto el 4 de la **Fig. 59c** son comunes de Pd metálico Pd-M4,5 (459 eV). Esto sugiere que para estas partículas en específico la mayoría de Cu y Pd existen en forma metálica. Sin embargo, el espectro 4 de la **Fig. 59c** correspondiente al pico O-K (533 eV), indica que también puede existir algo de Pd oxidado mezclado con Cu metálico.

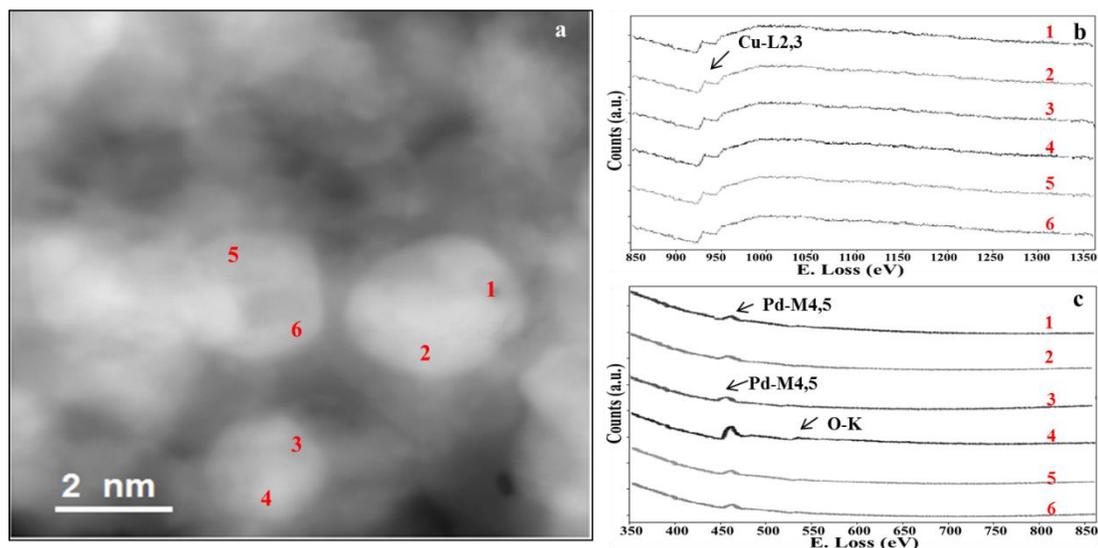


Fig. 59. (a) imagen TEM de contraste Z de partículas con tamaños aproximados entre 1-5 nm; (b) y (c) espectros EEL para Cu y Pd, respectivamente, obtenidos de sitios específico marcados del 1 al 6 en la imagen (a).

Similarmente, la **Fig. 60** muestra una imagen TEM en modo contraste Z representativa (a) y los espectros EEL para Cu (b) y Pd (c) obtenidos de sitios específicos marcados con números

del 1 al 6 en una partícula con un tamaño aproximado de 3 nm. Tanto los espectros EELS del Cu como del Pd marcados del 1-6 en las **Figs. 60b** y **60c**, respectivamente, indican la presencia de Cu y Pd metálicos en toda la partícula. Adicionalmente, en la **Fig.61** se muestra otra una imagen TEM en modo contraste Z (a) y los espectros EEL para Cu (b) y Pd (c) obtenidos de sitios específicos marcados con números del 1 al 4 en una partícula con un tamaño aproximado de 2 nm. Los espectros EEL del Cu indican la presencia del mismo en forma metálica y parcialmente reducida, mientras que los espectros de Pd marcados con los mismos números en la **Fig. 61b**, indican la presencia Pd en forma oxidada y metálica.

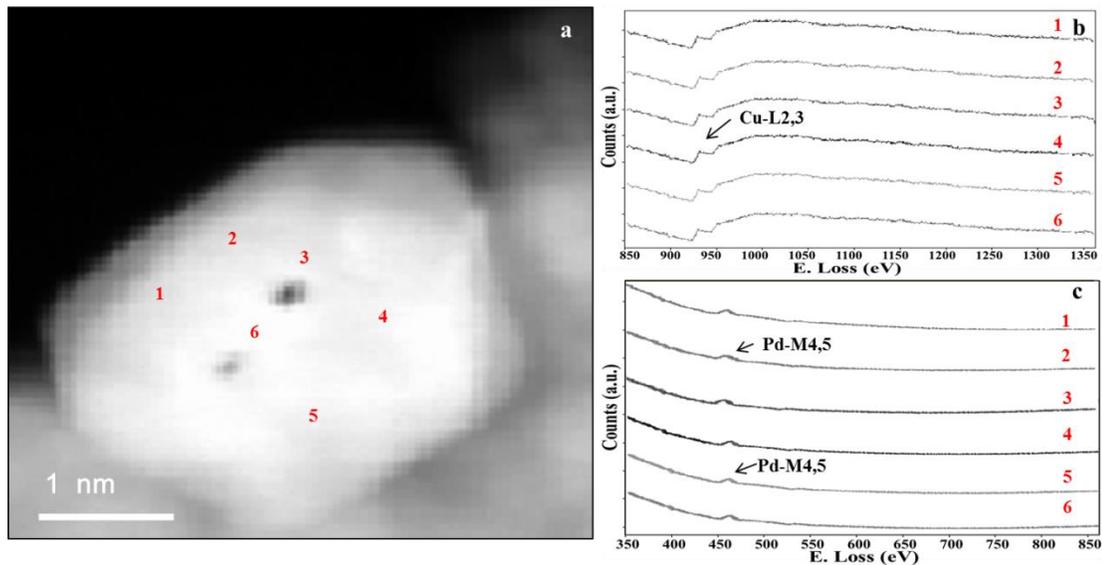


Fig. 60. (a) imagen TEM de contraste Z de una partícula con tamaño aproximado de 3 nm; (b) y (c) espectros EEL para Cu y Pd, respectivamente, obtenidos de sitio específico marcados del 1 al 6 en la imagen (a).

Por otro lado, en la **Fig. 61** se muestra una imagen TEM representativa con una partícula de mayor tamaño (~ 8 nm) (a) y los espectros EEL para Cu (b) y Pd (c) obtenidos de sitios específicos marcados con números del 1 al 4 en dicha partícula. Una gran diferencia cualitativa puede ser observada entre los espectros EEL del Cu^{1+} y Cu^{2+} , lo que sugiere que esta diferencia podría ser utilizada para determinar los estados de oxidación del Cu [148, 164]. Así, la forma del pico del O-K en la zona de baja energía del CuO y Cu_2O es diferente. Por ejemplo, el espectro EEL del CuO presenta un pico asimétrico y al menos tres estructuras marcadas por las flechas en la **Fig. 61b** (espectros 2 y 3). Por otra parte, el espectro EEL del Cu_2O presenta un pico más simétrico con solamente un pico menos ancho (espectros 1 y 4). Además, los espectros EEL 1 y 2 mostrados en la **Fig. 61c**, no revelaron picos relacionados con Pd, mientras que los espectros 3 y 4 evidenciaron la presencia de Pd oxidado. Así, dicha partícula está constituida básicamente por Cu oxidado y parcialmente reducido junto con Pd oxidado.

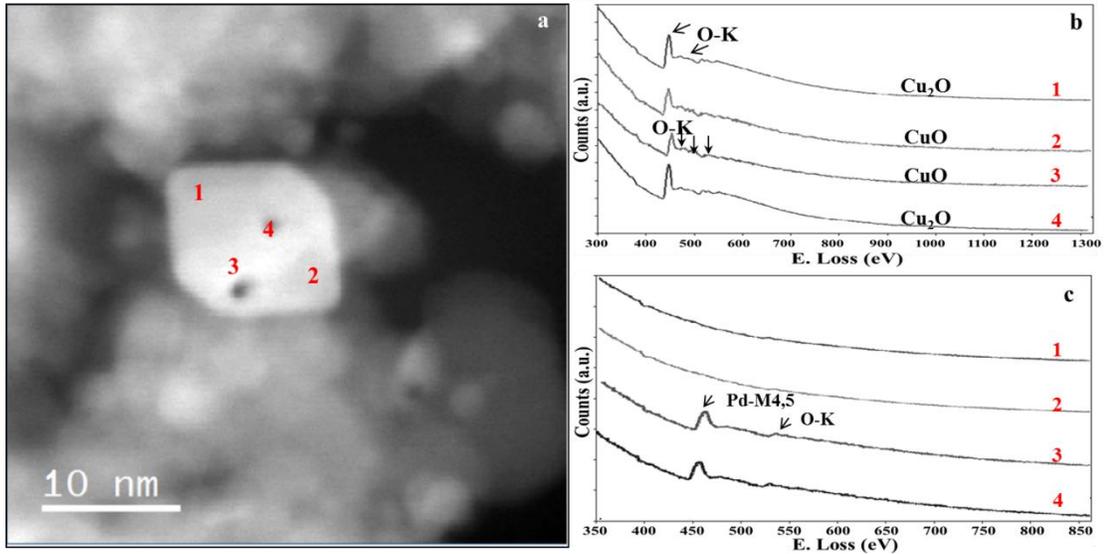


Fig. 61. (a) imagen TEM de contraste Z de una partícula con tamaño aproximado de 8 nm; (b) y (c) espectros EEL para Cu y Pd, respectivamente, obtenidos de sitios específico marcados del 1 al 4 en la imagen (a).

Adicionalmente, la **Fig. 62** se muestra una imagen TEM representativa de otra partícula con un tamaño alrededor de 2 nm (a) y los espectros EEL para Cu (b) y Pd (c) obtenidos de sitios específicos marcados con números del 1 al 4 en dicha partícula. Similarmente los espectros EEL de las 4 posiciones marcados en la **Fig. 62c**, no revelaron picos relacionados con Pd, mientras que los espectros de Cu evidenciaron la presencia únicamente de Cu oxidado. Finalmente, en la **Fig. 63** se muestra una imagen TEM representativa con una partícula de con una tamaño aproximado de 4 nm (a) y los espectros EEL para Cu (b) y Pd (c) obtenidos de sitios específicos marcados con números del 1 al 5 en dicha partícula. Los espectros EEL del Cu (**Fig. 63b**) indican la presencia del mismo únicamente en forma metálica, similarmente los espectros de Pd marcados con los mismos números en la **Fig. 63c**, indican la presencia Pd en forma metálica.

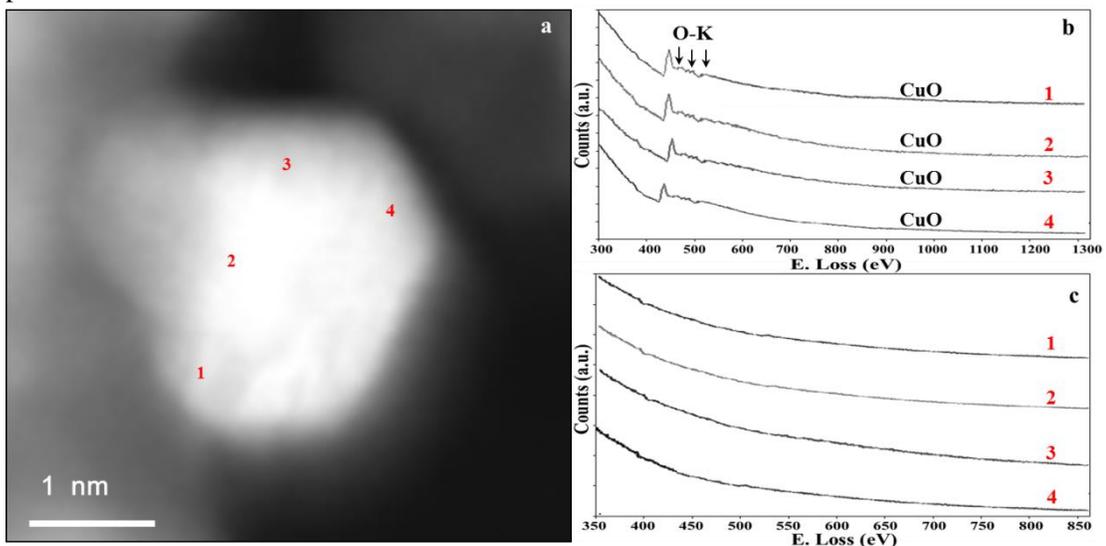


Fig. 62. (a) imagen TEM de contraste Z de una partícula con tamaño aproximado de 2 nm; (b) y (c) espectros EEL para Cu y Pd, respectivamente, obtenidos de sitios específico marcados del 1 al 4 en la imagen (a).

Interesantemente, los resultados de medición del diámetro de varias partículas evidenciaron que las nanopartículas bimetálicas tienen tamaños ≤ 6 nm, el tamaño de las partículas monometálicas de Pd se encuentra en el intervalo de 2-4 nm, mientras que las partículas monometálicas de Cu tienen tamaños superiores a 8 nm. Esto sugiere que probablemente las partículas de mayor tamaño están formadas únicamente de Cu y las más pequeñas por Pd o por CuPd, sin embargo, el porcentaje de partículas formadas solamente por Pd es bajo en comparación con el correspondiente a las partículas bimetálicas, por lo tanto, esto puede explicar el hecho de por qué las partículas formadas únicamente por Pd en forma no aleada no fueron detectadas por XRD.

Tabla 42. Porcentaje total de nanopartículas del catalizador 5Cu5Pd5Na-F con diferentes estados de oxidación de Cu y Pd.

Tamaños (nm)	Porcentaje total de partículas							
	Cu ¹⁺ -Pd ⁰	Cu ⁰ -Pd ⁰	Cu ²⁺ -Pd ⁰	Cu ¹⁺ -Pd ²⁺	Cu ⁰ -Pd ²⁺	Cu ²⁺ -Pd ²⁺	Cu ²⁺	Pd ⁰
< 7	21	41	5	6	10	8	0	9
≥ 7	0	0	15	7	0	19	59	0

De acuerdo con los datos obtenidos del análisis de dichas partículas (**Tabla 42**), se concluye que partículas con tamaños menores a 7 nm están constituidas básicamente por Cu⁰-Pd⁰ y Cu¹⁺-Pd⁰, mientras que las partículas con tamaños superiores a 7 nm están constituidas mayoritariamente por Cu²⁺ y Cu²⁺-Pd²⁺. Estos resultados indican que la distribución de estados de oxidación del Cu y Pd no es uniforme y depende del tamaño de las partículas.

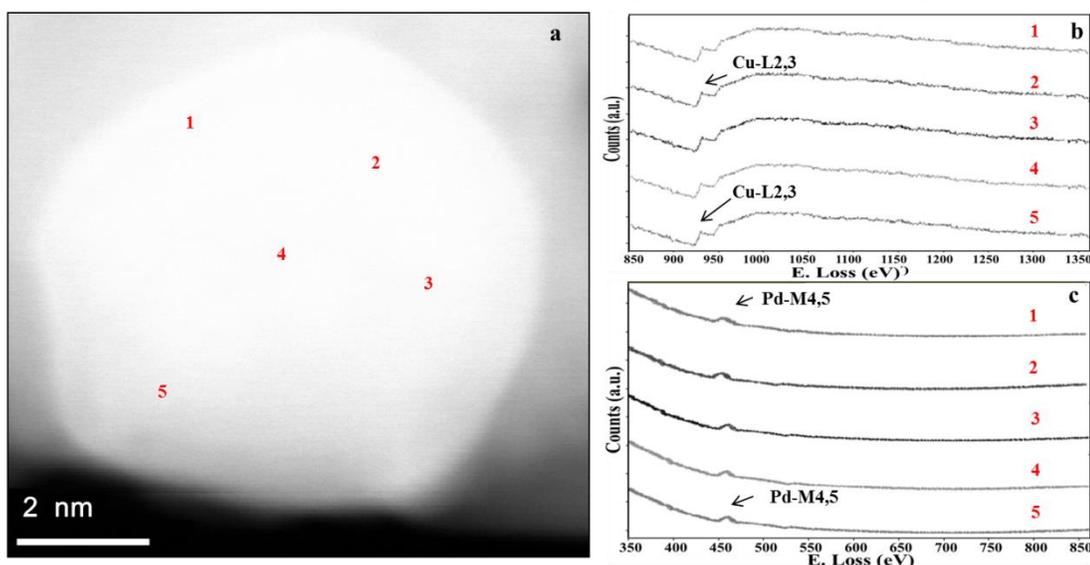


Fig. 63. (a) imagen TEM de contraste Z de una partícula con tamaño aproximado de 4 nm; (b) y (c) espectros EEL para Cu y Pd, respectivamente, obtenidos de sitios específico marcados del 1 al 5 en la imagen (a).

4.5.2. Catalizadores bimetálicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd

4.5.2.1. Contenido de Cu y Pd

Los contenidos de Cu, Pd y Na determinados experimentalmente por AAS para los catalizadores bimetálicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd se muestran en la **Tabla 43**.

Tabla 43. Contenidos de Na, Cu y Pd determinados por AAS.

Catalizador	Na (%)	Cu (%)	Pd (%)	Cu/Pd
5Cu5Pd5NaF	4.7	4.8	4.7	1.7
5Cu1.5Pd5Na	4.8	4.8	1.5	5.4
5Cu0.5Pd5Na	5.0	4.7	0.5	15.7
10Cu5Pd5Na	4.8	9.4	4.5	3.5
10Cu1.5Pd5Na	4.8	9.6	1.4	11.5
10Cu0.5Pd5Na	4.9	9.8	0.5	32.8
15Cu5Pd5Na	4.8	14.5	4.8	5.1
15Cu1.5Pd5Na	5.1	14.6	1.6	15.3
15Cu0.5Pd5Na	4.9	14.5	1.0	24.3

4.5.2.2. Propiedades textuales y área superficial de TiO₂

En la **Tabla 44** se muestran las propiedades textuales de los catalizadores con diferentes contenidos de Cu y Pd. Como se puede observar, el área superficial específica BET, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro de todos los materiales no son afectados significativamente cuando las cargas metálicas de Cu y Pd se variaron en el intervalo estudiado. Este fenómeno se puede deber a que el tamaño de la mayoría de partículas es muy pequeño y bastante similar entre los diferentes catalizadores (ver distribución de tamaño de partículas obtenidos por TEM, **Fig. 65**). No obstante, el mayor porcentaje de disminución en el área superficial (aproximadamente 9%) se presentó cuando estuvo presente un 15% en peso de Cu en los catalizadores, esto puede ser debido a la segregación de Cu puro formando partículas constituidas únicamente por dicho elemento, las cuales tienen un tamaño promedio superior que la mayoría de partículas aleadas (> 7 nm).

Tabla 44. Propiedades textuales de los catalizadores bimetálicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.

Catalizador	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro BJH (nm)
5Cu5Pd5NaF	43.0	0.45	30.8
5Cu1.5Pd5Na	42.0	0.74	32.1
5Cu0.5Pd5Na	41.0	0.84	44.2
10Cu5Pd5Na	43.0	0.79	30.5
10Cu1.5Pd5Na	40.0	0.74	31.5
10Cu0.5Pd5Na	40.0	0.76	31.2
15Cu5Pd5Na	41.0	0.53	50.0
15Cu1.5Pd5Na	38.0	0.60	25.5
15Cu0.5Pd5Na	37.0	0.58	27.7

4.5.2.3. Fases cristalinas de Cu y Pd

La **Fig. 64** muestra los patrones XRD de los catalizadores con diferentes contenidos de Cu y Pd. Los patrones XRD de la mayoría de los catalizadores revelan picos característicos de Cu y/o CuO con diferentes intensidades de acuerdo con la relación Cu/Pd, obteniéndose mayores valores para los catalizadores con mayor contenido de Cu y menor contenido de Pd, excepto en la muestra 5Cu5Pd5Na-F, la cual no mostró ninguna reflexión asociada con el Cu y/o CuO, lo que sugiere que bajo dicha relación se favorece en mayor proporción la formación de la solución sólida CuPd con escasa presencia de especies de cobre segregadas en otra fase debido a que no están aleadas. Esto se puede deber a que la relación atómica experimental Cu/Pd = 1.7, es muy cercana a la relación atómica teórica bajo la que se forma en mayor

proporción el tipo de aleación CuPd identificada de acuerdo con diferentes diagramas de fase para la mezcla de Cu y Pd [208, 209].

En los catalizadores con cantidades fijas de Cu, se observa que al incrementar la carga de Pd, disminuye la intensidad de los picos asociados al CuO y Cu, lo que indica que a mayor cantidad de Pd se favorece la reducción de las especies de Cu y posiblemente también su dispersión. Esta mejora puede atribuirse a que el hidrógeno se disocia fácilmente sobre el Pd y luego es direccionado a los iones Cu^{2+} . Es decir, la adición de Pd a los catalizadores basados en Cu podría proporcionar una alta concentración de hidrógeno activo que es susceptible para su uso en la reducción de iones de Cu^{2+} . Por otro lado, la intensidad de las reflexiones relacionadas con Cu y CuO aumenta con el incremento en el contenido de Cu en los catalizadores. Esto es una evidencia de la disminución del grado de dispersión de las especies de Cu en la superficie del TiO_2 o del aumento en el tamaño de los cristalitas relacionados con esta fase cuando se presentan altas concentraciones de Cu. Así, la presencia de especies de Cu no aleadas se evidencia claramente en las muestras 15Cu0.5Pd5Na y 15Cu1.5Pd5Na. En ningún catalizador se pudo detectar picos asociados con el Pd, lo que sugiere que las reflexiones de Pd son más pequeñas y anchas que las de Cu, indicando que los tamaños de los cristales de Cu no aleado son mayores que los de Pd. Esto también sugiere que la mayoría de los cristales de Pd son muy pequeños ($< 5\text{nm}$), es decir, están bien dispersados en el soporte, y por lo tanto, son indetectables por XRD [148].

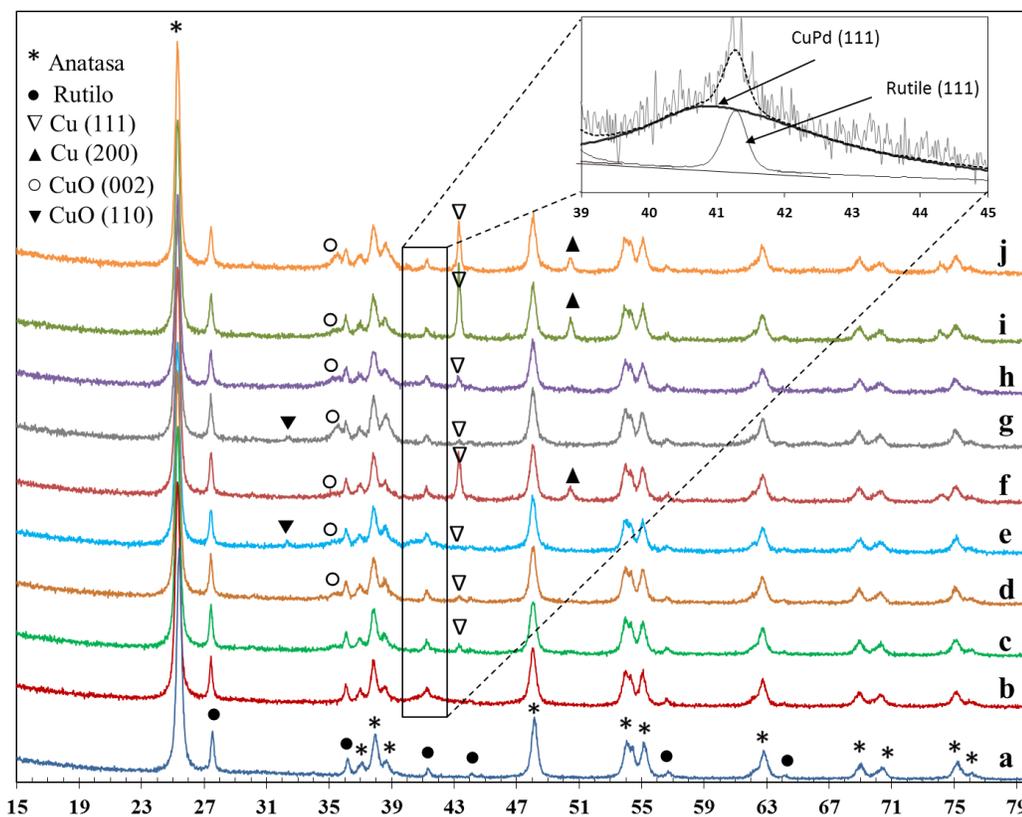


Fig. 64. Patrones XRD de (a) TiO_2Na ; (b) $5\text{Cu}5\text{Pd}5\text{NaF}$; (c) $5\text{Cu}1.5\text{Pd}5\text{Na}$; (d) $5\text{Cu}0.5\text{Pd}5\text{Na}$; (e) $10\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na}$; (f) $10\text{Cu}1.5\text{Pd}5\text{Na}$; (g) $10\text{Cu}0.5\text{Pd}5\text{Na}$; (h) $15\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na}$; (i) $15\text{Cu}1.5\text{Pd}5\text{Na}$; (j) $15\text{Cu}0.5\text{Pd}5\text{Na}$.

Aparentemente no se observaron picos relacionados con la combinación CuPd en los patrones de XRD, sin embargo, después de la deconvolución de dichos espectros (**Apéndice**

D, de la **Fig. D-2** a la **D-10**), aparece de nuevo en todos los materiales bimetalicos un pico ancho traslapado con el pico de difracción de la fase rutilo (111) alrededor de $2\theta = 40.8^\circ$, el cual indica la presencia de una aleación CuPd (111) [133, 134]. Igualmente, se calcularon los tamaños de cristales de todos los materiales usando la fórmula de Scherrer. Estos tamaños promedio de cristalitas se muestran en la **Tabla 45**. Los resultados evidencian que el tamaño de los cristalitas correspondientes a la aleación CuPd se encuentran en el intervalo de 2.7-5.5 nm, mientras que, los tamaños de las fases segregadas como CuO y Cu son superiores, alcanzando valores de hasta 70 nm, lo anterior confirma que el Pd favorece la dispersión de las partículas de Cu cuando estos metales se encuentran en el mismo material. Por otro lado, el pico asociado a dicha aleación es más ancho en los catalizadores con mayor contenido de Pd, indicando que el tamaño promedio de las partículas aleadas puede ser menor cuando se tienen mayores cargas de Pd.

Tabla 45. Tamaño promedio de partícula para los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.

Catalizador	dS_{TEM} (nm)	dV_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)
5Cu5Pd5NaF	3.9	5.5	CuPd (111) = 3.7
5Cu1.5Pd5Na	4.9	5.8	Cu (111) = 33.0 CuPd (111) = 4.6
5Cu0.5Pd5Na	5.8	7.2	CuO (002) = 20.6 Cu (111) = 30.5 CuPd (111) = 5.1
10Cu5Pd5Na	4.8	6.1	CuO (002) = 5.9 CuO (110) = 70.2 Cu (111) = 68.1 CuPd (111) = 4.7
10Cu1.5Pd5Na	4.0	5.1	CuO (002) = 4.7 Cu (111) = 37.0 CuPd (111) = 5.2
10Cu0.5Pd5Na	5.9	7.2	CuO (002) = 11.7 CuO (110) = 31.6 Cu (111) = 69.4 CuPd (111) = 5.5
15Cu5Pd5Na	4.1	5.2	CuO (002) = 8.3 Cu (111) = 28.2 CuPd (111) = 2.7
15Cu1.5Pd5Na	4.2	5.3	CuO (002) = 6.9 Cu (200) = 28.7 Cu (111) = 45.2 CuPd (111) = 5.2
15Cu0.5Pd5Na	6.0	7.4	CuO (002) = 17.0 Cu (200) = 27.6 Cu (111) = 45.3 CuPd (111) = 5.0

4.5.2.4. Distribución de tamaños de partículas bimetálicas de CuPd

La **Fig. 65** muestra tanto imágenes representativas TEM como los histogramas de distribución de tamaño de partículas de los catalizadores bimetálicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd. Estas imágenes muestran que los clusters de los metales activos son claramente visibles y están homogéneamente dispersados sobre las partículas del TiO_2 en todos los materiales. Para definir la distribución de tamaño de partículas más de 100 partículas fueron medidas de varias imágenes tomadas de diferentes áreas y especímenes para cada catalizador. Independientemente de la carga de metal, la mayoría de los tamaños promedio de partículas de todos los catalizadores analizados se encuentran en el intervalo de 4.0-6.0 nm. En otras palabras, todos los catalizadores analizados son cuantitativamente similares en tamaño. Sin embargo, se puede observar que en los catalizadores con mayor contenido de Cu y menor contenido de Pd, existe un mayor número de partículas con tamaños superiores a 6 nm. Estos resultados sugieren que las diferencias en la actividad catalítica de los materiales con diferentes cargas de Cu y Pd no se deben a diferencias en los tamaños de partículas.

4.5.2.5. Dispersión metálica de Cu y Pd

En la **Tabla 46** se muestran los resultados obtenidos para la dispersión de Cu y Pd para los catalizadores bimetálicos promovidos por Na con diferentes cargas de Cu y Pd. En general los valores para la dispersión de Pd son muy bajos ($\leq 6\%$), lo cual sugiere que la mayoría de Pd no se encuentra expuesto en la superficie de las nanopartículas bimetálicas. Además, en las tres series de catalizadores bimetálicos con cantidades fijas de Cu, se observa que al aumentar la carga de Pd, incrementa la dispersión del mismo, esto se debe probablemente a que la cantidad de Pd expuesto superficialmente en las partículas bimetálicas incrementa con el aumento en el contenido de Pd. Por el contrario, se puede observar que en las tres series de catalizadores con cantidades fijas de Pd, la dispersión de Pd disminuye con el aumento en el contenido de Cu hasta obtener valores cercanos a cero. Así, la mayor dispersión de Pd (6%) se obtuvo con el catalizador con menor contenido de Cu y mayor contenido de Pd (5Cu5Pd5Na-F), mientras que la menor (0.6%) se obtuvo con el catalizador con el menor contenido de Pd y el mayor contenido de Cu (15Cu0.5Pd5Na). Estos resultados sugieren que cuando se tienen cargas muy bajas de Pd y muy altas de Cu, la mayor parte del Pd está encapsulado en el núcleo de las partículas y cubierto casi completamente por el Cu, formando mayoritariamente partículas bimetálicas con estructura tipo Core Pd/ Shell Cu.

En cuanto a la dispersión de Cu, no se observa una tendencia general en la misma con la variación de la carga de Pd. De hecho, se puede observar que los valores para la dispersión de Cu son bastante similares para las dos primeras series de catalizadores con 5 y 10% de Cu y diferentes contenidos de Pd. Sin embargo, la dispersión de Cu disminuye significativamente en la serie con 15 Cu y diferentes contenidos de Pd. En otras palabras, se puede observar un mejoramiento en la dispersión de Cu con la disminución en la carga de Cu. De esta manera los valores más altos (17-26 %) se obtuvieron con la serie con 5 % en peso de Cu y diferentes contenidos de Pd, mientras que los menores valores correspondieron a la serie con 15 % en peso de Cu y diferentes contenidos de Pd (10-13 %). Esto confirma la disminución del grado de dispersión de las especies de Cu en la superficie de TiO_2 cuando se presentan altas concentraciones de Cu, esto se debe principalmente a que cierta cantidad de Cu se empieza a segregar como fase adicional en forma monometálica, lo cual se observó en los resultados obtenidos por XRD y EDS.

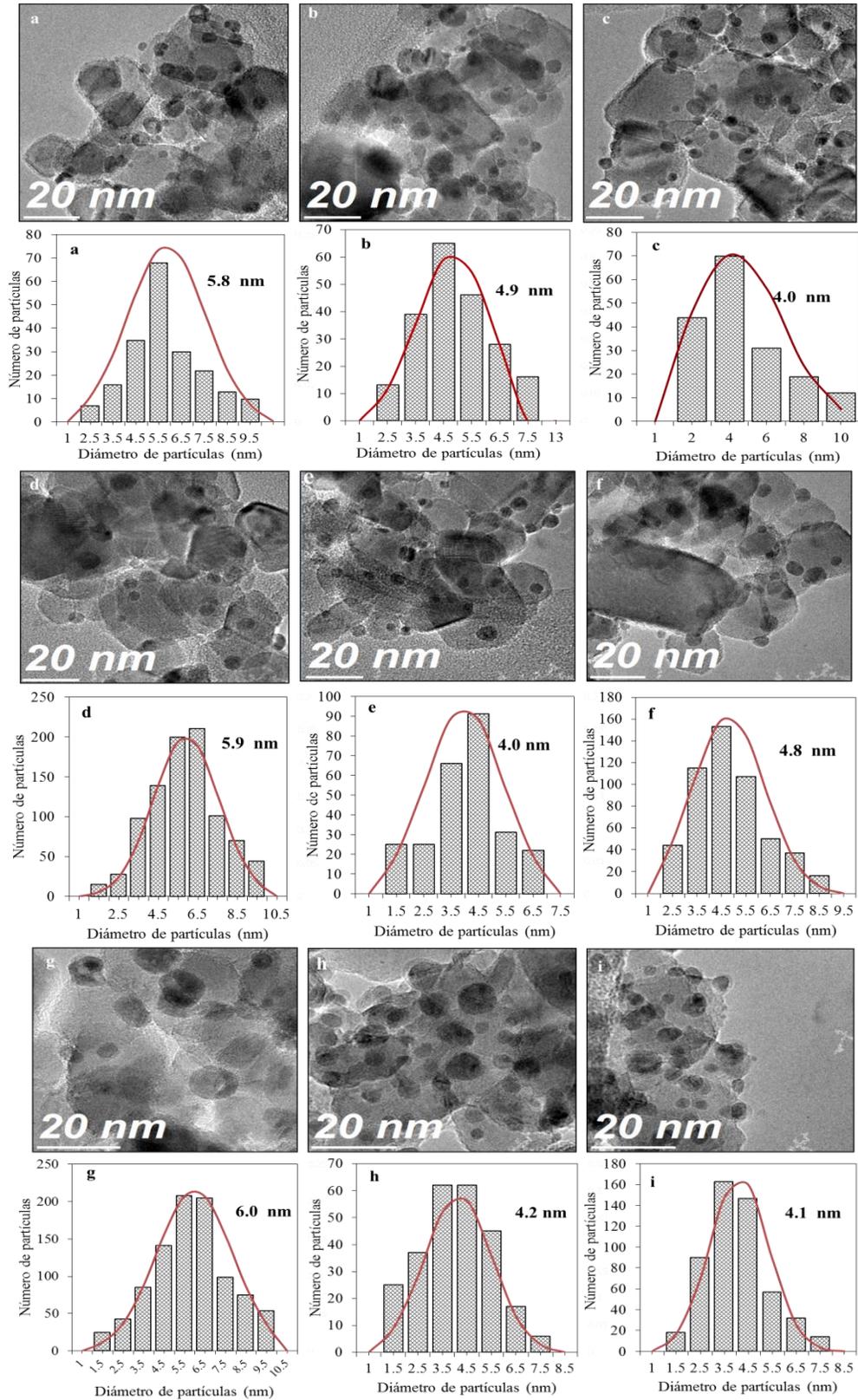


Fig. 65. Imágenes TEM de (a) 5Cu0.5Pd5Na; (b) 5Cu1.5Pd5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-F; (d) 10Cu0.5Pd5Na; (e) 10Cu1.5Pd5Na; (f) 10Cu5Pd5Na; (g) 15Cu0.5Pd5Na; (h) 15Cu1.5Pd5Na; (i) 15Cu5Pd5Na y sus correspondientes histogramas de distribución de tamaños de partículas.

Tabla 46. Dispersión de Pd y Cu para los catalizadores bimetálicos promovidos por Na con diferentes cargas de Cu y Pd.

Catalizador	Dispersión de Pd (%)	Dispersión de Cu (%)
5Cu5Pd5Na-F	6	17
5Cu1.5Pd5Na	3	26
5Cu0.5Pd5Na	2	26
10Cu5Pd5Na	5	20
10Cu1.5Pd5Na	4	22
10Cu0.5Pd5Na	4	19
15Cu5Pd5Na	5	13
15Cu1.5Pd5Na	2	11
15Cu0.5Pd5Na	0.6	10

4.5.2.6. Acidez superficial: fuerza y naturaleza

La **Fig. 66** muestra los perfiles de NH₃-TPD de los catalizadores bimetálicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd. Además, en la **Tabla 47** se pueden observar las temperaturas de desorción de NH₃ y la estimación de la cantidad total de los sitios ácidos para cada catalizador. Todos los materiales presentan perfiles de NH₃-TPD similares con dos picos de desorción con centros alrededor de 88-100 y 165-180 °C, indicando la presencia de sitios ácidos de naturaleza débil y un tercer pico amplio con centro en aproximadamente 475 °C con algunos hombros atribuidos a sitios de naturaleza “media/fuerte” generados básicamente por la presencia del Na, sin embargo, como se demostró en resultados anteriores, estos picos son bastante inestables y la intensidad de los mismos disminuye significativamente durante el transcurso de la reacción.

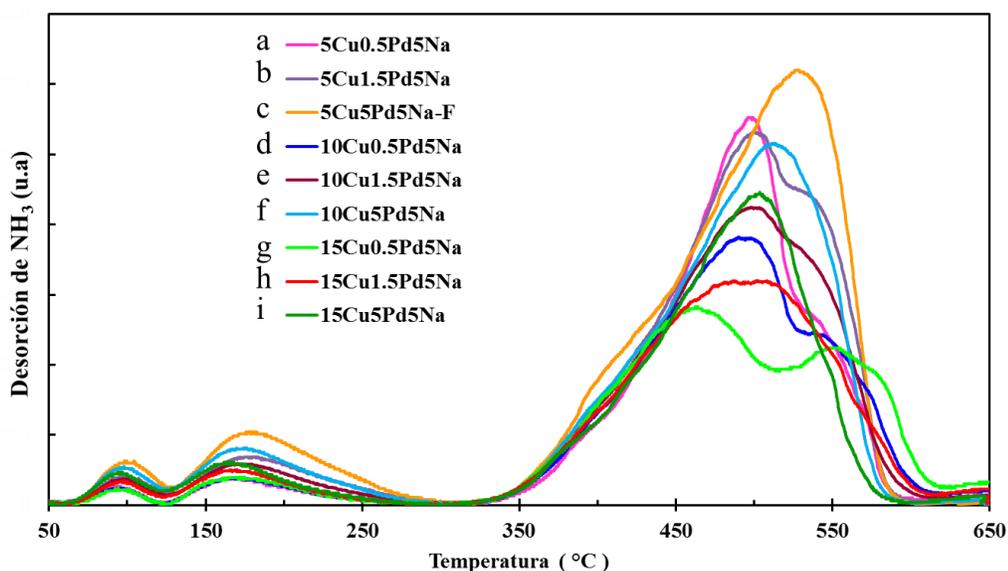


Fig. 66. Perfiles de NH₃-TPD de (a) 5Cu0.5Pd5Na; (b) 5Cu1.5Pd5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-F; (d) 10Cu0.5Pd5Na; (e) 10Cu1.5Pd5Na; (f) 10Cu5Pd5Na; (g) 15Cu0.5Pd5Na; (h) 15Cu1.5Pd5Na; (i) 15Cu5Pd5Na.

Tabla 47. Resultados de NH₃-TPD para catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.

Catalizador	Centro del pico (°C)	Cantidad de sitios ácidos (mmol NH ₃ /g _{Cat})	Acidez total (mmol NH ₃ /g _{Cat})	Acidez total (mmol NH ₃ /gTiO ₂)
5Cu5Pd5Na-F	100	0.03	1.17	1.37
	180	0.13		
	524	1.01		
5Cu1.5Pd5Na	88	0.03	1.19	1.34
	165	0.09		
	494	0.30		
	525	0.76		
5Cu0.5Pd5Na	94	0.01	0.97	1.08
	172	0.05		
	495	0.75		
	544	0.16		
10Cu5Pd5Na	99	0.05	0.94	1.17
	168	0.09		
	511	0.80		
10Cu1.5Pd5Na	96	0.03	1.02	1.22
	180	0.08		
	435	0.30		
	512	0.61		
10Cu0.5Pd5Na	93	0.02	0.90	1.07
	171	0.05		
	486	0.52		
	546	0.32		
15Cu5Pd5Na	96	0.02	0.74	0.98
	166	0.10		
	497	0.62		
15Cu1.5Pd5Na	96	0.02	0.69	0.87
	170	0.06		
	497	0.61		
15Cu0.5Pd5Na	88	0.01	0.86	1.08
	161	0.03		
	455	0.54		
	546	0.28		

En las tres series de catalizadores bimetalicos con cantidades fijas de Pd, se observa que al aumentar la carga de Cu, disminuye significativamente la cantidad total de NH₃ desorbido en todos los materiales, lo cual evidencia que el incremento en el contenido de Cu causa una disminución significativa en la acidez total. Esto es claramente visible al comparar la acidez total de los sitios encontrados a diferentes temperaturas, los cuales disminuyen con el incremento en el contenido de Cu, así se podría suponer que el Cu interactúa fuertemente con algunos de estos sitios ácidos del soporte, los cuales están cubiertos por las especies metálicas. Así, las especies de Cu están residiendo sobre dichos sitios del soporte y como consecuencia de ello la acidez global de los materiales disminuye con el aumento en el contenido metálico. Además, se puede observar que los catalizadores con menores cantidades de sitios ácidos corresponden a los que contienen los mayores contenidos metálicos, sugiriendo que los sitios metálicos interactúan fuertemente con este tipo de sitios cubriéndolos y disminuyendo la cantidad de los mismos en los catalizadores. Por otra parte,

no se encontró una relación entre la acidez total de los materiales y el contenido de Pd, esto probablemente se debe a que generalmente el Pd se encuentra aleado con el Cu formando partículas con diferentes estructuras en las que el Cu se encuentra mayoritariamente en la superficie y el Pd en el centro, por lo tanto, la interacción del Pd con el soporte es mínima.

