



Departamento de Ingeniería Química

Instituto Tecnológico de Celaya



Identificación de Especies Superficiales durante Reacciones de Carbonilación Catalizadas por Dicarbonilos de Rodio Soportados en Dióxido de Titanio.

Presenta: M. C. Gerardo Antonio Flores Escamilla
Asesor de Tesis: Dr. Juan Carlos Fierro González

Tesis Doctoral

*Instituto Tecnológico de Celaya, Av. Tecnológico y A. García
Cubas, Celaya Gto., México 38010*

Tel: +52 461 6117575, fax: +52 461 6117744

email: gerardoors_jm@hotmail.com



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Celaya, Gto., 2012-OCTUBRE-22
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
Oficio No. 242/2012

Asunto: Aprobación de Impresión
Tesis de DOCTORADO

DRA. GLORIA MARÍA MARTÍNEZ GONZÁLEZ
JEFA DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA
PRESENTE

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de DOCTORADO, titulado:

"IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES SUPERFICIALES DURANTE REACCIONES DE CARBONILACIÓN CATALIZADAS POR DICARBONILOS DE RODO SOPORTADOS EN DIÓXIDO DE TITANIO."

El (la) **C. GERARDO ANTONIO FLORES ESCAMILLA**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente
"La Técnica por un México Mejor"


Dr. Juan Carlos Fierro González
Presidente


Dr. Fernando Tiscareño Lechuga
Secretario


Dr. José Francisco Louvier Hernández
Vocal


Dr. Gabriel Herrera Pérez
Vocal suplente

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS
DEPTO. DE ING. QUÍMICA
TECNOLÓGICO DE CELAYA

c.c.p. expediente

/crt*



Av. Tecnológico y A. García Cubas S/N A.P. 57 C.P. 38010 Celaya, Gto.
Commutador: (461) 611 75 75 Fax: 611 79 79 Correo electrónico: lince@itc.mx
www.itcelaya.edu.mx



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA****CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS
DE TESIS ELECTRÓNICA**

Celaya, Gto. a 29 de Octubre del 2012.

Asunto: Cesión de Derechos.

C. M.E.D. Ignacio López Valdovinos
Director del Instituto Tecnológico de Celaya
P r e s e n t e.

Por este conducto le comunico a Usted que cedo al Instituto Tecnológico de Celaya, los derechos exclusivos de mi trabajo de tesis, titulado "Identificación de especies superficiales durante reacciones de carbonilación catalizadas por dicarbonilos de rodio soportados en dióxido de titanio", bajo la dirección de Dr. Juan Carlos Fierro González.

Para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo, sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este permiso puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: gerardoors_jm@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ATENTAMENTE

Nombre: Gerardo Antonio Flores Escamilla

Numero de control: D0803009

Firma: 



Dedicatoria

Cuando emprendes un nuevo proyecto en un lugar apartado de tu hogar el apoyo de tu familia y personas que te aprecian es indispensable en todo momento, este apoyo te da la fuerza extra que necesitas para concentrarte y dedicarte a lograr las metas y objetivos que te has propuesto.

A mis padres Maria Reyes y José Nieves a quienes amo y respeto, además siempre han estado a mi lado y gracias a su esfuerzo y consejos he logrado llegar hasta este momento de mi vida.

A mis hermanas Rosa María y Marcela y a mi hermano José Nieves que siempre han cuidado de mí y he contado con ellos en cada momento que los he necesitado.

A mi novia Araceli a quien considero parte esencial de mi vida y que a pesar de estar separados durante estos cuatro años decidió apoyarme y amarme al igual que yo a ella.

A mis amigos Amed, René, Gerardo, Pasiano, Iván, Sergio, Zenaido, Arturo con quienes he compartido muy buenos momentos y siempre es un gusto platicar y convivir con ellos.

A mis sobrinos Iván, Erick (ahijado), Sebastián (ahijado) y Natalia quienes son la bendición de sus padres y han puesto la alegría en nuestra familia.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 12 |
| 2. Estado del arte | 18 |
| 2.1. Procesos homogéneos en la carbonilación de metanol | 19 |
| 2.1.1. Sistema basado en catalizador de Ni | 19 |
| 2.1.2. Sistema basado en catalizador de Co | 20 |
| 2.1.3. Sistema basado en catalizador de Rh | 22 |
| 2.1.3.1. Aspectos mecanísticos del proceso Monsanto | 22 |
| 2.1.4. Sistema basado en catalizador de Ir | 24 |
| 2.2. Procesos heterogéneos catalizados por rodio | 26 |
| 2.2.1. Carbonilación heterogénea de metanol en fase líquida | 26 |
| 2.2.2. Carbonilación heterogénea de metanol en fase gas | 28 |
| 2.3. Carbonilación heterogénea de <i>DME</i> en fase gas | 30 |
| 2.4. Complejos organometálicos soportados | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4.1. Síntesis de complejos organometálicos soportados | 34 |
| 2.4.2. Reacciones de prueba para complejos organometálicos soportados | 35 |
| 3. Metodología | 39 |
| 3.1. Síntesis de muestras de rodio soportado en TiO_2 | 39 |
| 3.2. Caracterización de muestras por espectroscopía IR | 40 |
| 3.3. Caracterización de muestras por TEM | 41 |
| 3.4. Caracterización de muestras por IR en condiciones de reacción | 41 |
| 3.4.1. Experimentos de reacción a temperatura constante. | 42 |
| 3.5. Pruebas de adsorción de metanol y dimetil éter. | 42 |
| 3.6. Reacción de especies adsorbidas con CH_3I | 43 |
| 3.7. Caracterización de productos gaseosos | 43 |
| 4. Resultados y discusión | 45 |
| 4.1. Caracterización de las muestras | 45 |
| 4.2. Carbonilación de metanol | 50 |
| 4.2.1. Especies superficiales en carbonilación de metanol | 52 |
| 4.2.2. Participación de metóxidos lineales en la reacción | 58 |
| 4.3. Carbonilación de metanol en ausencia de CH_3I | 63 |
| 4.4. Carbonilación de dimetil éter | 66 |



Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 1.1. Metóxidos coordinados a sitios Ti^{4+} | 15 |
| 2.1. Ciclo catalítico de carbonilación de metanol con Ni | 20 |
| 2.2. Ciclo catalítico del proceso BASF | 21 |
| 2.3. Ciclo catalítico del proceso Monsanto | 23 |
| 2.4. Ciclo catalítico para carbonilación de metanol con Ir | 24 |
| 2.5. Estructura molecular del $Rh_6(CO)_{16}$ | 38 |
| 4.1. Micrografía de la muestra 2% Rh/TiO_2 | 45 |
| 4.2. Espectros IR del precursor, soporte y muestra | 46 |
| 4.3. Reacción del $Rh_6(CO)_{16}$ con grupos OH superficiales | 48 |
| 4.4. Curvas de titulación para cálculo de OH superficiales | 48 |
| 4.5. Carbonilación de metanol desde temp. ambiente hasta 400 °C | 51 |
| 4.6. Espectros IR de Rh/TiO_2 durante carbonilación de metanol a 140 °C | 53 |
| 4.7. Espectros IR de TiO_2 durante carbonilación de metanol a 140 °C | 56 |

| | |
|--|----|
| 4.8. Espectro IR del TiO_2 después de adsorción de acetato de metilo | 57 |
| 4.9. Espectro IR de Rh/TiO_2 después de adsorción de metanol | 59 |
| 4.10. Espectros IR de Rh/TiO_2 durante pulsos de CH_3I | 60 |
| 4.11. Cambios de intensidad de bandas de especies superficiales durante pulsos | 61 |
| 4.12. Carbonilación de metanol sin CH_3I | 63 |
| 4.13. Espectros IR de Rh/TiO_2 durante carbonilación de metanol sin CH_3I . | 65 |
| 4.14. Esquema de carbonilos de Rh puenteados | 65 |
| 4.15. Espectros IR de Rh/TiO_2 y TiO_2 en presencia de DME | 67 |
| 4.16. Espectros IR de Rh/TiO_2 durante carbonilación de DME | 68 |
| 4.17. Señales espectrómetro de masas durante carbonilación de DME | 70 |
| 4.18. Ruta de reacción de carbonilación de DME | 71 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| 2.1. Reacciones catalizadas por complejos organometálicos soportados . . . | 36 |
| 4.1. Cantidad de grupos <i>OH</i> superficiales calculados | 50 |
| 4.2. Asignaciones IR para especies superficiales durante reacción | 54 |

Agradecimientos

A Dios concederme la gracia de estar vivo y darme la fortaleza para realizar mis actividades día con día.

A mi asesor el Dr. Juan Carlos Fierro González a quien le guardo un gran respeto y su apoyo ha sido indispensable para realizar el presente proyecto de investigación.