4.5.2.7. Estados de oxidación y composición química superficial de Cu y Pd

Las **Figs. 67, 68 y 69** muestran los espectros XPS en la región del Cu 2p para los catalizadores con 5, 10 y 15% de Cu y diferentes contenidos de Pd, respectivamente. Además, en la **Tabla 48** se resumen los parámetros XPS para cada catalizador. Todos los espectros exhiben dos picos principales para el Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} ubicados alrededor de 933.0 y 952.5 eV, respectivamente, junto con un fuerte pico satélite a mayor energía de enlace. Sin embargo, se pueden observar diferencias significativas entre los espectros con diferentes contenidos de Pd, principalmente en las posiciones (BE) y en el ancho a media altura (FWHM) de cada uno de los picos. Como se muestra en la **Fig. 67**, la BE de los catalizadores con una cantidad fija de Cu igual al 5%, disminuye al incrementar el contenido de Pd, este desplazamiento a menores BE se puede asociar con un incremento en la densidad electrónica, lo que conlleva a una reducción a menores estados de oxidación. Esto se confirma con la completa desaparición del pico satélite en el catalizador 5Cu5Pd5Na-F, indicando predominantemente la presencia de especies de Cu⁰ y Cu⁺. Por otro lado, las composiciones atómicas superficiales determinadas a partir de los picos de XPS (**Tabla 36**) también indican que el porcentaje atómico superficial total de CuO disminuye, mientras el de Cu^δ (Cu⁰ y Cu⁺) aumenta conforme el contenido de Pd incrementa, así se confirma que en esta serie de catalizadores, el material 5Cu5Pd5Na-F contiene la menor cantidad de especies de Cu oxidadas y la mayor cantidad de especies Cu reducidas.

Tabla 48. Parámetros XPS para el Cu 2p en los catalizadores con diferentes contenidos de Cu y Pd.

Catalizador	BE	FWHM	BE	FWHM	ΔE (eV)
	Cu 2p _{3/2} (eV)	Cu 2p _{3/2} (eV)	Cu 2p _{1/2} (eV)	Cu 2p _{1/2} (eV)	
5Cu0.5Pd5Na	936.3	3.75	956.1	3.75	19.8
5Cu1.5Pd5Na	932.8	1.97	952.6	1.97	19.8
5Cu5Pd5Na-F	931.4	2.06	951.8	2.06	20.4
10Cu0.5Pd5Na	932.6	1.98	952.5	1.98	19.9
10Cu1.5Pd5Na	932.5	2.19	952.6	2.19	20.1
10Cu5Pd5Na	934.7	3.10	954.6	3.10	19.9
15Cu0.5Pd5Na	932.5	1.87	952.6	1.87	20.1
15Cu1.5Pd5Na	932.9	2.21	952.9	2.21	20.0
15Cu5Pd5Na	933.5	2.60	953.4	2.60	19.9

En cuanto a los espectros (**Figs. 68 y 69**) y los parámetros XPS del Cu (**Tabla 48**) para las dos series de catalizadores con cantidades fijas de Cu igual a 10 y 15% y diferentes contenidos de Pd, aunque todos presentan el pico satélite, indicando la presencia de Cu²⁺ en todas las muestras, no se observa una tendencia general con el incremento en la carga de Pd. Sin embargo, se puede notar que las abundancias superficiales de Cu oxidado y reducido para los materiales con 0.5 y 1.5% de Pd son similares tanto para la serie de 10%Cu como 15% Cu. Además, los catalizadores 10Cu0.5Pd5Na y 10Cu1.5Pd5Na, muestran picos principales para el Cu 2p_{3/2} y 2p_{1/2} ubicados alrededor de 932.6 y 952.5 eV, respectivamente, con un FWHM alrededor de 2.0 eV. La posición de estos picos es desplazada hacia mayores energías de enlace aproximadamente 2.2 eV y el FWHM aumenta alrededor de 0.91 eV en el catalizador 10Cu5Pd5Na. Como se mencionó anteriormente, un desplazamiento a mayores

energías de enlace en los espectros XPS está usualmente asociado con una disminución en la densidad electrónica u oxidación a estados de oxidación mayores [148]. Así, los resultados indican que en esta serie de catalizadores el Cu^{2+} es parcialmente reducido cuando la carga de Pd es incrementada de 0.5 a 5%. Esto también es soportado o comprobado con el aumento en el porcentaje atómico de especies de Cu^{2+} en el material $10\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na}$. Un comportamiento similar es observado en la serie de catalizadores con 15% de Cu y 1.5 y 5% de Pd.

Adicionalmente, como se muestra en la **Tabla 36**, los catalizadores con 5% de Pd de estas dos series exhiben el mayor porcentaje de especies superficiales tanto de Cu oxidado como reducido, indicando que es necesario establecer una relación atómica Cu/Pd específica para obtener el mayor porcentaje de especies superficiales de Cu^0 y Cu^{1+} . Así, de acuerdo con las diferentes relaciones atómicas Cu/Pd analizadas en el presente trabajo, el mayor porcentaje de especies de Cu^0 y Cu^{1+} y el menor porcentaje de especies de Cu^{2+} se obtuvo con la relación atómica Cu/Pd 1.7, esto corresponde al catalizador $5\text{Cu}5\text{Pd}5\text{Na-F}$, cuya actividad catalítica en términos de TOF inicial fue mayor que todos los demás materiales analizados.

En las **Figs. 70, 71 y 72** se encuentran los espectros XPS en la región Pd 3d para los catalizadores con 5, 10 y 15% de Cu y diferentes contenidos de Pd, respectivamente. Por otro lado, en la **Tabla 49** se resumen los parámetros XPS para cada catalizador. Todos los materiales presentan un intenso doblete correspondiente a Pd $3d_{5/2}$ y Pd $3d_{3/2}$ centrados a diferentes BE de acuerdo con el contenido de Cu y Pd. Además, tienen una energía S.O.S en el intervalo 5.10-5.30 eV. Como se observa en la **Tabla 36**, en las tres series de catalizadores con cantidades fijas de Cu, los porcentajes atómicos superficiales tanto de Pd oxidado como reducido aumentan al incrementar el contenido de Pd. Los resultados observados indican la existencia de una fuerte interacción entre Cu y Pd.

Adicionalmente, los cálculos cuantitativos de composición superficial indican que en todos los materiales existe cierta cantidad de Pd en estado oxidado en las nanopartículas de CuPd. Así, los datos de XPS estuvieron parcialmente inconsistentes con los resultados de XRD, los cuales indicaron la ausencia de PdO y PdO₂. Esto se puede deber al hecho de que la señal de Pd oxidado observada de los XPS proviene de la oxidación de algunos átomos de Pd en la superficie de las nanopartículas, esto no puede ser detectado por la técnica de XRD. Es decir, el tamaño de los cristales de PdO y PdO₂ es tan pequeño que no pueden ser detectados por XRD [133]. Además, la baja concentración de las especies de PdO en las muestras puede disminuir la observación de la señal de PdO y PdO₂ en los XRD.

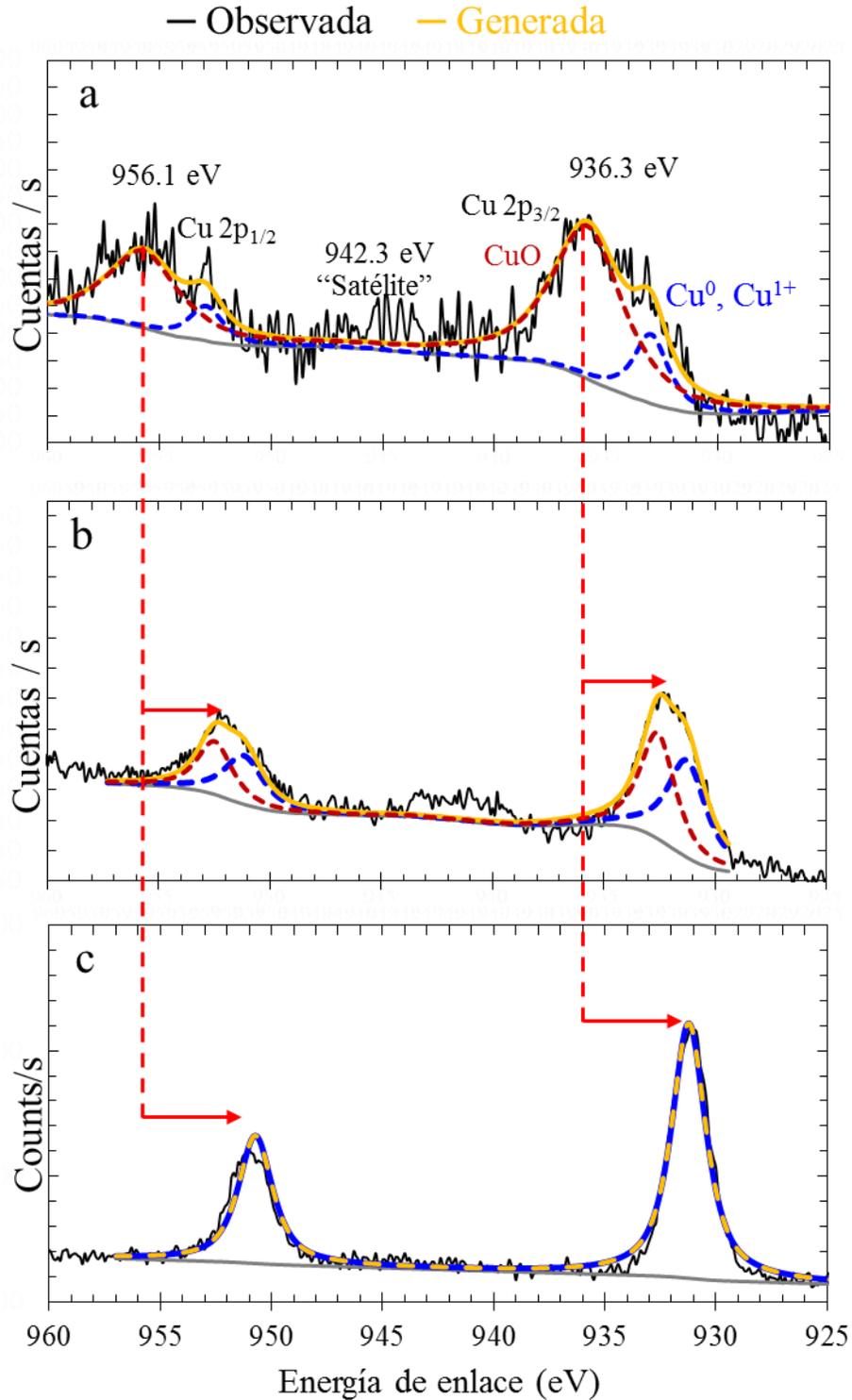


Fig. 67. Espectros XPS para el Cu 2p de (a) 5Cu0.5Pd5Na; (b) 5Cu1.5Pd5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-F.

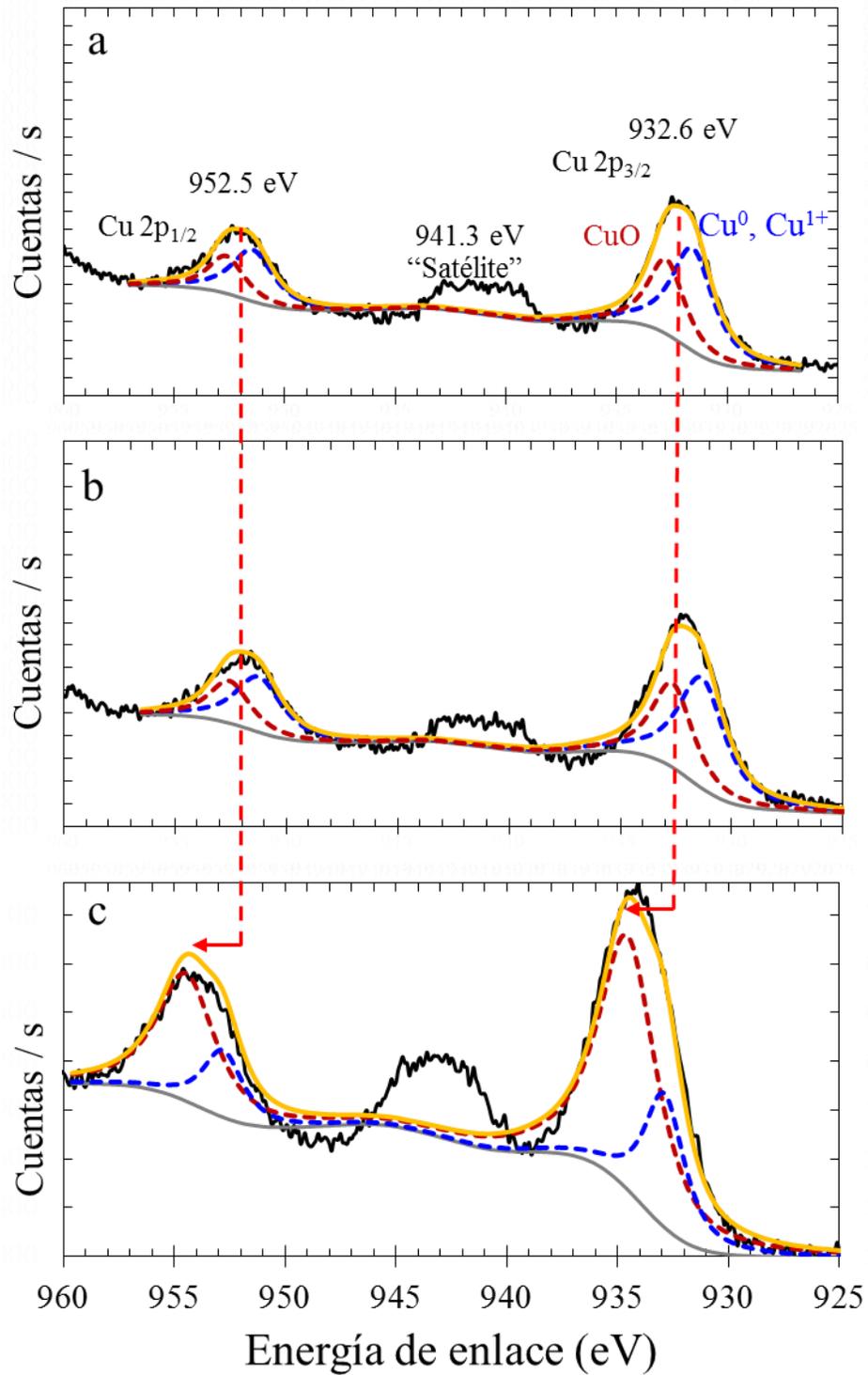


Fig. 68. Espectros XPS para el Cu 2p de (a) 10Cu0.5Pd5Na; (b) 10Cu1.5Pd5Na; (c) 10Cu5Pd5Na.

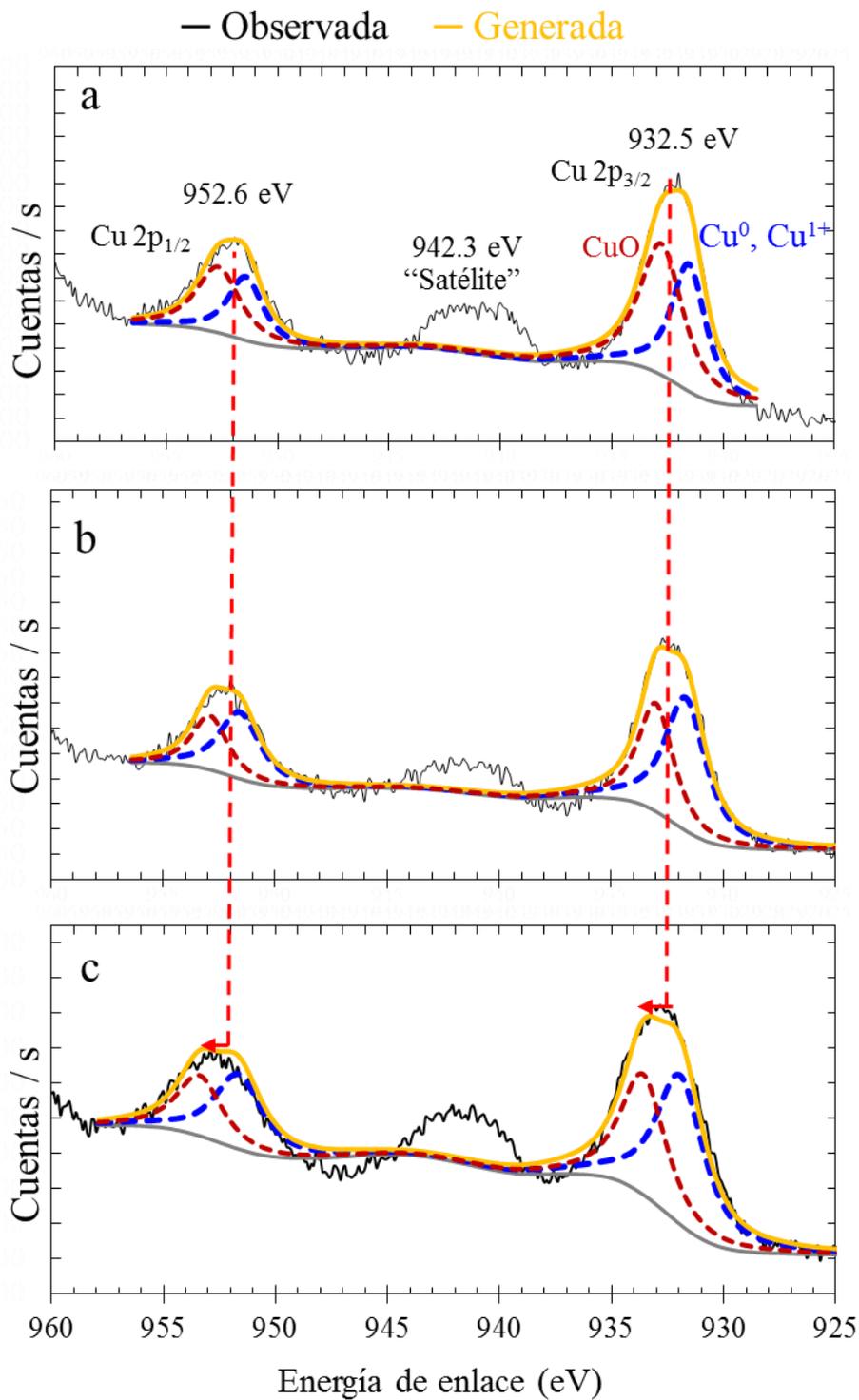


Fig. 69. Espectros XPS para el Cu 2p de (a) 15Cu0.5Pd5Na; (b) 15Cu1.5Pd5Na; (c) 15Cu5Pd5Na.

Tabla 49. Parámetros XPS para el Pd 3d en los catalizadores con diferentes contenidos de Cu y Pd.

Catalizador	BE	FWHM	BE	FWHM	ΔE (eV)
	Pd 3d _{5/2} (eV)	Pd 3d _{5/2} (eV)	Pd 3d _{3/2} (eV)	Pd 3d _{3/2} (eV)	
5Cu0.5Pd5Na	334.1	1.27	339.4	1.27	5.30
5Cu1.5Pd5Na	334.6	1.16	339.7	1.16	5.10
5Cu5Pd5Na-F	334.3	1.06	338.6	1.06	5.30
10Cu0.5Pd5Na	336.4	2.30	341.6	2.30	5.20
10Cu1.5Pd5Na	334.2	3.42	339.5	3.42	5.30
10Cu5Pd5Na	335.9	3.56	341.2	3.56	5.30
15Cu0.5Pd5Na	335.9	2.21	341.5	2.21	5.60
15Cu1.5Pd5Na	334.5	2.49	339.8	2.49	5.30
15Cu5Pd5Na	335.6	2.91	340.9	2.91	5.30

Adicionalmente, en los **Apéndices Q-X** se encuentran los espectros XPS para el O 1s, Na 1s y Ti 2p como la composición química superficial más detallada para cada elemento en los catalizadores bimetalicos promovidos con Na y diferentes contenidos de Cu y Pd. En cuanto a los espectros XPS para el Na 1s, todos los materiales presentan un único pico a una BE típica entre 1070.4-1072.0 eV con un FWHM entre 1.92-3.38 eV y un porcentaje atómico superficial de Na⁺ alrededor de 17.15-23.41%. Por otro lado, los perfiles de los espectros XPS para el Ti 2p de todos los materiales son básicamente similares con variaciones menores en la posición y porcentajes relativos de cada especie, así todas las muestras exhiben dos picos principales para el Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} que aparecen alrededor de BE 457.1 y 462.6 eV, respectivamente, con una energía de acoplamiento S.O.S alrededor de 5.50 eV y un FWHM aproximado entre 0.70-1.84 eV. Además, los espectros de todas las muestras se deconvolucionaron en dos picos en BE alrededor de 456.8 y 457.4 eV, indicando la presencia de estados de oxidación Ti³⁺ y Ti⁴⁺, respectivamente, con diferencias menores en la composición atómica superficial en todas las muestras. Finalmente, los espectros XPS para el O 1s de todas las muestras evidencian un pico a una energía de enlace de 528.5-530.9 eV el cual puede ser asignado al oxígeno de TiO₂ cristalino en el bulto (Ti-O), mientras que el pico a una energía de enlace de 529.7-530.9 eV puede ser atribuido a especies de oxígeno superficial.

4.5.2.8. Estructura, composición, distribución y estados de oxidación de Cu y Pd en las nanopartículas bimetalicas

Estructura cristalina

En el **Apéndice O** se muestran una imagen HRTEM representativa para cada catalizador. En general las partículas bimetalicas muestran estructuras cristalinas claramente definidas, sin diferencias significativas entre ellas. Además, las medidas realizadas a diferentes partículas revelaron al menos una de las siguientes distancias interplanares 0.186 nm, 0.134 nm, 0.113 nm, y 0.218 nm las que corresponden a los planos (200), (220), (311) y (111), respectivamente de la aleación CuPd. Adicionalmente, se pueden observar alrededor de la mayoría de las partículas multicapas delgadas con franjas no definidas cubriendo completamente dichas partículas, que corresponden a especies mixtas de NaOx tales como Na₂O y NaOH.

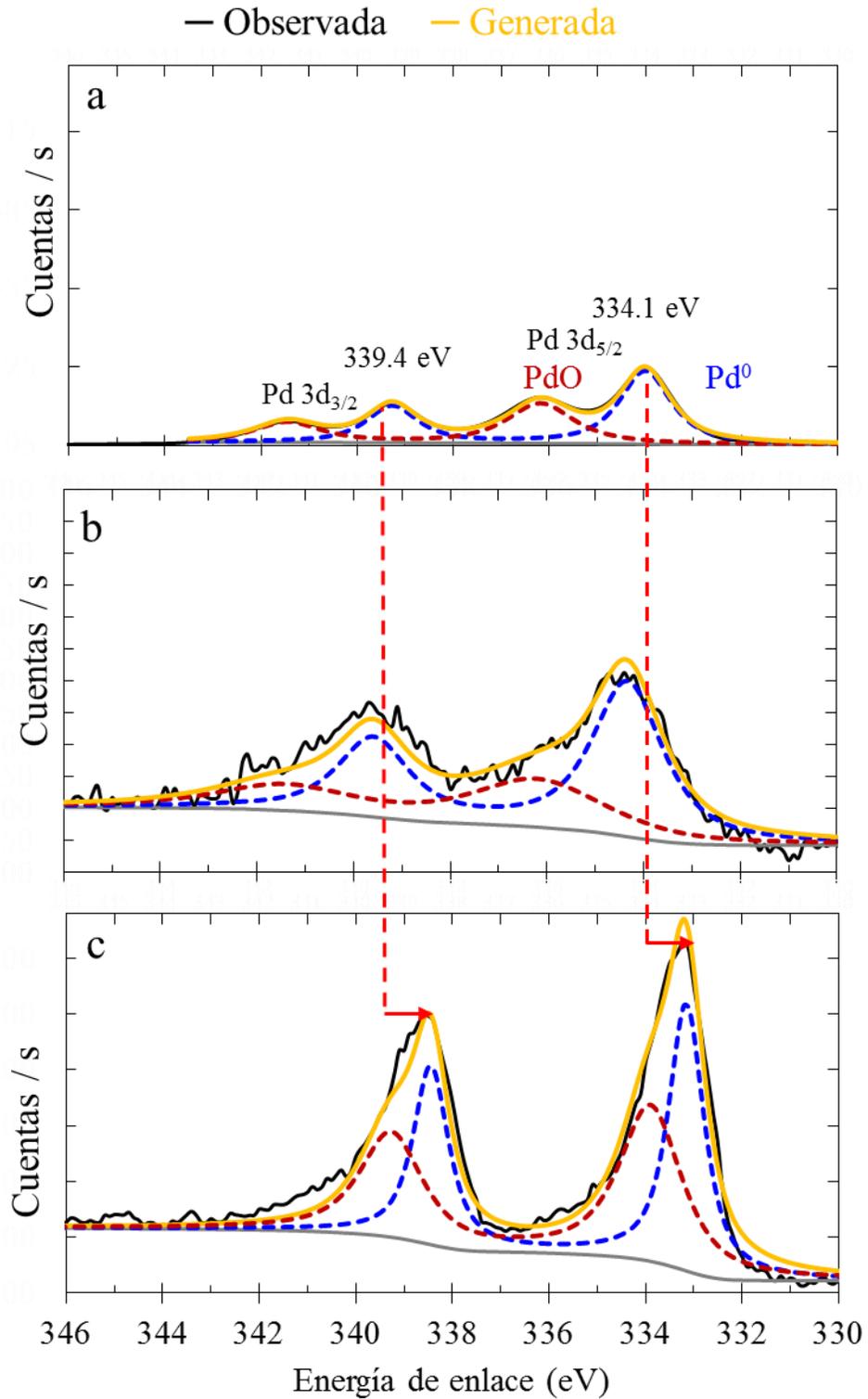


Fig. 70. Espectros XPS para el Pd 3d de (a) 5Cu0.5Pd5Na; (b) 5Cu1.5Pd5Na; (c) 5Cu5Pd5Na-F.

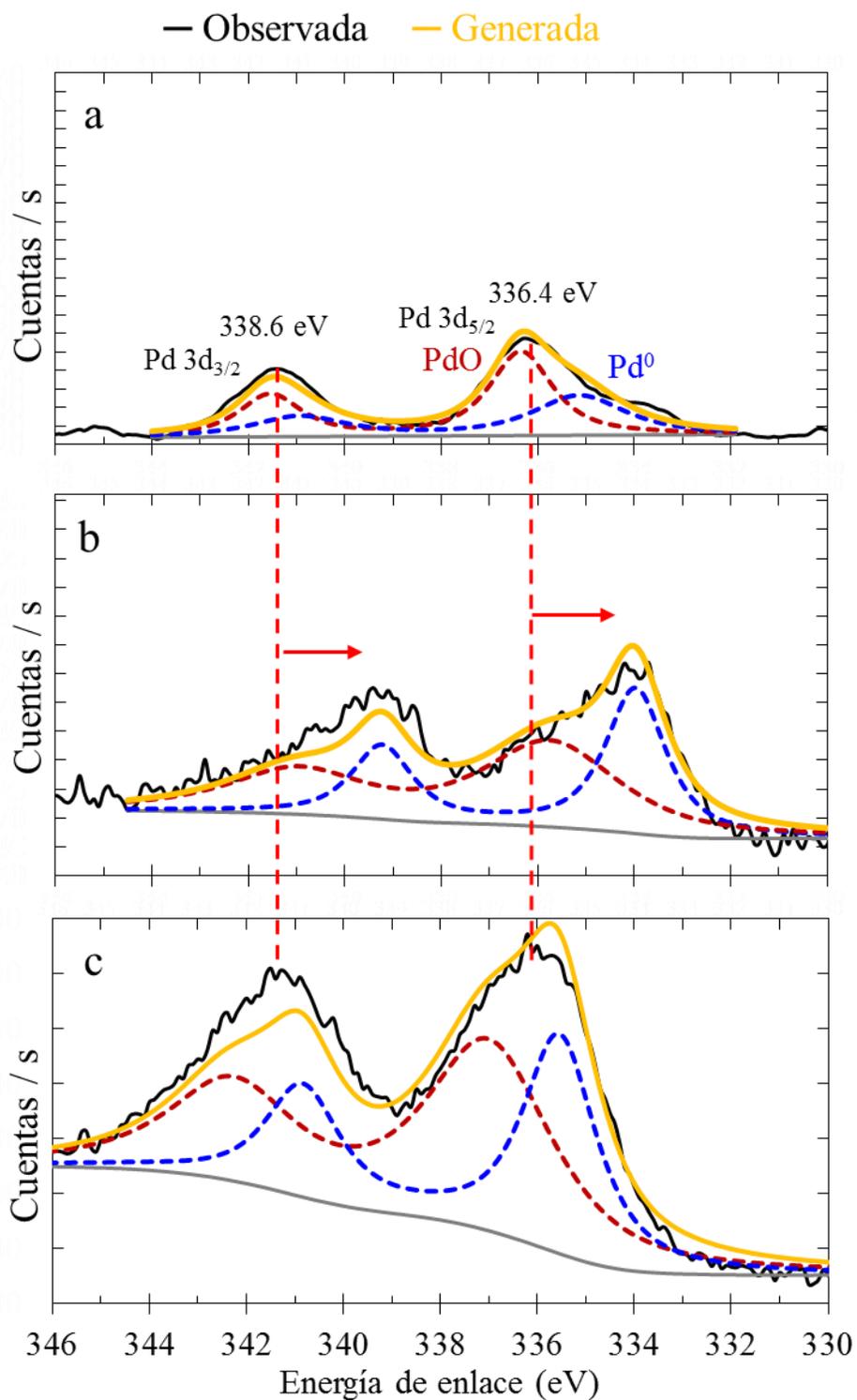


Fig. 71. Espectros XPS para el Pd 3p de (a) 10Cu0.5Pd5Na; (b) 10Cu1.5Pd5Na; (c) 10Cu5Pd5Na.

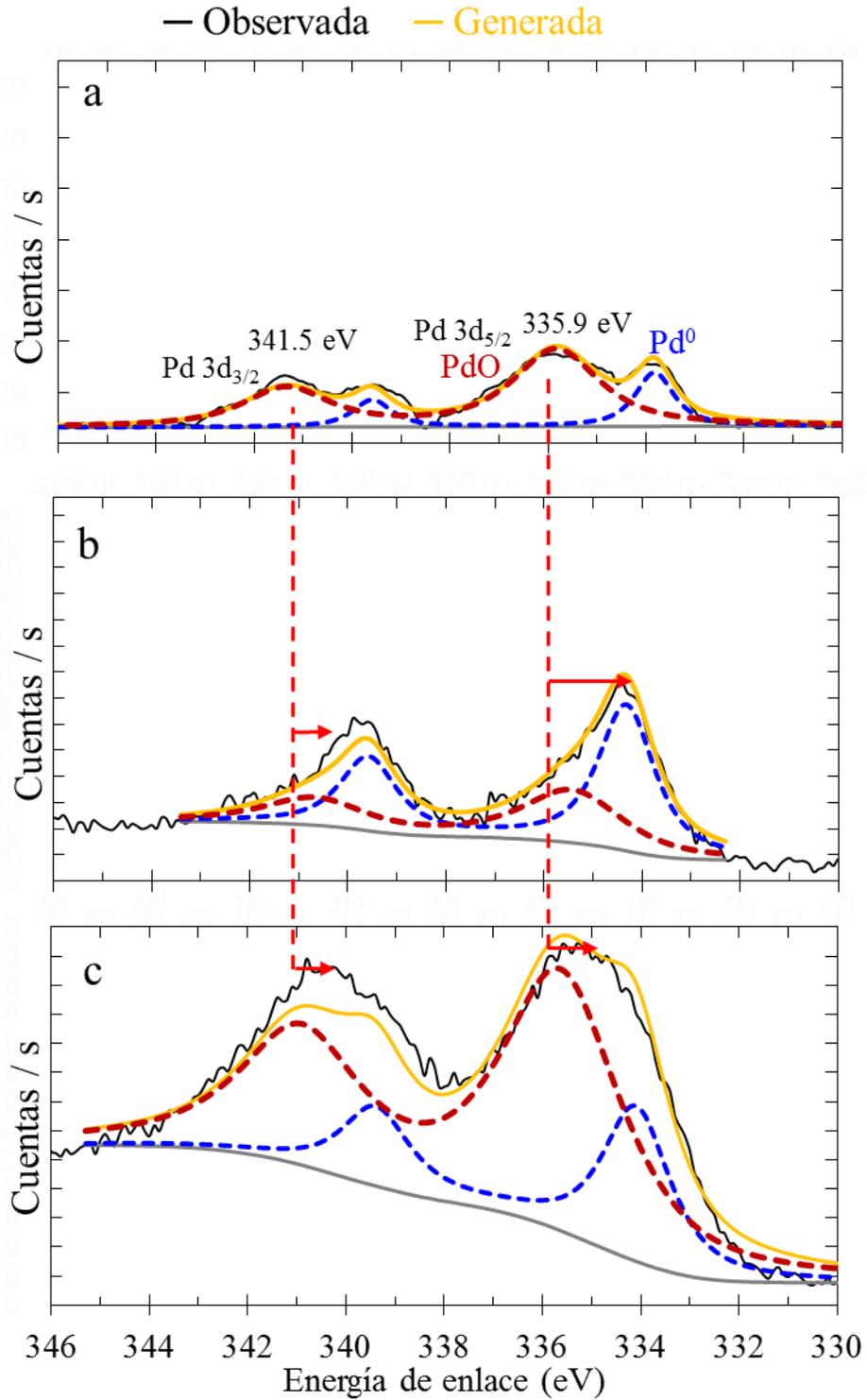


Fig. 72. Espectros XPS para el Pd 3d de (a) 15Cu0.5Pd5Na; (b) 15Cu1.5Pd5Na; (c) 15Cu5Pd5Na.

Composición química del bulto

La técnica de EDS fue también utilizada para obtener la composición química de las nanopartículas individuales para los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd. Aproximadamente 50 partículas de diferentes áreas y muestras fueron analizadas para cada material. En la **Fig. 73** se muestra el porcentaje total de partículas formadas por Cu puro, Pd puro o por la combinación de ambos metales para cada catalizador. En todos los catalizadores predominan nanopartículas bimetalicas formadas por CuPd ($\geq 71\%$), obteniéndose los mayores porcentajes para las muestras con menor contenido de Cu (5% en peso) y diferentes cargas de Pd. Además, se observa que en los catalizadores con cantidades fijas de Cu, el porcentaje de partículas formadas por Cu puro disminuye al incrementar la carga de Pd, mientras que el porcentaje de partículas formadas únicamente por Pd incrementa. Esto confirma los resultados obtenidos por XRD, en los que se evidencia un incremento en el nivel de segregación de Cu puro como fase adicional cuando se aumenta el contenido de Cu y se disminuye la carga de Pd.

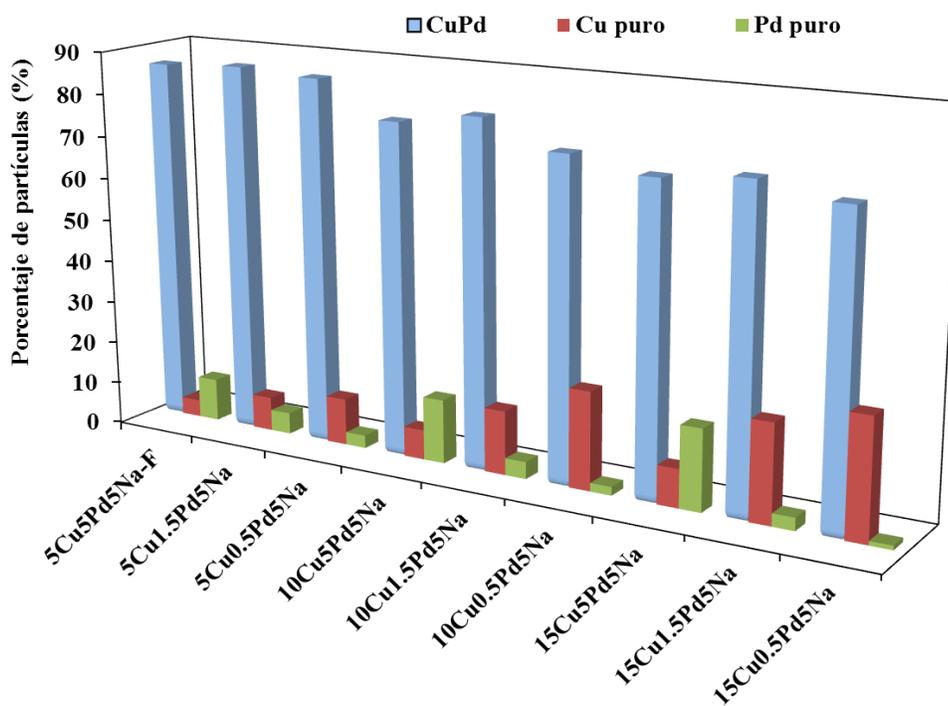


Fig. 73. Porcentaje total de nanopartículas formadas únicamente por Cu, Pd o por la combinación CuPd en los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.

Nuestros resultados obtenidos acá son coherentes con los obtenidos por Fernández et al. [175] y Sun et al. [164], quienes encontraron que a temperaturas de reducciones menores o iguales a 500 °C, Pd y Cu no se alean completamente. De acuerdo con estos investigadores, la formación de partículas separadas constituidas únicamente por Cu es altamente probable, especialmente cuando el contenido de Cu es mayor que el de Pd. Por otra parte, la mayoría de estudios reportados en la literatura afirman que durante el proceso de reducción se forman aleaciones CuPd con Cu segregado sobre la superficie de las nanopartículas. Este comportamiento selectivo de Cu se atribuye a su energía libre de superficie inferior, a la exotermicidad del proceso de formación de aleación PdCu y en algunos casos a la deformación resultante de la diferencia en los radios atómicos de Cu y Pd. También se ha

reportado que el grado de segregación superficial de Cu depende del contenido de Cu en las nanopartículas de la aleación. Además, se ha encontrado que se pueden formar diferentes tipos de aleaciones desordenadas de CuPd soportadas sobre la alúmina alúmina (Cu₃Pd, CuPd, o CuPd₃) a temperaturas de reducción por debajo de 627 °C [20, 56, 84, 112, 151, 176, 178-181, 210]. Estos estudios apoyan los hallazgos de esta investigación, por lo tanto, es importante indicar que el comportamiento de formación de las aleaciones de catalizadores bimetalicos Pd-Cu es un fenómeno complejo, y la estructura del catalizador final depende en gran medida de las cargas de metal iniciales y del proceso de reducción específicos que se utilizan para formar la aleación.

Por otro lado, en la **Tabla 50** se muestra la composición química de las nanopartículas bimetalicas individuales para los catalizadores con diferentes contenidos de Cu y Pd, los resultados evidencian que existe una distribución no uniforme de ambos elementos en la mayoría de nanopartículas bimetalicas generalmente con predominio de Cu para todos los catalizadores con diferentes cargas de Cu y Pd, lo que sugiere una vez más que las nanopartículas bimetalicas probablemente podrían adoptar diferentes estructuras de acuerdo con la distribución de ambos elementos en las mismas.

Tabla 50. Composición química de las nanopartículas bimetalicas individuales para los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.

Catalizador	Porcentaje total de partículas bimetalicas (%)			
	0-25 %At. (Cu K) 100-75 %At. (Pd L)	25-50 %At. (Cu K) 75-50 %At. (Pd L)	50-75 %At. (Cu K) 50-25 %At. (Pd L)	75-100 %At. (Cu K) 25-0 %At. (Pd L)
5Cu5Pd5NaF	28.0	15.0	14.0	43.0
5Cu1.5Pd5Na	14.0	33.0	21.0	32.0
5Cu0.5Pd5Na	10.0	25.0	50.0	15.0
10Cu5Pd5Na	5.0	67.0	21.0	7.0
10Cu1.5Pd5Na	6.0	12.0	11.0	71.0
10Cu0.5Pd5Na	5.0	61.0	19.0	15.0
15Cu5Pd5Na	17.0	8.0	7.0	68.0
15Cu1.5Pd5Na	23.0	13.0	14.0	50.0
15Cu0.5Pd5Na	9.0	12.0	70.0	9.0

Estructura

De acuerdo con el estudio de imágenes representativas de HAADF/STEM acopladas con la técnica de EDS a través del diámetro de las partículas de los diferentes catalizadores, se encontró que las mismas adoptan 5 estructuras diferentes: Cu solamente, Pd solamente, Pd encapsulado en el núcleo con un caparazón de Cu, un núcleo de CuPd cubierto por Cu y una aleación de CuPd bien mezclada. En la **Fig. 74** se muestra el porcentaje total de partículas de cada tipo de estructura para todos los materiales. Los resultados indican que el porcentaje de partículas con determinado tipo de estructura depende fuertemente de las cargas de Cu y Pd presentes en la muestra. Así, para las tres series de catalizadores con cantidades fijas de Cu y diferentes contenidos de Pd, se observa que al disminuir la carga de Pd el porcentaje de partículas formadas únicamente por Cu incrementa, mientras que el porcentaje de partículas constituidas únicamente por Pd disminuye. Adicionalmente el número de partículas con estructura tipo Cu shell/Pd core incrementa con la disminución en el contenido de Pd y el aumento en el contenido de Cu.

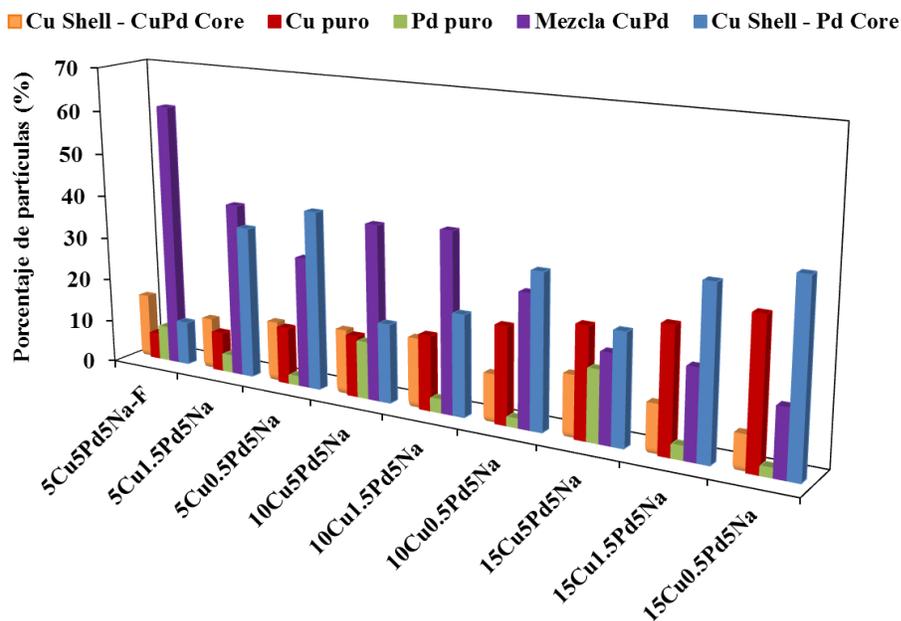


Fig. 74. Porcentaje total de nanopartículas de diferente estructura presente en los catalizadores bimetalícos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.

Composición superficial

Los resultados mostrados en la **Tabla 51**, evidencian un enriquecimiento muy marcado por Cu de las partículas bimetalícas de CuPd y por lo tanto, la existencia una pequeña fracción de Pd en la superficie de las mismas en relación con lo observado para el bulto. Esta diferencia de composición entre la superficie y el bulto es significativamente mayor en los catalizadores con mayor contenido de Cu y el menor contenido de Pd. En otras palabras, los resultados de composición superficial y dispersión metálica muestran que tanto la composición superficial como la estructura del bulto de las partículas bimetalícas1 cambian con la variación en el contenido de Cu y Pd.

Tabla 51. Composición superficial de las partículas aleadas de CuPd para los catalizadores bimetalícos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd.

Catalizador	X_{Pd} (% at.)	d_s (nm)	D_{CuPd} (%)	D_{Pd} (%)	X_{Pds} (% at.)	X_{Cus} (% at.)
5Cu5Pd5Na-F	0.77	4.5	0.24	5.5	18.0	82.0
5Cu1.5Pd5Na	0.53	5.1	0.21	2.6	6.7	93.3
5Cu0.5Pd5Na	0.60	5.6	0.19	1.8	5.7	94.3
10Cu5Pd5Na	0.94	4.9	0.22	5.3	23.0	77.0
10Cu1.5Pd5Na	0.71	4.8	0.22	4.1	13.2	86.8
10Cu0.5Pd5Na	0.66	5.6	0.19	3.5	12.2	87.8
15Cu5Pd5Na	0.94	4.6	0.23	4.8	19.7	80.3
15Cu1.5Pd5Na	0.61	4.7	0.22	2.1	5.7	94.3
15Cu0.5Pd5Na	0.75	5.7	0.19	0.6	2.4	97.6

Desde el punto de vista termodinámico, el enriquecimiento superficial de las partículas bimetalícas con Cu es muy probable. Esto se debe a que la energía superficial del Cu es menor (1.84 J m^{-2} a 0 K) que la del Pd (2.09 J m^{-2} a 0 K). Además, un estudio teórico de segregación superficial de cristales simples de Cu-Pd localiza preferencialmente los átomos

de Cu en los bordes de los cristales pequeños y en las caras abiertas de los planos (100) más que en las caras de los planos (111). [108, 176, 192]. Además, se ha demostrado un marcado enriquecimiento de la superficie con átomos de Cu cuando la carga de Cu es incrementada [106, 211].

4.6. Relación estructura, actividad, selectividad y estabilidad catalítica

4.6.1. Función del Pd

Nuestros resultados demuestran que tanto la conversión como los TOF iniciales para el glicerol en las reacciones de hidroximetilación de glicerol acuoso en fase líquida con y sin adición externa de hidrógeno usando los catalizadores bimetalicos promovidos y no promovidos por Na, son mayores que los obtenidos con los catalizadores monometalicos de cobre, esto sin afectar significativamente la selectividad a los productos de reacción mayoritarios (acetol y 1,2-PDO). Además, nuestros análisis de caracterización fisicoquímica de los materiales evidenciaron el desarrollo de catalizadores bimetalicos estables, contrario a los catalizadores monometalicos de Cu, los cuales se oxidan, sinterizan y lixivian fácilmente bajo las condiciones de reacción utilizadas en el presente trabajo. Así, la actividad y estabilidad catalítica de los catalizadores basados en Cu dependió fuertemente de si éste se encontraba o no combinado con el Pd. Esto demuestra indiscutiblemente que el Pd desempeña un papel muy importante en dichos materiales bimetalicos.

Así, los resultados de caracterización obtenidos por XRD y TEM demuestran que la presencia de Pd en los catalizadores basados en Cu favorece la formación de nanopartículas bimetalicas muy pequeñas y homogéneamente dispersas sobre la superficie del TiO₂, mejorando de esta manera la dispersión metálica en los materiales bimetalicos. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en el tamaño de las partículas de los catalizadores con los diferentes contenidos de Cu y Pd, ya que la mayoría de partículas en todos los catalizadores son cuantitativamente similares en tamaño, así, el diámetro promedio de la mayoría de nanopartículas se encuentra en el intervalo de 4-6 nm, sugiriendo que el mejoramiento en la actividad catalítica debido a la presencia del Pd no está relacionado únicamente con el incremento en la dispersión metálica.

Por otro lado, los análisis de XRD, H₂-TPR, UV-Vis-DRS, XPS y EELS evidenciaron que el Pd favorece la reducción de las especies de Cu. Así, la adición de Pd a los catalizadores bimetalicos basados en Cu puede proveer alta concentración de hidrógeno activo susceptible de usarse en la reducción de iones Cu²⁺. Por lo tanto, otra función del Pd puede estar relacionada con la facilidad del mismo para disociar el hidrógeno, el cual será usado posteriormente para la reducción de los iones Cu²⁺.

Adicionalmente, los resultados obtenidos por AAS para los catalizadores frescos y usados demuestran que el Pd junto con el Na también ayuda a prevenir la lixiviación de las especies de Cu que permanecen estables incluso después de 4 ciclos de reuso. Además, los resultados de caracterización fisicoquímica de los catalizadores bimetalicos promovidos por Na con diferentes contenidos de Cu y Pd evidenciaron que una de las principales diferencias entre las muestras con diferentes contenidos de Pd es atribuida a los cambios en la distribución de dicho elemento en la superficie de las nanopartículas bimetalicas. Por lo tanto, un bajo contenido de Pd no es beneficioso para la hidrogenólisis de glicerol a baja presión de hidrógeno. Esto sugiere que la cantidad de Pd en el catalizador tiene una gran influencia en la reacción global del glicerol.

Por otro lado, los resultados de las reacciones acopladas de hidrogenación-reformado sin adición externa de hidrógeno, demuestran que la adición de Pd a los catalizadores bimetalicos basados en Cu, incrementa el TON para la producción de H₂ y la selectividad al CO₂, indicando el mejoramiento en la producción de H₂ *in situ*. Similarmente los resultados obtenidos para la hidrogenación de glicerol a presión moderada de H₂ con los catalizadores con diferentes contenidos de Pd revelaron que los TOFs iniciales para el consumo de glicerol, la selectividad hacia CO₂ y por lo tanto, la producción de H₂ incrementaron con el aumento en el contenido de Pd cuando se mantiene fija la cantidad de Cu en las tres series de catalizadores (**Fig. 75**). Interesantemente, en la misma figura se observa un comportamiento similar para los TOFs y la selectividad al CO₂ con el aumento en el porcentaje de partículas formadas únicamente por Pd y con el aumento en porcentaje atómico de Pd superficial presente en las nanopartículas bimetalicas.

Adicionalmente, la información estimada para la composición superficial de las nanopartículas bimetalicas junto con los datos obtenidos por HAADF/STEM/EDS, XPS y CO-FTIR, evidenciaron una distribución no uniforme de Pd y Cu en el bulto de la mayoría de nanopartículas bimetalicas, generalmente con predominio de Cu tanto en el bulto como a nivel superficial y por lo tanto, la existencia de una pequeña fracción de Pd en la superficie de las mismas. Además, se observó un comportamiento similar para los TOFs y la selectividad al CO₂ con el aumento en el porcentaje de Pd superficial presente solamente en las nanopartículas bimetalicas. Así, indiscutiblemente se demuestra que el mejoramiento en la actividad catalítica por el incremento en el contenido de Pd también se relaciona con el incremento en la producción de H₂ *in situ* en el sistema y por lo tanto, mayor disponibilidad del mismo durante la reacción. Así, otro rol del Pd en el sistema implica la activación del reformado de glicerol para la producción de H₂ *in situ*, que es susceptible para ser usado en la hidrogenación de los diferentes productos intermediarios como el acetol.

Interesantemente, los resultados de las pruebas de estabilidad catalítica y caracterización de los catalizadores bimetalicos frescos y usados, muestran que el Pd mejora la estabilidad de los catalizadores basados en Cu, así, el tamaño de partículas, la composición y distribución de estados de oxidación del Cu no cambian significativamente bajo las condiciones de reacción utilizadas en el presente trabajo, demostrando resistencia a la oxidación, sinterización y/o lixiviación. Este comportamiento puede ser atribuido principalmente a cambios significativos en la estructura y las propiedades electrónicas del Cu y Pd debido a la formación de una aleación CuPd en forma de nanopartículas muy pequeñas en las cuales se estabiliza el Cu manteniéndolo en estado reducido, esto se evidenció por AAS, XRD, H₂-TPR, quimisorción de CO, oxidación N₂O y titulación de H₂, CO-FTIR, HRTEM, SAED y HAADF/STEM/EDS.

No obstante, los resultados de hidrogenólisis de glicerol con las diferentes series de catalizadores bimetalicos con cantidades fijas de Cu y diferentes contenidos de Pd, revelaron que la actividad catalítica incrementó con el aumento en la carga de Pd y la disminución en la carga de Cu, sugiriendo que es necesario optimizar la cantidad de ambos metales presente en el catalizador, obteniéndose la mayor actividad catalítica con el material 5Cu5Pd5Na-F, lo cual demuestra que altas cantidades de Pd mejoran la actividad catalítica, mientras que altos contenidos de Cu la afectan negativamente.

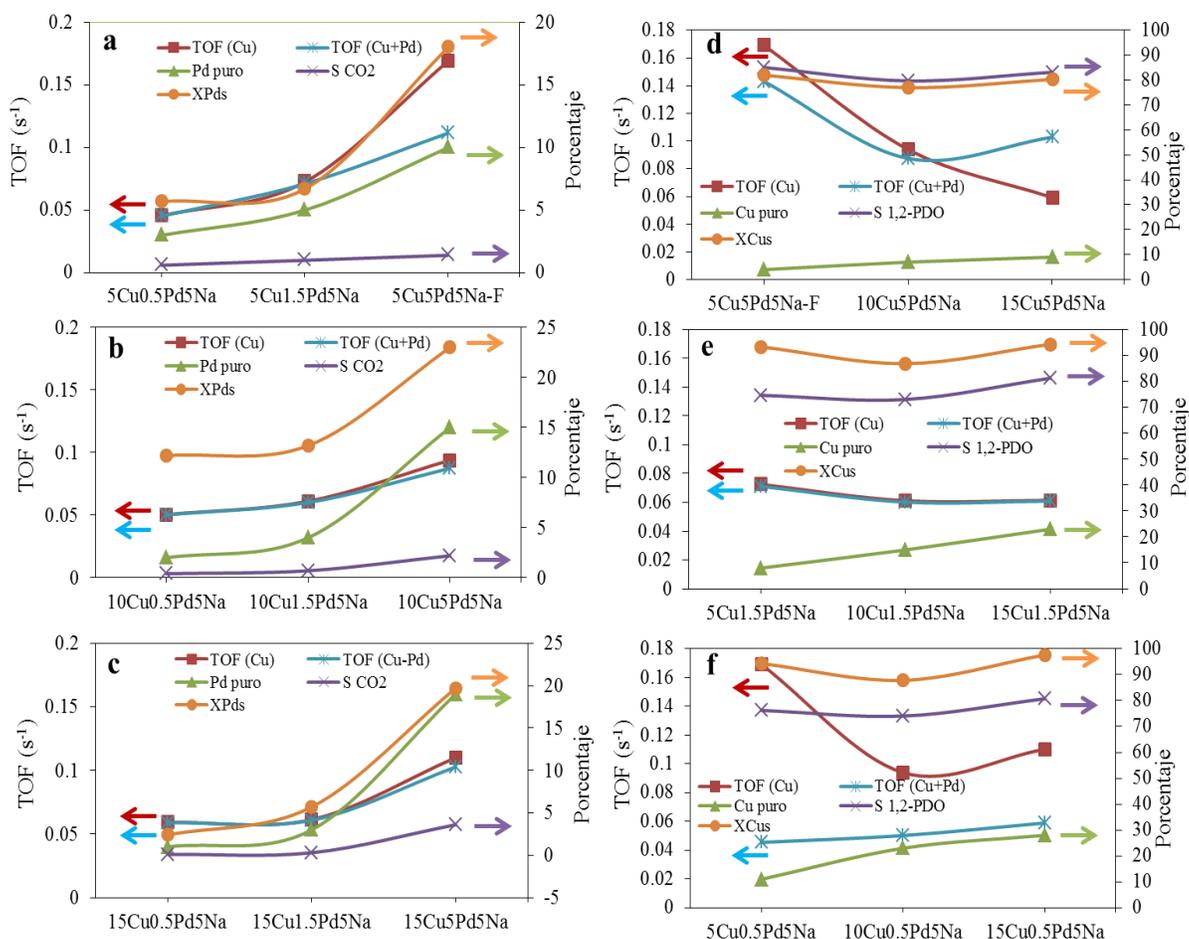


Fig. 75. TOF inicial de glicerol, selectividad a CO_2 y 1,2-PDO, porcentaje de nanopartículas monometálicas de Cu o Pd y fracción atómica de Cu o Pd superficial en las nanopartículas bimetalicas a diferentes contenidos de Cu y Pd.

Por otra parte, los resultados obtenidos por NH_3 -TPD y PHY-FTIR evidenciaron que cuando Cu y Pd se combinan en el mismo material, la acidez del catalizador bimetalico disminuye marcadamente en comparación con el catalizador monometálico de Cu, sin embargo, la naturaleza de los sitios ácidos no se afecta significativamente, encontrándose mayoritariamente sitios ácidos tipo Lewis. Con estos resultados se puede descartar un mejoramiento en la actividad catalítica debido a la generación de nuevos sitios ácidos por la presencia del Pd.

4.6.2. Función del Na

Los estudios de caracterización obtenidos por diferentes técnicas evidenciaron que la impregnación del soporte con NaOH modifica algunas propiedades fisicoquímicas de los catalizadores monometálicos de Cu tales como el área superficial específica, la dispersión metálica y el grado de reducibilidad de las especies de Cu. Sin embargo, los resultados de actividad y estabilidad catalítica, muestran claramente que la presencia de Na en el sistema tanto en fase líquida como en el catalizador incrementa la actividad, selectividad a 1,2-PDO y estabilidad catalítica de los catalizadores basados en Cu, principalmente la de los materiales bimetalicos. Esto se puede deber principalmente a que el Na modifica positivamente las

propiedades quimisorbtivas y electrónicas de las especies metálicas activas, además, tiene efectos promocionales directos en algunas rutas de reacción en la fase líquida.

Por ejemplo, los resultados obtenidos por AAS para los catalizadores frescos y usados demuestran que el Na residual ayuda a prevenir la lixiviación de las especies de Cu, las cuales permanecen estables incluso después de 4 ciclos de reúso. Nuestros resultados de H₂-TPR evidenciaron que la presencia del Na en el soporte incrementa la reducibilidad del mismo. Datos obtenidos por HRTEM demuestran que ha ocurrido un cubrimiento parcial de las partículas bimetalicas por especies de NaOx, llevando a la formación de fuertes interacciones cobre superficial-promotor entre Cu y las especies NaOx. Además, como se ha demostrado con los análisis por AAS, el Na previene la lixiviación de las partículas de Cu, así al parecer esto se debe a un cubrimiento parcial de dichas partículas y a la estabilización de la sinterización de las mismas. Esta interacción implica probablemente una transferencia de carga de las especies Cu al O adyacente de las especies NaOx, formando interacciones probablemente del tipo Na-O-Cu que estabilizan las partículas bimetalicas. La formación de sitios metálicos cargados positivamente en contacto cercano con el metal alcalino, también puede favorecer el rol del metal dopante para ayudar en la provisión de grupos OH en la proximidad de los sitios de metal. Además, también puede existir la posibilidad de que el Na en la superficie del catalizador puede actuar como sitios básicos favoreciendo la adsorción de las moléculas de glicerol.

Estos resultados no son extraños o inconsistentes, de hecho, otros investigadores encontraron resultados similares a los nuestros [147, 152, 212, 216-221]. Así, Huang et al. [77] y otros investigadores [89] dedujeron que cierta cantidad de Na es necesaria para que los catalizadores CuO/SiO₂ exhiban alta actividad y buena estabilidad. Sin embargo, cómo el Na residual incorporado en dichos materiales estabiliza la fase activa, es un aspecto de la química de superficie que parece no estar claro todavía para estos autores.

Son pocos los estudios en los que se ha reportado el efecto del metal alcalino (por ejemplo Na residual) en catalizadores basados en Cu. Sin embargo, se ha reportado que la presencia de pequeñas cantidades de Na en el catalizador puede modificar las propiedades del soporte o la fase activa [147, 152, 212-214]. El grupo de investigación de Ribeiro [212], reportó un efecto promocional de aditivos de Na en las reacciones WGS usando catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂. Sus resultados mostraron un efecto promocional del álcali, el cual modificó las propiedades del soporte y mantuvo el Pt en estado metálico. En cuanto a la modificación de la fase activa, en reportes recientes se ha mostrado un mejoramiento sustancial en las velocidades de WGS con catalizadores como Pt/CeO₂ [213, 214], Pt/TiO₂ [147, 152, 215], Pt/ZrO₂ [216, 217], y Pt/Al₂O₃ [218] dopados con diferentes álcalis (Na, Li, K). La naturaleza de tal efecto promocional ha sido explicado por la formación de sitios metálicos cargados positivamente en contacto cercano con el álcali, donde el rol del álcali dopante es asistir en el suministro de grupos OH próximos a los sitios metálicos [212]. Panagiotopoulou y Kondarides [147, 152] también explican el mismo efecto promocional en catalizadores de metales nobles soportados en TiO₂ y concluyen que la adición de álcalis crea nuevos sitios en la interface metal/soporte y también incrementa la reducibilidad del soporte.

De acuerdo con nuestros resultados, el TiO₂ o TiO₂-Na no pueden catalizar el proceso de deshidratación de glicerol a acetol bajo nuestras condiciones experimentales. Al parecer sitios metálicos participan tanto en la deshidratación a acetol como en la subsecuente hidrogenación de acetol a 1,2-PDO, o posiblemente, la impregnación del TiO₂ con el metal crea una nueva población de sitios ácidos capaces de deshidratar el glicerol a acetol. El rol

del alcali es asisitr en el suministro de grupos OH próximos a los sitios metálicos, lo cual permitirá la generación de sitios metálicos cargados positivamente.

Los resultados de actividad catalítica demostraron que el Na lixiviado durante el transcurso de la reacción también tiene un efecto positivo en la actividad y selectividad catalíticas, esto se puede deber a que la hidrólisis de algunos compuestos formados por Na libera grupos OH- que incrementan el pH inicial del medio de la reacción lo que podría cataliza rutas adicionales (condensación aldólica y tautomerismo cetó-anólico) que mejoran la conversión global del glicerol. Finalmente, si la adición de bases como CaO y NaOH no pudo catalizar la hidrogenólisis de glicerol, se podría supener que dichas sustancias actuando como promotores y no como co-catalizadores. Este efecto promocional puede ser causado por los OH- liberados cuando la base reacciona con el agua, lo cual puede catalizar rutas adicionales como la condensación aldólica de intermediarios como aldehídos y cetonas para generar 1,2-PDO.

CONCLUSIONES

- La combinación de Pd con Cu en el mismo material produce catalizadores tan selectivos como los monometálicos de Cu, pero con actividad y estabilidad catalítica significativamente mayores. Esto se debe principalmente al incremento de la dispersión metálica mediante la formación de nanopartículas bimetalicas de CuPd homogéneamente dispersas con enriquecimiento superficial de Cu, en las que se estabiliza el Cu manteniéndolo en su mayoría en estados de oxidación Cu^{1+} y Cu^0 , debido a que el Pd puede proveer alta concentración de hidrógeno activo susceptible de usarse en la reducción de iones Cu^{2+} . Por otra parte, el Pd puede favorecer la generación adicional de H_2 *in situ* y a su vez incrementar la disponibilidad del mismo para la hidrogenación de intermediarios. Por otro lado, se observó que al incrementar la carga de Pd se favorece la reducción de las especies de Cu y también su dispersión.
- Los catalizadores promovidos por Na presentan mejor actividad, selectividad y estabilidad catalítica. Esto puede deberse a contribuciones en la fase líquida y en la estructura del catalizador. Así, el efecto promocional del CaO y NaOH en la actividad y selectividad catalítica está relacionado con el incremento del pH inicial de la solución de glicerol, en el cual los OH^- liberados cuando la base reacciona con el agua, pueden catalizar rutas adicionales como reacciones de condensación aldólica y tautomerismo ceto-enólico de intermediarios como aldehídos y cetonas que conlleva al incremento de la selectividad a 1,2-PDO y por lo tanto al mejoramiento de la conversión global de glicerol y de algunos intermediarios. Además, la hidrólisis de algunos compuestos formados por Na liberan grupos hidroxilos que incrementan el pH inicial del medio de la reacción favoreciendo la conversión global de glicerol. Por otro lado, el rol de la base también se puede relacionar con el suministro de grupos OH próximos a los sitios metálicos, lo cual permitirá la generación de sitios metálicos cargados positivamente. Mientras que, al parecer el efecto positivo del Na en la estabilidad de los catalizadores bimetalicos de CuPd, puede deberse a un cubrimiento parcial de las partículas de CuPd por especies de NaOx, que lleva a la formación de fuertes interacciones del tipo Na-O-Cu que estabilizan las partículas bimetalicas, previniendo su sinterización y la lixiviación del componente metálico.
- La mayor producción de 1,2-PDO se da básicamente por las rutas del acetol como intermediario (deshidratación de glicerol a acetol o deshidrogenación de glicerol a dihidroxiacetona seguida por su deshidratación y posterior hidrogenación a acetol), para su posterior hidrogenación a 1,2-PDO. Además, dichas rutas se favorecen bajo condiciones básicas, sin embargo, los datos obtenidos hasta la fecha no son suficientes para asegurar cuál ruta predomina en nuestro sistema.
- Se encontró que el incremento en la concentración de H_2 en la fase líquida (en un intervalo de 50-200 psi) afecta positivamente la rapidez inicial de reacción de glicerol y formación del 1,2-PDO, mientras disminuye la rapidez de formación de acetol. Por otro lado, el incremento en la temperatura de reacción (180-220 °C) afectó positivamente la rapidez de reacción inicial de glicerol y de formación tanto del 1,2-PDO como del acetol. Además, el incremento en la concentración inicial de glicerol (20-40 % en peso) resultó en un aumento de la rapidez de reacción inicial del mismo y de formación del acetol y 1,2-PDO. Adicionalmente, los datos experimentales se adaptaron con éxito a un modelo cinético de ley de potencias simple aplicado al consumo global de glicerol y a la formación global de acetol y 1,2-PDO.

- Los resultados de actividad, selectividad y estabilidad catalítica obtenidos para el mejor material en el sistema de flujo continuo son coherentes con lo observado en el reactor por lotes, lo que confirma que existe un buen nivel de predicción del desempeño catalítico en dos sistemas diferentes.
- Los catalizadores bimetalicos con diferentes cargas de Cu y Pd están formados predominantemente por nanopartículas bimetalicas de CuPd, obteniéndose porcentajes mayores o iguales al 80 % en todos los casos. Para todos los materiales se identificaron algunas partículas constituidas únicamente por Cu o por Pd, sin embargo, los porcentajes son relativamente bajos (≤ 13 %). Se evidenció una distribución no uniforme de ambos elementos en las nanopartículas bimetalicas de CuPd, generalmente con predominio de Cu (entre el 76-90 % del área total analizada para cada partícula) y por lo tanto, la existencia de una pequeña fracción de Pd en la superficie de las mismas. Las nanopartículas adoptan principalmente 5 estructuras diferentes de acuerdo en cómo los átomos de Cu y Pd se coordinan entre ellos: Cu solamente, Pd solamente, Pd encapsulado en el núcleo con un caparazón de Cu, un núcleo de CuPd cubierto por Cu y una aleación de CuPd bien mezclada. Para la mayoría de catalizadores bimetalicos existe un número significativo de partículas con una estructura tipo aleación CuPd bien mezclada (45-61 %) y Cu caparazón/ CuPd núcleo (15-23 %), mientras que, existe un número menor de partículas formadas por Cu en la superficie y Pd en el núcleo (10-15 %). Además, el porcentaje de partículas formadas únicamente por Pd (4-7 %) o Cu (8-13 %) es mínimo. La mayoría de nanopartículas bimetalicas tienen tamaños ≤ 6 nm, el tamaño de las nanopartículas monometalicas de Pd se encuentra en el intervalo de 2-4 nm, mientras que las nanopartículas monometalicas de Cu tienen tamaños superiores a 8 nm. Nanopartículas con tamaños menores a 7 nm están constituidas básicamente por Cu⁰-Pd⁰ y Cu¹⁺-Pd⁰, mientras que las nanopartículas con tamaños superiores a 7 nm están constituidas mayoritariamente por Cu²⁺ y Cu²⁺-Pd²⁺. Estos resultados indican que la distribución de estados de oxidación del Cu y Pd no es uniforme y depende del tamaño de las partículas.

PERSPECTIVAS

- El hecho de que los sitios metálicos sean requeridos en el sistema CuPd/TiO₂-Na para que el mismo sea catalíticamente activo en la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO, conlleva a un hallazgo muy interesante, además, sugiere la existencia de un efecto entre dichos sitios y el soporte, sin embargo, los resultados obtenidos a la fecha, no son suficientes para explicar claramente en qué se basa dicho efecto. Por lo tanto, se recomienda hacer determinadas pruebas que permitan esclarecer cuál es la función del soporte y los sitios metálicos en el mecanismo de reacción.
- Se considera prudente, realizar pruebas que permitan determinar o esclarecer qué tipos de compuestos de Na se forman en la superficie del catalizador y se hidrolizan una vez que el material está en contacto con la solución acuosa de reacción.
- Sería muy valioso caracterizar los materiales por técnicas adicionales que permitan conocer más a fondo qué tipo de interacciones se presentan entre Cu y Pd, por ejemplo, técnicas como EXAFS permitiría comprobar con mayor seguridad si efectivamente existen modificaciones electrónicas entre ambos metales.
- Analizar más profundamente propiedades texturales del catalizador como el tipo, tamaño y distribución de poros con el fin de tener mayor conocimiento de la relación entre la presencia del Na con dichas propiedades y su relación con la actividad catalítica.
- Realizar pruebas de reacción con los diferentes intermediarios en presencia de sustancias básicas y ausencia del catalizador para comprobar si estas pueden actuar como co-catalizador en alguna etapa de la reacción.
- Realizar reacciones con el catalizador con 0.5% Na “estable” para evaluar si existe intercambio de Na entre el catalizador y la solución durante la reacción.
- Determinar el contenido de Na que se incorpora al material durante la síntesis del mismo.
- Realizar pruebas de caracterización específicas del tipo TPD de CO, que permitan conocer la naturaleza y abundancia del tipo de sitios básicos que se forman, si es posible en sistema operando (in situ), para determinar específicamente las condiciones que propician la reacción activa y selectiva.
- Una actividad interesante podría ser evaluar otros métodos de síntesis que permitan obtener catalizadores de Cu activos, selectivos a 1,2-PDO y estables en la HDO de glicerol en fase líquida acuosa, sin necesidad de adicionar metales nobles, los cuales incrementan los costos y disminuyen la factibilidad de su aplicación a nivel industrial .
- Evaluar el efecto de usar otros precursores de la fase activa en la síntesis del material para valorar la posibilidad de modificaciones en las propiedades catalíticas del material (dispersión, estabilidad, acidez, sinterización, etc.) y su actividad y selectividad.

REFERENCIAS

- [1] Akiyama M, Sato S, Takahashi R, Inui K, Yokota M. Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. *Applied Catalysis A: General*, (2009) 371(1-2), 60–66.
- [2] Kim ND, Oh S, Joo JB, Jung KS, Yi J. Effect of preparation method on structure and catalytic activity of Cr-promoted Cu catalyst in glycerol hydrogenolysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, (2010) 27(2), 431–434.
- [3] Gholami Z, Abdullah AZ, Lee KT. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2014) 39, 327–341.
- [4] Lin YC. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2013) 38(6), 2678–2700.
- [5] Tan HW, Abdul Aziz a. R, Aroua MK. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2013) 27, 118–127.
- [6] Meher LC, Gopinath R, Naik SN, Dalai AK. Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over mixed oxides derived from a hydrotalcite-type precursor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (2009) 48(4), 1840–1846.
- [7] Chheda JN, Huber GW, Dumesic JA. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie - International Edition*, (2007) 46(38), 7164–7183.
- [8] Skrzyńska E, Wondolowska GA, Capron M, Dumeignil F. Crude glycerol as a raw material for the liquid phase oxidation reaction. *Applied Catalysis A: General*, (2014) 482, 245–257.
- [9] Quispe CAG, Coronado CJR, Carvalho JJA. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2013) 27, 475–493.
- [10] Ayoub M, Abdullah AZ. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2012) 16(5), 2671–2686.
- [11] Dasari MA, Kiatsimkul PP, Sutterlin WR, Suppes GJ. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, (2005) 281(1-2), 225–231.
- [12] Yuan Z, Wang J, Wang L, Xie W, Chen P, Hou Z, Zheng X. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresource Technology*, (2010) 101(18), 7088–7092.
- [13] Rahmat N, Abdullah AZ, Mohamed AR. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2010) 14(3), 987–1000.

- [14] Teng WK, Ngoh GC, Yusoff R, Aroua MK. A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters. *Energy Conversion and Management*, (2014) 88, 484–497.
- [15] Ciriminna R, Pina CD, Rossi M, Pagliaro M. Understanding the glycerol market. *European Journal of Lipid Science and Technology*, (2014) 116(10), 1432–1439.
- [16] Daskalaki VM, Kondarides DI. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. *Catalysis Today*, (2009) 144(1-2), 75–80.
- [17] Luo N, Fu X, Cao F, Xiao T, Edwards PP. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst - Effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel*, (2008) 87(17-18), 3483–3489.
- [18] Zheng Y, Chen X, Shen Y. Erratum: Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chemical Reviews*, (2008) 108(3), 5253–5277.
- [19] Xian JZ, Yong JW, Li FW, Bing X, Ming BW. Photocatalytic H₂ production from acetic acid solution over CuO/SnO₂ nanocomposites under UV irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2010) 35(21), 11709–11718.
- [20] Xia S, Yuan Z, Wang L, Chen P, Hou Z. Catalytic production of 1,2-propanediol from glycerol in bio-ethanol solvent. *Bioresource Technology*, (2012) 104, 814–817.
- [21] Rodrigues R, Isoda N, Gonçalves M, Figueiredo FC a, Mandelli D, Carvalho W a. Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol. *Chemical Engineering Journal*, (2012) 198-199, 457–467.
- [22] Florez-Rodriguez PP, Pamphile-Adrián AJ, Passos FB. Glycerol conversion in the presence of carbon dioxide on alumina supported nickel catalyst. *Catalysis Today*, (2014) 237, 38–46.
- [23] Álvarez MG, Plíšková M, Segarra AM, Medina F, Figueras F. Synthesis of glycerol carbonates by transesterification of glycerol in a continuous system using supported hydrotalcites as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2012) 113-114, 212–220.
- [24] Bagheri S, Julkapli NM, Yehye WA. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2015) 41, 113–127.
- [25] Brandner a., Lehnert K, Bienholz a., Lucas M, Claus P. Production of biomass-derived chemicals and energy: Chemocatalytic conversions of glycerol. *Topics in Catalysis*, (2009) 52(3), 278–287.
- [26] Balaraju M, Rekha V, Devi BL a P, Prasad RBN, Prasad PSS, Lingaiah N. Surface and structural properties of titania-supported Ru catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Applied Catalysis A: General*, (2010) 384(1-2), 107–114.
- [27] Wolfson A, Litvak G, Dlugy C, Shotland Y, Tavor D. Employing crude glycerol from biodiesel production as an alternative green reaction medium. *Industrial Crops and Products*, (2009) 30(1), 78–81.

- [28] Alhanash A, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov I V. Hydrogenolysis of glycerol to propanediol over Ru: Polyoxometalate bifunctional catalyst. *Catalysis Letters*, (2008) 120(3-4), 307–311.
- [29] Kiakalaieh TA, Amin NAS, Hezaveh H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2014) 40, 28–59.
- [30] Marinoiu A, Cobzaru C, Carcadea E, Capris C, Tanislav V, Raceanu M. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol using heterogeneous catalysts in basic aqueous solutions. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, (2013) 110(1), 63–73.
- [31] Huang Z, Chen J, Jia Y, Liu H, Xia C, Liu H. Selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol over copper catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2014) 147, 377–386.
- [32] Roy D, Subramaniam B, Chaudhari R V. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. *Catalysis Today*, (2010) 156(1-2), 31–37.
- [33] Wang S, Liu H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts. *Catalysis Letters*, (2007) 117(1-2), 62–67.
- [34] Feng J, Fu H, Wang J, Li R, Chen H, Li X. Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature. *Catalysis Communications*, (2008) 9(6), 1458–1464.
- [35] Huang Z, Liu H, Cui F, Zuo J, Chen J, Xia C. Effects of the precipitation agents and rare earth additives on the structure and catalytic performance in glycerol hydrogenolysis of Cu/SiO₂ catalysts prepared by precipitation-gel method. *Catalysis Today*, (2014) 234, 223–232.
- [36] Mane RB, Kondawar SE, Niphadkar PS, Joshi PN, Patil KR, Rode C V. Effect of preparation parameters of Cu catalysts on their physico-chemical properties and activities for glycerol hydrogenolysis. *Catalysis Today*, (2012) 198(1), 321–329.
- [37] Corma A, Iborra S, Vely A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, (2007) 107(6), 2411–2502.
- [38] Balaraju M, Jagadeeswaraiiah K, Prasad PSS, Lingaiah N. Catalytic hydrogenolysis of biodiesel derived glycerol to 1,2-propanediol over Cu–MgO catalysts. *Catalysis Science & Technology*, (2012) 2(9), 1967–1976.
- [39] Co DC, Tate D, Bio L, S PLLCU, Bio G. Propylene glycol market worth \$4.2 Billion by 2019 new report by MarketsandMarkets key players of propylene glycol market : Archer Daniels [Internet]. *Markets and markets* [cited 2015 Jun 25] Available from: <http://www.prweb.com/releases/propylene-glycol/market/prweb12229173.htm>
- [40] Propylene glycol market by source, application - global trends & forecasts to 2019 [Internet]. *Research and Markets*(2014) [cited 2015 Jun 20] , 181. Available from: http://www.researchandmarkets.com/research/4v2kdl/propylene_glycol

- [41] Levdikova T. Propylene glycol (PG): 2014 world market outlook and forecast up to 2018 [Internet]. *Market Publishers Report Database*(2014) [cited 2015 Jun 20] , 198. Available from: <http://www.prweb.com/releases/2014/03/prweb11679702.htm>
- [42] Huang Z, Cui F, Xue J, Zuo J, Chen J, Xia C. Cu/SiO₂ catalysts prepared by hom-and heterogeneous deposition-precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Catalysis Today*, (2012) 183(1), 42–51.
- [43] Alibaba Group. Alibaba [Internet]. (2015) [cited 2015 Jun 20] Available from: <http://www.alibaba.com/products/>
- [44] Sigma-Aldrich Co. LLC. All Rights. Sigma-Aldrich [Internet]. (2015) [cited 2015 Jun 20] Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html>
- [45] Zhu S, Gao X, Zhu YY, Zhu YY, Xiang X, Hu C, Li Y. Alkaline metals modified Pt-H₄SiW₁₂O₄₀/ZrO₂ catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2013) 140-141, 60–67.
- [46] Kusunoki Y, Miyazawa T, Kunimori K, Tomishige K. Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. *Catalysis Communications*, (2005) 6(10), 645–649.
- [47] Vasiliadou ES, Heracleous E, Vasalos I a., Lemonidou a. a. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis-Effect of support and metal precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2009) 92(1-2), 90–99.
- [48] Bolado S, Treviño RE, García-Cubero TM, González-Benito G. Glycerol hydrogenolysis to 1, 2 propanediol over Ru/C catalyst. *Catalysis Communications*, (2010) 12(2), 122–126.
- [49] Gong L, Lu Y, Ding Y, Lin R, Li J, Dong W, Wang T, Chen W. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media. *Applied Catalysis A: General*, (2010) 390(1-2), 119–126.
- [50] Maris EP, Davis RJ. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, (2007) 249(2), 328–337.
- [51] Gandarias I, Arias PL, Requies J, Güemez MB, Fierro JLG. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2010) 97(1-2), 248–256.
- [52] Ma L, He D. Influence of catalyst pretreatment on catalytic properties and performances of Ru-Re/SiO₂ in glycerol hydrogenolysis to propanediols. *Catalysis Today*, (2010) 149(1-2), 148–156.
- [53] Nakagawa Y, Shinmi Y, Koso S, Tomishige K. Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. *Journal of Catalysis*, (2010) 272(2), 191–194.