A mis sinodales, Dr. Fernando Tiscareño Lechuga, Dr. José Francisco Louvier H. y Dr. Gabriel Herrera Pérez por sus comentarios para enriquecer este trabajo.

A mis amigos y compañeros del Laboratorio de Catálisis quienes han hecho un ambiente agradable de trabajo y sus puntos de vista han sido muy valiosos.

A los profesores Dr. Juan Francisco Javier Alvarado, Dr. Arturo Jimenez Gutierrez, Dr. Fernando Tiscareño Lechuga, que tuve la fortuna de tomar sus clases durante mis estudios de doctorado.

Al Dr. José Enrique Botello Álvarez a quien considero un buen amigo.

Al Dr. Sergio Gómez, Pablo Ruelas y Alfonso Talavera de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por su apoyo en las mediciones de microscopía.

Al CONACyT por la beca otorgada para mis estudios de doctorado.

Resumen

Muestras de dicarbonilos de rodio soportados en TiO_2 fueron sintetizadas a partir del $Rh_6(CO)_{16}$ y después probadas como catalizadores en las reacciones de carbonilación de metanol y dimetil éter en fase gas a presión atmosférica en presencia de CH_3I como promotor. Los resultados de catálisis demuestran que las muestras son activas para ambas reacciones a temperaturas menores a 200 °C. Se identificaron especies derivadas de la adsorción de metanol y dimetil éter en sitios Ti^{4+} del soporte por espectroscopía infrarrojo (IR) en condiciones de reacción. Se encontró evidencia de especies acetato superficiales, las cuales se sugiere conducen a la formación de acetato de metilo. Además, se logró identificar especies Rh -acetil, que son análogas a un intermediario de reacción propuesto en el sistema homogéneo de carbonilación de metanol.

Nuestros resultados indican que el CO se adsorbe sólo en sitios de rodio, mientras el metanol y dimetil éter se activan en sitios Ti^{4+} lo que demuestra que los catalizadores son bifuncionales. Los resultados de las pruebas catalíticas con metanol demuestran que sólo los metóxidos lineales coordinados a sitios Ti^{4+} reaccionan con CO en presencia de CH_3I para formar acetato de metilo, mientras que las otras especies derivadas de la adsorción de metanol son espectadoras. En el caso de las pruebas de carbonilación de dimetil éter los resultados IR sugieren que el dimetil éter se adsorbe disociativamente en sitios Ti^{4+} para formar metóxidos los cuales posteriormente reaccionan con especies Rh -acetil y forman el acetato de metilo de forma análoga a la reacción con metanol. En general, los ejemplos estudiados en este trabajo enfatizan la importancia de caracterizar catalizadores sólidos mientras funcionan en reacciones específicas.

Capítulo 1

Introducción

El término carbonilación fue propuesto por Walter Reppe para describir una serie de reacciones que descubrió aproximadamente en 1938 [1]. Las reacciones de carbonilación proveen una ruta conveniente para la funcionalización de moléculas orgánicas vía la formación de enlaces carbón-carbón por inserción de monóxido de carbono (CO) a moléculas orgánicas (e.g., alcoholes, éteres, halogenuros de alquilo, aminas, entre otras) a bajas temperaturas [2–4].

En general, debido a la baja reactividad del CO hacia las moléculas orgánicas es necesario el uso de catalizadores para llevar a cabo reacciones de carbonilación y así obtener altos rendimientos bajo condiciones prácticas de operación [2].

Sustratos tales como olefinas, alcoholes, éteres y halogenuros, en combinación con el catalizador apropiado han sido usados en reacciones de carbonilación para obtener una amplia variedad de productos incluyendo aldehídos, ésteres, ácidos carboxílicos y anhídridos, entre otros [1, 2, 5].

Una de las reacciones de Reppe más estudiadas es la carbonilación de metanol (Ecuaciones 1.1 y 1.2). Dicho proceso ha resultado ser el más efectivo para la pro-

ducción industrial de ácido acético y acetato de metilo [6].



El ácido acético es un producto muy importante en la industria química, con una producción mundial de aproximadamente 9 millones de toneladas por año [7]. Entre sus aplicaciones destacan su uso como materia prima en la síntesis del vinil acetato (un monómero de gran utilidad en el sector de polímeros), así como en la producción de anhídrido acético, acetato de celulosa y acetato de amonio. Además, es utilizado como solvente en diferentes procesos, tal como en la producción de ácido tereftálico [1, 7, 8]. Por su parte, el acetato de metilo es usado en la producción de anhídrido acético, en procesos de transesterificación y como solvente en la síntesis de nitrato de celulosa [1].

El primer proceso de carbonilación de metanol para producir ácido acético fue comercializado por BASF (*Badische Anilin und Soda Fabrik*) en los años cincuenta del siglo XX. Reppe y colaboradores desarrollaron un catalizador de cobalto a partir del CoI_2 llevando a cabo la reacción en condiciones homogéneas a presiones muy altas (600 atm) y a una temperatura de 230 °C en presencia de CH_3I como promotor. La selectividad obtenida en este proceso es de alrededor de 90 % (basada en la alimentación de metanol). Además, se forman algunos subproductos como metano, acetaldehído, etanol y éteres [6–8].

En 1968 Paulik y Roth en la empresa Monsanto hicieron algunas mejoras al proceso de carbonilación, utilizando un complejo de Rh como catalizador y CH_3I como promotor. Llevaron a cabo la reacción en solución a presiones y temperaturas más bajas (30-60 atm, 150-200 °C) con respecto al proceso de BASF, alcanzando una selectividad de aproximadamente 99 % (basada en la alimentación de metanol) con una mínima formación de subproductos [7–9].



La alta selectividad alcanzada por el proceso Monsanto ha ocasionado su uso para la producción de la mayor parte de ácido acético a nivel mundial [7]. Sin embargo, el proceso homogéneo tiene una gran desventaja, pues los costos de recuperación y recirculación del catalizador al reactor son muy altos. Por ello, ha surgido un gran interés en llevar a cabo la carbonilación de metanol en condiciones heterogéneas utilizando catalizadores sólidos. Existen varios estudios en los que se ha reportado la síntesis de muestras que contienen complejos de rodio estabilizados en la superficie de óxidos metálicos, zeolitas, carbón activado o polímeros [9–17]. Estos materiales se han utilizado con éxito a nivel laboratorio como catalizadores en la reacción de carbonilación de metanol en condiciones heterogéneas ya sea en fase gaseosa o fase líquida.

Algunos de los reportes citados se han enfocado en el estudio de aspectos mecanísticos de la reacción en condiciones heterogéneas [10, 11, 13]. Se ha encontrado evidencia espectroscópica que sugiere que algunos de los pasos elementales de la reacción que suceden en los sistemas heterogéneos estudiados son análogos a los que ocurren en el sistema homogéneo. Particularmente, dichos reportes se han enfocado a investigar las reacciones del CO con los centros de rodio usando muestras que contienen complejos de rodio soportados en polímeros [10, 11] o en zeolitas [13]. En cambio, para muestras que contienen complejos de rodio sobre óxidos metálicos no existen estudios mecanísticos completos de la reacción de carbonilación. No obstante, debido a que los catalizadores de metales soportados en óxidos metálicos son los más utilizados a nivel industrial, surge la motivación del estudio mecanístico de la carbonilación heterogénea de metanol en muestras de este tipo.

De acuerdo con el ciclo catalítico propuesto para el sistema homogéneo catalizado por rodio en presencia de CH_3I (el cual será descrito a detalle más adelante), es aceptado que el metanol no se enlaza a átomos de rodio durante la reacción, pero participa en la regeneración del promotor dentro del ciclo. Sin embargo, en condiciones heterogéneas la participación del metanol en la reacción de carbonilación no ha sido descrita totalmente. En este trabajo se investigó el modo en que especies de metanol



adsorbido participan en la reacción de carbonilación catalizada por rodio soportado en TiO_2 .

La adsorción de metanol sobre las superficies sólidas ha sido ampliamente estudiada por diferentes técnicas incluyendo espectroscopía infrarrojo (IR) [18–23]. Puesto que la molécula de metanol tiene modos de vibración que son sensibles a la naturaleza y al modo de coordinación de ésta con las superficies sólidas, se ha logrado identificar diferentes especies derivadas de la adsorción del metanol sobre óxidos metálicos como TiO_2 [18, 19, 24, 25], ZrO_2 [26, 27], Al_2O_3 [22, 28], entre otros [29–31]. El metanol puede adsorberse de forma molecular mediante puentes de hidrógeno en la superficie de óxidos metálicos y también puede adsorberse de manera disociativa formando tres tipos de especies llamadas *metóxidos* los cuales se forman a partir de la ruptura del enlace O–H del metanol [19]. La Figura 1.1 muestra un esquema de metóxidos enlazados a Ti^{4+} .