- [54] Amada Y, Shinmi Y, Koso S, Kubota T, Nakagawa Y, Tomishige K. Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2011) 105(1-2), 117–127.
- [55] Ma L, He D. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over highly active Ru-Re bimetallic catalysts. *Topics in Catalysis*, (2009) 52(6-7), 834–844.
- [56] Maris EP, Ketchie WC, Murayama M, Davis RJ. Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*, (2007) 251(2), 281–294.
- [57] Shinmi Y, Koso S, Kubota T, Nakagawa Y, Tomishige K. Modification of Rh/SiO₂ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2010) 94(3-4), 318–326.
- [58] Yu W, Zhao J, Ma H, Miao H, Song Q, Xu J. Aqueous hydrogenolysis of glycerol over Ni-Ce/AC catalyst: Promoting effect of Ce on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, (2010) 383(1-2), 73–78.
- [59] Climent MJ, Corma A, De Frutos P, Iborra S, Noy M, Velty A, Concepción P. Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs. *Journal of Catalysis*, (2010) 269(1), 140–149.
- [60] Chaminand J, Djakovitch L auren., Gallezot P, Marion P, Pinel C, Rosier C. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. *Green Chemistry*, (2004) 6(8), 359–361.
- [61] Furikado I, Miyazawa T, Koso S, Shima A, Kunimori K, Tomishige K. Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen. *Green Chemistry*, (2007) 9(6), 582–588.
- [62] Van Ryneveld E, Mahomed AS, Van Heerden PS, Friedrich HB. Direct hydrogenolysis of highly concentrated glycerol solutions over supported Ru, Pd and Pt catalyst systems. *Catalysis Letters*, (2011) 141(7), 958–967.
- [63] Miyazawa T, Kusunoki Y, Kunimori K, Tomishige K. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, (2006) 240(2), 213–221.
- [64] Yuan Z, Wu P, Gao J, Lu X, Hou Z, Zheng X. Pt/solid-base: A predominant catalyst for glycerol hydrogenolysis in a base-free aqueous solution. *Catalysis Letters*, (2009) 130(1-2), 261–265.
- [65] Mane RB, Hengne AM, Ghalwadkar AA, Vijayanand S, Mohite PH, Potdar HS, Rode C V. Cu:Al nano catalyst for selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Catalysis Letters*, (2010) 135(1-2), 141–147.
- [66] Zhu S, Gao X, Zhu Y, Zhu Y, Zheng H, Li Y. Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. *Journal of Catalysis*, (2013) 303, 70–79.

- [67] Vasiliadou ES, Eggenhuisen TM, Munnik P, de Jongh PE, de Jong KP, Lemonidou a. a. Synthesis and performance of highly dispersed Cu/SiO₂ catalysts for the hydrogenolysis of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2014) 145, 108–119.
- [68] Guo L, Zhou J, Mao J, Guo X, Zhang S. Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols. *Applied Catalysis A: General*, (2009) 367(1-2), 93–98.
- [69] Durán-Martín D, Ojeda M, Granados ML, Fierro JLG, Mariscal R. Stability and regeneration of Cu-ZrO₂ catalysts used in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. *Catalysis Today*, (2013) 210(3), 98–105.
- [70] Xiao Z, Wang X, Xiu J, Wang Y, Williams CT, Liang C. Synergetic effect between Cu⁰ and Cu⁺ in the Cu-Cr catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Catalysis Today*, (2014) 234, 200–207.
- [71] Xiao Z, Li C, Xiu J, Wang X, Williams CT, Liang C. Insights into the reaction pathways of glycerol hydrogenolysis over Cu-Cr catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2012) 365, 24–31.
- [72] Sharma R V., Kumar P, Dalai AK. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by using Cu:Zn:Cr:Zr mixed metal oxides catalyst. *Applied Catalysis A: General*, (2014) 477, 147–156.
- [73] Kim ND, Oh S, Joo JB, Jung KS, Yi J. The promotion effect of Cr on copper catalyst in hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Topics in Catalysis*, (2010) 53(7-10), 517–522.
- [74] Mane RB, Ghalwadkar AA, Hengne AM, Suryawanshi YR, Rode C V. Role of promoters in copper chromite catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Catalysis Today*, (2011) 164(1), 447–450.
- [75] Bienholz A, Blume R, Knop, Gericke A, Girgsdies F, Behrens M, Claus P. Prevention of catalyst deactivation in the hydrogenolysis of glycerol by Ga₂O₃-modified Copper/Zinc oxide catalysts. *J. Phys. Chem. C*, (2011) 115(3), 999–1005.
- [76] Jin X, Dang L, Lohrman J, Subramaniam B, Ren S, Chaudhari R V. Lattice-matched bimetallic CuPd-graphene nanocatalysts for facile conversion of biomass-derived polyols to chemicals. *ACS Nano*, (2013) 7(2), 1309–1316.
- [77] Xia S, Yuan Z, Wang L, Chen P, Hou Z. Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu/solid-base catalysts prepared via layered double hydroxides precursors. *Applied Catalysis A: General*, (2011) 403(1-2), 173–182.
- [78] Xia S, Zheng L, Nie R, Chen P, Lou H, Hou Z. Trivalent metal ions M³⁺ in M_{0.02}Cu_{0.4}Mg_{5.6}Al_{1.98}(OH)₁₆CO₃ layered double hydroxide as catalyst precursors for the hydrogenolysis of glycerol. *Chinese Journal of Catalysis*, (2013) 34(5), 986–992.

- [79] Gandarias I, Requies J, Arias PL, Armbruster U, Martin A. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, (2012) 290, 79–89.
- [80] Sun D, Yamada Y, Sato S. Effect of Ag loading on Cu/Al₂O₃ catalyst in the production of 1,2-propanediol from glycerol. *Applied Catalysis A: General*, (2014) 475, 63–68.
- [81] Zhou J, Guo L, Guo X, Mao J, Zhang S. Selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols on supported Cu-containing bimetallic catalysts. *Green Chemistry*, (2010) 12(10), 1835–1843.
- [82] Salazar JB, Falcone DD, Pham HN, Datye AK, Passos FB, Davis RJ. Selective production of 1,2-propanediol by hydrogenolysis of glycerol over bimetallic Ru-Cu nanoparticles supported on TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, (2014) 482, 137–144.
- [83] Jiang T, Zhou Y, Liang S, Liu H, Han B. Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids. *Green Chemistry*, (2009) 11(7), 1000–1006.
- [84] Gandarias I, Fernández SG, El Doukkali M, Requies J, Arias PL. Physicochemical Study of Glycerol Hydrogenolysis Over a Ni–Cu/Al₂O₃ Catalyst Using Formic Acid as the Hydrogen Source. *Topics in Catalysis*, (2013) 56(11), 995–1007.
- [85] Tuza P V., Manfro RL, Ribeiro NFP, Souza MMVM. Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors. *Renewable Energy*, (2013) 50, 408–414.
- [86] Zhou J, Liu G, Sui Z, Zhou X, Yuan W. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofibers-supported ruthenium catalyst: The role of base promoter. *Chinese Journal of Catalysis*, (2014) 35(5), 692–702.
- [87] Huang Z, Cui F, Kang H, Chen J, Xia C. Characterization and catalytic properties of the CuO/SiO₂ catalysts prepared by precipitation-gel method in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol: Effect of residual sodium. *Applied Catalysis A: General*, (2009) 366(2), 288–298.
- [88] Yuan Z, Wang L, Wang J, Xia S, Chen P, Hou Z, Zheng X. Hydrogenolysis of glycerol over homogeneously dispersed copper on solid base catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2011) 101(3-4), 431–440.
- [89] Llorca J, Homs N, Sales J, Fierro JLG, De La Piscina PR. Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. *Journal of Catalysis*, (2004) 222(2), 470–480.
- [90] Huber GW, Shabaker JW, Evans ST, Dumesic J a. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2006) 62(3-4), 226–235.
- [91] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase

- reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 171-186.
- [92] Dimitris K. Liguras, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003) 345-354.
- [93] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications*, 5 (2004) 611-615.
- [94] Jinzhao Duan, Yong Tae Kim, Hui Lou, George W. Huber. Hydrothermally stable regenerable catalytic supports for aqueous-phase conversion of biomass. *Catalysis Today*. 234 (2014) 66-74.
- [95] R.M. Ravenelle, J.R. Copeland, W.G. Kim, J.C. Crittenden, C. Sievers. Structural Changes of γ -Al₂O₃-supported catalysts in hot liquid water. *ACS Catalysis*, 1 (2011) 552–561.
- [96] R.M. Ravenelle, J.R. Copeland, A.H. Van Pelt, J.C. Crittenden, C. Sievers. Stability of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts in model biomass solutions. *Topics in Catalysis*. 55 (2012) 162-174.
- [97] R. Ryoo, S. Jun. Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 using salt effects during the crystallization process. *Journal of Physical and Chemistry B*, 101 (1997) 317-320.
- [98] H.N. Pham, Y.J. Pagan-Torres, J.C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J.A. Dumesic, A.K. Datye, *Applied Catalysis A: General*, 397 (2011) 153-162.
- [99] D.C. Elliott, T.R. Hart, G.G. Neuenschwander. Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. Improved Catalysts for Hydrothermal Gasification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 3776-3781.
- [100] P.D.L. Mercera, J.G. Vanommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross. Zirconia as a support for catalysts Influence of additives on the thermal stability of the porous texture of monoclinic zirconia. *Applied Catalysis*, 71 (1991) 363-391.
- [101] Dietrich PJ, Sollberger FG, Akatay MC, Stach E a., Delgass WN, Miller JT, Ribeiro FH. Structural and catalytic differences in the effect of Co and Mo as promoters for Pt-based aqueous phase reforming catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2014) 156-157, 236–248.
- [102] Dietrich PJ, Akatay MC, Sollberger FG, Stach EA, Miller JT, Delgass WN, Ribeiro FH. Effect of co loading on the activity and selectivity of ptCo aqueous phase reforming catalysts. *ACS Catalysis*, (2014) 4(2), 480–491.
- [103] Dietrich PJ, Lobo-Lapidus RJ, Wu T, et al. Aqueous phase glycerol reforming by PtMo bimetallic nano-particle catalyst: Product selectivity and structural characterization. *Topics in Catalysis*, (2012) 55(1-2), 53–69.

- [104] Dietrich PJ, Wu T, Sumer A, Dumesic J a., Jellinek J, Delgass WN, Ribeiro FH, Miller JT. Aqueous phase glycerol reforming with pt and ptmo bimetallic nanoparticle catalysts: The role of the Mo promoter. *Topics in Catalysis*, (2013) 56(18-20), 1814–1828.
- [105] González C a., Ardila AN, De Correa CM, Martínez M a., Fuentes-Zurita G. Pd/TiO₂ washcoated cordierite minimonoliths for hydrodechlorination of light organochlorinated compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (2007) 46(24), 7961–7969.
- [106] Lambert S, Heinrichs B, Brasseur A, Rulmont A, Pirard JP. Determination of surface composition of alloy nanoparticles and relationships with catalytic activity in Pd-Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, (2004) 270(1-2), 201–208.
- [107] G. Bergeret, P. Gallezot, G. Ertl, H. Knözinger JW. Characterization of solid catalysts. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley/VCH; 1997. p. 428–582.
- [108] Renouprez A, Lebas K, Bergeret G. A new method of direct synthesis of bimetallic phases: Silica supported Pd-Cu catalysts from mixed acetylacetonates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1997) 120(1-3), 217–225.
- [109] Van Der Grift C.J.G. , Wielers A.F.H., Jogh B.P.J., Van Beunum J. , De Boer M. , Versluijs-Helder M. GJW. Effect of the reduction treatment on the structure and reactivity of silica-supported copper particles. *Journal of Catalysis*, (1991) 131(1), 178–189.
- [110] Gervasini A, Bennici S. Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR). *Applied Catalysis A: General*, (2005) 281(1-2), 199–205.
- [111] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic J a. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2003) 43(1), 13–26.
- [112] Huber GW, Shabaker JW, Evans ST, Dumesic J a. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2006) 62(3-4), 226–235.
- [113] Cortright RD, Davda RR, Dumesic JA. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, (2002) 418(6901), 964–967.
- [114] Cameron FK, Patten HE. The Solubility of Lime in Aqueous Solutions of Sugar and Glycerol. *J. Phys. Chem.*, (1911) 15(1), 67–72.
- [115] Ossendovsky AM. The Use of Solvents in Organic Chemistry. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, (1906) 37, 1071.
- [116] Wu Z, Mao Y, Song M, Yin X, Zhang M. Cu/boehmite: A highly active catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Catalysis Communications*, (2013) 32, 52–57.
- [117] Wang S, Liu H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on hydroxycarbonate-derived Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, (2014) 35(5), 631–643.

- [118] Sánchez T, Salagre P, Cesteros Y, Bueno-López A. Use of delaminated hectorites as supports of copper catalysts for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Chemical Engineering Journal*, (2012) 179, 302–311.
- [119] Huang Z, Cui F, Kang H, Chen J, Zhang X, Xia C. Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation-gel method : A simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis. *Chemistry of Materials*, (2008) 20(10), 5090–5099.
- [120] Wang Y, Qu J, Liu H. Effect of liquid property on adsorption and catalytic reduction of nitrate over hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2007) 272(1-2), 31–37.
- [121] Pompeo F, Santori GF, Nichio NN. Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO₂ and Ni/SiO₂ catalysts. *Catalysis Today*, (2011) 172(1), 183–188.
- [122] Peng B, Zhao C, Mejía-Centeno I, Fuentes G a., Jentys A, Lercher J a. Comparison of kinetics and reaction pathways for hydrodeoxygenation of C 3 alcohols on Pt/Al₂O₃. *Catalysis Today*, (2012) 183(1), 3–9.
- [123] Wawrzetz a., Peng B, Hrabar A, Jentys A, Lemonidou a. a., Lercher J a. Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol. *Journal of Catalysis*, (2010) 269(2), 411–420.
- [124] Huang L, Zhu Y, Zheng H, Ding G, Li Y. Direct conversion of glycerol into 1,3-propanediol over Cu-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ in vapor phase. *Catalysis Letters*, (2009) 131(1-2), 312–320.
- [125] Huang L, Zhu Y, Zheng H, Li YW, Zeng ZY. Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, (2008) 83(12), 1670–1675.
- [126] Vasiliadou ES, Lemonidou AA a., Vasiliadou ES, Lemonidou AA a. Kinetic study of liquid-phase glycerol hydrogenolysis over Cu/SiO₂ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, (2013) 231, 103–112.
- [127] Lahr DG, Shanks BH. Effect of sulfur and temperature on ruthenium-catalyzed glycerol hydrogenolysis to glycols. *Journal of Catalysis*, (2005) 232(2), 386–394.
- [128] Lahr DG, Shanks BH. Kinetic analysis of the hydrogenolysis of lower polyhydric alcohols: glycerol to glycols. *Industrial & engineering chemistry research*, (2003) 42(22), 5467–5472.
- [129] Xia S, Nie R, Lu X, Wang L, Chen P, Zhaoyin H. Hydrogenolysis of glycerol over Cu_{0.4}/Zn_{5.6-x}Mg_xAl₂O_{8.6} catalysts: The role of basicity and hydrogen spillover. *Journal of Catalysis*, (2012) 296, 1–11.
- [130] Xi Y, Holladay JE, Frye JG, Oberg A a., Jackson JE, Miller DJ. A kinetic and mass transfer model for glycerol hydrogenolysis in a trickle-bed reactor. *Organic Process Research and Development*, (2010) 14(6), 1304–1312.

- [131] Zhou Z, Li X, Zeng T, Hong W, Cheng Z, Yuan W. Kinetics of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (2010) 18(3), 384–390.
- [132] Nimlos MR, Blanksby SJ, Qian X, Himmel ME, Johnson DK. Mechanisms of glycerol dehydration. *Journal of Physical Chemistry A*, (2006) 110(18), 6145–6156.
- [133] Lo SHY, Wang YY, Wan CC. Synthesis of PVP stabilized Cu/Pd nanoparticles with citrate complexing agent and its application as an activator for electroless copper deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2007) 310(1), 190–195.
- [134] Bonarowska M, Juszczak W, Karpiński Z. Phase transformations in silica-supported Pd-Cu catalysts during reduction in hydrogen. *Journal of Catalysis*, (2013) 301, 112–115.
- [135] Kugai J, Miller JT, Guo N, Song C. Role of metal components in Pd-Cu bimetallic catalysts supported on CeO₂ for the oxygen-enhanced water gas shift. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2011) 105(3-4), 306–316.
- [136] Batista J, Pintar A, Gomilsek JP, Kodre A, Bornette F. On the structural characteristics of γ -supported Pd-Cu bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, (2001) 217(1-2), 55–68.
- [137] Batista J, Pintar A, Mandrino D, Jenko M, Martin V. XPS and TPR examinations of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts. *Applied Catalysis A: General*, (2001) 206(1), 113–124.
- [138] Edelmann A, Schießer W, Vinek H, Jentys A. Oxidation state of bimetallic PdCu catalysts during liquid phase nitrate reduction. *Catalysis Letters*, (2000) 69, 11–16.
- [139] Sá J, Gross S, Vinek H. Effect of the reducing step on the properties of Pd-Cu bimetallic catalysts used for denitration. *Applied Catalysis A: General*, (2005) 294(2), 226–234.
- [140] Gao W, Chen J, Guan X, Jin R, Zhang F, Guan N. Catalytic reduction of nitrite ions in drinking water over Pd-Cu/TiO₂ bimetallic catalyst. *Catalysis Today*, (2004) 93-95, 333–339.
- [141] Kim SK, Lee JH, Ahn IY, Kim WJ, Moon SH. Performance of Cu-promoted Pd catalysts prepared by adding Cu using a surface redox method in acetylene hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, (2011) 401(1-2), 12–19.
- [142] Witońska I, Królak A, Karski S. Bi modified Pd/support (SiO₂, Al₂O₃) catalysts for hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2010) 331(1-2), 21–28.
- [143] N.S. Babu, N. Lingaiah, R. Gopinath, P.S. Reddy, P. S. Prasad. Characterization and reactivity of alumina-supported Pd catalysts for the room-temperature hydrodechlorination of chlorobenzene. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, (2007) 6447-6453.
- [144] H. Lieske, J. Völter. Oscillatory convective behavior and fluorescence analysis. *Journal of Physical Chemistry*, 89 (1985) 1-2.

- [145] 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.
- [146] A. Gaspar, L. Dieguez. Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 201 (2000) 241-251.
- [147] Zhu X, Shen M, Lobban LL, Mallinson RG. Structural effects of Na promotion for high water gas shift activity on Pt-Na/TiO₂. *Journal of Catalysis*, (2011) 278(1), 123–132.
- [148] Fox EB, Velu S, Engelhard MH, Chin YH, Miller JT, Kropf J, Song C. Characterization of CeO₂-supported Cu-Pd bimetallic catalyst for the oxygen-assisted water-gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, (2008) 260(2), 358–370.
- [149] Molenbroek AM, Haukka S, Clausen BS. Alloying in Cu/Pd nanoparticle catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, (1998) 102(52), 10680–10689.
- [150] Jujjuri S, Keane M a. Catalytic hydrodechlorination at low hydrogen partial pressures: Activity and selectivity response. *Chemical Engineering Journal*, (2010) 157(1), 121–130.
- [151] Babu NS, Lingaiah N, Pasha N, Kumar JV, Prasad PSS. Influence of particle size and nature of Pd species on the hydrodechlorination of chloroaromatics: Studies on Pd/TiO₂ catalysts in chlorobenzene conversion. *Catalysis Today*, (2009) 141(1-2), 120–124.
- [152] Panagiotopoulou P, Kondarides DI. Effects of alkali promotion of TiO₂ on the chemisorptive properties and water-gas shift activity of supported noble metal catalysts. *Journal of Catalysis*, (2009) 267(1), 57–66.
- [153] Wu Z, Sheng Z, Wang H, Liu Y. Relationship between Pd oxidation states on TiO₂ and the photocatalytic oxidation behaviors of nitric oxide. *Chemosphere*, (2009) 77(2), 264–268.
- [154] Wu Z, Sheng Z, Liu Y, Wang H, Tang N, Wang J. Characterization and activity of Pd-modified TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of NO in gas phase. *Journal of Hazardous Materials*, (2009) 121(2), 542–548.
- [155] Colón G, Maicu M, Hidalgo MC, Navío J a. Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2006) 67(1-2), 41–51.
- [156] Im EK, Iang ZJ, Kwangsoo NO. Measurement and Calculation of Optical Band Gap of Chromium Aluminum Oxide Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, (2000) 39(8), 4820–4825.
- [157] Ghobadi N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *International Nano Letters*, (2013) 3(2), 1–4.
- [158] Pestryakov a. ., Lunin V., Fuentes S, Bogdanchikova N, Barrera A. Influence of modifying additives on the electronic state of supported palladium. *Chemical Physics Letters*, (2003) 367(1-2), 102–108.

- [159] Velu S, Suzuki K, Okazaki M, Kapoor MP, Osaki T, Ohashi F. Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation. *Journal of Catalysis*, (2000) 194(2), 373–384.
- [160] Boccuzzi F, Coluccia S, Martra G, Ravasio N. Cu/SiO₂ and Cu/SiO₂-TiO₂ Catalysts I. TEM, DR UV-Vis-NIR, and FTIR Characterisation. *Journal of Catalysis*, (1999) 184(2), 316–326.
- [161] Myers S V., Frenkel AI, Crooks RM. X-ray absorption study of PdCu bimetallic alloy nanoparticles containing an average of ~64 atoms. *Chemistry of Materials*, (2009) 21(20), 4824–4829.
- [162] Praliaud H, Mikhaïlenko S, Chajar Z, Primet M. Surface and bulk properties of Cu-ZSM-5 and Cu/Al₂O₃ solids during redox treatments. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, (1998) 16(4), 359–374.
- [163] Strukul G, Pinna F, Marella M, Meregalli L, Tomaselli M. Sol-gel palladium catalysts for nitrate and nitrite removal from drinking water. *Catalysis Today*, (1996) 27(1-2), 209–214.
- [164] Sun K, Liu J, Nag NK, Browning ND. Atomic scale characterization of supported Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ bimetallic catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, (2002) 106(47), 12239–12246.
- [165] Scholten JJF, Pijpers AP, Hustings AML. Surface characterization of supported and nonsupported hydrogenation catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, (1985) 27(1), 151–206.
- [166] Kimm MH, Ebner JR, Friedman RM, Vannice MA. Determination of metal dispersion and surface composition in supported Cu-Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, (2002) 208(2), 381–392.
- [167] Vadlamannati LS, Kovalchuk VI, D'Itri JL. Dechlorination of 1,2-dichloroethane catalyzed by Pt-Cu/C : unraveling the role of each metal. *Catalysis Letters*, (1999) 58, 173–178.
- [168] Hammoudeh A, Mousa MS, Loboda-Cackovic J. Interaction of CO with clean and oxygen covered PdCu(110) single crystal alloy. *Vacuum*, (1999) 54(1-4), 239–243.
- [169] Dandekar A, Vannice MA. Determination of the dispersion and Surface oxidation states of supported Cu catalysts. *Journal of Catalysis*, (1998) 178(2), 621–639.
- [170] Haq S, Hodgson a. N₂O adsorption and reaction at Pd(110). *Surface Science*, (2000) 463(1), 1–10.
- [171] Ma Y, Matsushima T. Surface-nitrogen removal in NO and N₂O reduction on Pd(110): Angular distribution studies of desorbing products. *Catalysis Today*, (2006) 111(3-4), 302–310.
- [172] Moreno JM, Aramendía MA, Marinas A, Marinas JM, Urbano FJ. Individual and competitive liquid-phase hydrodechlorination of chlorinated pyridines over alkali-modified Pd/ZrO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2007) 76(1-2), 34–41.

- [173] Aramendía MA, Burch R, García IM, Marinas A, Marinas JM, Southward BWL, Urbano FJ. The effect of the addition of sodium compounds in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2001) 31, 163–171.
- [174] Aramendía MA, Boráu V, García IM, Jiménez C, Lafont F, Marinas A, Marinas JM, Urbano F. Influence of the reaction conditions and catalytic properties on the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium supported catalysts: activity and deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, (1999) 20(2), 101–110.
- [175] Fernández García M, Anderson JA, Haller GL. Alloy formation and stability in Pd-Cu bimetallic catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, (1996) 100(40), 16247–16254.
- [176] Renouprez AJ, Lebas K, Bergeret G, Rousset JL, Delichère P. Supported Pd-Cu catalysts prepared from bimetallic organo-metallic complexes: relation between surface composition measured by Ion Scattering and reactivity. *Studies in Surface Science and Catalysis*, (1996) 101, 1105–1114.
- [177] Bradley JS, Hill EW, Chaudret B, Duteil A. Surface chemistry on colloidal metals. Reversible adsorbate-induced surface composition changes in colloidal palladium-copper alloys. *Langmuir*, (1995) 11(3), 693–695.
- [178] Bradley JS, Via GH, Bonneviot L, Hill EW. Infrared and EXAFS study of compositional effects in nanoscale colloidal palladium-copper alloys. *Chemistry of Materials*, (1996) 8(8), 1895–1903.
- [179] Toshima N, Wang Y. Preparation and catalysis of novel colloidal dispersions of Copper/noble metal bimetallic clusters. *Langmuir*, (1994) 10(7), 4574–4580.
- [180] Skoda F, Astier MP, Pajonk GM, Primet M. Surface characterization of palladium-copper bimetallic catalysts by FTIR spectroscopy and test reactions. *Catalysis Letters*, (1994) 29(1-2), 159–168.
- [181] Heinrichs B, Noville F, Schoebrechts J-P, Pirard J-P. Palladium–Silver Sol–Gel Catalysts for Selective Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane into EthyleneII. Surface Composition of Alloy Particles. *Journal of Catalysis*, (2000) 192(1), 108–118.
- [182] Tang X, Zhang B, Li Y, Xu Y, Xin Q, Shen W. CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors. *Applied Catalysis A: General*, (2005) 288(1-2), 116–125.
- [183] Cañizares P, De Lucas A, Dorado F, Durán A, Asencio I. Characterization of Ni and Pd supported on H-mordenite catalysts: Influence of the metal loading method. *Applied Catalysis A: General*, (1998) 169(1), 137–150.
- [184] Panpranot J, Pattamakomsan K, Praserttham P, Goodwin JG. Impact of the silica support structure on liquid-Phase hydrogenation on Pd catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2004) 43(19), 6014–6020.
- [185] Li Y, Xu B, Fan Y, Feng N, Qiu A, He JMJ, Yang H, Chen Y. The effect of titania polymorph on the strong metal-support interaction of Pd/TiO₂ catalysts and their application

- in the liquid phase selective hydrogenation of long chain alkadienes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2004) 216(1), 107–114.
- [186] Liu R, Wang T, Cai D, Jin Y. Highly efficient production of acrylic acid by sequential dehydration and oxidation of glycerol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (2014) 53(21), 8667–8674.
- [187] Zhu S, Gao X, Zhu Y, Li Y. Promoting effect of WO_x on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional Pt– $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2015), 391–398.
- [188] Kim MS, Chung SH, Yoo CJ, Lee MS, Cho IH, Lee DW, Lee KY. Catalytic reduction of nitrate in water over Pd-Cu/ TiO_2 catalyst: Effect of the strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2013) 142-143, 354–361.
- [189] Yang D, Feng W, Wu G, Li L, Guan N. Nitrate hydrogenation on Pd-Cu/ TiO_2 catalyst prepared by photo-deposition. *Catalysis Today*, (2011) 175(1), 356–361.
- [190] Hungria AB, Iglesias JA, Arias MA, Fernandez GM, Anderson JA, Conesa JC, Soria J. Effects of copper on the catalytic properties of bimetallic Pd- Cu/(Ce,Zr)O-x/ Al_2O_3 and Pd-Cu/(Ce,Zr)O_x catalysts for CO and NO elimination. *Journal of Catalysis*, (2002) 206(2), 281–294.
- [191] Arena F, Italiano G, Barbera K, Bordiga S, Bonura G, Spadaro L, Frusteri F. Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ ZrO_2 catalysts in the CO_2 hydrogenation to CH_3OH . *Applied Catalysis A: General*, (2008) 350(1), 16–23.
- [192] Rousset J, Bertolini J, Miegge P. Theory of segregation using the equivalent-medium approximation and bond-strength modifications at surfaces: Application to fcc Pd-X alloys. *Physical Review B*, (1996) 53(8), 4947–4957.
- [193] Corma A, Palomares A, Márquez F. Determining the Nature of the Active Sites of Cu-Beta Zeolites for the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x by Using a Coupled Reaction-XAES/XPS Study. *Journal of Catalysis*, (1997) 170(1), 132–139.
- [194] Morales J, Sánchez L, Martín F, Ramos J, Sánchez M. Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells. *Thin Solid Films*, (2005) 474, 133–140.
- [195] Hoflund GB, Hagelin HAE, Weaver JF, Ghaleb, Salaita N. ELS and XPS study of Pd/PdO methane oxidation catalysts. *Applied Surface Science*, (2005) 205(1-4), 102–112.
- [196] Franch C, Rodríguez-Castellón E, Reyes-Carmona Á, Palomares AE. Characterization of (Sn and Cu)/Pd catalysts for the nitrate reduction in natural water. *Applied Catalysis A: General*, (2012) 425-426, 145–152.
- [197] Gao W, Guan N, Chen J, Guan X, Jin R, Zeng H, Liu Z, Zhang F. Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2003) 46(2), 341–351.

- [198] Gopinath R, Lingaiah N, Sreedhar B, Suryanarayana I, Prasada SPS, Obuchi A. Highly stable Pd/CeO₂ catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2003) 46(3), 587–594.
- [199] Ge L, Xu M. Influences of the Pd doping on the visible light photocatalytic activities of InVO₄-TiO₂ thin films. *Materials Science and Engineering: B*, (2006) 131(1-3), 222–229.
- [200] Ge L, Xu M, Fang H. Synthesis and characterization of the Pd/InVO₄-TiO₂ co-doped thin films with visible light photocatalytic activities. *Applied Surface Science*, (2006) 253(4), 2257–2263.
- [201] Stefanov P, Shipochka M, Stefchev P, Raicheva Z, Lazarova V, Spassov L. XPS characterization of TiO₂ layers deposited on quartz plates. *Journal of Physics: Conference Series*, (2008) 100(1), 012039.
- [202] A. Leon y Leon C, Albert Vannice M. Adsorption and catalytic properties of Pd/SiO₂, Cu/SiO₂, and Pd-Cu/SiO₂ systems. *Applied Catalysis*, (1991) 69(1), 269–290.
- [203] Wu X, Gerstein BT, King TS. Characterization of silica-supported Cu monometallic and Ru-Cu bimetallic catalysts by hydrogen chemisorption and NMR of adsorbed hydrogen. *Journal of Catalysis*, (1990) 121(2), 271–293.
- [204] Gallardo AJM, Sanchez EV, Busca G, Lorenzelli V. Solid-state and surface chemistry of CuO-TiO₂ (anatase) powders. *Journal of Materials Chemistry*, (1994) 4(6), 965–971.
- [205] Venezia AM, Liotta LF, Deganello G, Schay Z, Guzzi L. Characterization of pumice-supported Ag-Pd and Cu-Pd bimetallic catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. *Journal of Catalysis*, (1999) 182, 449–455.
- [206] Batista J, Pintar A, Ceh M. Characterization of supported Pd-Cu bimetallic catalysts by SEM, EDXS, AES and catalytic selectivity measurements. *Catalysis Letters*, (1997) 43(1-2), 79–84.
- [207] Pintar A, Batista J, Arcon I, Kodre A. Characterization of γ -Al₂O₃ supported Pd-Cu bimetallic catalysts by EXAFS, AES and kinetic measurements. *Studies in Surface Science and Catalysis*, (1998) 118, 127–136.
- [208] Huang BP, Menon S, De Fontaine D. On the Cu-Pd phase diagram. *Journal of Phase Equilibria*, (1991) 12(1), 3–5.
- [209] Bozzolo G, Garcés JE, Noebe RD, Abel P, Mosca HO. Atomistic modeling of surface and bulk properties of Cu, Pd and the Cu-Pd system. *Progress in Surface Science*, (2003) 73(4-8), 79–116.
- [210] Kunkes EL, Soares RR, Simonetti D A., Dumesic J A. An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2009) 90(3-4), 693–698.
- [211] Li M, Shen J. Microcalorimetric studies of O₂ and C₂H₄ adsorption on Pd/SiO₂ catalysts modified by Cu and Ag. *Thermochimica Acta*, (2001) 379(1-2), 45–50.

- [212] Pazmiño JH, Shekhar M, Williams DW, Akatay CM, Miller JT, Delgass NW, Ribeiro FH. Metallic Pt as active sites for the water-gas shift reaction on alkali-promoted supported catalysts. *Journal of Catalysis*, (2012) 286, 279–286.
- [213] Evin HN, Jacobs G, Ruiz, Martinez J, Graham UM, Dozier A, Thomas G, Davis BH. Low temperature Water-Gas Shift/methanol steam reforming: Alkali doping to facilitate the scission of formate and methoxy C-H bonds over Pt/ceria catalyst. *Catalysis Letters*, (2008) 122(1-2), 9–19.
- [214] Evin HN, Jacobs G, Ruiz MJ, Thomas GA, Davis BH. Low temperature water-gas shift: Alkali doping to facilitate formate C-H bond cleaving over Pt/ceria catalysts-an optimization problem. *Catalysis Letters*, (2008) 120(3-4), 166–178.
- [215] Zhu X, Hoang T, Lobban LL, Mallinson RG. Significant improvement in activity and stability of Pt/TiO₂ catalyst for water gas shift reaction via controlling the amount of Na addition. *Catalysis Letters*, (2009) 129(1-2), 135–141.
- [216] Pigos JM, Brooks CJ, Jacobs G, Davis BH. Low temperature water-gas shift: Characterization of Pt-based ZrO₂ catalyst promoted with Na discovered by combinatorial methods. *Applied Catalysis A: General*, (2007) 319, 47–57.
- [217] Pigos JM, Brooks CJ, Jacobs G, Davis BH. Low temperature water-gas shift: The effect of alkali doping on the C-H bond of formate over Pt/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, (2007) 328(1), 14–26.
- [218] Zhai Y, Pierre D, Si R, et al. Alkali-stabilized Pt-OH_x species catalyze low-temperature Water-Gas Shift reactions. *Science*, (2010) 329(5999), 1633–1637.
- [219] Zapata RB, Villa AL, Montes De Correa C. Limonene epoxidation: Diffusion and reaction over PW-Amberlite in a triphasic system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (2006) 45(13), 4589–4596.
- [220] R. Barrera Zapata, A. L. Villa, and C. Montes de Correa. Limonene epoxidation: diffusion and reaction over PW-amberlite in a triphasic system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 4589-4596.
- [221] Segur J. Physical properties of glycerol and its solutions. *Glycerol [Internet]*, (1953) , 1–27. Disponible de:
http://www.aciscience.org/docs/physical_properties_of_glycerine_and_its_solutions.pdf
- [222] Jungermann E, Sonntag NO V. Glycerine : a key cosmetic ingredient. New york, BAsel, Hong Kong: 1991.

APÉNDICES

Apéndice A. Estimación de la existencia de limitaciones difusionales

Para evaluar las limitaciones de difusión externa se llevaron a cabo reacciones a diferentes velocidades de agitación (240, 360, 480 y 600 rpm), determinando su influencia sobre la rapidez de reacción inicial. También se llevaron a cabo reacciones con diferentes cantidades de catalizador (100, 200 y 300 mg) para analizar su efecto en la rapidez de reacción inicial de glicerol. Para investigar las limitaciones de difusión interna, se tamizó el catalizador con diferentes rangos de tamaños de grano, utilizando una serie de tamices estándar A.S.T.M de malla 100, 120, 150 y 200 correspondientes a 149, 125, 105 y 74 μm , respectivamente, y se midió la rapidez inicial de reacción del glicerol. Para complementar el estudio de la ausencia de limitaciones de transferencia de masa intrapartícula, también se aplicó el criterio de Weisz-Prater.

En cuanto a las limitaciones de transferencia de calor, en general es aceptado que los gradientes de temperatura en el caso de sistemas en fase líquida, no son tan frecuentes en comparación con la fase vapor, ya que las capacidades caloríficas y las conductividades térmicas de la fase líquida generalmente son mayores en un orden magnitud en comparación con la fase gaseosa [126]. Por otra parte, aunque la reacción de hidrogenólisis de glicerol es exotérmica ($\Delta H_{\text{rxn}} = -103 \text{ kJ/mol}$), la termocupla usada para medir continuamente la temperatura de la reacción durante los experimentos, no mostró cambios en ningún momento.

A-1. Efecto de la velocidad de agitación en la rapidez de reacción inicial de glicerol

Al evaluar las limitaciones de difusión externa en las reacciones de hidrogenólisis de glicerol en fase líquida acuosa, se encontró que a velocidades de agitación igual o superiores a 480 rpm, la rapidez de reacción inicial de glicerol se mantiene constante (**Fig. A-1**), por lo tanto, todos los ensayos catalíticos se realizaron con una velocidad de agitación igual 480 rpm para asegurar que el sistema catalítico se encontrara libre de limitaciones externas de transferencia de masa.

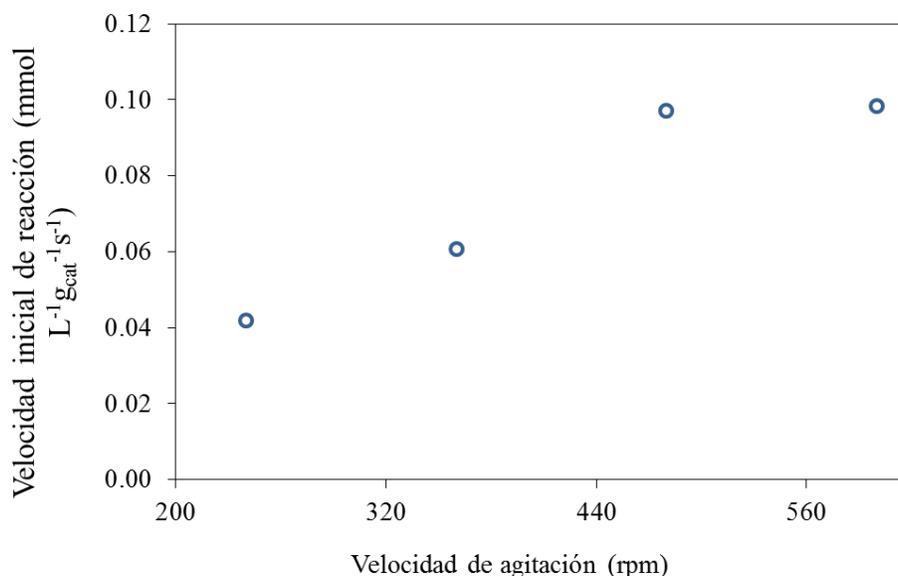


Fig. A-1. Efecto de la velocidad de agitación en la rapidez inicial de reacción de glicerol. **Condiciones de reacción:** 50 mL de solución de glicerol al 20 % w/w, 100 psi de H_2 , 0.3 g de 5Cu-5Pd-5Na-F, 220 °C.

A-2. Efecto de la cantidad de catalizador en la rapidez de reacción inicial de glicerol

La Fig. A-2. muestra el efecto de la variación de la cantidad de catalizador sobre la rapidez inicial de reacción de hidrogenólisis de glicerol, como se puede observar existe una relación lineal entre ambos parámetros en el intervalo de masa de catalizador estudiado, esto confirma una vez más la ausencia de limitaciones de transferencia de masa externas.