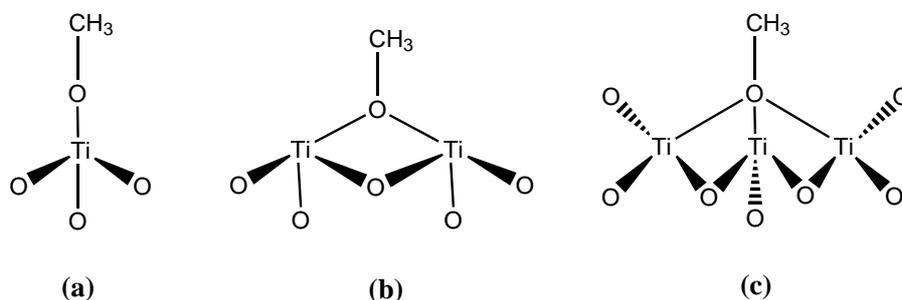


Figura 1.1: Metóxidos coordinados a sitios de Ti^{4+} , a) metóxido lineal, b) metóxido doblemente puenteado y c) metóxido triplemente puenteado [32].

En algunos casos se ha logrado determinar cuáles de las especies adsorbidas de metanol en óxidos metálicos participan como intermediarios de algunas reacciones [19, 33]. Por ejemplo, Wu *et al.* [19] encontraron que los metóxidos lineales adsorbidos sobre TiO_2 reaccionan más rápido respecto a los metóxidos puenteados durante la foto-oxidación de metanol para formar CO_2 . De forma similar, Rousseau *et al.* [33] investigaron la oxidación de metanol catalizada por muestras de Au soportado en CeO_2 . Sus resultados mostraron que sólo los metóxidos lineales y los doblemente puenteados enlazados a sitios de Ce^{4+} participan en la reacción, mientras que los metóxidos doble-



mente puenteados a Ce^{4+} que tienen una vacante de oxígeno en los alrededores son espectadores.

La identificación de especies superficiales en condiciones de reacción es muy importante, pues en potencia es posible determinar cuáles especies son intermediarias de reacción y cuáles son sólo espectadoras, por ejemplo en los estudios descritos en el párrafo anterior se logró hacer una distinción de especies activas gracias al uso de técnicas en condiciones de reacción. En el presente estudio, se reporta la identificación *in-situ* por espectroscopía IR de especies derivadas de la adsorción de metanol y se explica la participación de las mismas durante la carbonilación de metanol utilizando como catalizador muestras de dicarbonilos de rodio soportados en TiO_2 sintetizadas a partir de $Rh_6(CO)_{16}$. Parte de los resultados aquí presentados han sido publicados en *J. Mol. Catal. A* [32].

Una ruta alternativa para obtener acetato de metilo es a través de la carbonilación de dimetil éter.



La reacción se ha probado principalmente en fase gas utilizando como catalizadores materiales sólidos con sitios ácidos en la superficie. En el presente trabajo también se investigó la carbonilación de dimetil éter catalizada por dicarbonilos de rodio soportados en TiO_2 en presencia de CH_3I como promotor. Los resultados obtenidos para esta reacción serán sometidos para su publicación próximamente.

El objetivo de este estudio es identificar especies adsorbidas sobre la superficie de complejos de rodio soportados en TiO_2 durante la carbonilación de metanol y dimetil éter. Específicamente se desea:

1. Sintetizar complejos de rodio a partir del $Rh_6(CO)_{16}$ con estructuras uniformes sobre la superficie de TiO_2 .
2. Obtener muestras selectivas para la reacción de carbonilación de metanol y dimetil



éter.

3. Caracterizar por espectroscopía IR especies superficiales que se formen durante las reacciones de carbonilación.
4. Identificar las especies superficiales que participan directamente en reacciones de carbonilación catalizadas por rodio soportado.

La tesis se divide en cinco capítulos. En el Capítulo 2 se presenta una breve revisión del estado del arte acerca de las reacciones de carbonilación de metanol y carbonilación de dimetil éter, enfocando dicha revisión a los aspectos mecanísticos de los diferentes procesos reportados y haciendo mención de las ventajas y desventajas de cada uno de ellos. En el Capítulo 3 se describe la estrategia para llevar a cabo cada uno de los experimentos, desde la síntesis de las muestras, la caracterización de las mismas, los estudios IR en condiciones de reacción, además de las pruebas catalíticas. En el Capítulo 4 se muestran y discuten los resultados experimentales que consideramos más importantes para hacer un análisis de las implicaciones mecanísticas de las especies adsorbidas durante las reacciones de carbonilación. Finalmente, en el Capítulo 5 se presentan las principales conclusiones del proyecto describiendo las aportaciones del presente estudio en el área de catálisis heterogénea así como las limitaciones del mismo para un trabajo a futuro.



Capítulo 2

Estado del arte

El primer proceso comercial para la producción de ácido acético sintético fue la oxidación de acetaldehído desarrollado en Alemania en 1916 [1, 6, 8]. Sin embargo, dicho proceso no tuvo mucho éxito debido a los problemas de contaminación ambiental asociados a la toxicidad del mercurio el cual se empleaba como catalizador en una etapa inicial para convertir el acetileno a acetaldehído. Otros sistemas basados en la oxidación de *n*-butano y nafta fueron establecidos por las compañías Celanese y BP (*British Petroleum*) en los años cincuenta y sesenta del siglo XX. No obstante, dichas reacciones generaban cantidades significativas de subproductos como CO_2 , ácido fórmico y ácido propiónico, entre otros. Además, los costos en la separación y recuperación del ácido acético eran altos [1, 4, 8].

El descubrimiento de la reacción de carbonilación de metanol por Walter Reppe fue un gran avance en la investigación para la producción de ácido acético. Los primeros catalizadores usados en pruebas experimentales fueron compuestos ácidos, como el trifloruro de boro y el ácido fosfórico; pero la reacción se realizaba en condiciones extremas de operación para lograr una velocidad de reacción considerable [34].

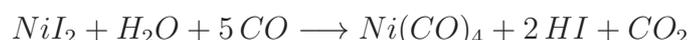
En 1941 Reppe en la compañía BASF demostró la eficiencia de carbonilos de meta-

les del grupo VIII de tabla periódica como catalizadores en la reacción de carbonilación [1, 34]. A partir de ese momento se desarrollaron diferentes procesos catalíticos que involucran dichos metales. En las siguientes secciones se describen los procesos catalíticos más importantes reportados en la literatura para la carbonilación de metanol y dimetil éter.

2.1. Procesos homogéneos en la carbonilación de metanol

2.1.1. Sistema basado en catalizador de Ni

La primer ruta homogénea propuesta por BASF en 1955 para la producción de ácido acético se basó en el uso de un compuesto de *Ni* como catalizador [8]. La especie activa inicial es el $Ni(CO)_4$, el cual es formado de acuerdo a la siguiente reacción:



En la Figura 2.1 se muestra un esquema del ciclo catalítico propuesto para este proceso [6]. Inicialmente, el complejo $Ni(CO)_4$ reacciona con el CH_3I para sustituir dos grupos carbonilos. Posteriormente, CO reacciona con el complejo resultante y se inserta en el enlace $Ni-CH_3$ para producir un acetilo de níquel. Una nueva adición de CO , junto con la sustitución del grupo acetilo y el yoduro produce CH_3COI , el cual es hidrolizado con agua o alcohol para formar el producto de carbonilación y regenerar el CH_3I .

Estudios recientes [6, 8, 9] muestran que el catalizador de *Ni* permite operar en condiciones moderadas de presión y temperatura (70 bar, 190°C) con la adición de CH_3I como co-promotor. La actividad y estabilidad del sistema de *Ni* puede incre-



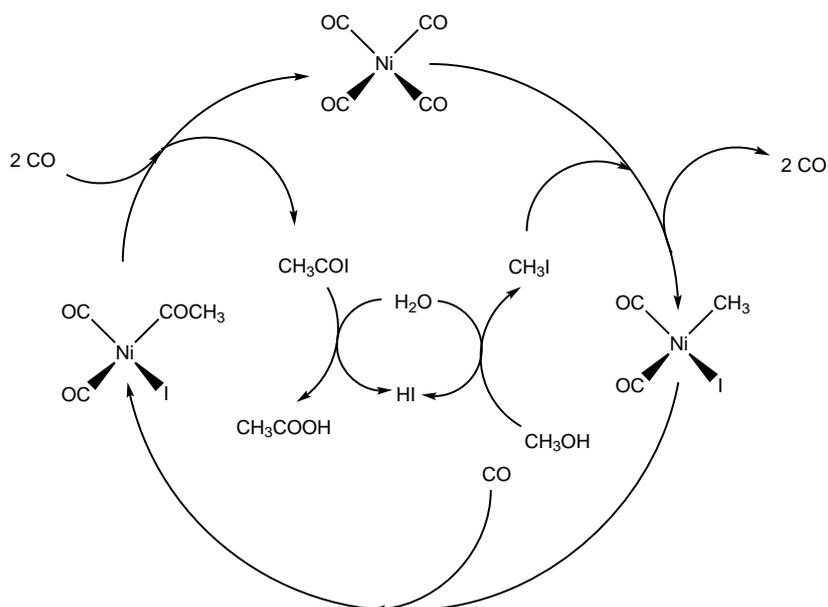
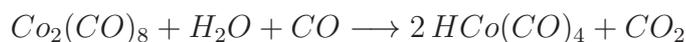
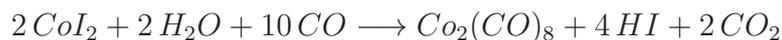


Figura 2.1: Ciclo catalítico para la carbonilación de metanol catalizada por *Ni* [6].

mentarse utilizando compuestos como fosfinas, alquilos de metal, *Sn* y *Mo*; dichos compuestos también permiten reducir la volatilidad del $Ni(CO)_4$. Sin embargo, el $Ni(CO)_4$ es un compuesto muy volátil y altamente tóxico, por lo que este sistema no tuvo aplicación industrial considerable.