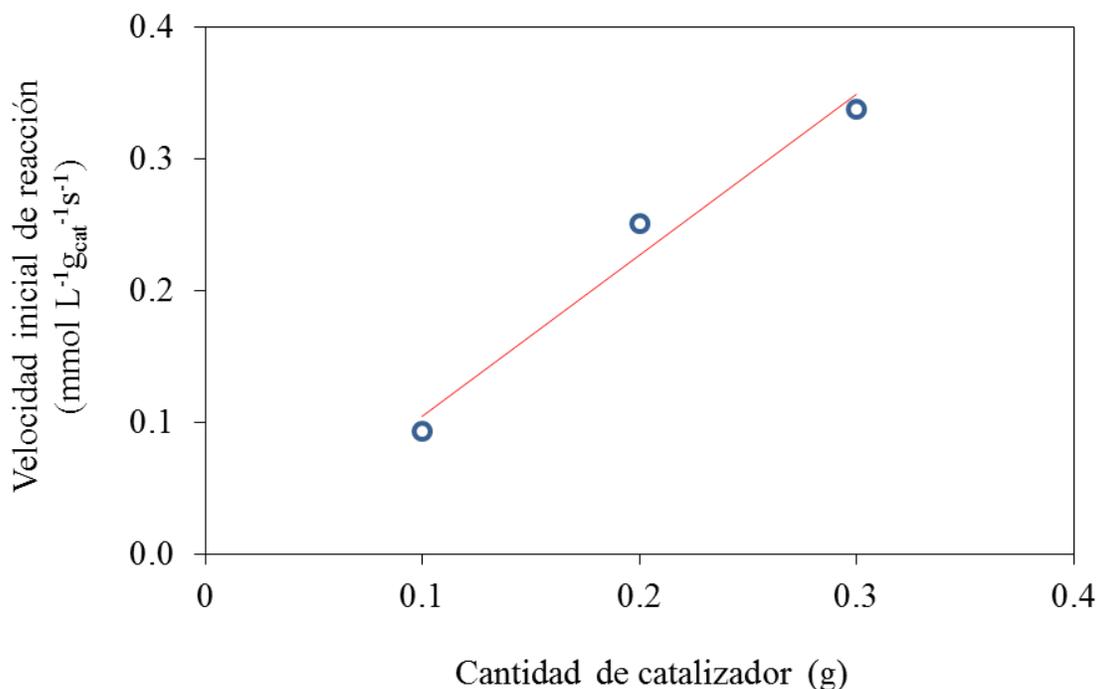


Fig. A-2. Efecto de la cantidad de catalizador (5Cu5Pd5Na-F) en la rapidez inicial de reacción del glicerol.

Condiciones de reacción: 50 mL de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 100 psi de H₂, 220 °C, 6 h, 480 rpm.

A-3. Efecto del tamaño de grano del catalizador en la rapidez de reacción inicial de glicerol

Similarmente, al evaluar las limitaciones de difusión interna, se observó que la rapidez de reacción inicial de glicerol se mantiene constante con tamaños de grano de catalizador menores o iguales a 105 μm, lo cual permite suponer que las limitaciones de difusión interna en el sistema de reacción no son significativas para este tamaño de grano o tamaños inferiores (**Tabla A-1**). Por lo tanto, todas las reacciones se realizaron con tamaños de grano comprendidos entre 105 y 74 μm, para asegurar que las limitaciones de transferencia de masa interna sean insignificantes.

Tabla A-1. Efecto del tamaño de grano en la rapidez inicial de reacción del glicerol.

Malla A.S.T.M	Rango de tamaño de grano (μm)	Diámetro promedio de grano (μm)	Rapidez inicial de glicerol (mmol L ⁻¹ ·s ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)
100	180-149	164.5	0.19
120	149-125	137.0	0.22
150	125-105	115.0	0.34
200	105-74	89.5	0.34

Condiciones de reacción: 50 mL de solución de glicerol al 20 % w/w, 100 psi de H₂, 0.3 g de 5Cu-5Pd-5Na-F, 220 °C, 480 rpm.

A-4. Aplicación del criterio de Weisz-Prater

Para la estimación del criterio Weisz-Prater se utilizó la **Ec. A-1**.

$$\Phi = \frac{-r_{obs} R^2 \rho_{part}}{De Ci} \quad (\text{Ec. A-1})$$

Donde: $-r_{obs}$ corresponde a la rapidez de reacción inicial determinada para el glicerol usando el catalizador tamizado con tamaños de grano entre 74 y 105 μm y una velocidad de agitación igual a 480 rpm. El valor obtenido es $1.6853 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{cat} \cdot \text{s}$.

R^2 es el cuadrado del radio “verdadero” en cm de las partículas catalíticas, determinado mediante pruebas de hinchamiento del catalizador, para lo cual se prepararon 10 muestras en cilindros de vidrio ($60 \times 4.7 \text{ mm}$), conteniendo cada uno 0.1 g de catalizador compactado y cuya altura inicial fue medida (h_0). Posteriormente, a cada cilindro se le adicionó aproximadamente 1.0 mL de una mezcla de reacción preparada con diferente composición másica (**ver Tabla A-2**), dichos sistemas se dejaron en reposo y el aumento en la altura del sólido fue medido periódicamente, aproximadamente después de 13 días se obtuvo un valor constante (h_f). El porcentaje de hinchamiento ($\%H$) fue estimado de acuerdo con la **Ec. A-2**.

$$\% H = \frac{h_f}{h_0} \times 100\% \quad (\text{Ec. A-2})$$

Usando los datos de la **Tabla A-2**, una correlación empírica entre el porcentaje de hinchamiento y la composición de la mezcla de reacción fue obtenida por regresión lineal múltiple usando el programa Polymath 6.0 (**Ec. A-3**). Posteriormente, usando esta ecuación se determinó el porcentaje de hinchamiento de las partículas catalíticas para la composición másica real de la mezcla de reacción final.

Tabla A-2. Porcentajes de hinchamiento del catalizador para la mezcla de reacción con diferentes composiciones másicas.

Exp.	Fracción másica (% w/w)				Hinchamiento (%)
	Agua, W	Glicerol, G	1,2-PDO, P	Acetol, A	
1	0.974	0.206	0	0	6.3
2	0.715	0.084	0.077	0.124	0.8
3	0.772	0.046	0.158	0.024	6.3
4	0.483	0.138	0.198	0.181	13.5
5	0.711	0.020	0.180	0.089	14.3
6	0.583	0.317	0.100	0	19.3
7	0	1	0	0	36.1
8	0	0	1	0	18.0
9	0	0	0	1	23.0
10	1	0	0	0	12.2

$$\% H = 4.32W + 35.31G + 18.08P + 22.07A \quad (\text{Ec. A-3})$$

Posteriormente, el radio “verdadero” de los granos del catalizador se estimó usando la **Ec. A-4**, la cual de acuerdo con estudios realizados [219, 220] da una buena representación para fenómenos de hinchamiento de partículas catalíticas. El valor obtenido es $4.868 \times 10^{-3} \text{ cm}$.

$$R = r_{\text{catalizador seco}} \left(1 + \frac{\% H}{100} \right) \quad (\text{Ec. A-4})$$

ρ_{part} es la densidad de las partículas calculada después del proceso de hinchamiento, para lo cual, primero se adicionó 3 mL de agua a una probeta graduada, luego se agregó una masa conocida de catalizador (0.2931g) y se dejó el sistema en reposo hasta completo hinchamiento del catalizador (13 días). Posteriormente, se midió el volumen desplazado por el agua, el cual se tomó como una estimación aproximada del volumen del catalizador (0.1 mL).

De es el coeficiente de difusividad efectiva, el cual se calculó usando la **Ec. A-5**. En la cual, el coeficiente de difusión del glicerol en el agua (D_{G-A}) fue estimado bajo las condiciones de reacción mediante el programa Aspen Plus, usando la ecuación de Othmer-Thaker recomendada para soluciones acuosas diluidas. El valor obtenido es $1.307 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

$$De = D_{G-A} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (\text{Ec. A-5})$$

La fracción de espacio vacío o porosidad (ε) se calculó de acuerdo con la **Ec. A-6**, para lo cual se usó el volumen de poro ($V_p = 0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$) obtenido por adsorción de N_2 para el catalizador usado, la masa de catalizador usada durante la adsorción de N_2 ($m = 0.047 \text{ g}$) y la densidad de las partículas después de hinchamiento (ρ_{part}). El valor obtenido corresponde a 0.5688.

$$\varepsilon = \frac{m \times V_p}{m \times V_p + \left(\frac{m}{\rho_{part}} \right)} \quad (\text{Ec. A-6})$$

El factor de tortuosidad (τ) se calculó de acuerdo con la **Ec. A-7**, en la cual se usó el valor obtenido anteriormente para la fracción de espacio vacío. El valor obtenido es 1.8352.

$$\tau = \frac{\varepsilon}{1 - \pi \left[(1 - \varepsilon) \frac{3}{4\pi} \right]^{2/3}} \quad (\text{Ec. A-7})$$

Finalmente, C_i corresponde a la concentración inicial de glicerol en la solución de reacción, cuyo valor es $2.22 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$.

De acuerdo con los anteriores resultados, el valor obtenido para el criterio Weisz-Prater (Φ) fue 1.3015×10^{-3} , lo cual confirma que nuestro sistema está libre de efectos internos de transferencia de masa, ya que de acuerdo con dicho criterio se debe obtener un valor para el $\Phi \ll 1$ para que no existan limitaciones internas de transferencia de masa.

Apéndice B. Determinación de la concentración de H₂ en la fase líquida

Con el fin de expresar correctamente la rapidez de reacción, es necesario conocer la concentración real de H₂ en la fase líquida de reacción. Sin embargo, no se encontraron datos en la literatura para la solubilidad del H₂ en una mezcla de agua-glicerol a las diferentes condiciones de reacción del presente estudio. Por lo tanto, para determinar la concentración de H₂ en la fase líquida se desarrolló el siguiente procedimiento analítico:

Se consultó la constante de Henry del H₂ en agua pura a 25 °C, cuyo valor corresponde a 7.10×10^4 atm. Posteriormente usando la ecuación de Van't Hoff (**Ec. A-8**) se determinó el valor de dicha constante a la temperatura deseada (180, 200 y 220 °C).

$$K_H(T) = K_H(T^\circ) \text{Exp} \left[-C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right) \right] \quad (\text{Ec. A-8})$$

Donde:

T = Temperatura deseada (180, 200 y 220 °C)

T° = Temperatura estándar (298.15 K)

$C = -\frac{\Delta H_{\text{solución}}}{R_{\text{gases}}}$, constante para el gas en el solvente (agua)

$K_H(T^\circ)$ = Constante de solubilidad del gas en el solvente a la temperatura de referencia (298.15 K)

Un procedimiento similar se llevó a cabo para determinar la constante de Henry del H₂ en glicerol puro a partir del valor de la misma a 25 °C (1.86×10^5 atm) [205, 206] [Glycerine. A key cosmetic ingredient. Edited by Eric Jungermman. Norman O. V. Sonntag. Ed. Marcel Dekkey. Inc. New York, U. S. A. 1991. 460p.]. [Hammel A., Von. Z. Physik. Chem. 90, 1915, 121-125]. [Drucker E. and Males E. Z. Physik. Chem. 75, 1911, 405-436].

Posteriormente usando la Ley de Henry para una mezcla binaria (**Ec. A-9**) se determinó la constante de Henry y por lo tanto, la concentración de H₂ en la mezcla glicerol-agua a las diferentes condiciones de la reacción.

$$\ln K_{H_2\text{mix}} = X_1 \ln K_{H_2\text{Glic}} + X_2 \ln K_{H_2\text{Agua}} - a_{1,2} X_1 X_2 \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde:

$K_{H_2\text{mix}}$ = Constante de Henry del H₂ en la mezcla glicerol-agua

X_1 = Fracción molar de glicerol en la mezcla glicerol-agua

$K_{H_2\text{Glic}}$ = Constante de Henry del H₂ en glicerol puro a la temperatura deseada

X_2 = Fracción molar de agua en la mezcla glicerol-agua

$K_{H_2\text{Agua}}$ = Constante de Henry del H₂ en agua pura a la temperatura deseada

$a_{1,2}$ = Constante para las mezclas de solventes, el cual se tomó como $a_{1,2} = 0$ para mezclas ideales.

Apéndice C. Composiciones en el equilibrio para la mezcla de reacción glicerol-agua simulada por Aspen Plus.

Tabla C-1. Composiciones en el equilibrio para la mezcla de reacción glicerol-agua simulada por Aspen Plus para una solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 220 °C y una presión autógena de 450 psi (31.03 Bar).

Flujo molar (kmol/h)	Mezcla líquida	Hidrógeno	Vapor	Líquido
Agua	0.1584511	0	0.0250274	0.1334236
Glicerol	0.00774893	0	1.15E-05	0.0077374
Hidrógeno	0	0.0096	0.00956715	3.29E-05
Fracción molar				
Agua	0.9533759	0	0.7232089	0.9449675
Glicerol	0.0466241	0	0.00033303	0.0547998
Hidrógeno	0	1	0.2764581	0.00023269
Flujo total (kmol/h)	0.1662	0.0096	0.0346061	0.1411939
Flujo total (L/min)	0.0793663	0.0371957	0.7171263	0.0796765
Temperatura (°C)	101.2445	-244.2104	220	220
Presión (Bar)	1.01325	6.894757	31.02641	31.02641
Fracción vapor	0	1	1	0
Fracción líquida	1	0	0	1

Apéndice D. Espectros XRD deconvolucionados usando el programa Jade.

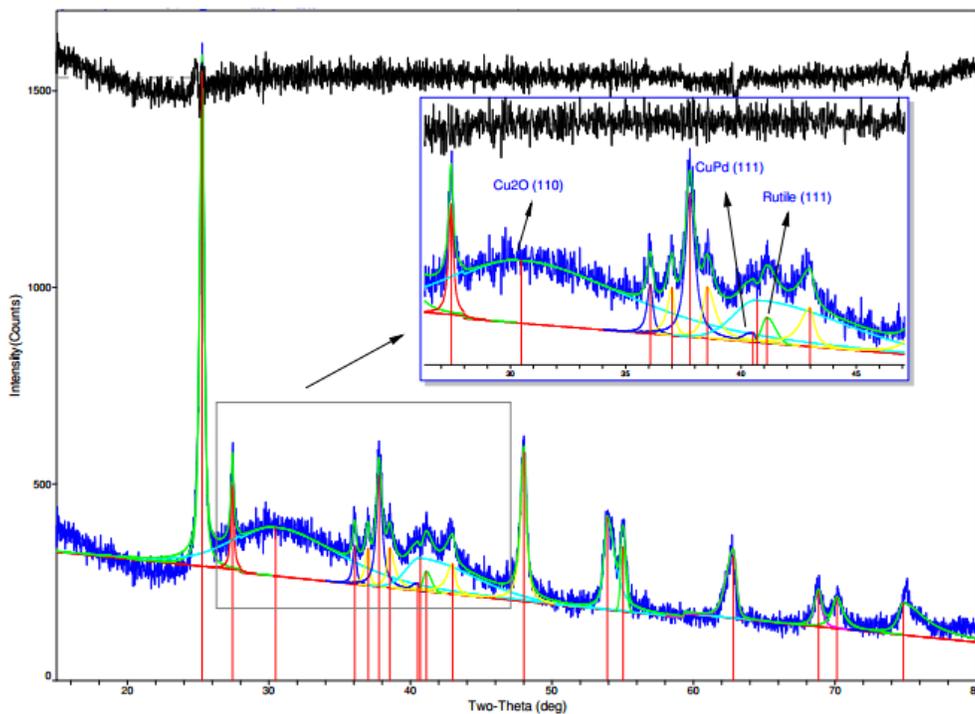


Fig. D-1. Espectro XRD deconvolucionado del catalizador 5Cu5Pd.

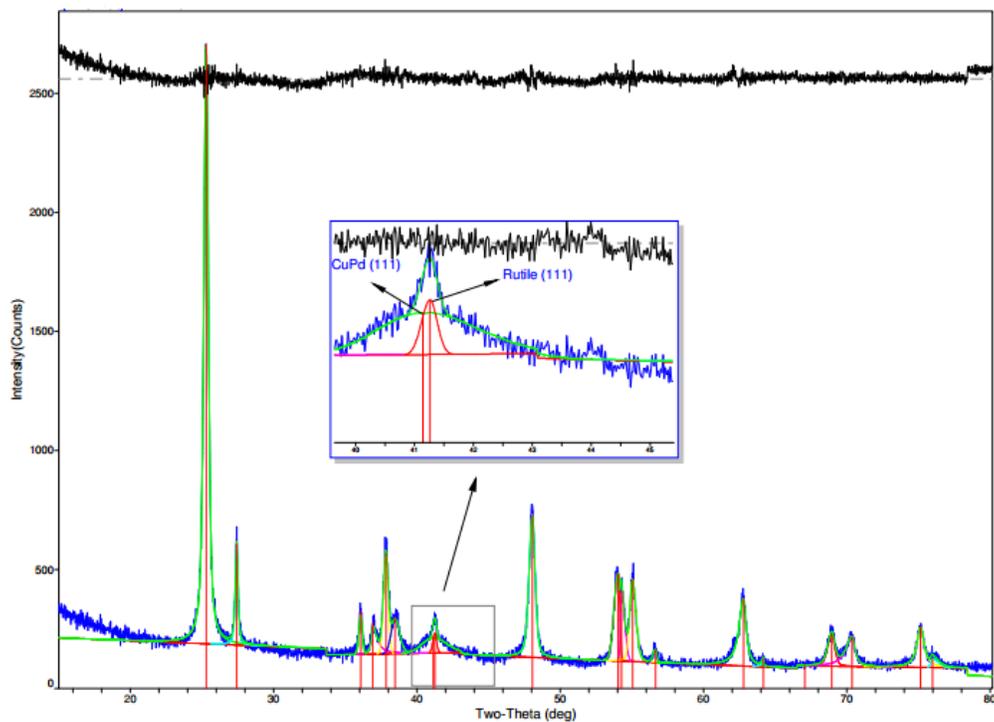


Fig. D-2. Espectro XRD deconvolucionado del catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

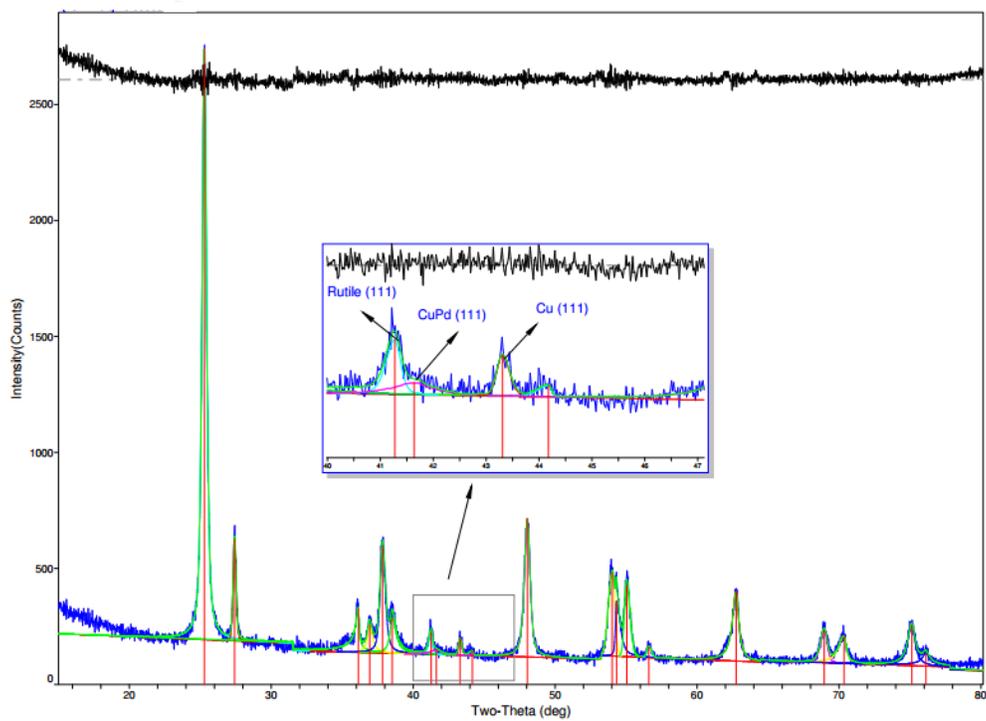


Fig. D-3. Espectro XRD deconvolucionado del catalizador 5Cu1.5Pd5Na.

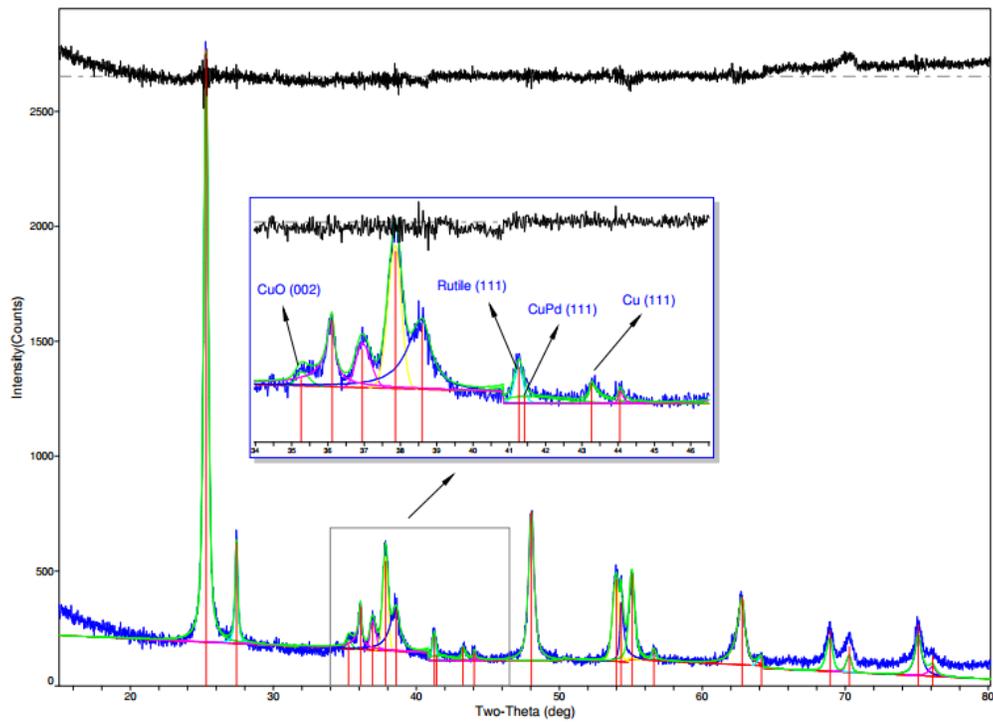


Fig. D-4. Espectro XRD deconvolucionado del catalizador 5Cu0.5Pd5Na.

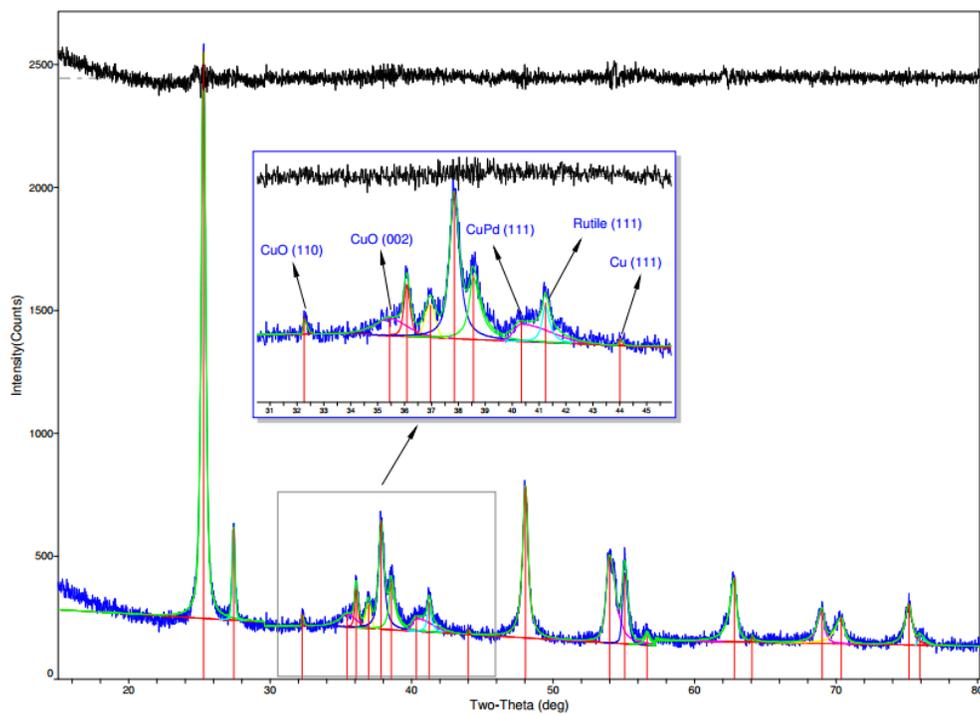


Fig. D-5. Espectro XRD deconvolucionado del catalizador 10Cu5Pd5Na.

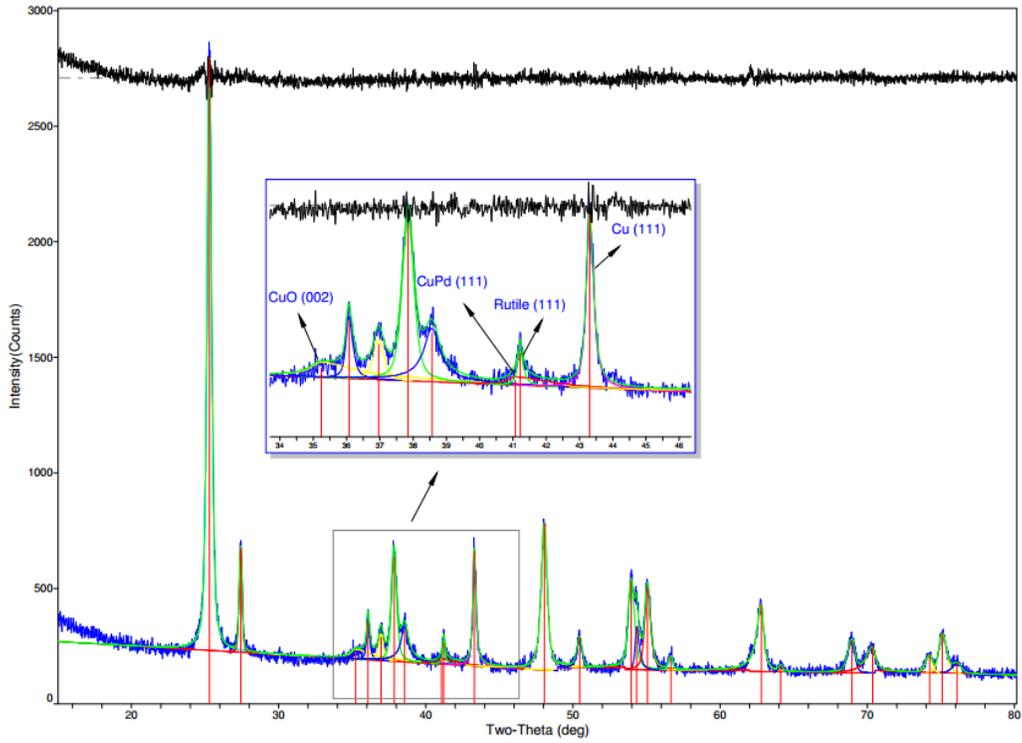


Fig. D-6. Espectro XRD deconvolucionado del catalizador 10Cu1.5Pd5Na.

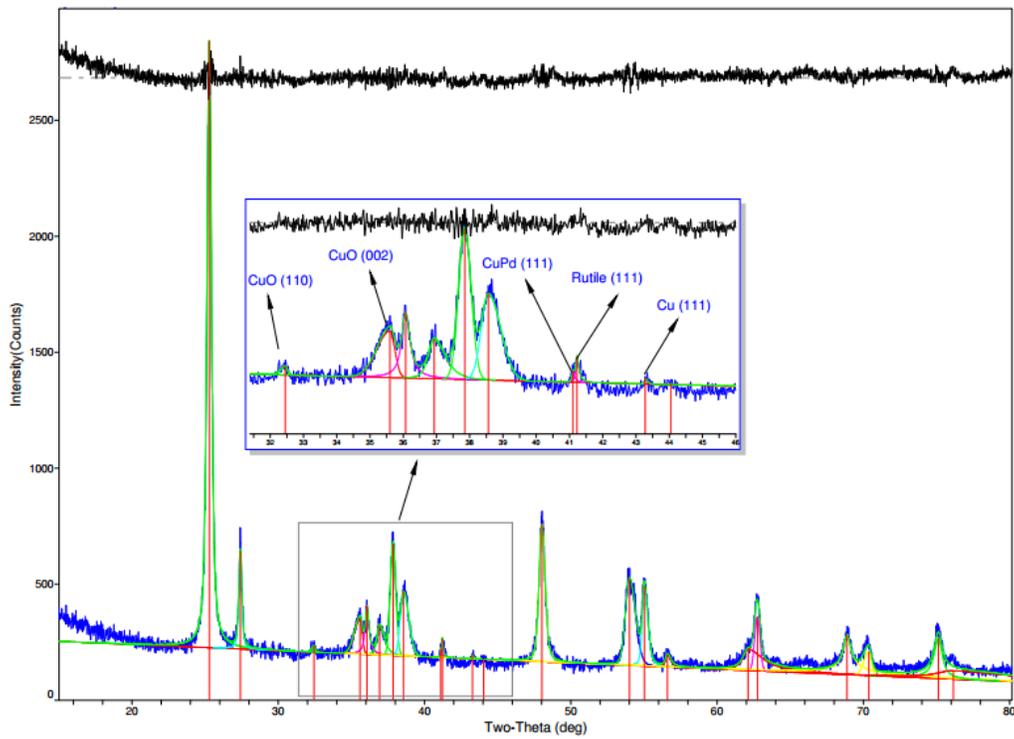


Fig. D-7. Espectro XRD deconvolucionado del catalizador 10Cu0.5Pd5Na.

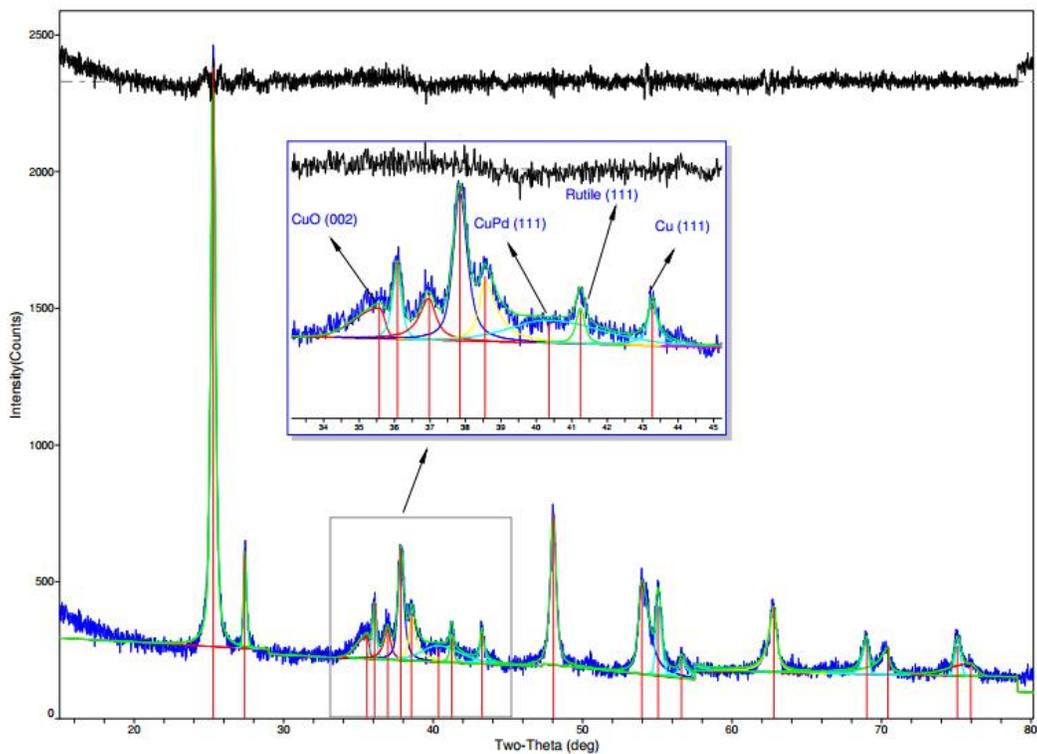


Fig. D-8. Espectro XRD deconvolucionado del catalizador 15Cu5Pd5Na.

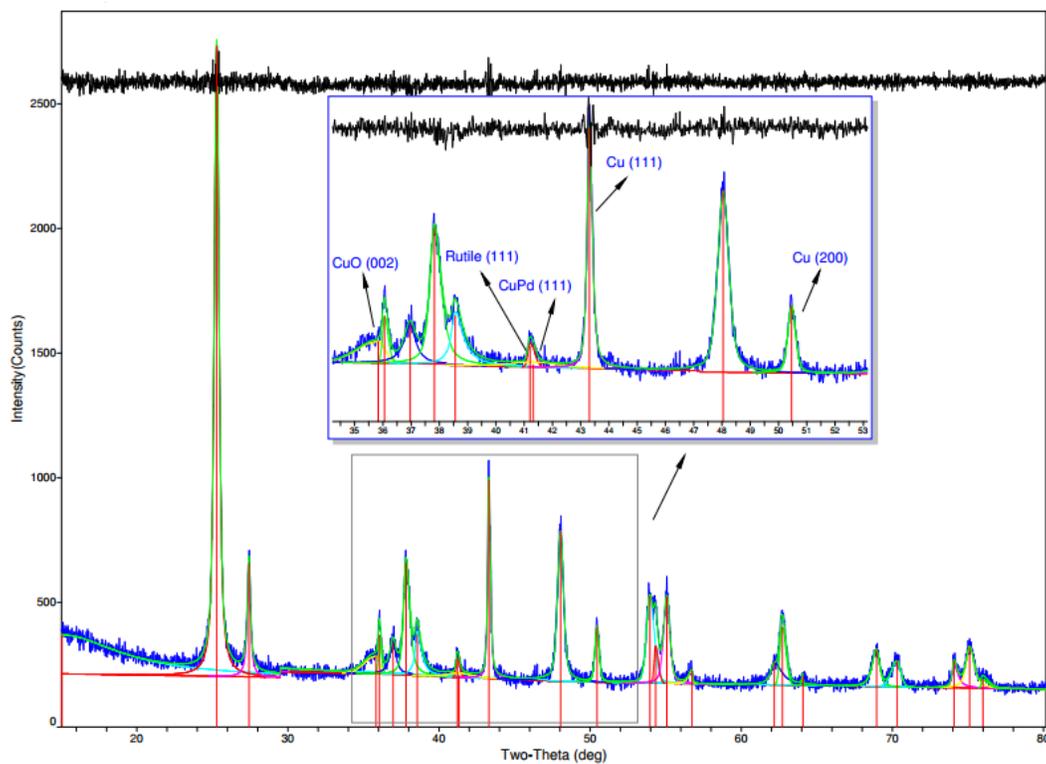


Fig. D-9. Espectro XRD deconvolucionado del catalizador 15Cu1.5Pd5Na.

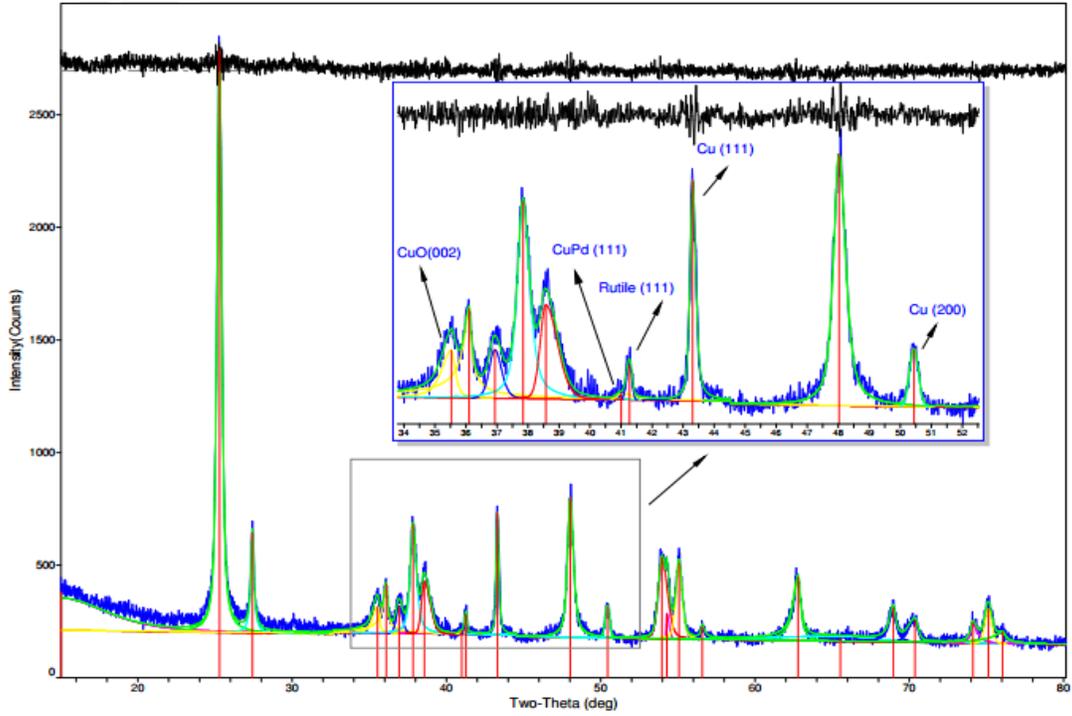


Fig. D-10. Espectro XRD deconvolucionado del catalizador 15Cu_{0.5}Pd₅Na.

Apéndice E. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu.

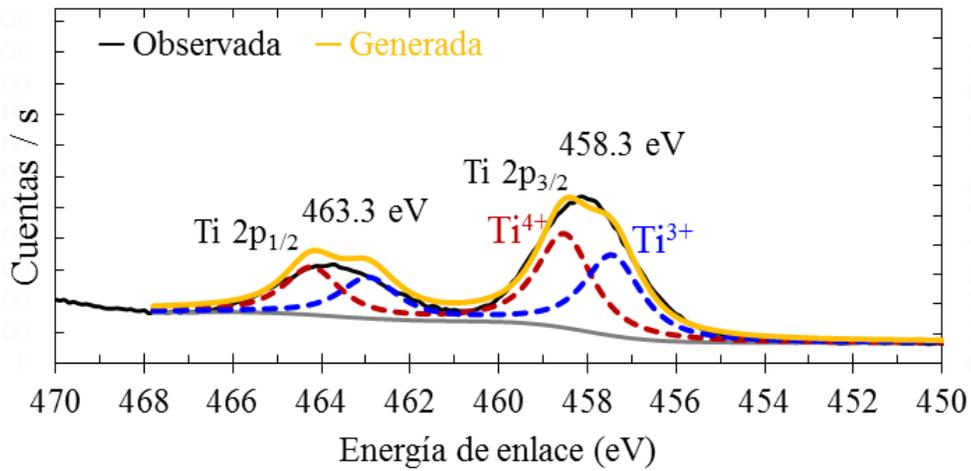


Fig. E-1. Espectro XPS de Ti 2p para el catalizador 5Cu.

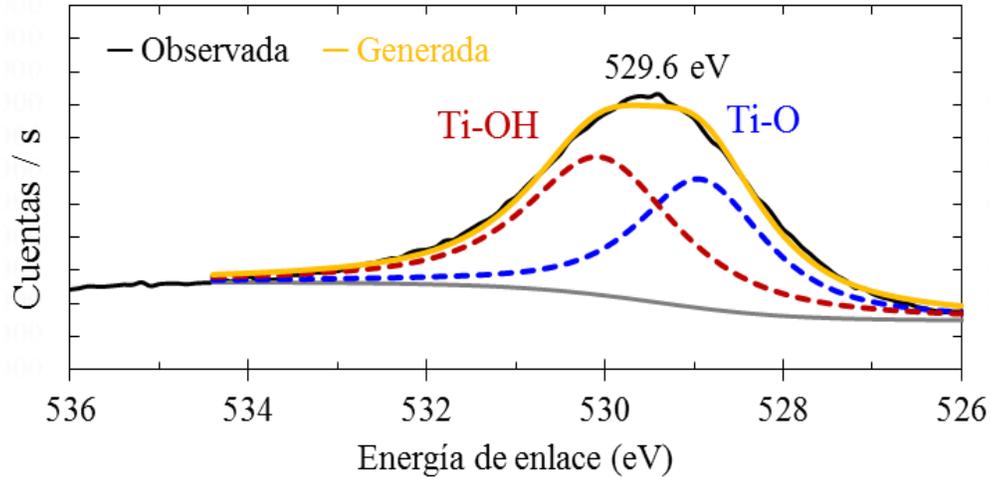


Fig. E-2. Espectro XPS de O 1s para el catalizador 5Cu.