2.1.2. Sistema basado en catalizador de Co

En 1960 Reppe y sus colaboradores en BASF realizaron mejoras al proceso homogéneo previo basado en un catalizador de *Ni* y desarrollaron un catalizador de cobalto a partir de CoI_2 [6, 8]. El CoI_2 reacciona con H_2O y CO para generar la especie activa inicial $HCo(CO)_4$, como se muestra las siguientes reacciones [2, 6, 35].



Para evitar que el CO se inserte en el enlace O–H del metanol (ocasionando la



formación metil formato y no de ácido acético) la presencia de I^- es necesaria para convertir el metanol en CH_3I previo a la carbonilación [6]. La velocidad de reacción en este sistema depende fuertemente de la concentración de CH_3OH y la presión del CO , por lo que altas presiones y temperaturas (600 bar, 230 °C) son necesarias para obtener velocidades de reacción considerables [6, 35]. La selectividad hacia el ácido acético alcanzada en el proceso es de alrededor del 90 % y 70 % basada en consumo de metanol y CO , respectivamente [8, 9]. Los subproductos principales de la reacción son el metano, CO_2 , acetaldehído, etanol y éteres [1, 6]. A pesar de que no existen estudios espectroscópicos en las condiciones que se lleva a cabo la reacción y los intermediarios no han sido bien caracterizados, se ha propuesto el ciclo catalítico que se muestra en la Figura 2.2.

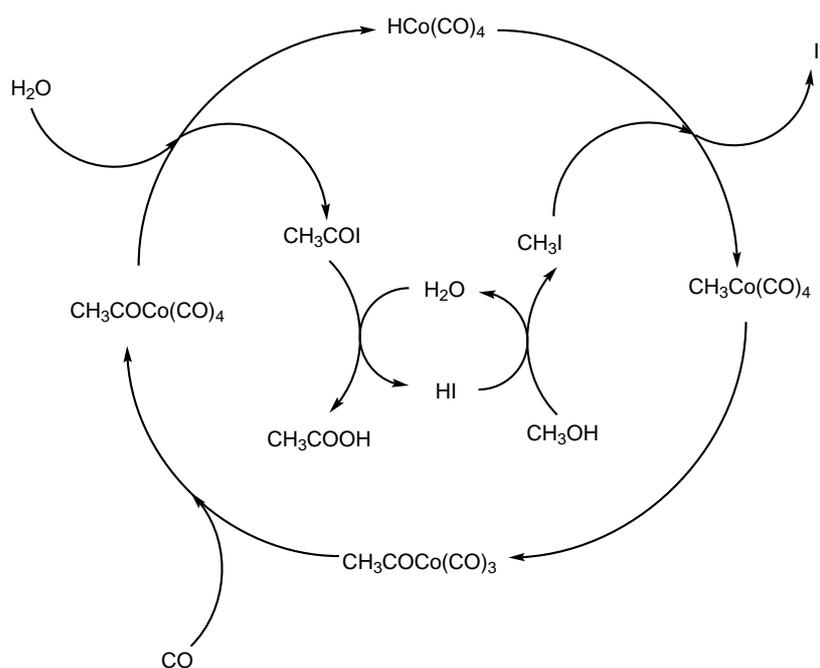


Figura 2.2: Ciclo catalítico propuesto para el proceso de carbonilación de metanol catalizado por Co (BASF) [6, 35].



2.1.3. Sistema basado en catalizador de Rh

Como se mencionó en el Capítulo 1, el sistema propuesto por Paulik y Roth en Monsanto, en el cual se utiliza un complejo de *Rh* para catalizar la carbonilación de metanol, resultó ser más efectivo en la producción de ácido acético que el proceso de BASF. Las ventajas del sistema homogéneo de Monsanto respecto al de BASF son notables, puesto que se alcanzan selectividades de alrededor de 99% bajo condiciones de operación menos extremas.

2.1.3.1. Aspectos mecanísticos del proceso Monsanto

Las ventajas del proceso Monsanto motivaron al surgimiento de investigaciones mecanísticas de la reacción de carbonilación de metanol catalizada por *Rh* [36, 37]. A diferencia del proceso BASF, en el proceso Monsanto la velocidad global de la reacción es de orden cero respecto a la concentración de los reactivos (CH_3OH y CO) pero es de primer orden respecto a la concentración de catalizador y del CH_3I [7, 35]. La velocidad de reacción puede expresarse de la siguiente forma, $vel = k[Rh][CH_3I]$. La constante de velocidad k es calculada como $k = k_0 \exp(-E/RT)$ donde $k_0 = 3.5 \times 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $E = 14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ [7, 34]. La cinética de la reacción se ha establecido con base en el ciclo catalítico propuesto y acorde con datos experimentales. Una representación esquemática del mecanismo de reacción del proceso Monsanto se muestra en la Figura 2.3.

La reacción puede llevarse a cabo utilizando una variedad de complejos de Rh^{1+} o Rh^{3+} , pero en condiciones de reacción dichos complejos son transformados en la especie activa ($[Rh(CO)_2I_2]^-$) [9, 34]. El ciclo catalítico incluye una serie de pasos o reacciones elementales bien conocidos en química de organometálicos, los cuales se describen a continuación.

El paso determinante del ciclo catalítico (consistente con estudios cinéticos), es la



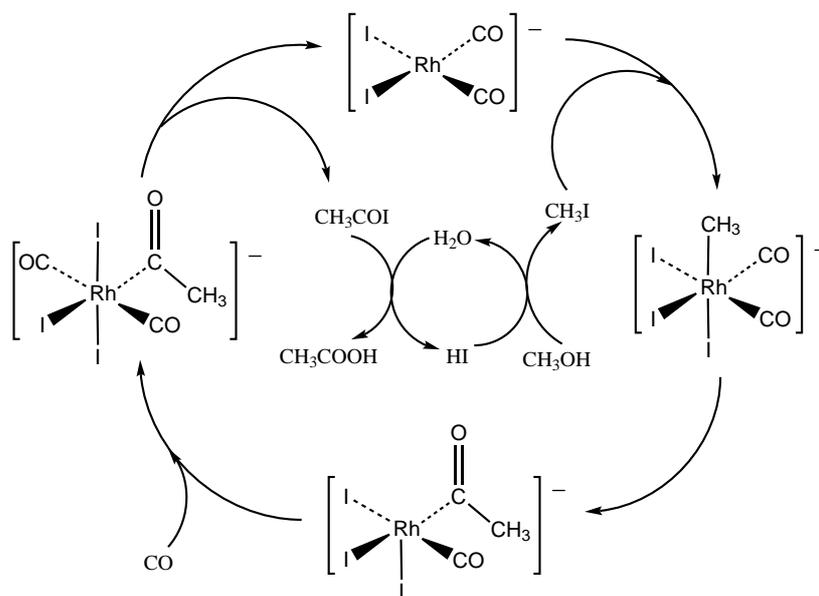


Figura 2.3: Ciclo catalítico para la reacción de carbonilación de metanol catalizada por *Rh* [7].

adición oxidativa de CH_3I al anión d^8Rh^{1+} cuya estructura es cuadrangular plana $[Rh(CO)_2I_2]^-$ para producir un complejo d^6Rh^{3+} hexacoordinado $[RhCH_3(CO)_2I_2]^-$, en el cual rápidamente ocurre la inserción de CO en el grupo metil para formar el complejo Rh^{3+} -acetil pentacoordinado $[Rh(COCH_3)(CO)I_2]^-$. El complejo Rh^{3+} -acetil reacciona con CO para formar un complejo de dicarbonilos de *Rh* hexacoordinado. Luego de una eliminación reductiva se produce el CH_3COI y se regenera la especie activa inicial $[Rh(CO)_2I_2]^-$. La hidrólisis del CH_3COI produce CH_3COOH y HI , el cual reacciona con CH_3OH para formar H_2O y regenerar el promotor CH_3I (Figura 2.3) [4, 6, 7, 34].