Tabla E-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	% At.	% At. Total
O 1s	528.9	1.692	Ti-O	32.66	73.50
	530.1	1.982	Ti-OH	40.87	
Ti 2p	457.4	1.539	Ti ³⁺	11.47	24.32
	458.5	1.480	Ti ⁴⁺	12.86	
Cu 2p	931.5	2.502	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	0.97	2.18
	933.2	2.935	Cu ²⁺	1.21	

Apéndice F. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Na.

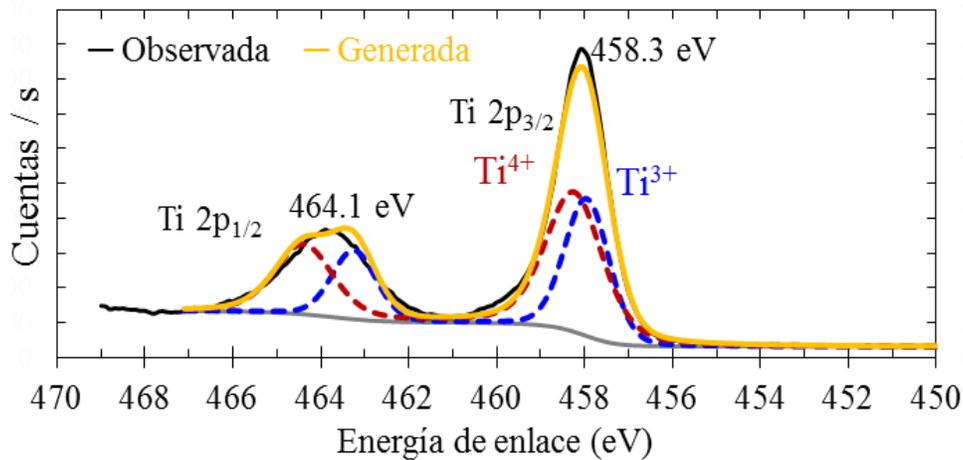


Fig. F-1. Espectro XPS de Ti 2p para el catalizador 5Cu5Na.

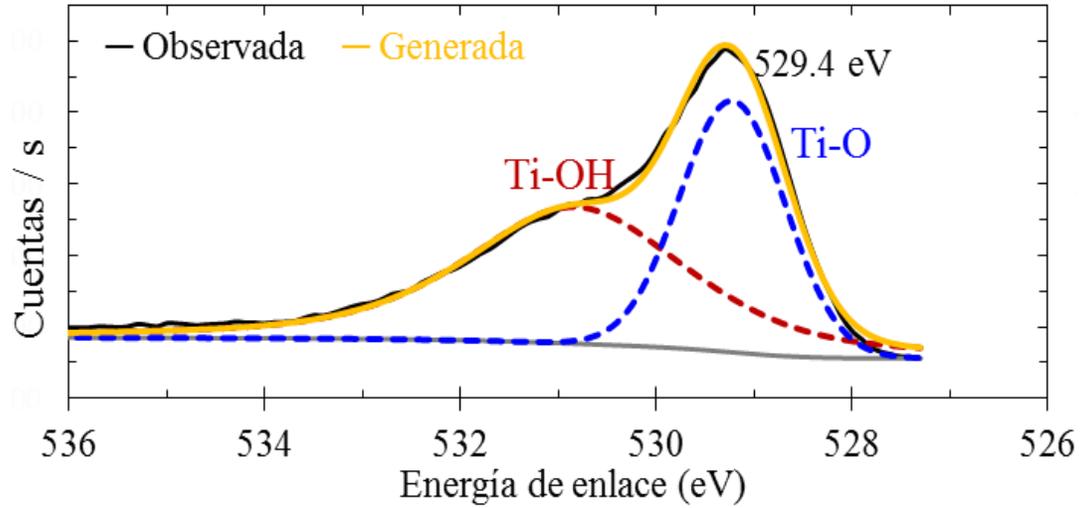


Fig. F-2. Espectro XPS de O 1s para el catalizador 5Cu5Na.

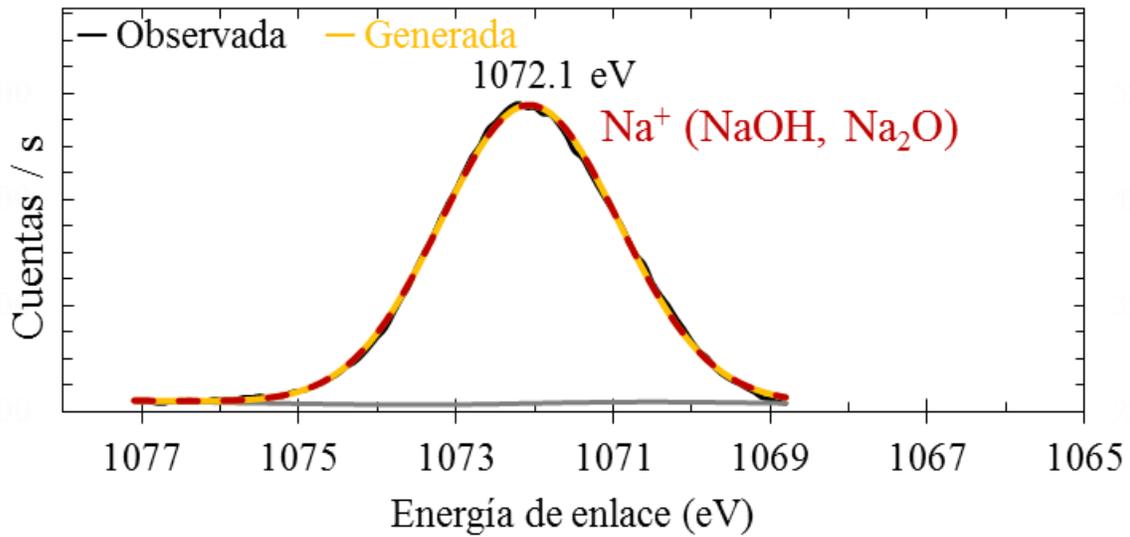


Fig. F-3. Espectro XPS de Na 1s para el catalizador 5Cu5Na.

Tabla F-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Na.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	% At.	% At. Total
O 1s	529.2	1.267	Ti-O	25.92	63.31
	530.8	2.664	Ti-OH	37.39	
Ti 2p	457.9	1.187	Ti ³⁺	8.08	19.70
	458.2	1.543	Ti ⁴⁺	11.62	
Na 1s	1072.1	2.684	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	15.31	15.31
Cu 2p	932.4	2.188	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	0.32	1.68
	933.5	2.588	Cu ²⁺	1.36	

Apéndice G. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Pd.

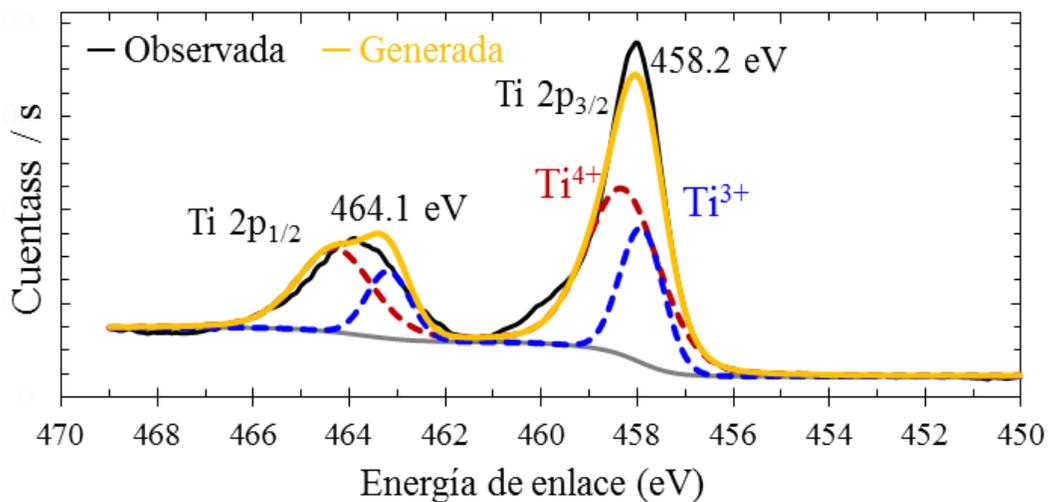


Fig. G-1. Espectro XPS de Ti 2p para el catalizador 5Pd.

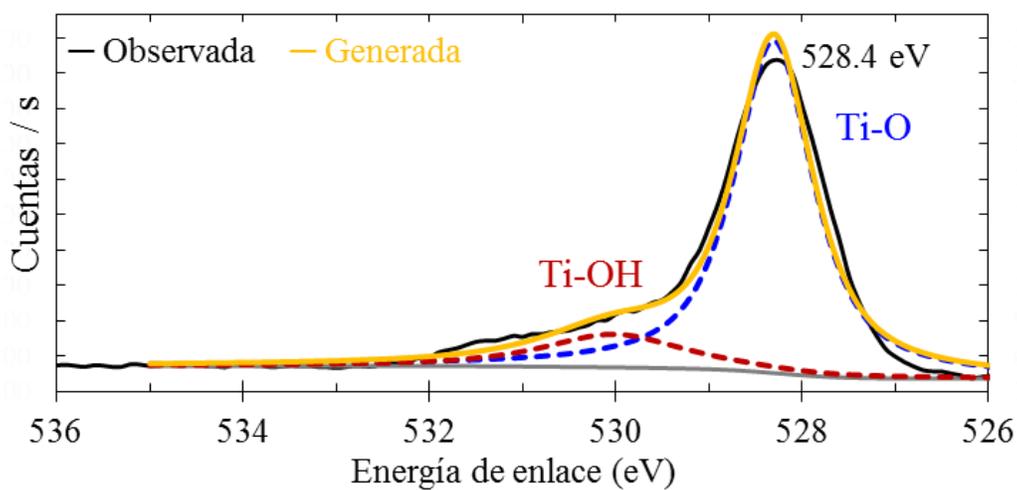


Fig. G-2. Espectro XPS de O 1s para el catalizador 5Pd.

Tabla G-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Pd.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	% At.	% At. Total
O 1s	529.2	1.339	Ti-O	37.38	73.15
	530.9	2.164	Ti-OH	35.78	
Ti 2p	457.9	1.065	Ti ³⁺	7.32	24.43
	458.3	1.834	Ti ⁴⁺	17.11	
Pd 3d	334.3	1.117	Pd ⁰	1.33	2.42
	335.5	2.059	PdO, Pd ²⁺	1.09	

Apéndice H. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 5Pd5Na.

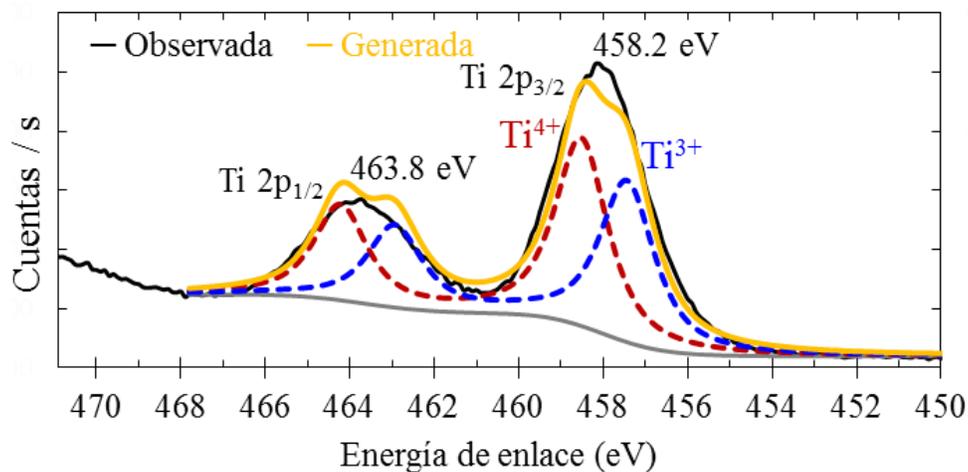


Fig. H-1. Espectro XPS del Ti 2p catalizador 5Pd5Na.

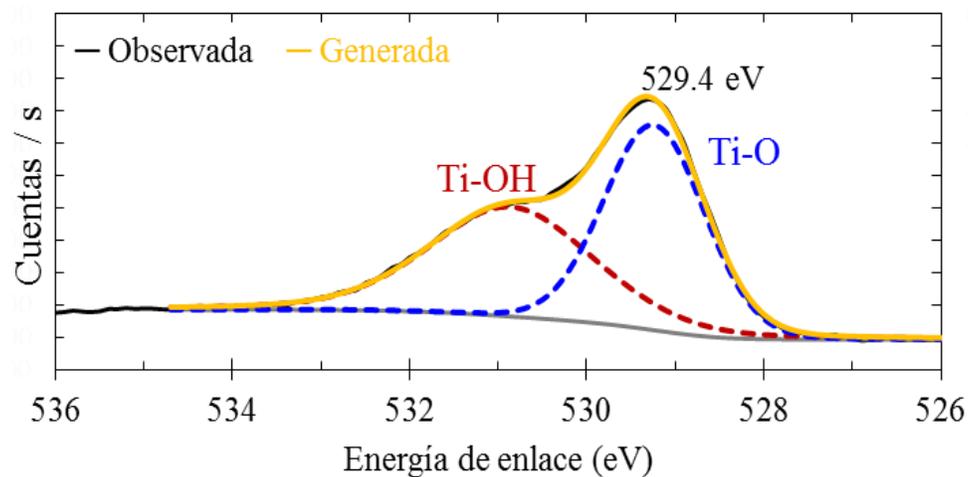


Fig. H-2. Espectro XPS del O 1s catalizador 5Pd5Na.

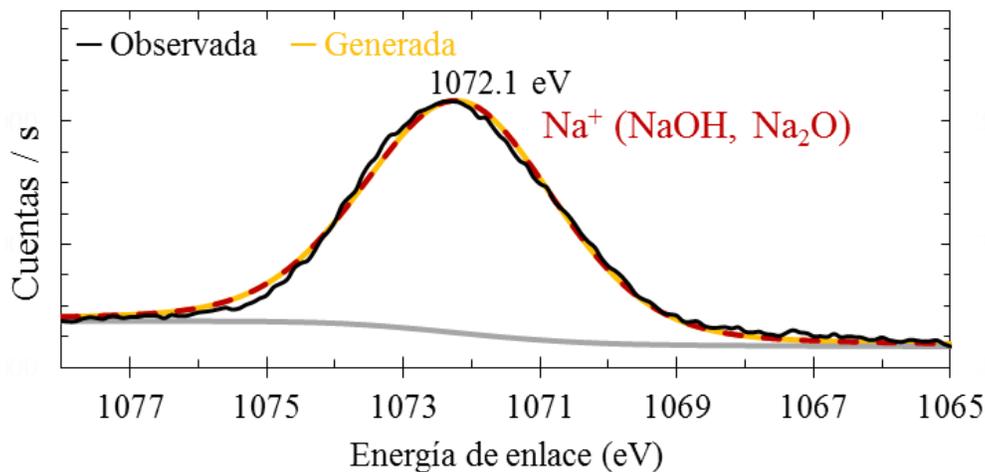


Fig. H-3. Espectro XPS del Na 1s catalizador 5Pd5Na.

Tabla H-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Pd5Na.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	% At.	% At. Total
O 1s	528.9	1.692	Ti-O	28.39	63.94
	530.1	1.982	Ti-OH	35.56	
Ti 2p	457.4	1.539	Ti ³⁺	9.98	21.16
	458.5	1.480	Ti ⁴⁺	11.19	
Na 1s	1072.2	3.314	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	12.60	12.60
Pd 3d	334.4	1.660	Pd ⁰	0.76	2.30
	335.8	2.778	PdO, Pd ²⁺	1.54	

Apéndice I. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd.

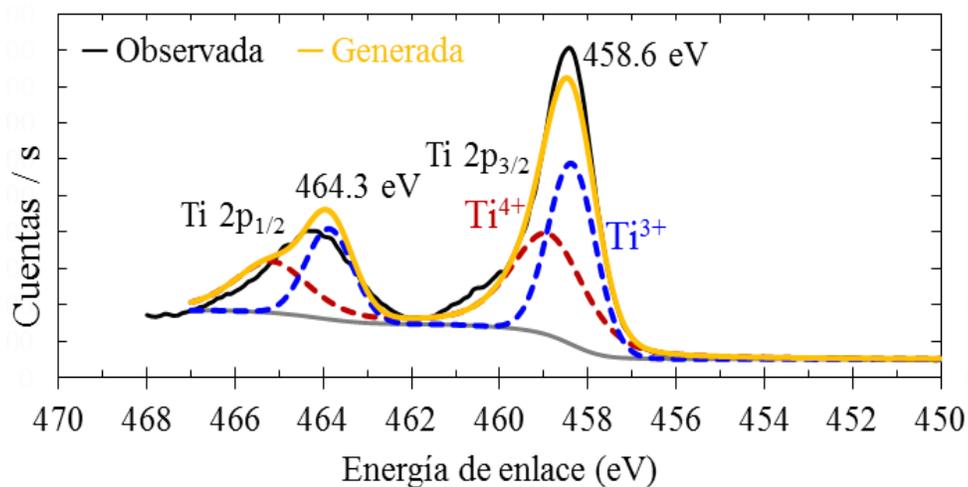


Fig. I-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd.

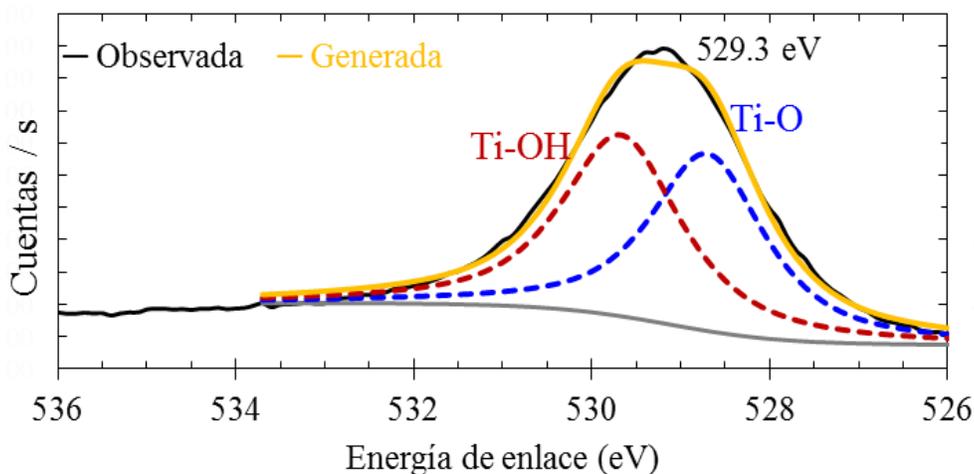


Fig. I-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd.

Tabla I-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	529.6	1.296	Ti-O	38.72	67.99
	530.9	2.321	Ti-OH	29.27	
Ti 2p	458.4	1.254	Ti ³⁺	12.49	25.60
	458.9	1.974	Ti ⁴⁺	13.11	
Cu 2p	932.2	2.289	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	3.19	4.99
	934.0	3.088	Cu ²⁺	1.80	
Pd 3d	334.9	1.073	Pd ⁰	0.60	1.42
	336.3	2.181	PdO, Pd ²⁺	0.82	

Apéndice J. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

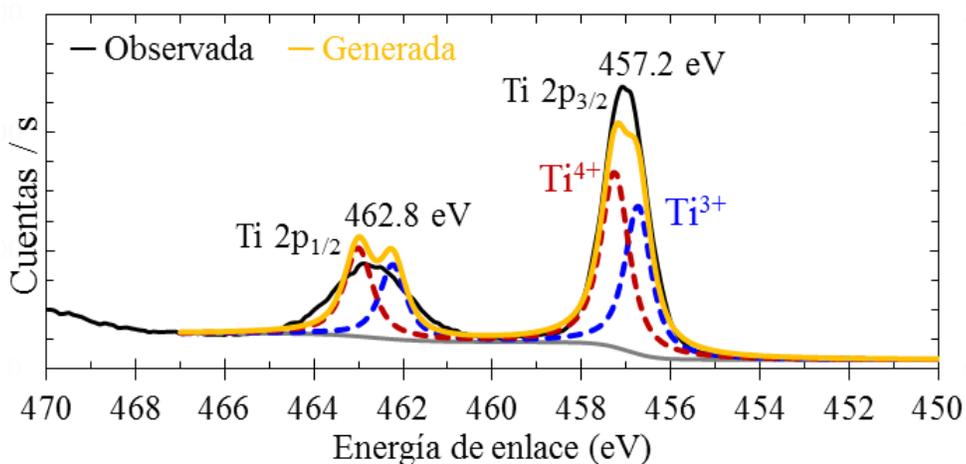


Fig. J-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

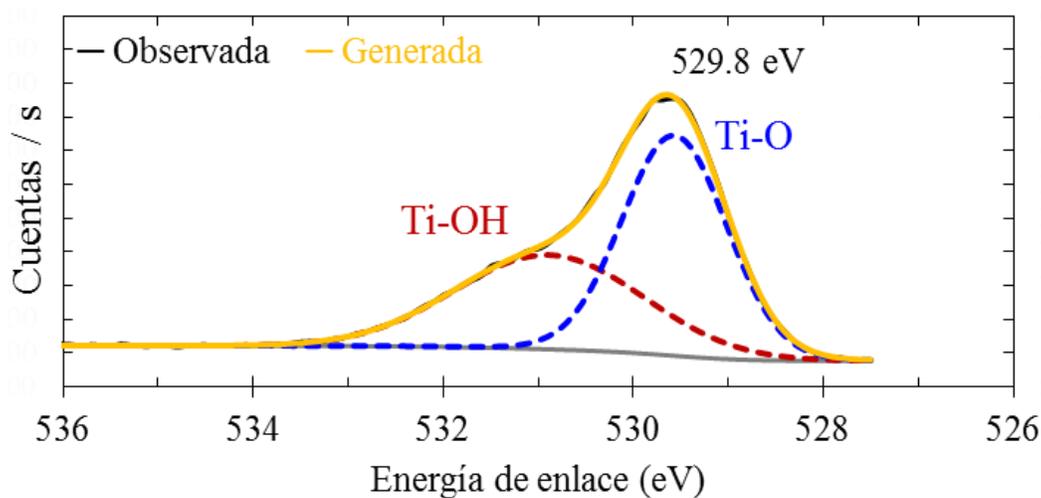


Fig. J-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

Tabla J-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd5Na-F.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	528.4	1.045	Ti-O	45.88	60.22
	530.5	1.789	Ti-OH	14.34	
Ti 2p	456.8	0.713	Ti ³⁺	7.20	17.49
	457.3	0.752	Ti ⁴⁺	10.29	
Na 1s	1072.0	3.083	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	17.55	17.55
Cu 2p	930.7	2.066	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	3.82	3.82
Pd 3d	333.0	0.663	Pd ⁰	0.87	1.32
	334.0	1.055	PdO, Pd ²⁺	0.45	

Apéndice K. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd5Na-L.

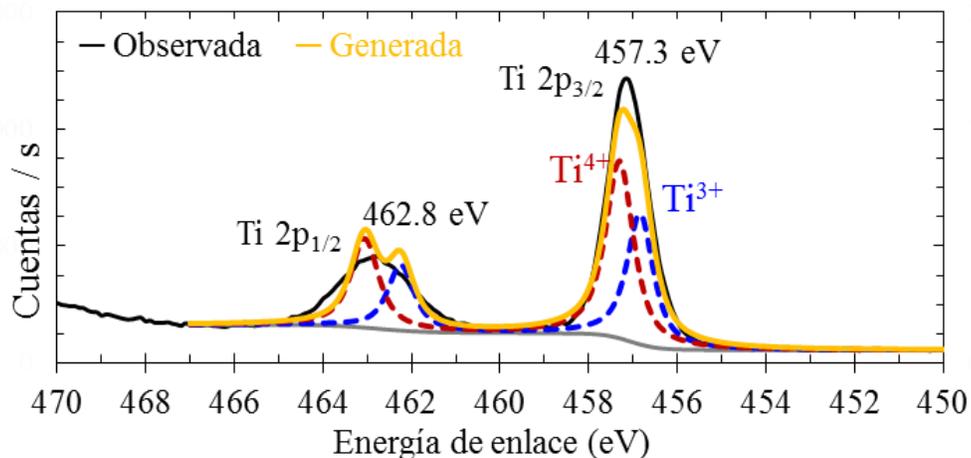


Fig. K-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd5Na-L.

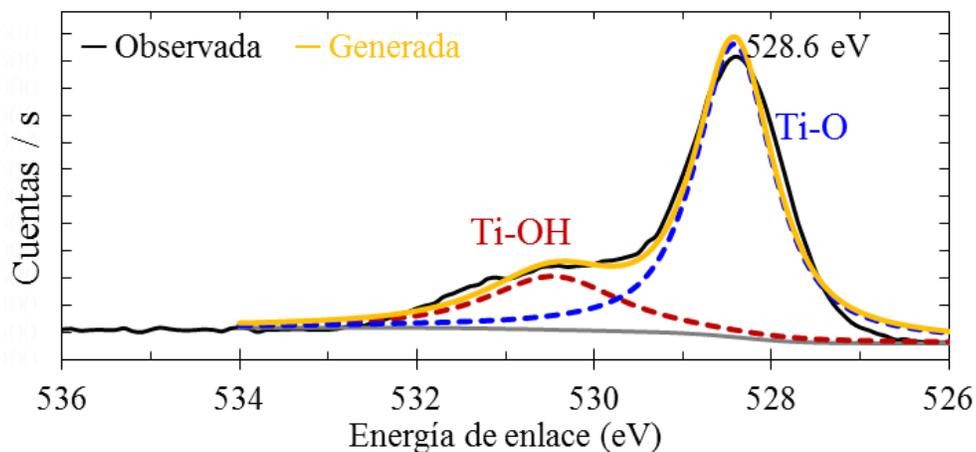


Fig. K-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd5Na-L.

Tabla K-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd5Na-L.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	% At.	% At. Total
O 1s	528.3	1.008	Ti-O	56.13	66.17
	530.4	1.808	Ti-OH	10.04	
Ti 2p	456.7	0.703	Ti ³⁺	9.65	21.89
	457.3	0.755	Ti ⁴⁺	12.24	
Na 1s	1070.6	8.437	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	7.11	7.11
Cu 2p	931.2	1.856	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	3.54	3.54
Pd 3d	332.8	0.879	Pd ⁰	0.74	1.29
	334.0	1.534	PdO, Pd ²⁺	0.54	

Apéndice L. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu-R1.

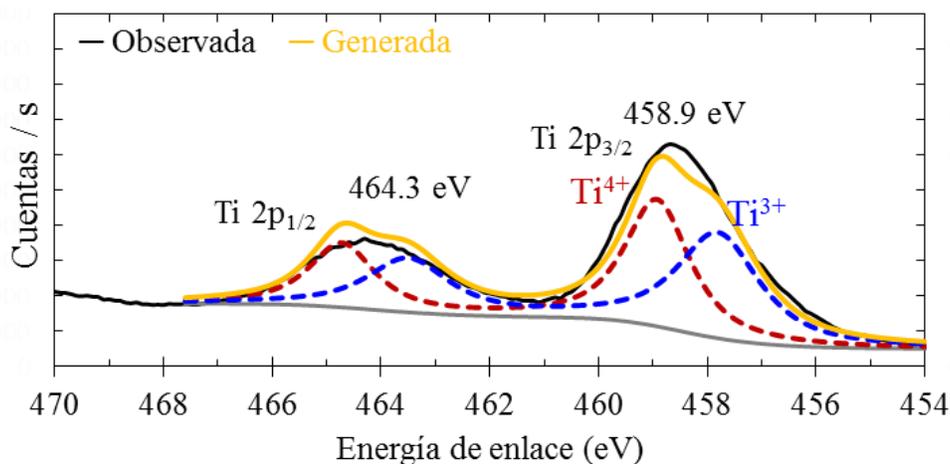


Fig. L-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu-R1.

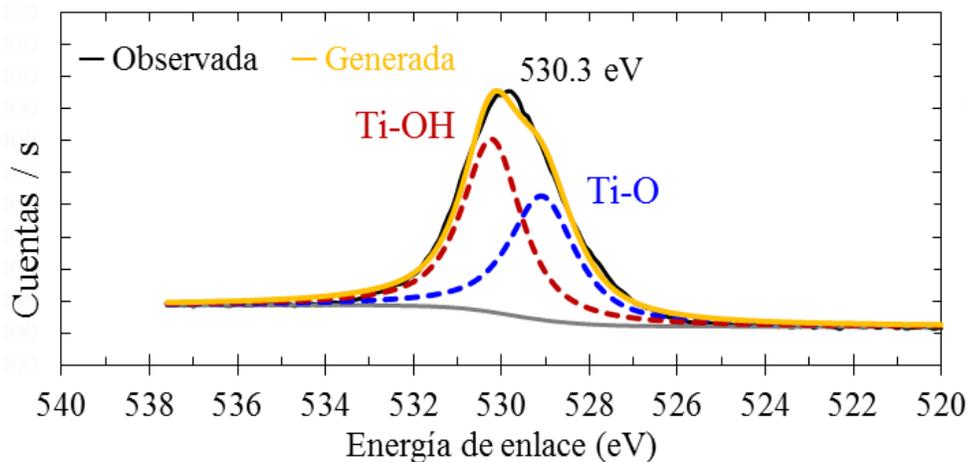


Fig. L-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu-R1.

Tabla L-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu-R1.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	% At.	% At. Total
O 1s	528.9	1.692	Ti-O	28.01	72.22
	530.3	1.982	Ti-OH	44.21	
Ti 2p	457.4	1.539	Ti ³⁺	10.81	26.29
	458.5	1.481	Ti ⁴⁺	15.48	
Cu 2p	931.5	2.511	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	0.20	1.49
	933.2	2.815	Cu ²⁺	1.29	

Apéndice M. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd5Na-R1.

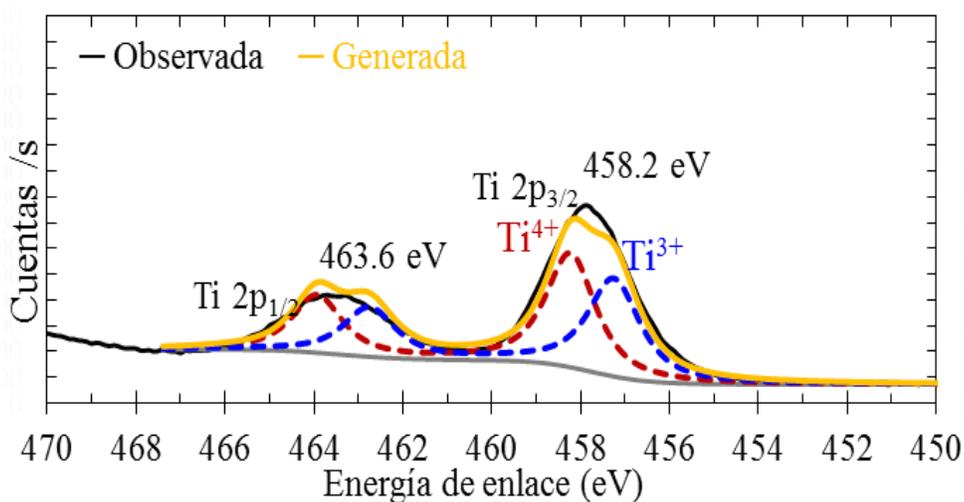


Fig. M-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R1.

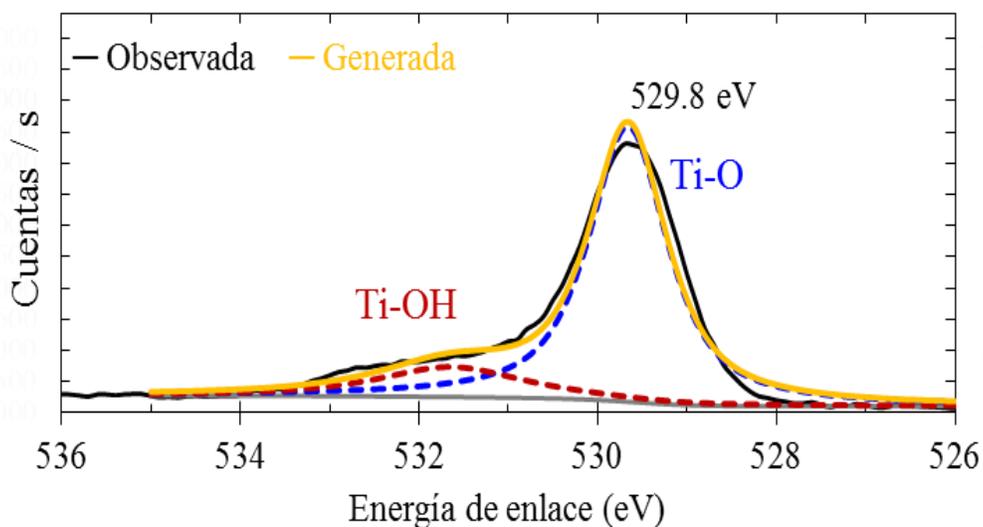


Fig. M-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R1.

Tabla M-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R1.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	528.4	1.049	Ti-O	53.03	71.74
	530.5	1.901	Ti-OH	18.70	
Ti 2p	456.8	0.683	Ti ³⁺	7.88	19.81
	457.3	0.744	Ti ⁴⁺	11.93	
Na 1s	1065.9	4.703	Na ⁺ (Na ₂ CO ₃)	1.61	4.90
	1070.9	4.811	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	3.29	
Cu 2p	930.7	1.198	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	2.29	2.29
Pd 3d	333.1	1.010	Pd ⁰	1.26	1.26

Apéndice N. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd5Na-R2.

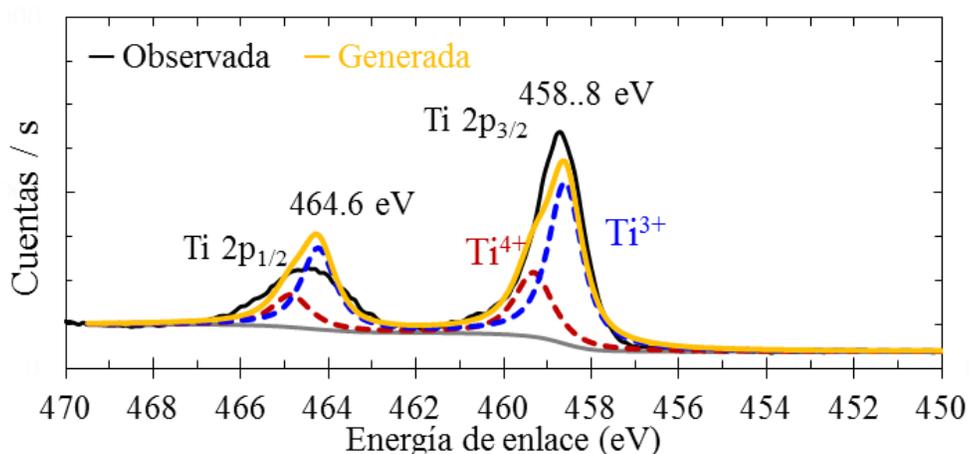


Fig. N-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R2.

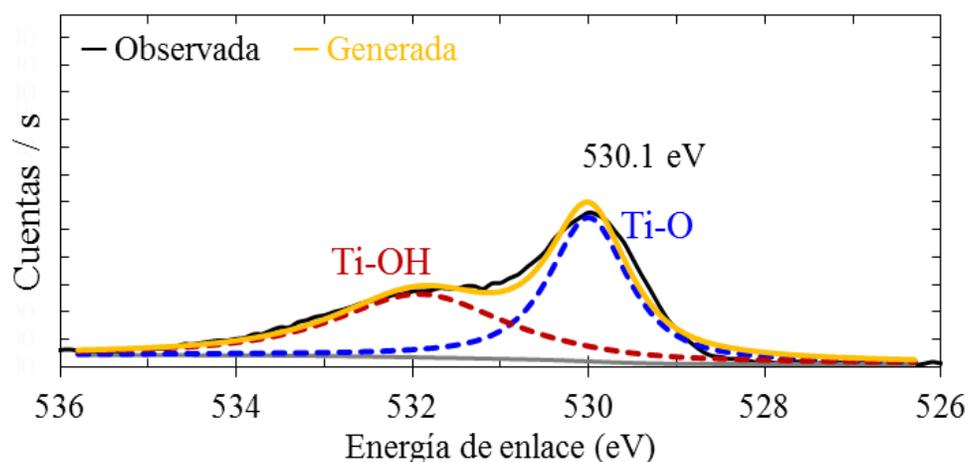


Fig. N-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R2.

Tabla N-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R2.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	530.0	1.060	Ti-O	36.94	71.83
	531.9	2.289	Ti-OH	34.90	
Ti 2p	458.6	0.928	Ti ³⁺	12.51	17.95
	459.3	1.016	Ti ⁴⁺	5.450	
Na 1s	1067.9	4.094	Na ⁺ (Na ₂ CO ₃)	1.360	5.67
	1073.1	5.662	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	4.310	
Cu 2p	932.9	2.660	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	2.870	2.87
Pd 3d	334.9	0.684	Pd ⁰	0.740	1.67
	335.5	1.415	PdO, Pd ²⁺	0.930	

Apéndice Ñ. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu5Pd5Na-R3.

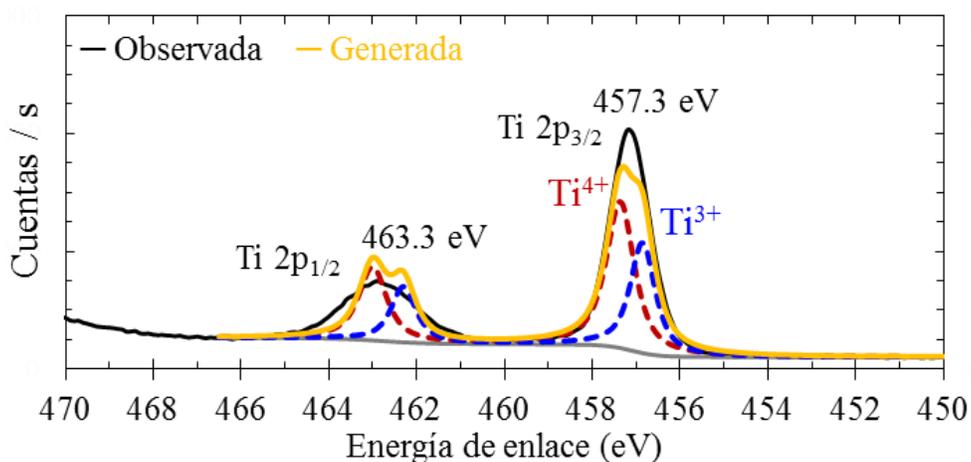


Fig. Ñ-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R3.

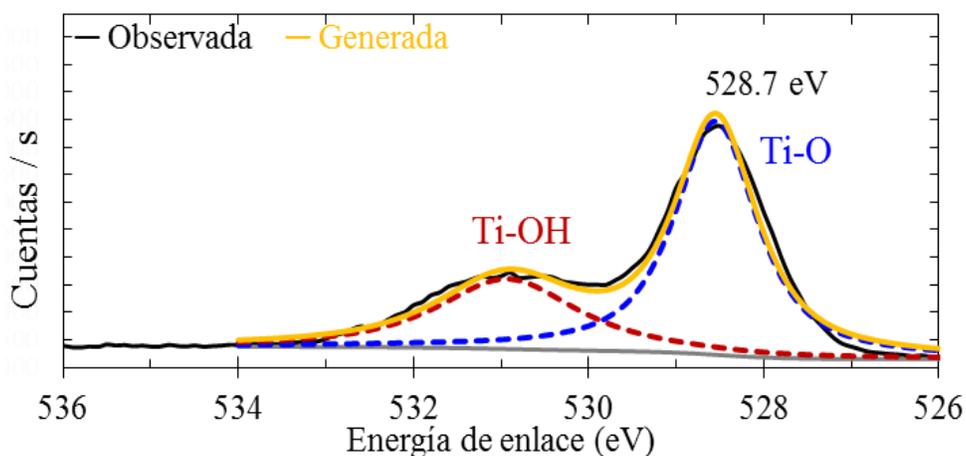


Fig. Ñ-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R3.

Tabla Ñ-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu5Pd5Na-R3.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	528.5	1.120	Ti-O	48.29	72.66
	530.9	1.882	Ti-OH	24.37	
Ti 2p	456.8	0.679	Ti ³⁺	7.21	17.94
	457.4	0.763	Ti ⁴⁺	10.73	
Na 1s	1067.2	7.770	Na ⁺ (Na ₂ CO ₃)	2.85	4.76
	1072.0	5.768	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	1.91	
Cu 2p	930.2	2.110	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	2.16	3.37
	933.9	1.625	Cu ²⁺	1.21	
Pd 3d	334.9	0.697	Pd ⁰	0.72	1.27
	335.5	1.447	PdO, Pd ²⁺	0.54	

Apéndice O. Imágenes HRTEM representativas, tomadas de varias regiones de los catalizadores mono y bimetalicos promovidos y no promovidos por Na.