La evidencia de algunos complejos de *Rh* intermediarios en la reacción en fase líquida se ha obtenido a partir de estudios cinéticos y algunos de ellos han sido aislados y caracterizados por cristalografía de rayos-X, resonancia magnética nuclear (NMR) y espectroscopía IR de alta presión (HPIR) [6, 7, 36, 37].



2.1.4. Sistema basado en catalizador de Ir

La eficacia del iridio como catalizador para la carbonilación de metanol fue descubierta por Monsanto al mismo tiempo que desarrollaron el catalizador de rodio [6, 7]. Sin embargo, la velocidad de reacción exhibida por el catalizador de rodio fue superior a la de iridio [6, 8]. Haynes *et al.* [7] resumió los estudios de espectroscopía HPIR *in situ* realizados por Forster para elucidar el mecanismo de reacción en la carbonilación usando complejos de iridio como catalizador. Encontraron que la velocidad de reacción y la especiación del catalizador muestra una dependencia más complicada con las variables del proceso.

El ciclo catalítico presenta los mismos pasos fundamentales que el sistema de catalizador de *Rh*. Con base en observaciones espectroscópicas y cinéticas, Forster propuso la existencia de dos ciclos, uno que involucra complejos neutros de iridio y otro en el que predominantemente existen especies aniónicas [7, 9]. Los dos ciclos propuestos se muestran en la Figura 2.4.

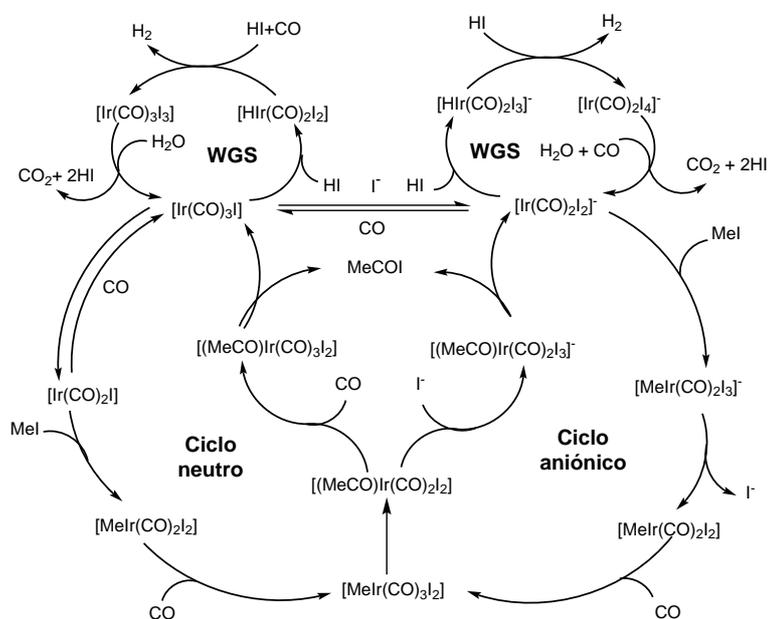


Figura 2.4: Ciclos catalíticos propuestos para la carbonilación de metanol y la reacción WGS catalizadas por complejos de iridio [7].



A bajas concentraciones de H_2O y yoduro se establece el *ciclo neutro*. La especie activa inicial es el $[Ir(CO)_3I]$ y el paso determinante del mecanismo es la adición oxidativa del CH_3I (MeI) al $[Ir(CO)_2I]$ [7, 9], que se inhibe al incrementar la presión parcial de CO . En cambio, a altas concentraciones de yoduro, el *ciclo aniónico* domina el mecanismo de reacción [7].

El ciclo aniónico de iridio mostrado en la Figura 2.4 es similar al ciclo catalítico para el rodio, pero existen diferencias clave. Estudios han mostrado que la adición oxidativa del CH_3I al centro de iridio $[Ir(CO)_2I_2]^-$ es 150 veces más rápida comparada con el catalizador de rodio, lo que representa una posible mejora en la velocidad de reacción, ya que este paso es el determinante en el ciclo de rodio. El paso más lento para el ciclo aniónico de iridio es la inserción de CO para formar complejos acetyl de iridio, que involucra la eliminación de I^- y la coordinación de un ligando CO adicional [7, 38].

Se ha propuesto [8, 38] que la expresión de velocidad tiene una dependencia de la presión parcial de CO y de la concentración de I^- . Es decir, $vel \propto \frac{[catalizador][CO]}{[I^-]}$ lo que sugiere que altas velocidades de reacción podrían alcanzarse operando con bajas concentraciones de yoduro.

Recientemente, se ha encontrado que la actividad y selectividad del catalizador de Ir pueden ser mejoradas utilizando distintos promotores, como complejos de W , Re , Os , Ru y yoduros de Zn , Cd , Hg , Ga e In [6–8]. En 1996 BP–Amoco llevó a nivel industrial la producción de ácido acético en un sistema homogéneo con un catalizador basado en Ir al cual nombraron *Cativa process* [6, 8, 38]. En el proceso *Cativa* se utiliza como promotor el complejo $[Ru(CO)_4I_2]$. Aunque una cantidad considerable de Ir se requiere para alcanzar una actividad comparable con el sistema catalizado por Rh , el proceso *Cativa* permite operar bajo concentraciones menores de H_2O ($< 8\%$). Esto disminuye la cantidad de subproductos y mejora la eficiencia de consumo de CO [6, 8].



2.2. Procesos heterogéneos de carbonilación de metanol catalizados por Rh

Una de las mayores desventajas de los sistemas homogéneos para la carbonilación de metanol, es que el catalizador se encuentra disuelto en la mezcla reactiva y debe ser separado de la corriente líquida de los productos para ser recirculado hacia el reactor sin tener pérdidas significativas. En el caso del sistema catalizado por *Rh*, esta etapa del proceso limita el rendimiento del producto por mol de rodio y demanda un control más eficiente en las condiciones de reacción para evitar la formación de especies inactivas e insolubles [39]. Una estrategia para evitar la etapa de recirculación del catalizador es la inmovilización de complejos de metal dispersos sobre un soporte sólido para obligar al catalizador a permanecer dentro del reactor. Diferentes tipos de sólidos, incluyendo carbón activado, óxidos inorgánicos, zeolitas y materiales poliméricos, se han utilizado como soportes para depositar complejos de rodio en su superficie y ser probados como catalizadores en la carbonilación de metanol tanto en fase gas como en fase líquida [7, 9, 40]. A continuación se describen algunas de estas investigaciones.

2.2.1. Carbonilación heterogénea de metanol en fase líquida

Los métodos de inmovilización de complejos sobre soportes son los métodos de síntesis de catalizadores más usados en la carbonilación de metanol en fase líquida. Por ejemplo, se ha estudiado la inmovilización de complejos de metal via anclaje covalente sobre soportes como carbón activado o polímeros. En este tipo de síntesis se logra depositar un complejo metálico en la superficie del soporte a través de un grupo funcional (generalmente un grupo fosfina). Sin embargo, el enlace covalente que se forma entre el metal y el ligando es débil, por lo que este tipo de catalizador es susceptible a presentar alta lixiviación del metal en la fase líquida, lo que podría ocasionar una disminución en la actividad catalítica [7, 8, 40].



Una estrategia alterna que ha sido estudiada es el uso de resinas de intercambio iónico como soportes y diferentes complejos iónicos del metal que se desee anclar en la superficie para lograr un enlace más fuerte y evitar el arrastre del metal a la fase líquida. Además, el anclaje iónico facilita la dispersión del metal en la superficie del polímero haciéndolo más accesible a los reactantes. Drago *et al.* [10] demostraron la efectividad del método de anclaje iónico, sintetizaron muestras de *Rh* soportado en diferentes resinas de polivinilpiridina. Sus resultados revelan que utilizando este tipo de catalizador en fase líquida, se alcanza una actividad catalítica similar al sistema homogéneo con una mínima cantidad de rodio lixiviado en la solución. Lograron identificar por espectroscopía IR la presencia del complejo $[Rh(CO)_2I_2]^-$ enlazado al soporte durante la reacción, el cual también es un intermediario en el sistema homogéneo catalizado por *Rh*. Además, sugieren que las especies presentes durante la carbonilación de metanol en el sistema heterogéneo son análogas a las que se presentan en el sistema homogéneo, aunque no presentan evidencia fisicoquímica para soportar esta conclusión.

Las empresas Chiyoda y UOP en 1998 desarrollaron el llamado *Acetica process*, que se basa en un catalizador de rodio soportado en una novedosa resina de polivinilpiridina, la cual es resistente a altas temperaturas y presiones [6–8]. El catalizador es sintetizado por el método de anclaje iónico y se ha encontrado que alcanza alta actividad (comparable con el sistema Monsanto) y larga vida con pérdidas insignificantes de rodio [8].