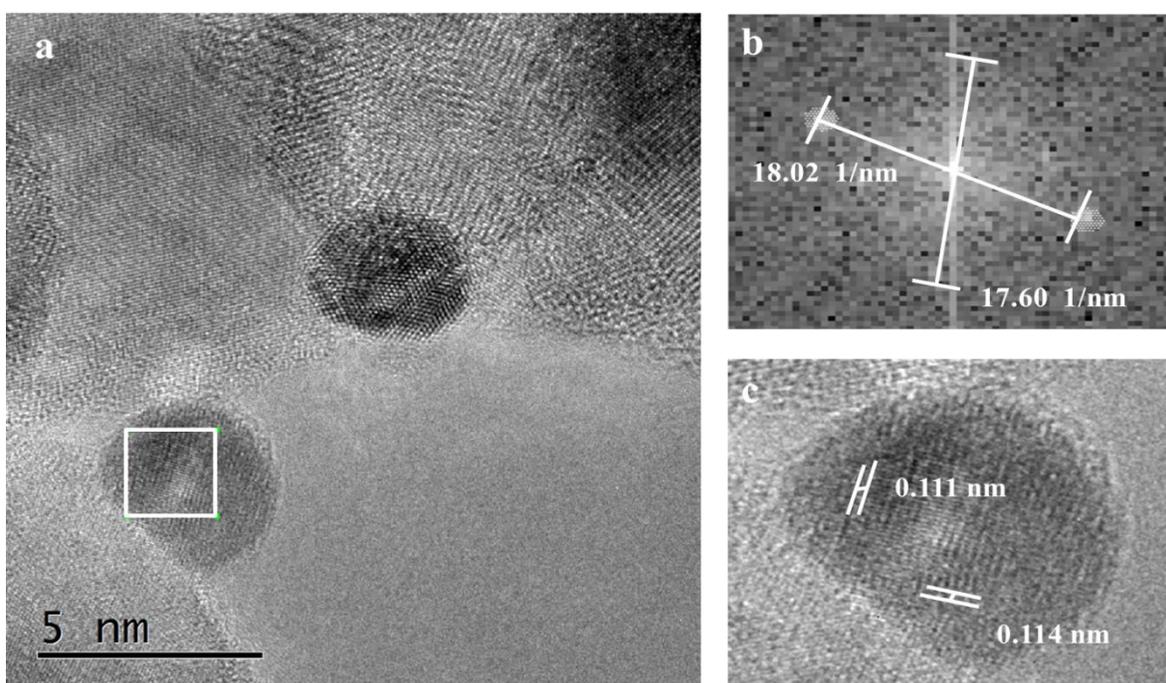


Fig. O-1. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu5Pd (b) TF de partículas bimetalicas de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

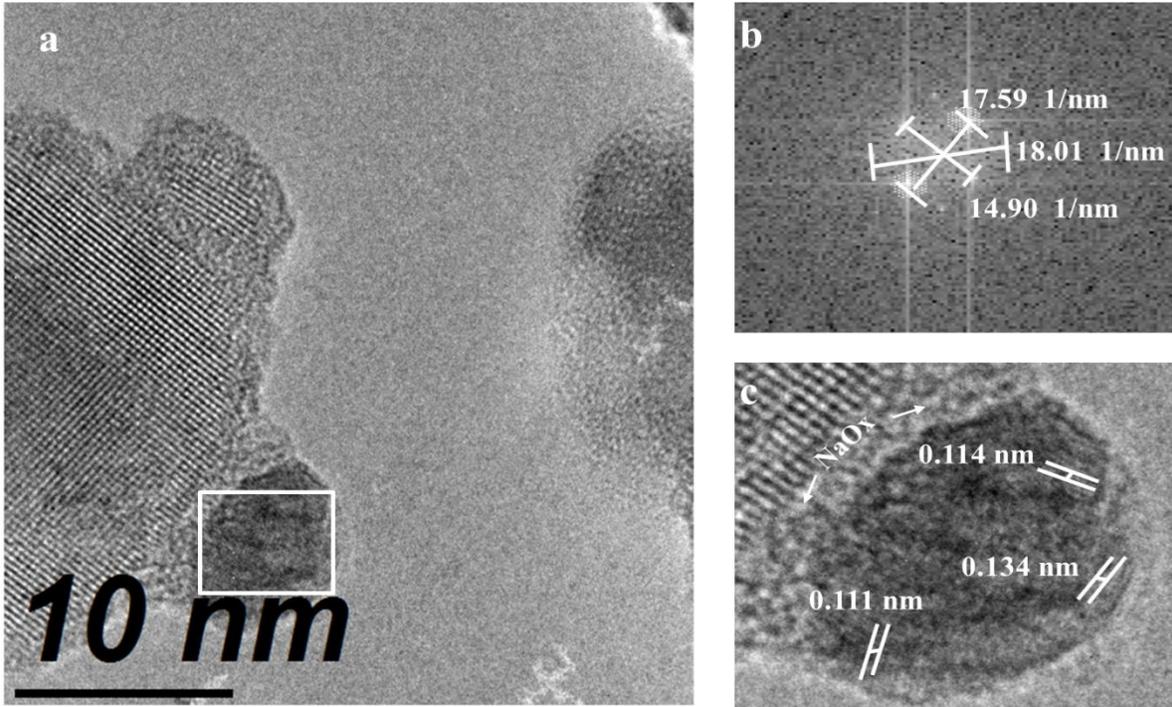


Fig. O-2. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu0.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

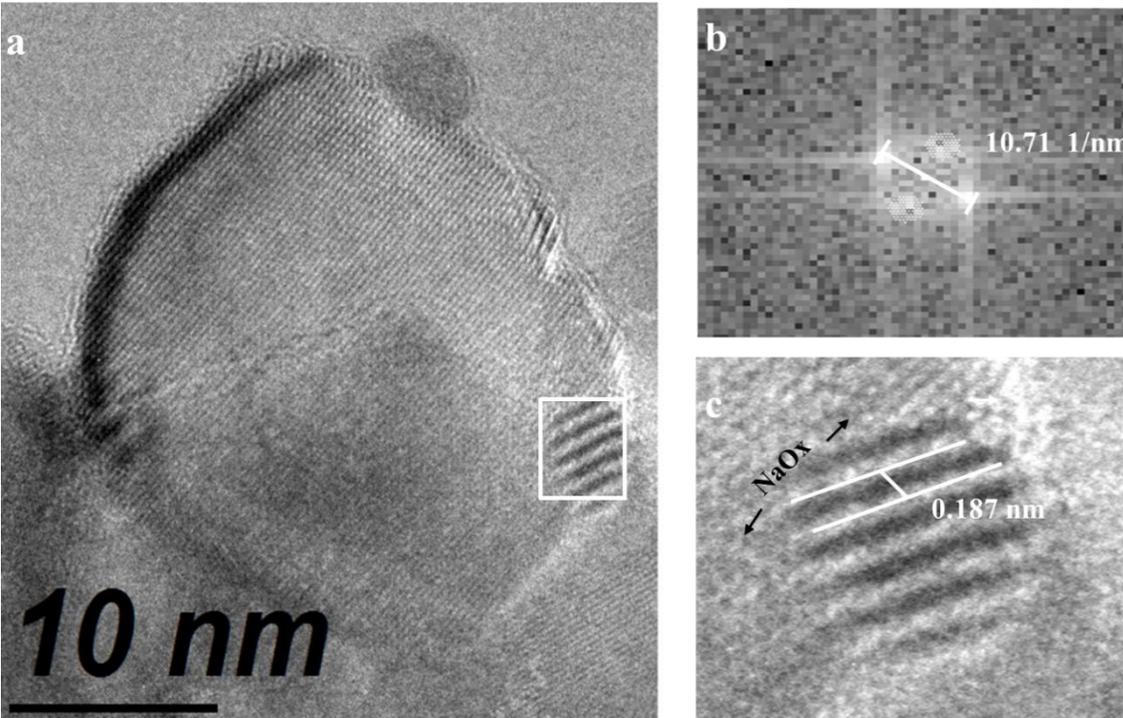


Fig. O-3. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu1.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

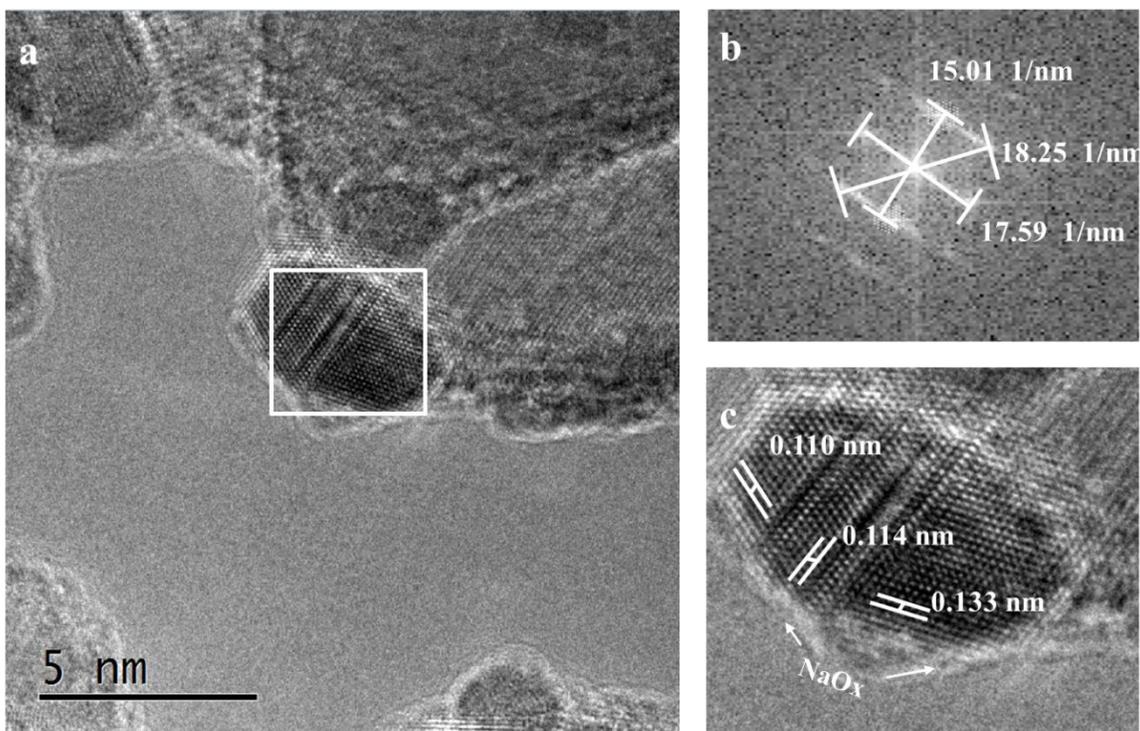


Fig. O-4. (a) imagen HRTEM del catalizador 5Cu5Pd5Na-F; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd

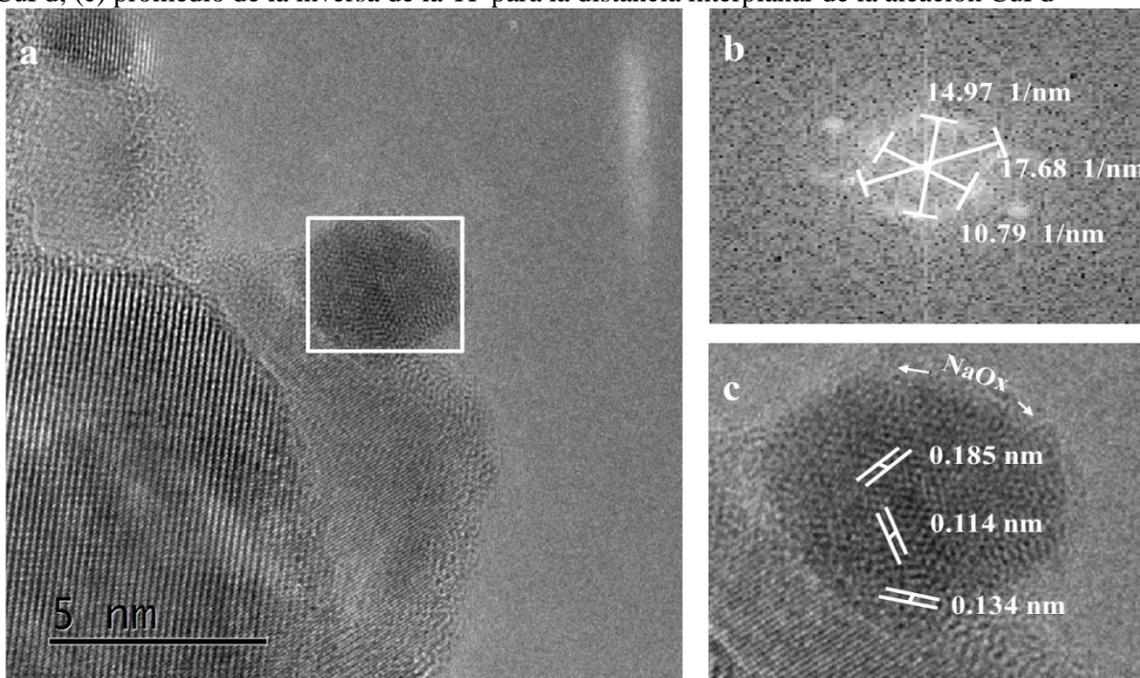


Fig. O-5. (a) imagen HRTEM del catalizador 10Cu0.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

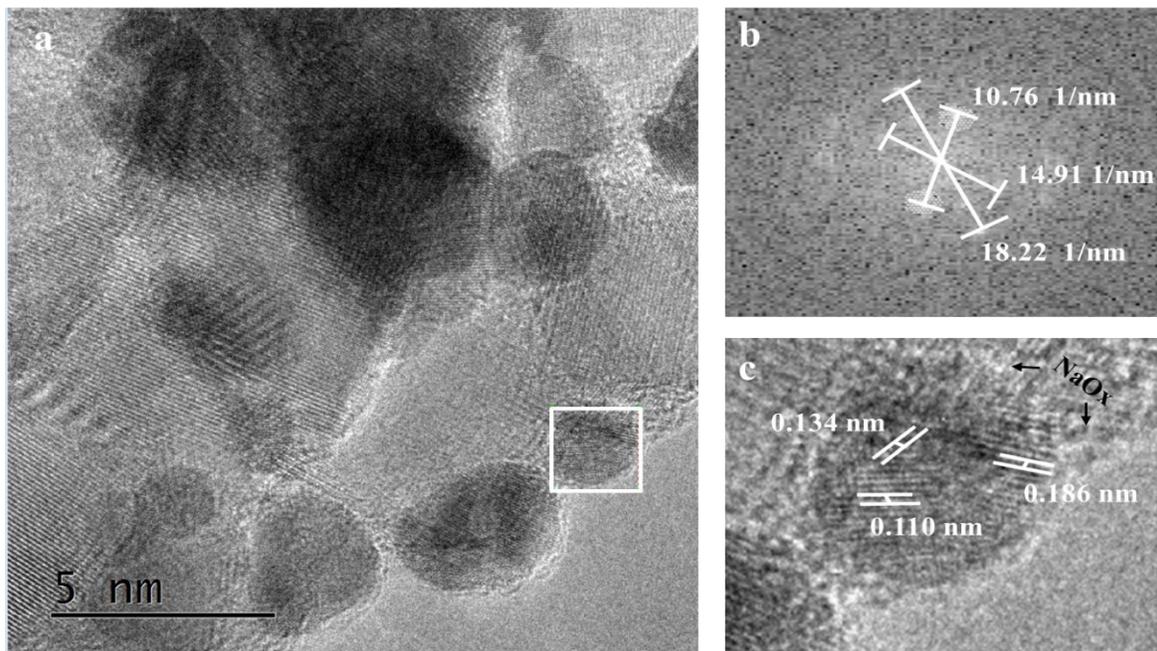


Fig. O-6. (a) imagen HRTEM del catalizador 10Cu1.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

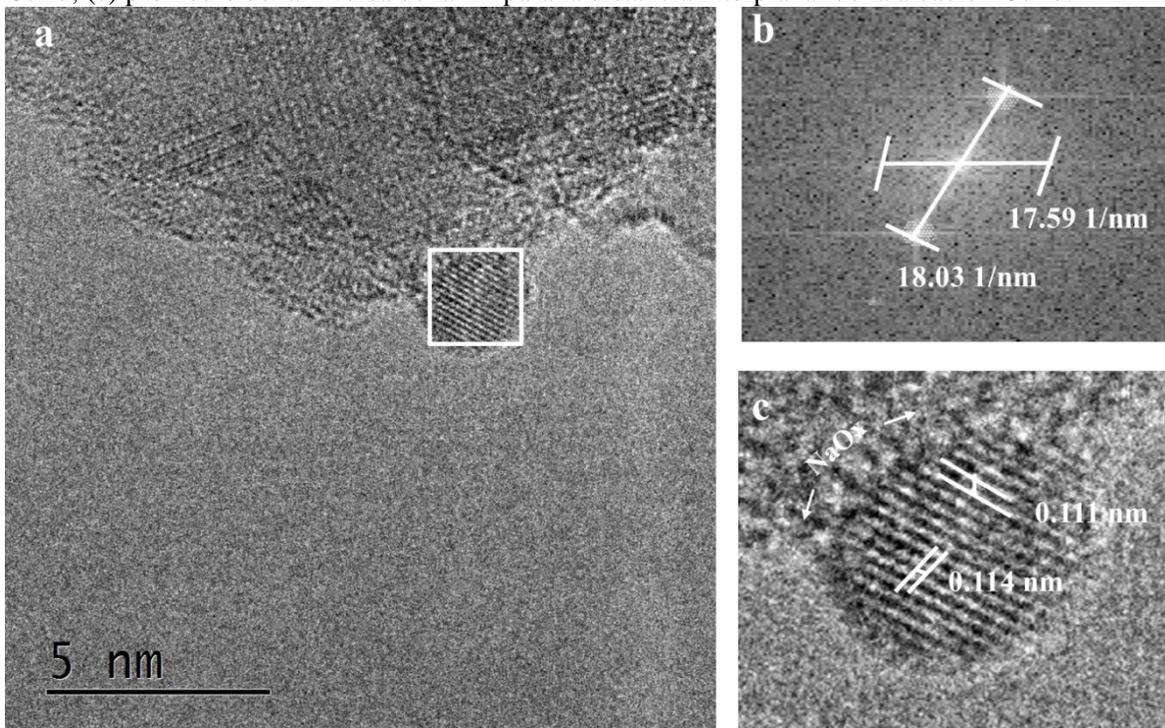


Fig. O-7. (a) imagen HRTEM del catalizador 10Cu5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetalica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

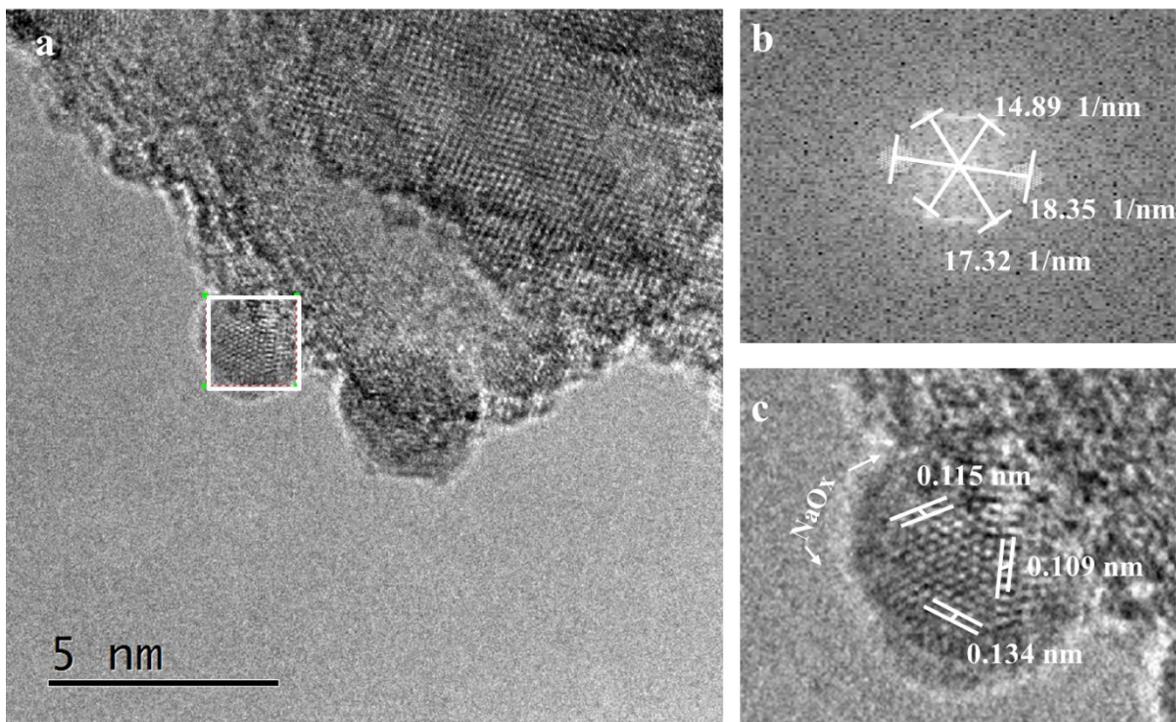


Fig. O-8. (a) imagen HRTEM del catalizador 15Cu0.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetálica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

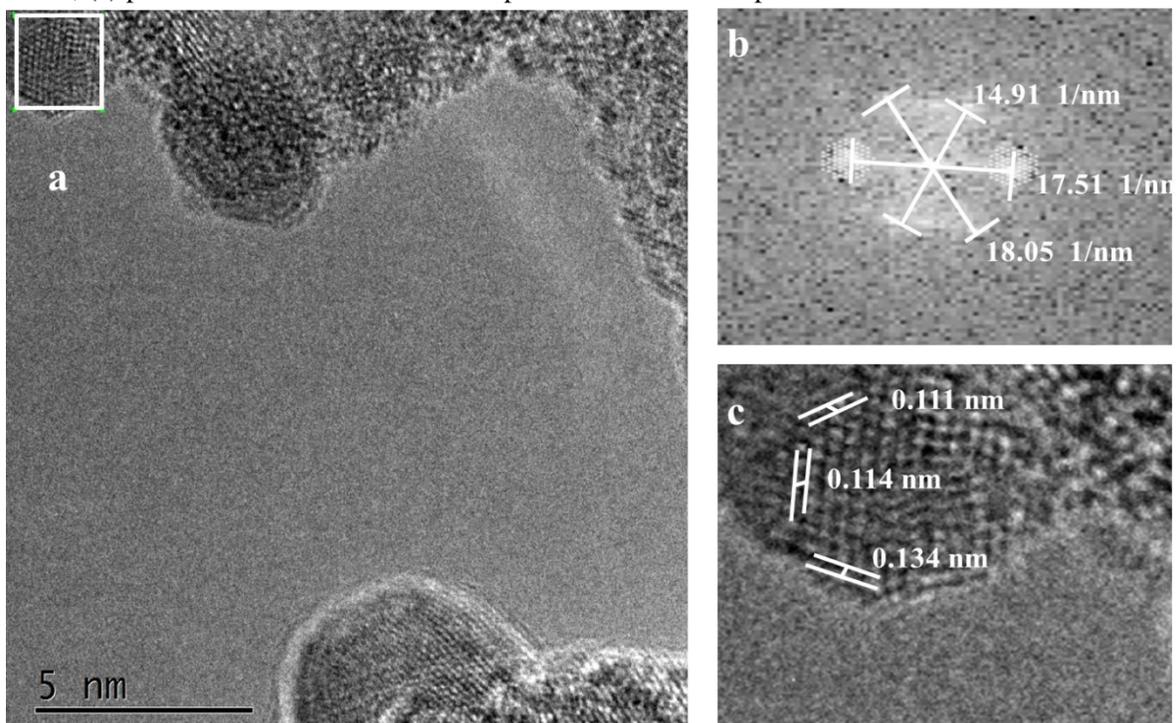


Fig. O-9. (a) imagen HRTEM del catalizador 15Cu1.5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetálica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd.

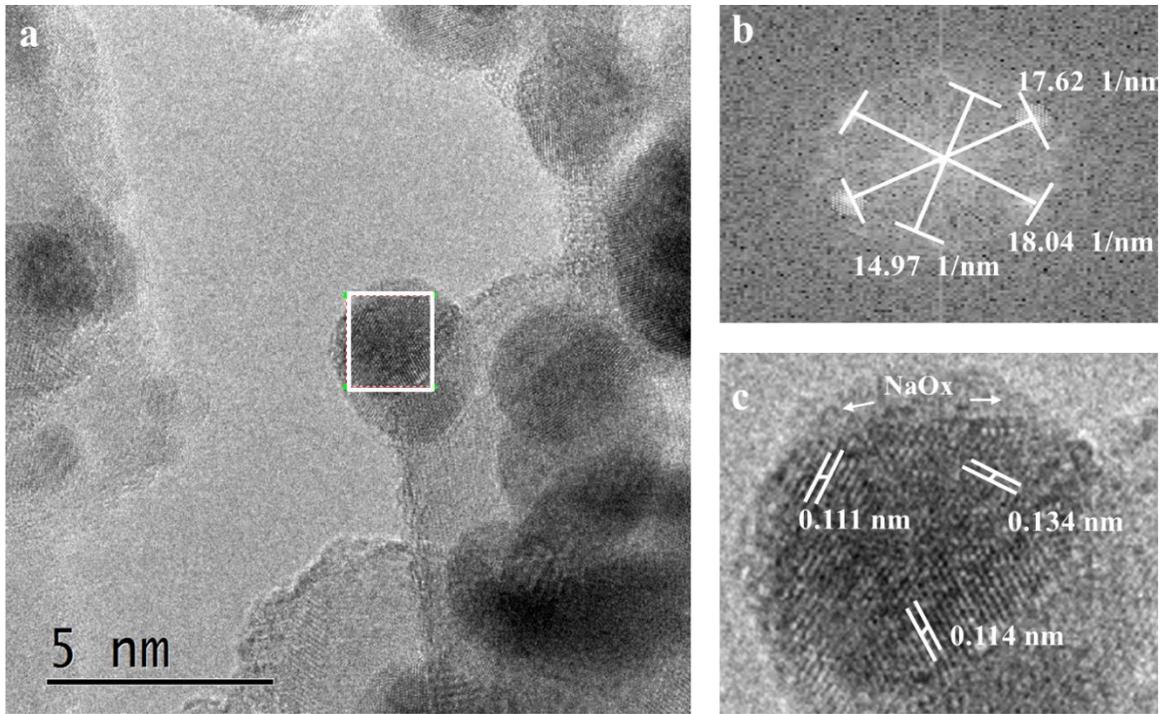


Fig. O-10. (a) imagen HRTEM del catalizador 15Cu5Pd5Na; (b) TF de una partícula bimetálica de CuPd; (c) promedio de la inversa de la TF para la distancia interplanar de la aleación CuPd

Apéndice P. Imágenes HAADF-STEM y líneas de escaneo STEM/EDS de diferentes estructuras de nanopartículas para catalizadores bimetálicos.

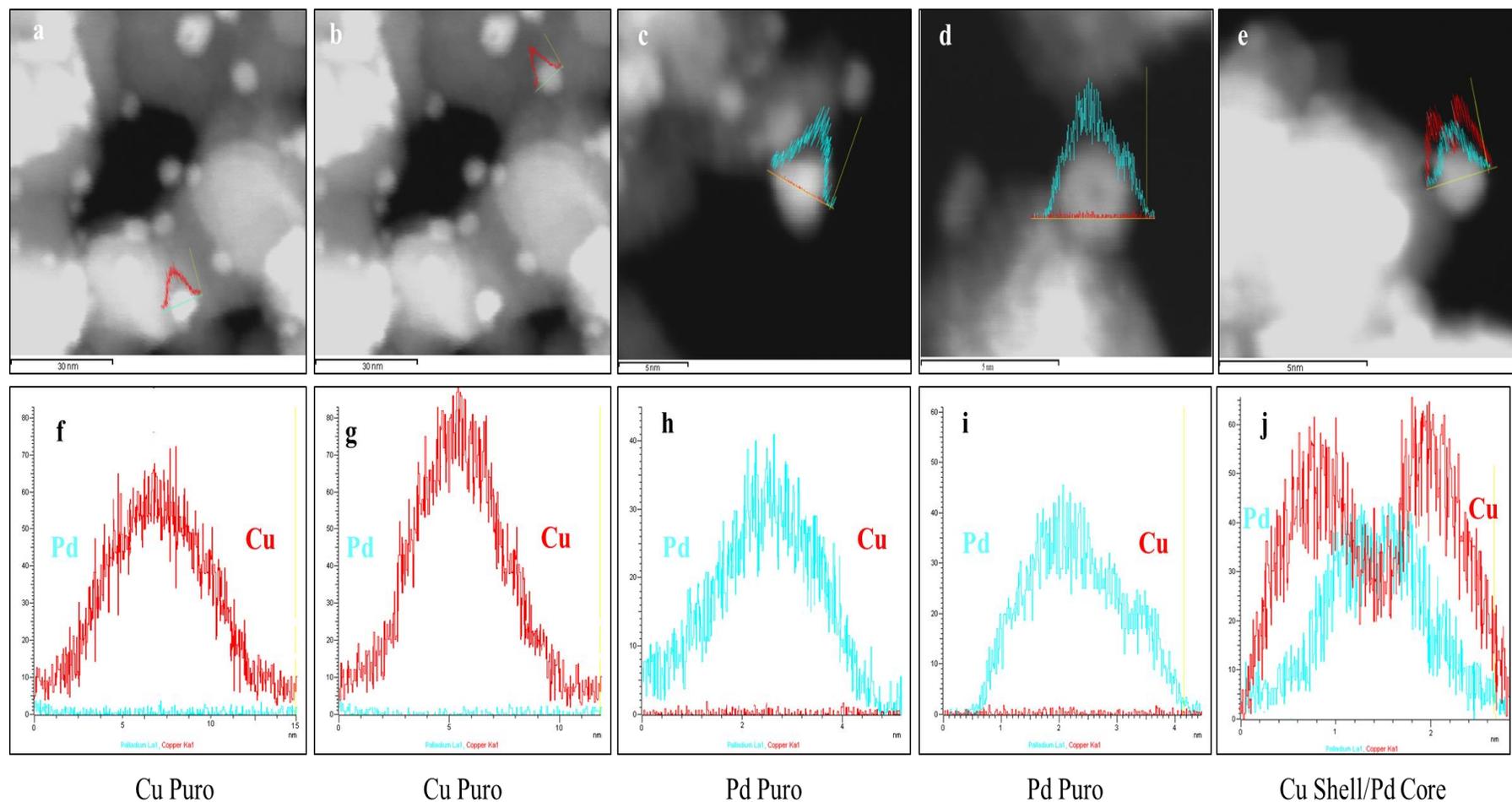


Fig. P-1. (a y b), (c y d) y (e) imágenes representativas HAADF/STEM y (f y g), (h y i) y (j) líneas de escaneo elemental STEM/EDS de Cu y Pd para las estructuras tipo aleación Cu puro, Pd puro y Cu Shell/Pd Core, respectivamente.

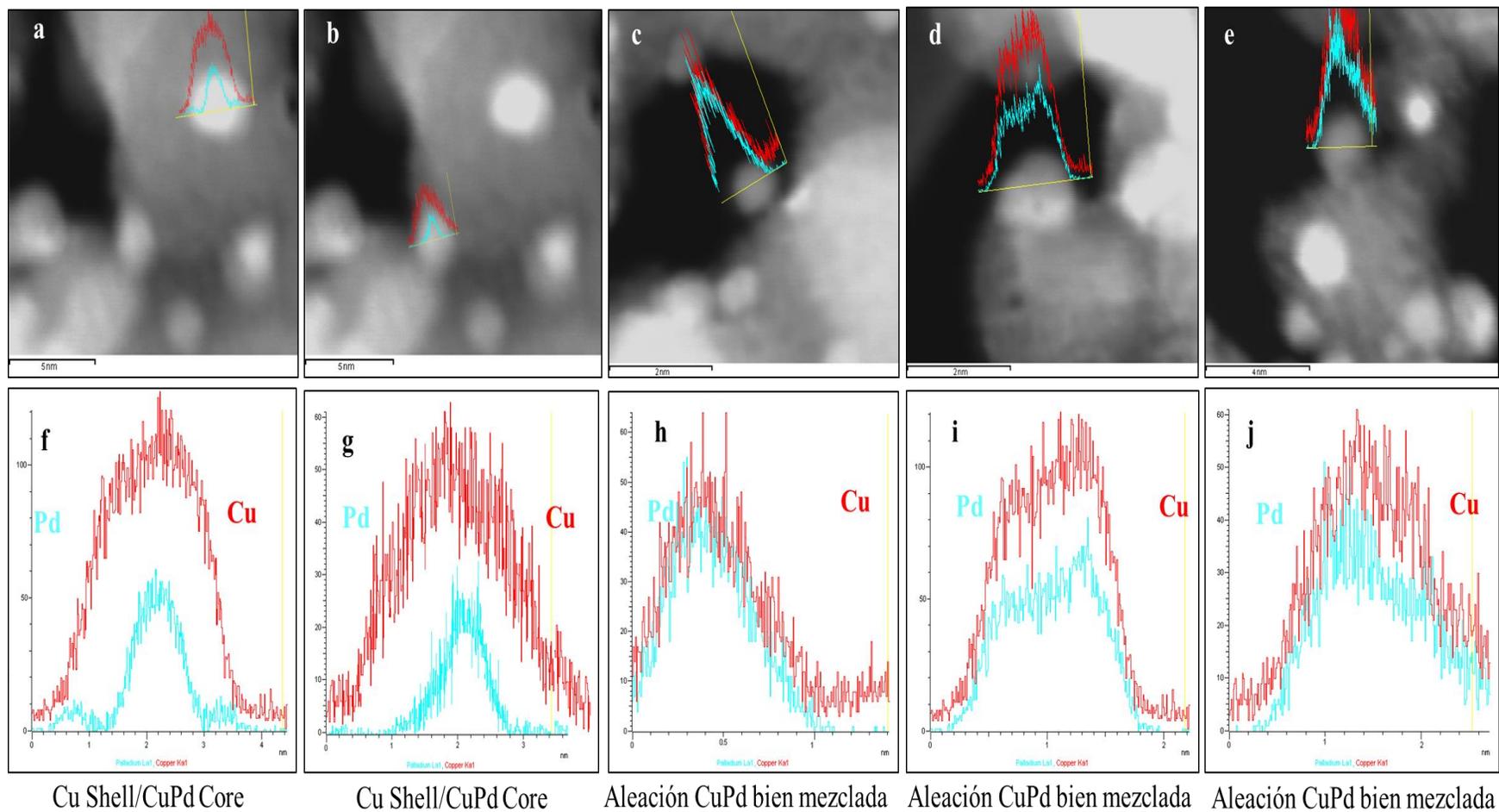
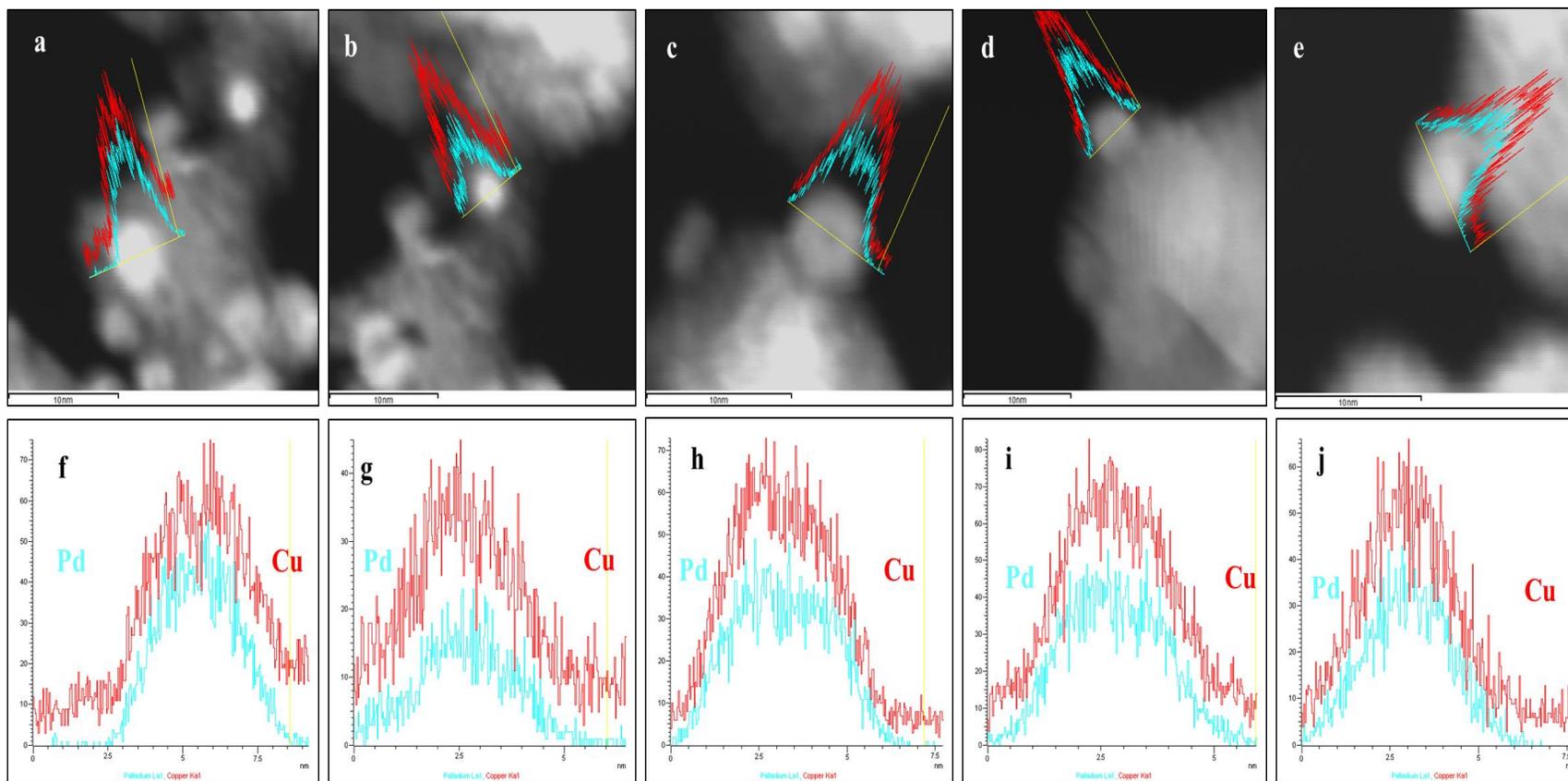


Fig. P-2. (a y b), (c, d y e) imágenes representativas HAADF/STEM y (f y g), (h, i y j) líneas de escaneo elemental STEM/EDS de Cu y Pd para las estructuras tipo aleación Cu Shell/CuPd Core y aleación CuPd bien mezclada, respectivamente.



Aleación CuPd bien mezclada Aleación CuPd bien mezclada Aleación CuPd bien mezclada Aleación CuPd bien mezclada Aleación CuPd bien mezclada

Fig. P-3. (a), (b), (c), (d) y (e) imágenes representativas HAADF/STEM y (f), (g), (h), (i) y (j) líneas de escaneo elemental STEM/EDS de Cu y Pd para las estructuras tipo aleación CuPd bien mezclada, respectivamente.

Apéndice Q. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu0.5Pd5Na.