El proceso *Acetica* se lleva a cabo bajo presiones y temperaturas moderadas (30-60 bar, 160-200 °C) y con baja concentración de agua (3-7 % peso). La especie catalíticamente activa, $[Rh(CO)_2I_2]^-$ es generada *in situ*. La inmovilización del catalizador reduce significativamente la pérdida de rodio por lixiviación, así como la formación de CO_2 por la reacción de intercambio gas-agua (WGS). Actualmente, el proceso *Acetica* es muy exitoso en la producción de ácido acético, razón por la cual el número de investigaciones relacionadas con este tipo de sistemas se ha incrementado notablemente.

El *Rh* es el metal más estudiado en este tipo de materiales. Por ejemplo, Zhang *et*



al. [16] sintetizaron un catalizador de *Rh* soportado a partir del complejo $Rh_2(CO)_4Cl_2$ y un co-polímero como soporte. En sus estudios cinéticos encontraron que las muestras fueron activas y selectivas hacia la formación de ácido acético, obteniendo un bajo consumo de *CO* por la reacción WGS. Además, encontraron que bajo ciertas condiciones de operación es posible lograr la síntesis de anhídrido acético con este sistema.

Haynes *et al.* [11] realizaron estudios mecanísticos para un sistema basado en un catalizador de rodio iónicamente anclado a un polímero. A partir de la reacción del $[Rh(CO)_2I_2]_2$ con la resina se genera la especie $[Rh(CO)_2I_2]^-$ iónicamente anclada al soporte. Resultados de espectroscopía IR muestran la presencia del complejo *cis*- $[Rh(CO)_2I_2]^-$ soportado. La estructura del complejo soportado fue confirmada por espectroscopía de absorción de rayos-X en la región extendida (EXAFS). Además, monitorearon por espectroscopía IR *in situ* la reacción del $[Rh(CO)_2I_2]^-$ con CH_3I y encontraron que la reactividad es muy similar al complejo en solución, con la adición oxidativa del CH_3I seguida de una rápida migración e inserción de *CO* para dar $[Rh(CO)(COCH_3I)I_3]^-$ soportado. Después, la adición de *CO* al complejo $[Rh(CO)(COCH_3I)I_3]^-$ genera la especie $[Rh(CO)_2(COCH_3I)I_3]^-$, seguido de la eliminación del CH_3COI y la regeneración del $[Rh(CO)_2I_2]^-$. Con estos resultados, demostraron que las especies de rodio presentes en el ciclo catalítico heterogéneo son análogas a aquellas presentes en el sistema homogéneo.

2.2.2. Carbonilación heterogénea de metanol en fase gas

A pesar de los buenos resultados obtenidos en los procesos de carbonilación heterogénea de metanol en fase líquida, se han buscado otras alternativas que permitan llevar a cabo la síntesis de ácido acético y acetato de metilo de manera más sencilla. Por ejemplo, manteniendo en fase gas los reactivos y productos de la reacción y con ello, evitar el uso de solventes en el reactor y la posible precipitación de especies de rodio, además de realizar la operación a presiones más bajas comparadas con los sistemas



homogéneos y heterogéneos de fase líquida.

El carbón activado es uno de los soportes más utilizados en la preparación de catalizadores para la reacción de carbonilación en fase gas. Se ha encontrado que muestras de rodio soportado en carbón activado son activas para la síntesis principalmente de acetato de metilo a presiones y temperaturas moderadas en presencia de CH_3I [9, 15, 41]. El carbón activado es el material preferido en sistemas heterogéneos donde se utilizan catalizadores basados en Ni [42–44], pues se ha sugerido que el carbón promueve la eliminación reductiva del producto a partir de especies superficiales de tipo I– Ni –acetil [9]. Además del Rh y Ni , también se ha reportado que muestras que contienen Sn y Pb soportado en carbón activado son activas en la carbonilación de metanol en fase gas [45, 46].

Las zeolitas también se han utilizado como soportes en la síntesis de catalizadores para la reacción de carbonilación en fase gas. Se ha propuesto que el uso de zeolitas permite una alta dispersión del rodio sobre la superficie y provee mejor estabilidad al complejo soportado [14]. Algunos autores han preparado muestras de rodio soportado en zeolitas Na–X, y se ha encontrado que son activas para la carbonilación de metanol a 250 °C en presencia de CH_3I , donde el producto principal de la reacción es acetato de metilo (90 % aprox.) y dimetil éter como subproducto. Los resultados mostraron que al disminuir la carga del rodio en el catalizador de 1 a 0.05 %, la velocidad de reacción se incrementa alrededor de 20 veces, lo que indica que la dispersión del metal influye de manera importante en la actividad catalítica [40].

Uno de los primeros estudios mecanísticos de la carbonilación de metanol en fase gas utilizando una zeolita como soporte fue reportado por Scurrrell *et al.* [47]. Ellos sintetizaron un catalizador a partir de $RhCl_3$ y lo depositaron en una zeolita tipo 13X. En los experimentos de catálisis, las muestras fueron expuestas a flujo de CO y CH_3I y se midieron espectros IR de las mismas al final del tratamiento. Los resultados muestran la formación de especies de acetilos de rodio por la adición oxidativa del CH_3I , especies análogas a las que se forman durante la carbonilación homogénea de



metanol.

Resultados similares fueron obtenidos por otros [13, 14], en muestras de *Rh* soportado en zeolitas tipo NaX y NaY utilizando $[Rh(NH_3)_5Cl](OH)_2$ como precursor. Sus resultados sugieren que la dispersión del rodio y la relación Si:Al de las zeolitas tienen un efecto significativo sobre la actividad catalítica [13]. Existe evidencia de la formación de dicarbonilos de rodio ($Rh^{1+}(CO)_2$) al poner en contacto las muestras de *Rh/zeolitas* con un flujo de *CO*. También se ha propuesto que la presencia del CH_3I tiene un efecto donador de electrones sobre los sitios de rodio y que la adición oxidativa del mismo genera especies de acetil de rodio durante la reacción [13, 14].

La carbonilación de metanol en fase gas también se ha llevado a cabo utilizando muestras de rodio soportado en diferentes óxidos metálicos. Krzywicki *et al.* [12], utilizaron $RhCl_3$ para depositar partículas de rodio en la superficie de óxidos metálicos (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) con diferentes propiedades fisico-químicas (área superficial y propiedades ácido-básicas). Realizaron pruebas catalíticas a 393 K y encontraron el siguiente orden de actividad para las muestras: $Rh/Al_2O_3 > Rh/TiO_2 > Rh/SiO_2$. Además, llevaron a cabo un análisis por espectroscopía IR y UV-vis, antes y después de exponer las muestras a flujos de CH_3I o *CO*. Sus resultados mostraron la formación de diferentes complejos superficiales de rodio dependiendo del soporte utilizado, atribuyendo este fenómeno a las diferencias entre las propiedades ácido-básicas de los mismos.

2.3. Carbonilación heterogénea de dimetil éter en fase gas

Originalmente, el ácido acético fue producido mediante la fermentación aeróbica de etanol, proceso que continúa siendo el más utilizado para la producción de vinagre [4, 8]. Sin embargo, como ya se mencionó en el presente capítulo, el descubrimiento



de la reacción de carbonilación de metanol permitió que se desarrollaran procesos más eficientes en la producción de ácido acético. Se puede decir, que parte del éxito en los procesos de carbonilación de metanol se debió a la rentabilidad en la producción industrial de metanol a partir del llamado gas de síntesis (una mezcla de CO , H_2 y una pequeña cantidad de CO_2). La producción sintética de metanol a nivel industrial fue desarrollada por la empresa BASF en 1925 utilizando un catalizador basado en Cr a temperaturas de 320-450 °C y altas presiones (25-45 MPa). En la década de los años sesenta, la empresa *Imperial Chemical Industries* (ICI) mejoró el proceso de BASF para la producción de metanol logrando alta selectividad bajo condiciones de temperatura y presión menos extremas (200-300 °C, 5-10 MPa) utilizando un catalizador de Cu [1]. En el 2002, la producción anual de metanol fue de 33×10^6 Ton [48]. Alrededor el 85 % del metanol producido es usado como reactivo en la producción de diferentes compuestos químicos como formaldehído, ácido acético, metil terbutil éter, dimetil éter, entre otros [49].

El dimetil éter (*DME*)¹ es un compuesto que se produce a partir de la deshidratación del metanol sobre catalizadores sólidos con sitios ácidos [50, 51]. Este compuesto ha llamado la atención en los últimos años porque tiene un gran potencial para sustituir al diesel como combustible, pues durante su combustión se generan mínimas emisiones de NO_x , menos ruido y humo, y se mejora el rendimiento de los motores [52, 53]. Además de la combustión, otras reacciones que involucran al *DME* como reactivo se han investigado, incluyendo la oxidación selectiva [54–57] y la carbonilación [58–61].