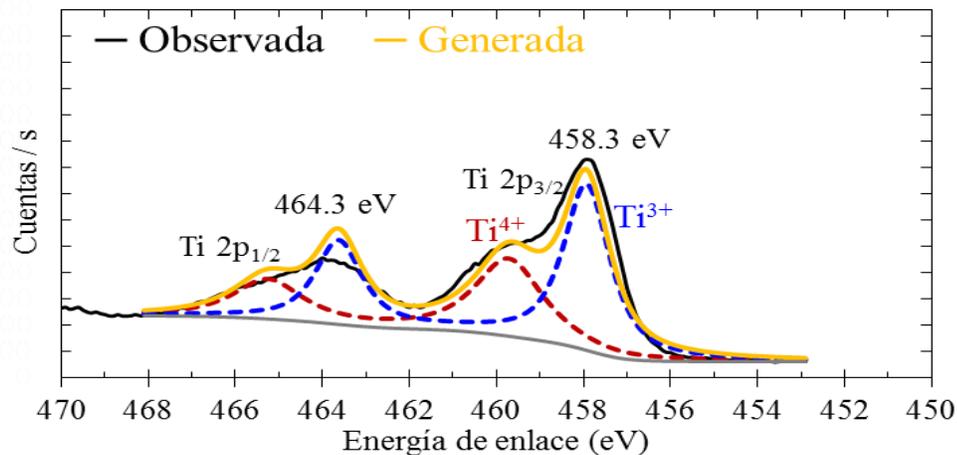


Fig. Q-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu0.5Pd5Na.

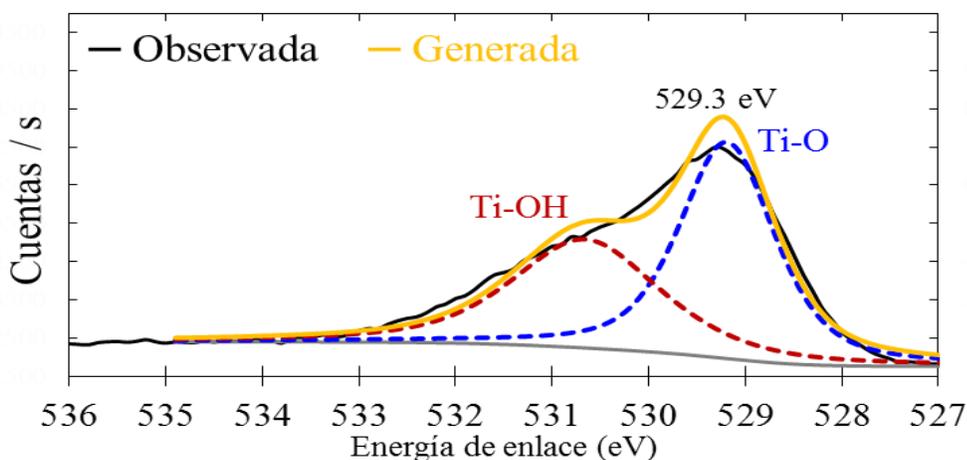


Fig. Q-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu0.5Pd5Na.

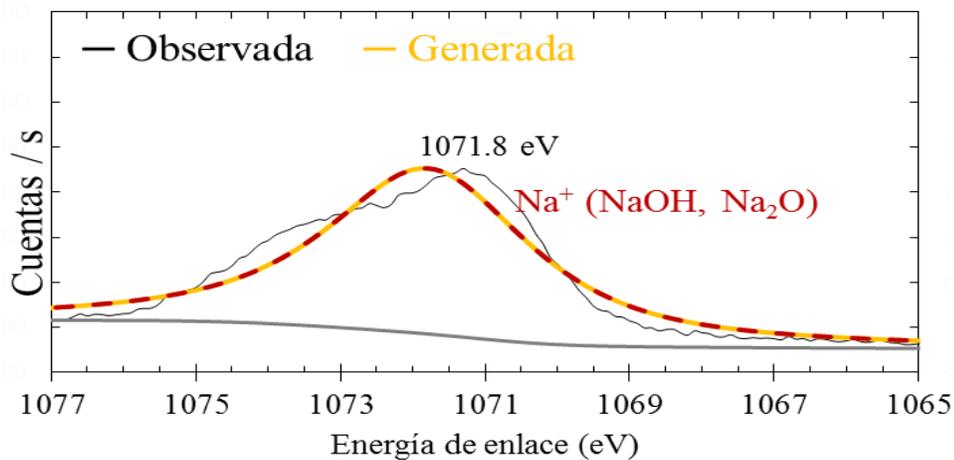


Fig. Q-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 5Cu0.5Pd5Na.

Tabla O-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu0.5Pd5Na.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	529.2	1.170	Ti-O	31.88	56.76
	530.7	1.801	Ti-OH	24.88	
Ti 2p	457.9	1.302	Ti ³⁺	11.77	19.64
	459.7	1.840	Ti ⁴⁺	7.87	
Na 1s	1071.8	3.364	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	22.35	22.35
Cu 2p	933.0	1.828	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	0.21	1.16
	935.8	3.738	Cu ²⁺	0.95	
Pd 3d	334.0	1.269	Pd ⁰	0.07	0.09
	336.2	1.654	PdO, Pd ²⁺	0.02	

Apéndice R. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 5Cu1.5Pd5Na.

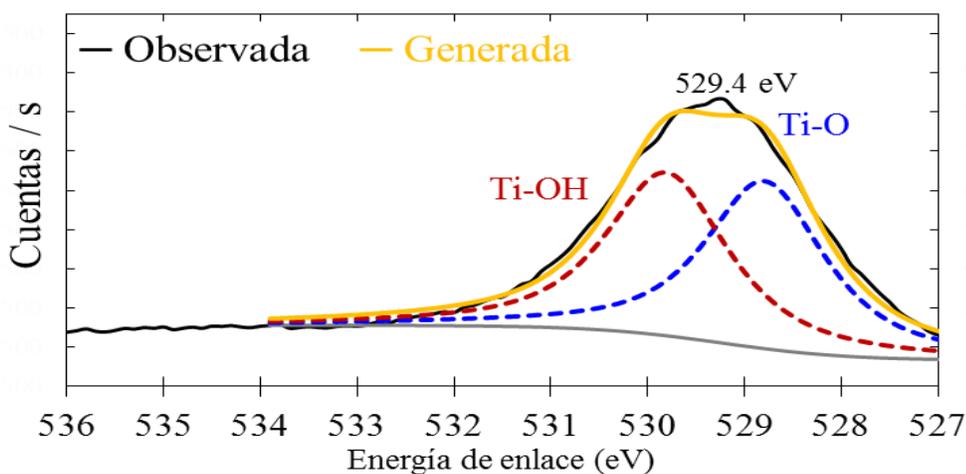


Fig. R-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 5Cu1.5Pd5Na.

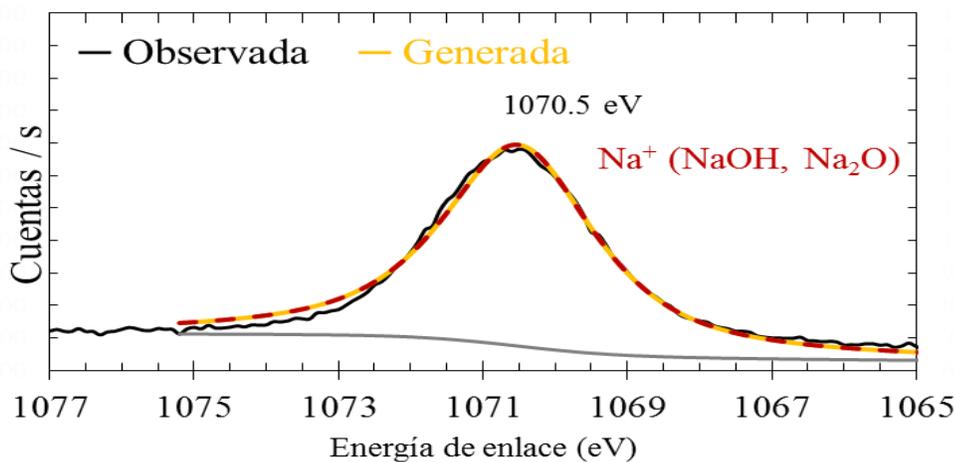


Fig. R-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 5Cu1.5Pd5Na.

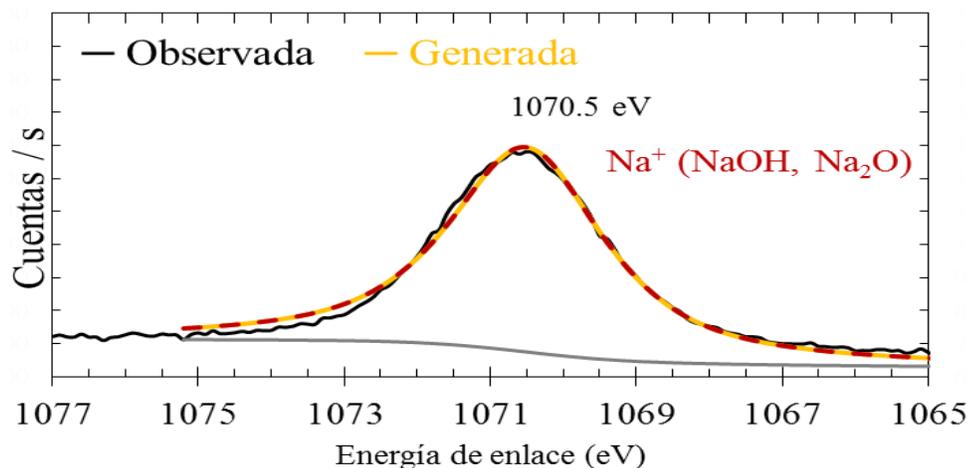


Fig. Q-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 5Cu1.5Pd5Na.

Tabla P-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 5Cu1.5Pd5Na.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	528.8	1.471	Ti-O	27.18	53.84
	529.8	1.481	Ti-OH	26.66	
Ti 2p	457.2	1.453	Ti ³⁺	9.86	20.98
	458.2	1.416	Ti ⁴⁺	11.12	
Na 1s	1070.5	2.543	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	23.41	23.41
Cu 2p	931.3	2.094	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	0.50	0.99
	932.6	1.869	Cu ²⁺	0.49	
Pd 3d	334.3	1.758	Pd ⁰	0.59	0.79
	336.2	3.283	PdO, Pd ²⁺	0.20	

Apéndice S. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 10Cu0.5Pd5Na.

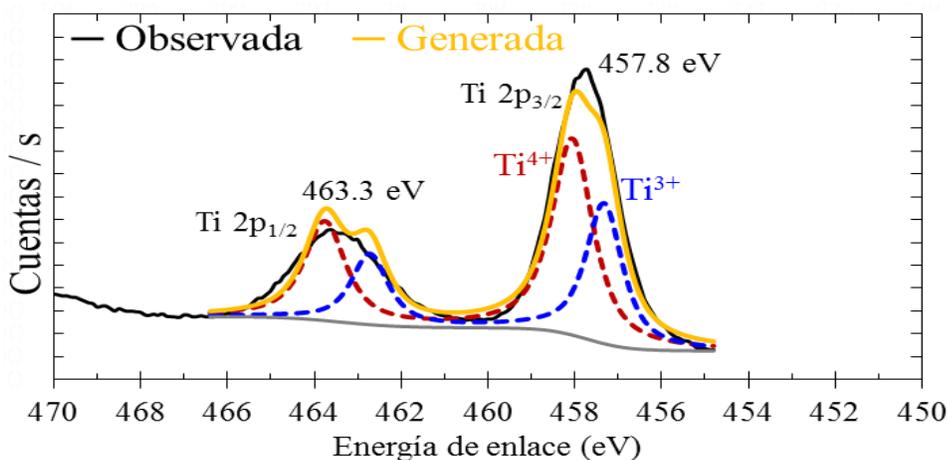


Fig. S-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 10Cu0.5Pd5Na.

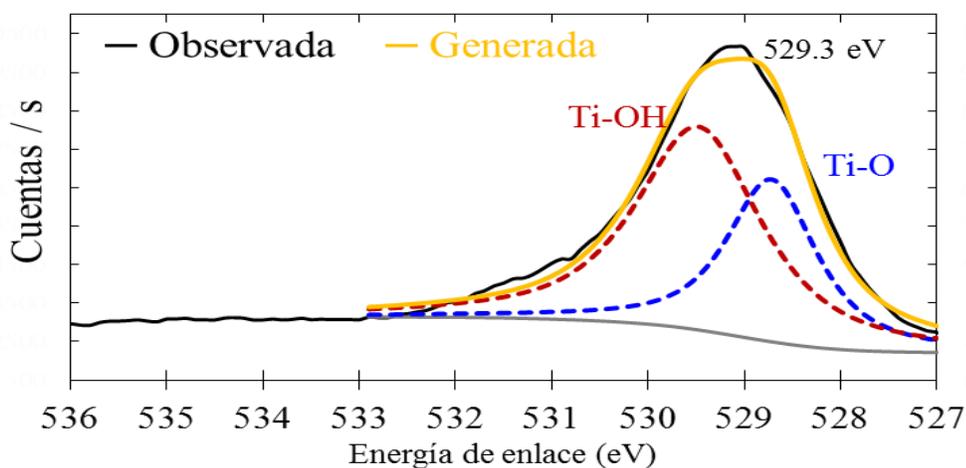


Fig. S-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 10Cu0.5Pd5Na.

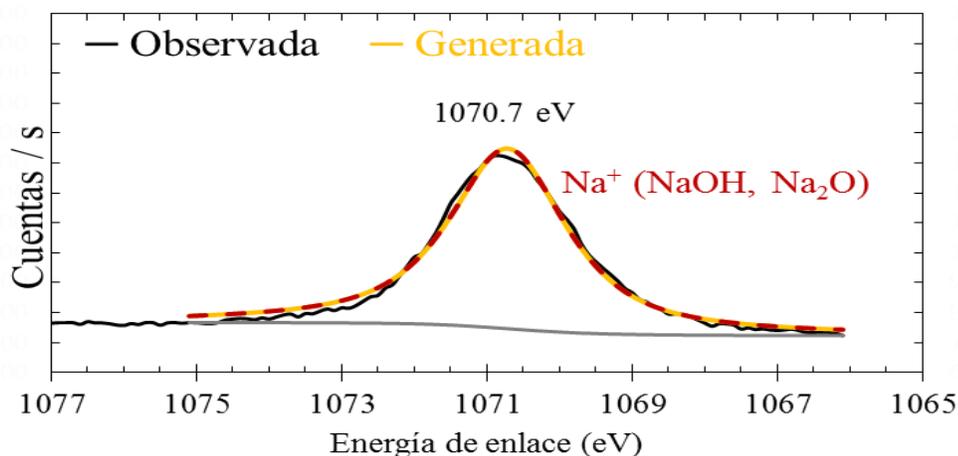


Fig. S-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 10Cu0.5Pd5Na.

Tabla Q-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 10Cu0.5Pd5Na.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	528.7	1.108	Ti-O	21.66	59.33
	529.5	1.539	Ti-OH	37.67	
Ti 2p	457.3	1.012	Ti ³⁺	8.00	20.48
	458.1	1.130	Ti ⁴⁺	12.48	
Na 1s	1070.7	1.918	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	18.41	18.41
Cu 2p	931.6	2.254	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	0.89	1.63
	932.8	1.945	Cu ²⁺	0.74	
Pd 3d	335.1	2.271	Pd ⁰	0.05	0.15
	336.3	1.544	PdO, Pd ²⁺	0.10	

Apéndice T. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 10Cu1.5Pd5Na.

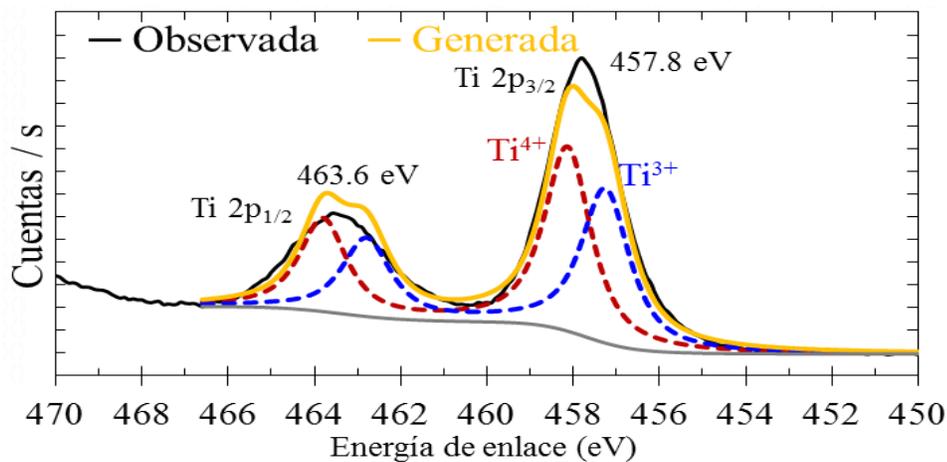


Fig. T-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 10Cu1.5Pd5Na.

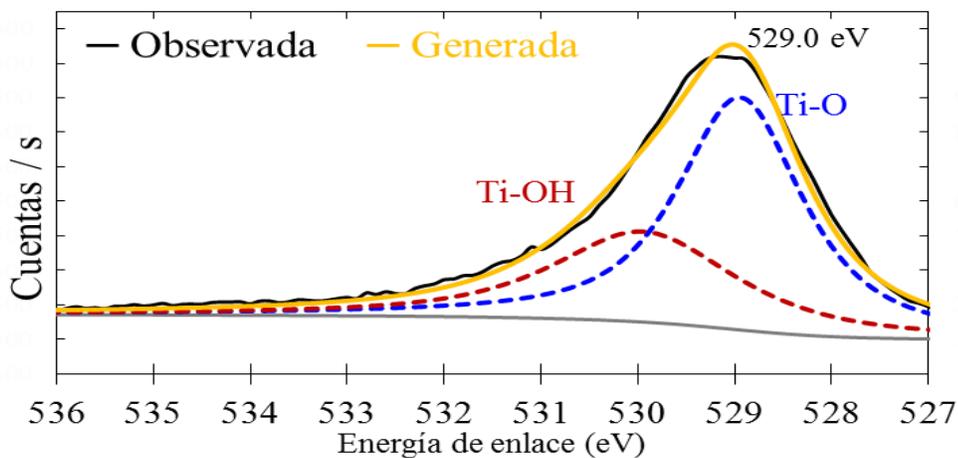


Fig. T-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 10Cu1.5Pd5Na.

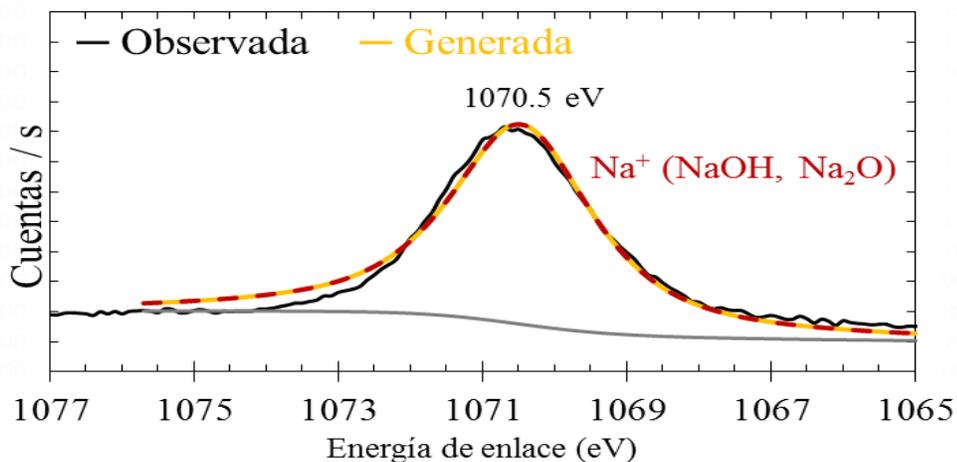


Fig. T-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 10Cu1.5Pd5Na.

Tabla R-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 10Cu1.5Pd5Na.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	528.9	1.534	Ti-O	37.54	58.84
	529.9	2.235	Ti-OH	21.30	
Ti 2p	457.3	1.338	Ti ³⁺	9.17	19.68
	458.1	1.287	Ti ⁴⁺	10.51	
Na 1s	1070.5	2.373	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	19.78	19.78
Cu 2p	931.3	2.491	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	0.76	1.27
	932.7	2.173	Cu ²⁺	0.51	
Pd 3d	334.0	1.495	Pd ⁰	0.19	0.43
	335.7	3.346	PdO, Pd ²⁺	0.24	

Apéndice U. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 10Cu5Pd5Na.

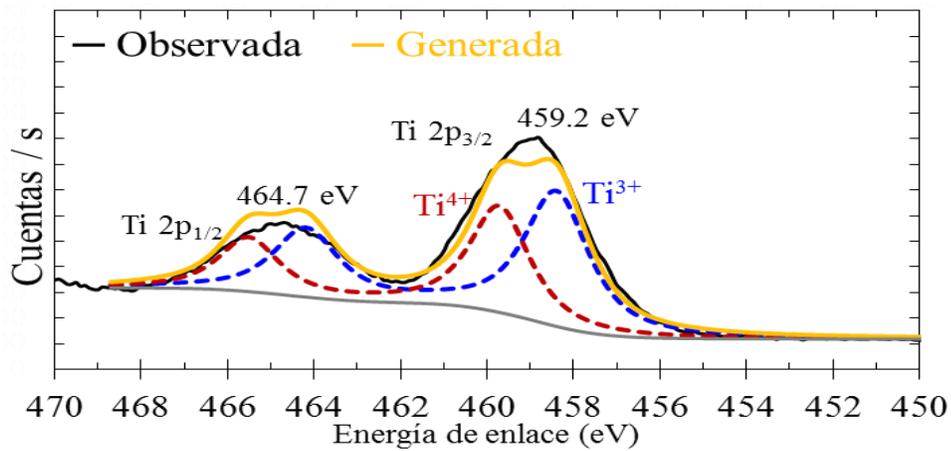


Fig. U-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 10Cu5Pd5Na.

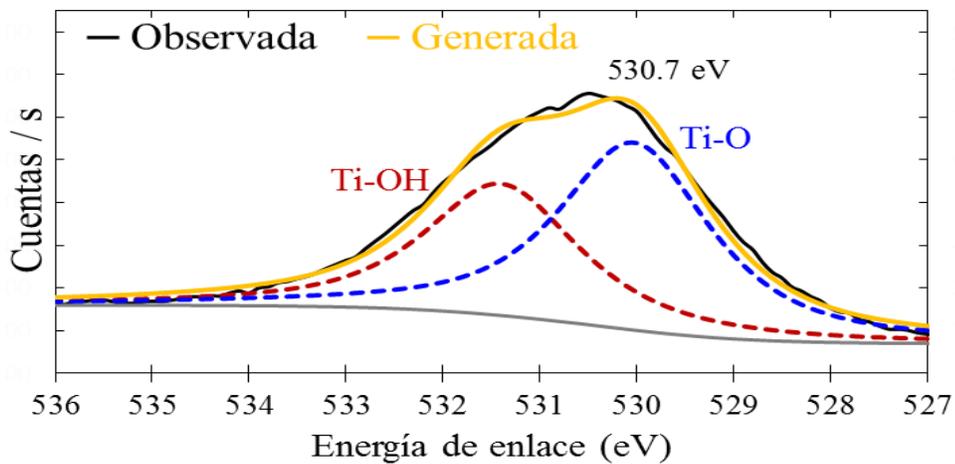


Fig. U-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 10Cu5Pd5Na.

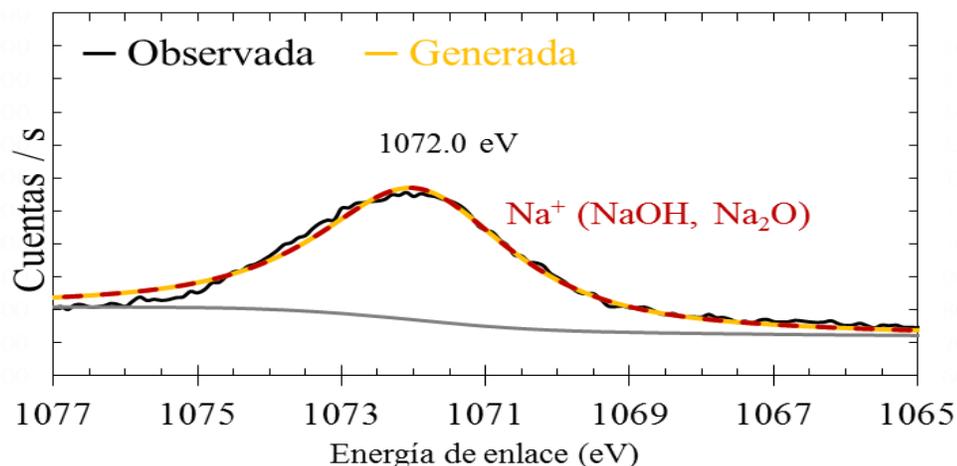


Fig. U-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 10Cu5Pd5Na.

Tabla S-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 10Cu5Pd5Na.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	530.0	1.859	Ti-O	33.45	57.17
	531.4	1.876	Ti-OH	23.72	
Ti 2p	458.4	1.782	Ti ³⁺	10.62	18.30
	459.7	1.634	Ti ⁴⁺	7.68	
Na 1s	1072.0	3.175	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	17.89	17.89
Cu 2p	932.9	2.177	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	1.27	4.67
	934.6	3.082	Cu ²⁺	3.40	
Pd 3d	335.5	1.806	Pd ⁰	0.80	1.97
	337.0	3.069	PdO, Pd ²⁺	1.17	

Apéndice V. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 15Cu0.5Pd5Na.

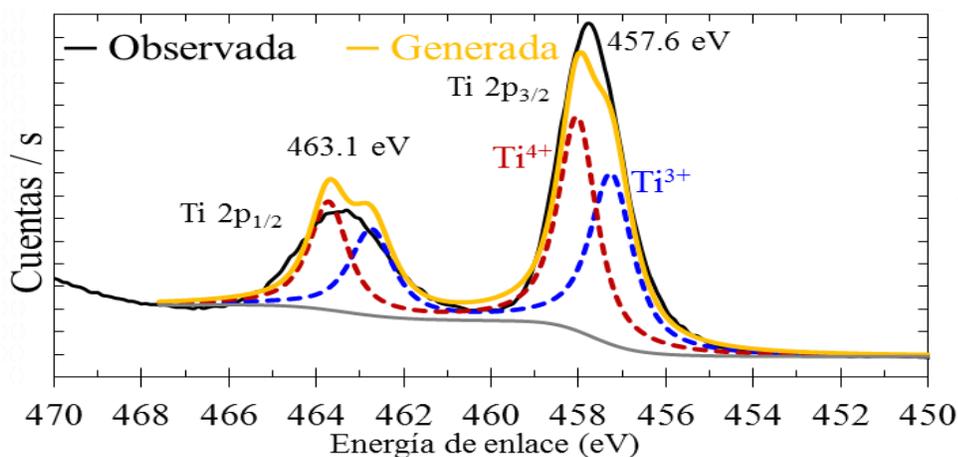


Fig. V-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 15Cu0.5Pd5Na.

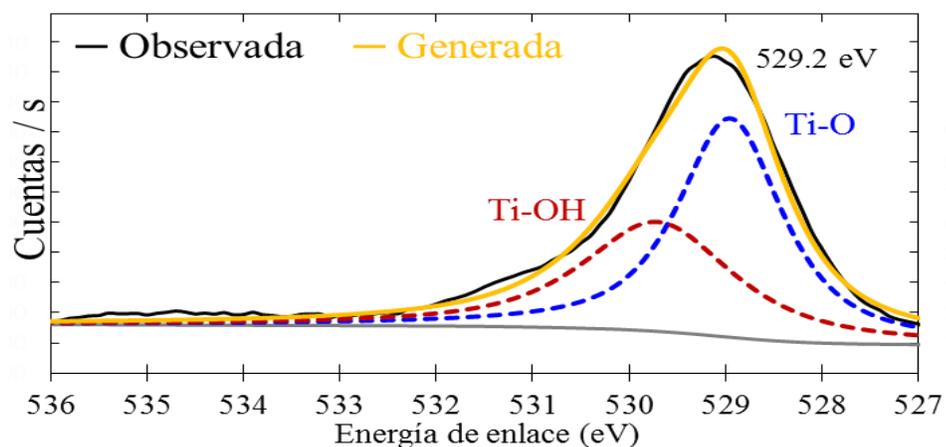


Fig. V-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 15Cu0.5Pd5Na.

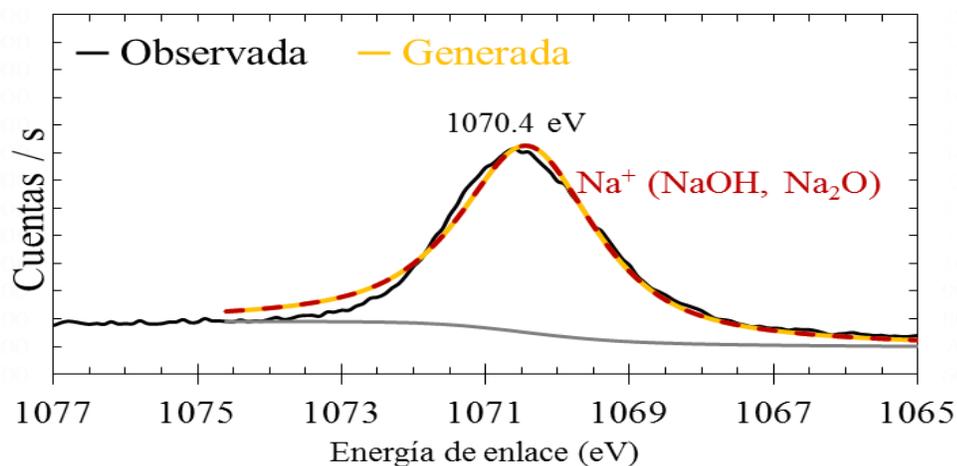


Fig. V-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 15Cu0.5Pd5Na.

Tabla T-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 15Cu0.5Pd5Na.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	% At.	% At. Total
O 1s	529.0	1.285	Ti-O	34.67	59.73
	529.7	1.856	Ti-OH	25.06	
Ti 2p	457.3	1.175	Ti ³⁺	9.12	19.31
	458.0	1.046	Ti ⁴⁺	10.19	
Na 1s	1070.4	2.246	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	19.39	19.39
Cu 2p	931.5	1.865	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	0.65	1.48
	932.8	2.300	Cu ²⁺	0.83	
Pd 3d	333.8	0.937	Pd ⁰	0.02	0.08
	335.8	2.094	PdO, Pd ²⁺	0.06	

Apéndice W. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 15Cu1.5Pd5Na.

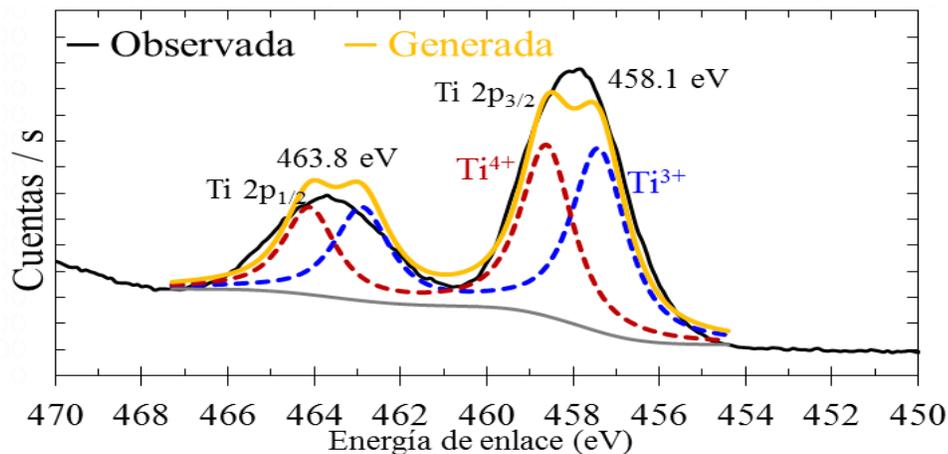


Fig. W-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 15Cu1.5Pd5Na.

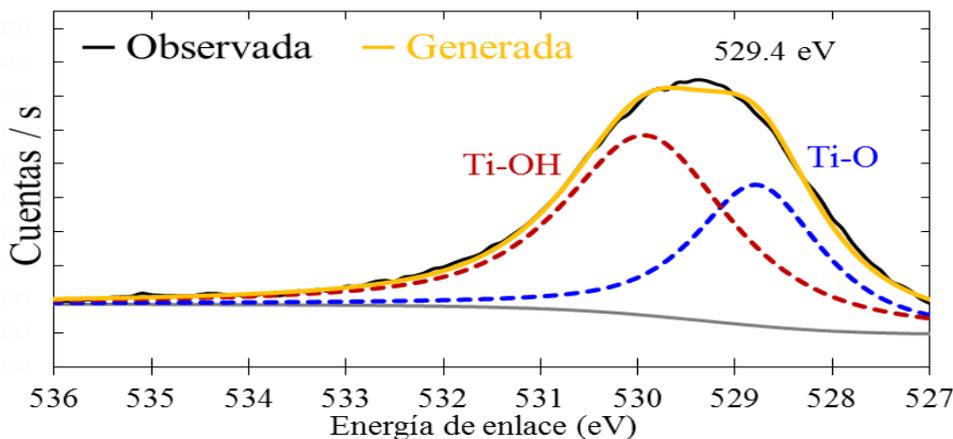


Fig. W-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 15Cu1.5Pd5Na.

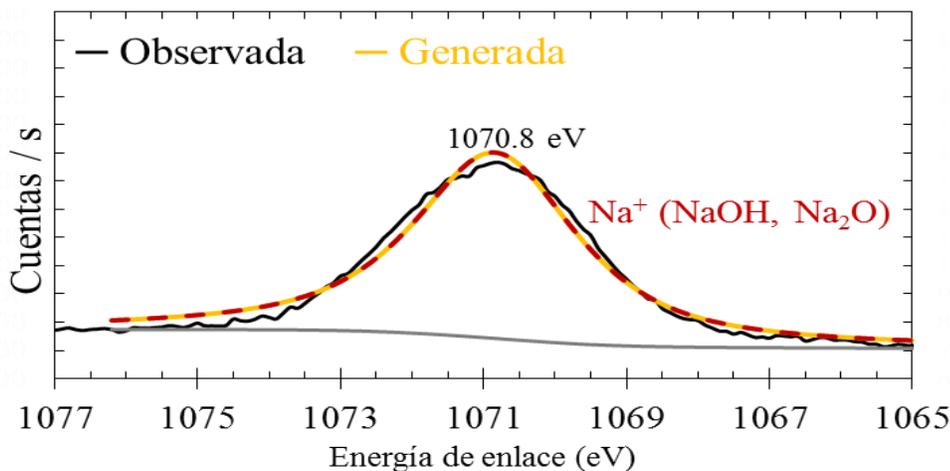


Fig. W-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 15Cu1.5Pd5Na.

Tabla U-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 15Cu1.5Pd5Na.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	% At.	% At. Total
O 1s	528.8	1.550	Ti-O	21.98	58.60
	529.9	2.023	Ti-OH	36.62	
Ti 2p	457.4	1.521	Ti ³⁺	10.04	18.85
	458.6	1.460	Ti ⁴⁺	8.81	
Na 1s	1070.8	2.734	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	21.06	21.06
Cu 2p	931.7	2.170	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	0.67	1.15
	933.0	1.867	Cu ²⁺	0.48	
Pd 3d	334.3	1.372	Pd ⁰	0.23	0.35
	335.4	2.420	PdO, Pd ²⁺	0.12	

Apéndice X. Espectros XPS para el Ti 2p, O 1s, Na 1s y composición química superficial del catalizador 15Cu5Pd5Na.

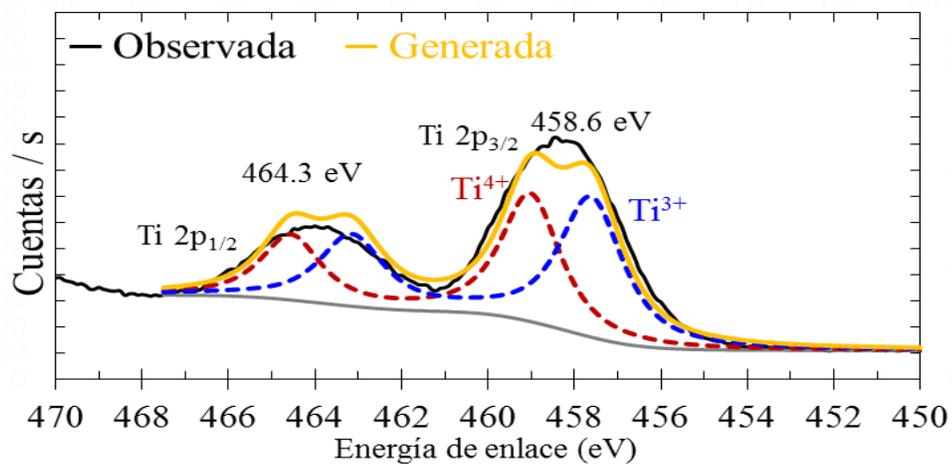


Fig. X-1. Espectro XPS del Ti 2p para el catalizador 15Cu5Pd5Na.

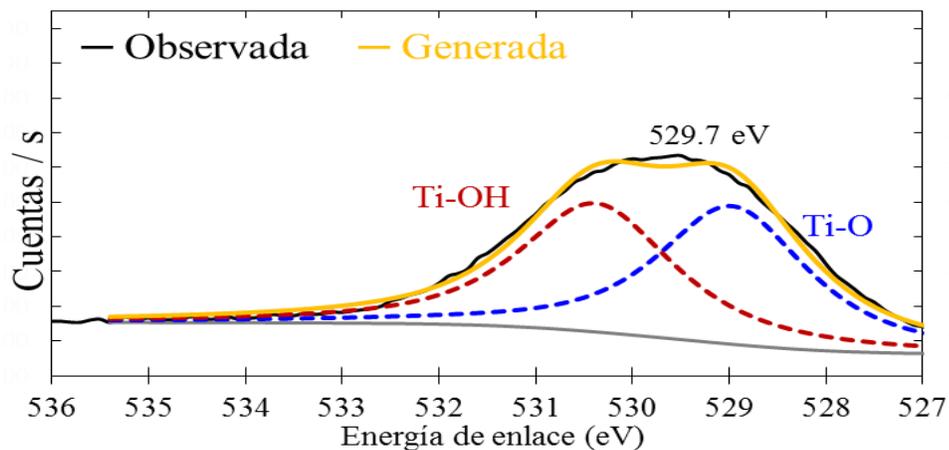


Fig. X-2. Espectro XPS del O 1s para el catalizador 15Cu5Pd5Na.

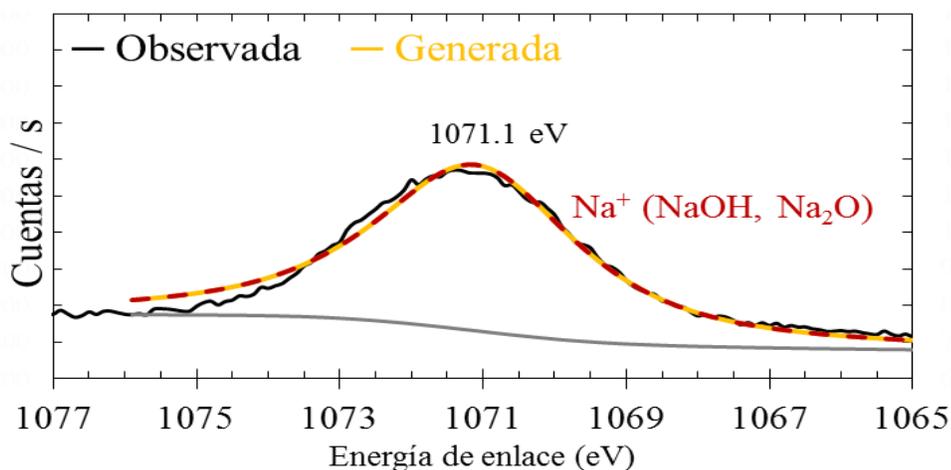


Fig. X-3. Espectro XPS del Na 1s para el catalizador 15Cu5Pd5Na.

Tabla V-1. Composición química superficial determinada por XPS para el catalizador 15Cu5Pd5Na.

Pico	BE (eV)	FWHM (eV)	Especies	%At.	%At. Total
O 1s	529.0	1.838	Ti-O	28.70	56.10
	530.4	1.884	Ti-OH	27.40	
Ti 2p	457.6	1.755	Ti ³⁺	10.19	18.79
	459.0	1.620	Ti ⁴⁺	8.60	
Na 1s	1071.1	3.378	Na ⁺ (NaOH, Na ₂ O)	20.72	20.72
Cu 2p	931.9	2.548	Cu ¹⁺ , Cu ⁰	1.47	2.57
	933.6	2.369	Cu ²⁺	1.10	
Pd 3d	334.1	1.651	Pd ⁰	0.47	1.82
	335.6	2.872	PdO, Pd ²⁺	1.35	