Se ha encontrado que el *DME* puede ser producido de forma más eficiente que el metanol a partir del gas de síntesis [50], por lo que representa una alternativa muy prometedora para producir acetato de metilo a través de la carbonilación del mismo en condiciones heterogéneas utilizando catalizadores sólidos. La reacción global de

¹A partir de este momento y en ciertas partes de la tesis se puede escribir por comodidad el nombre abreviado del para el dimetil éter como *DME*



carbonilación de *DME* se presenta a continuación:



Varios tipos de catalizadores sólidos han sido probados en la carbonilación del *DME* en fase gas, incluyendo zeolitas con sitios ácidos [3, 60, 61], ácido 12-Tungstosfórico sólido promovido con *Rh* [59, 62] y *Ni* soportado en carbón activado [58]. Aunque se han reportado estudios mecanísticos de la carbonilación de *DME* en sistemas en ausencia de algún promotor [3, 60, 62, 63], existen pocos reportes mecanísticos para la carbonilación de *DME* en presencia de CH_3I como promotor [64]. Por ello, existe la motivación de investigar esta reacción utilizando catalizadores de metales soportados en óxidos metálicos para tratar de determinar cómo se lleva a cabo la reacción en dichos sistemas.

En los reportes citados anteriormente para la carbonilación de metanol y de dimetil éter en fase gas, se usaron sales inorgánicas de rodio como precursores en la síntesis de los catalizadores. Se sabe que el uso de estas sales favorece la formación de partículas no uniformes en la superficie del soporte y los tratamientos térmicos empleados para eliminar las impurezas en las muestras conducen generalmente a la agregación excesiva del metal. Las muestras preparadas por estos métodos generalmente son complejas en su estructura y exhiben múltiples sitios metálicos en las superficies. Además, en la mayoría de los casos caracterizaron las muestras sólo antes y después de la reacción por lo que no se tiene un panorama completo de cómo se lleva a cabo el proceso catalítico. Por ello, se han buscado otras opciones para sintetizar catalizadores de metales soportados que contengan partículas de metal más uniformes en la superficie del soporte las cuales permitan una caracterización más incisiva y en consecuencia un mejor entendimiento de la reacción en fase heterogénea.



2.4. Complejos organometálicos soportados en óxidos metálicos

En las últimas décadas se ha investigado el uso de complejos organometálicos como precursores en la síntesis de catalizadores de metales soportados. Los complejos organometálicos son compuestos que tienen en su estructura enlaces covalentes de algún metal de transición con grupos orgánicos. Estos compuestos son altamente reactivos y se han utilizado ampliamente como catalizadores en catálisis homogénea. Se ha encontrado que con un buen control en la síntesis se pueden obtener estructuras de metal más uniformes y simples en la superficie de óxidos metálicos a partir de dichos complejos. Además, a diferencia de las sales inorgánicas de los precursores típicos, los grupos orgánicos presentes en el complejo organometálico se remueven fácilmente por tener enlaces covalentes. Las superficies de óxidos metálicos son atractivas en la síntesis con organometálicos por varias razones, por mencionar algunas [65, 66]:

1. Las propiedades ácido-básicas de las superficies pueden ser modificadas sistemáticamente.
2. Altas temperaturas pueden ser usadas sin preocuparse por la degradación del solvente.
3. La recuperación de los sólidos por extracción de los solventes suele ser sencilla.

Los patrones de reactividad de los complejos organometálicos sobre superficies son paralelos a aquellos en solución y las variaciones de una a otra superficie a menudo se explican por las propiedades ácido-básicas de las mismas [66]. Por ejemplo, la superficie básica del MgO favorece la formación de complejos organometálicos aniónicos como el $[HFe_3(CO)_{11}]^-$, $[H_3Os_4(CO)_{12}]^-$, $[HIr_4(CO)_{11}]^-$, $[Ir_6(CO)_{15}]^{2-}$, $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$. Por otro lado, carbonilos de metal neutros ($[Ir_4(CO)_{12}]$, $[Rh_6(CO)_{16}]$) se pueden obtener utilizando soportes con baja basicidad o acidez como el SiO_2 , o $\gamma-Al_2O_3$ [67].



2.4.1. Síntesis de complejos organometálicos soportados

La mayoría de los complejos organometálicos son sensibles al oxígeno del aire y a la humedad, por lo que la síntesis de complejos organometálicos soportados debe llevarse a cabo en condiciones anaerobias en atmósferas inertes. Existen diferentes rutas de preparación de cúmulos de complejos organometálicos dispersos, tanto en forma molecular como en forma de iones sobre óxidos metálicos. Estas rutas incluyen:

1. Deposición a partir de una solución.
2. Reacción del complejo con la superficie del soporte.
3. Síntesis a partir de complejos mononucleares.

En el método de deposición, un complejo organometálico se pone en contacto con el soporte a través de un solvente en el cual dicho complejo es soluble o ligeramente soluble (de preferencia un solvente con bajo punto de ebullición e inerte a la superficie del soporte). Después de un tiempo en agitación, el solvente es extraído fijando al complejo organometálico a la superficie del óxido metálico. En el segundo caso, existen diferentes reacciones que pueden ocurrir entre los complejos organometálicos y las superficies de los óxidos metálicos:

- La desprotonación de hidruros de carbonilos de metal, por ejemplo el $[H_4Os_4(CO)_{12}]$ reacciona con MgO o $\gamma-Al_2O_3$ para formar $[H_3Os_4(CO)_{12}\{M^{n+}\}]^-$, donde el catión $\{M^{n+}\}$ pertenece al metal expuesto en la superficie del soporte.
- El ataque nucleofílico en los carbonilos por grupos superficiales básicos (por ejemplo, grupos OH^- u O^{2-}).
- La fragmentación oxidativa del cúmulo de carbonilos de metal.
- La carbonilación reductiva conduciendo a la formación de carbonilos de metal de alta nuclearidad [66, 67].



En el tercer método de síntesis, el primer paso es depositar un complejo organometálico mononuclear en la superficie de un óxido metálico (por ejemplo, $[Rh(CO)_2(acac)]$, $[Ir(CO)_2(acac)]$, $[Pt(acac)_2]$, $[Pt(C_3H_5)_2]$). Después se hacen tratamientos térmicos en presencia de gases reductores o inertes para eliminar los grupos orgánicos enlazados al metal y con un segundo tratamiento se aumenta la nuclearidad del mismo. Este método ha resultado muy efectivo para preparar cúmulos de metal sobre óxidos metálicos como $[Rh_5(CO)_{15}]^-/MgO$, $[Pt_5(CO)_{30}]^{2-}/MgO$, $[Ir_6(CO)_{15}]^{2-}/MgO$, $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}/Al_2O_3$, $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}/MgO$, $[H_4Os_4(CO)_{12}]/SiO_2$ [67–69].

2.4.2. Reacciones de prueba para complejos organometálicos soportados

Los complejos organometálicos soportados pueden considerarse como un tipo de catalizadores modelo; es decir, se utilizan en la investigación de ciertas reacciones simples, pero hasta este momento no tienen una aplicación práctica. Una de las razones principales por las que se estudian complejos organometálicos soportados como catalizadores es que se logran sintetizar estructuras de metal más uniformes y con menos impurezas en la superficie de los soportes en comparación con los catalizadores de metales soportados comunes. En principio, con estructuras de metal más uniformes se obtiene información más precisa acerca de variables estructurales como el estado de oxidación del metal, el tamaño de partícula, los ligandos enlazados al metal o la interacción del metal con el soporte. La información de la estructura obtenida a partir de técnicas de caracterización permite comprobar hipótesis acerca del efecto de dichas variables sobre la actividad catalítica o cómo se lleva a cabo la reacción sobre la superficie del catalizador. Algunas reacciones en las que se han utilizado complejos organometálicos soportados como catalizadores son mostradas en la Tabla 2.1

El conocimiento del mecanismo por el cual se lleva a cabo la reacción en la superficie de un catalizador sólido es de gran importancia, puesto que en principio se



Tabla 2.1: Ejemplos de reacciones catalizadas en forma heterogénea por complejos organometálicos soportados en óxidos metálicos

| Reacción | Precursor | Catalizador | Referencia |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------|
| Oxidación de CO | $Au(CH_3)_2(acac)^a$ | $Au(CH_3)_2(acac)/NaY$ | [70] |
| | $Au_2(dppm)_2](PF_6)_2^b$ | Au/TiO_2 | [71] |
| Hidrogenación de etileno | $Rh_6(CO)_{16}$ | Rh_6/MgO | [68] |
| | $Ir(CO)_2(acac)$ | Ir_6/MgO | [68] |
| | $Rh(CO)_2(acac)$ | Rh_6/La_2O_3 | [72] |
| | $Rh(C_2H_4)_2(acac)$ | $Rh/zeolitaY$ | [73] |
| | $Au(CH_3)_2(C_5H_7O_2)$ | Au/MgO | [74] |
| | $Ir(C_2H_4)_2(acac)$ | Ir/MgO | [75] |
| Hidroformilación de etileno | $Rh_6(CO)_{16}$ | $Rh_6(CO)_{16}/SiO_2$ | [76] |
| | $Rh(CO)_2(acac)$ | $Rh/Fibrecoat^{TM}$ | [77] |
| | $(RhCpCH_3)_2(\mu - CH_2)_2^c$ | $Rh_2/\text{óxidos metálicos}$ | [78] |
| Hidrogenación de 1-hexeno | $Os_3(CO)_{12}$ | $Os_3(CO)_{12}/Al_2O_3$ | [79] |
| Hidrogenación de CO | $HRuCo_3(CO)_9(\mu_2 - CO)_3$ | $RuCo_3/NaY$ | [80] |
| Hidrogenación de estireno | $RhCl(PPh_3)_3^d$ | Rh-silica | [81] |

^a acac = acetil acetato

^b dppm = metano bis(difenilfosfina)

^c Cp = ciclopentadienil

^d Ph = Fenil

podrían diseñar mejores catalizadores y encontrar condiciones de operación óptimas en los procesos. El primer paso para determinar un mecanismo de reacción implica tener un modelo del catalizador sólido, es decir utilizar las técnicas de caracterización adecuadas para conocer la estructura del catalizador en la superficie. El segundo paso es, en la medida de lo posible, identificar especies intermediarias mientras el catalizador actúa como tal en condiciones de reacción. Por último, se requiere conocer la ruta que lleva la reacción y la identificación de los productos (por ejemplo, adsorbidos en la superficie o en la fase fluida). Para obtener evidencia experimental de todos estos pasos es necesario el uso de técnicas que permitan caracterizar el catalizador durante la reacción; es decir, *in situ* [82].



Fierro-Gonzalez y Gates [70] reportaron la síntesis de complejos mononucleares de oro soportados en una zeolita NaY a partir de $Au(CH_3)_2(C_5H_7O_2)$. La evidencia de complejos mononucleares fue obtenida por espectroscopía de rayos-X (XAS) y los grupos orgánicos enlazados al oro fueron identificados por espectroscopía IR. Las muestras fueron investigadas durante la oxidación catalítica de CO , lo que permitió identificar la formación de carbonilos de Au^{3+} , los cuales fueron propuestos como especies intermedias de la reacción.

Argo y Gates [68], sintetizaron catalizadores soportados en MgO a partir de los complejos $Rh_6(CO)_{16}$ y $Ir(CO)_2(C_5H_7O_2)$. Sus resultados XAS e IR muestran la formación de complejos hexanucleares soportados de ambos metales. Las muestras fueron caracterizadas *in situ* durante la hidrogenación de etileno por las técnicas antes mencionadas, las cuales permitieron identificar al etileno formando un enlace di- σ y un enlace π con metal. Los autores sugieren que las especies identificadas pueden ser intermediarios en la reacción de hidrogenación de etileno.

Los ejemplos descritos anteriormente demuestran las ventajas del uso de técnicas de caracterización en condiciones de reacción combinadas con el uso de complejos organometálicos soportados. De esta manera, es posible comprender el funcionamiento del catalizador a detalle en diferentes tipos de reacciones.

Para obtener especies de rodio con estructuras uniformes en la superficie del soporte, en la presente investigación se utilizó el $Rh_6(CO)_{16}$ como precursor en la síntesis de muestras de dicarbonilos de rodio soportados en TiO_2 . Las muestras fueron probadas como catalizadores en la carbonilación de metanol y dimetil éter y caracterizadas en condiciones de reacción por espectroscopía IR. Los resultados obtenidos se muestran y discuten en el Capítulo 4.

El $Rh_6(CO)_{16}$ es un complejo organometálico que tiene una estructura octaédrica (Figura 2.5). Contiene doce grupos carbonilos terminales enlazados a los seis átomos de rodio, mientras que los cuatro restantes se encuentran puenteados a tres átomos de



rodio en cuatro de las ocho caras del octaedro [83].

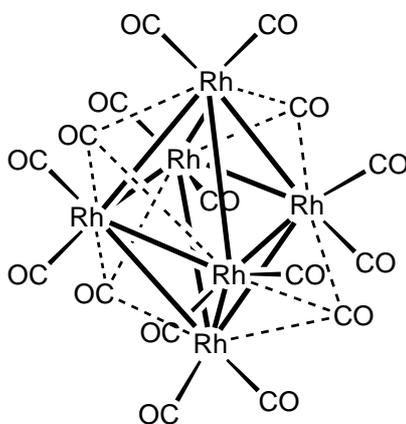


Figura 2.5: Estructura molecular del $Rh_6(CO)_{16}$.

La interacción del $Rh_6(CO)_{16}$ con la superficie de óxidos metálicos ha sido investigada ampliamente [68, 69, 76, 84–86]. Se ha obtenido evidencia espectroscópica (IR y XAS) que muestra que este complejo forma estructuras con cúmulos de átomos de rodio bien definidas sobre la superficie de óxidos metálicos. Además, se ha encontrado que muestras sintetizadas a partir del $Rh_6(CO)_{16}$ son catalíticamente activas en varias reacciones químicas, incluyendo la hidrogenación de etileno [68] y la hidroformilación de alquenos [76].



Capítulo 3

Metodología

3.1. Síntesis de muestras de rodio soportado en TiO_2

El $Rh_6(CO)_{16}$, al igual que otros complejos organometálicos, es sensible al oxígeno del aire y a la humedad. Por lo tanto, la síntesis y transferencia de muestras se llevó a cabo en ausencia de aire y humedad dentro de una cámara anaerobia (glove box marca Labconco 5070) con atmósfera de N_2 Infra, grado cromatográfico (99.998 %). Dentro del glove box se pesaron las cantidades necesarias de $Rh_6(CO)_{16}$ (Sigma-Aldrich) y TiO_2 (Evonik P25, aproximadamente 30 % rutilo, 70 % Anatasa) para obtener muestras de 2 % peso teórico de Rh .

Previo a la síntesis de las muestras, el TiO_2 fue parcialmente deshidroxilado, este procedimiento consistió en colocar una cantidad de TiO_2 dentro de un reactor tubular de vidrio y fluir 100 ml min^{-1} de O_2 (Infra, grado extra seco 99.5 %) a través del lecho fijo. La temperatura del reactor se incrementó desde temperatura ambiente hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y el sólido se mantuvo en estas condiciones por 2 h. Después de este tiempo de calcinación, se cerró el flujo de O_2 y se conectó la salida del reactor a una línea con vacío de 161 Torr por 12 horas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (bomba de vacío Felissa FE-1500L). Terminado

el tratamiento en vacío, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente para después introducirlo a la cámara anaerobia, donde se almacenó el TiO_2 que se utilizó como soporte en la síntesis de las muestras.

Un agitador magnético y las cantidades pesadas de TiO_2 y $Rh_6(CO)_{16}$ se colocaron dentro de un matraz Schlenk de 100 ml. El matraz se aisló con un tapón de hule y cerrando la válvula de 2 vías. Fuera del glove box, se preparó un sistema de purga para el *n*-pentano, el cual se utiliza como solvente. Se colocó una cantidad de *n*-pentano en un matraz bola y se tapó con tapón de hule después se fluyeron aproximadamente 100 ml min^{-1} de *He* (Infra, grado alta pureza 99.997 %) a través de agujas para desplazar el aire contenido en el matraz. El solvente se transfirió hacia el matraz Schlenk a través de las agujas por diferencia de presión. Una vez transferido el solvente al matraz Schlenk, la suspensión formada por los sólidos y el solvente se agitó por 24 h. Finalizado el tiempo de agitación, el solvente se retiró por evacuación a temperatura ambiente utilizando una bomba de vacío y una trampa de humedad. La muestra resultante se almacenó dentro del glove box.

3.2. Caracterización de muestras de rodio soportadas en TiO_2 por espectroscopía IR

Las muestras sintetizadas (2 % Rh/TiO_2) y el TiO_2 fueron caracterizadas por espectroscopía IR. Los espectros fueron adquiridos en el modo de reflectancia difusa en un espectrofotómetro IR con transformada de Fourier (FTIR Nicolet 6700). Se utilizó un accesorio Thermo Spectra-TechTM acoplado a una celda catalítica con ventanas de ZnSe que soporta altas temperaturas y presiones (celda DRIFT). Esta celda tiene la ventaja de que las muestras son colocadas como polvos finos sin necesidad de hacer pastillas o diluciones. Las muestras sólidas fueron colocadas y aisladas en la celda DRIFT dentro del glove box. Los espectros se recolectaron tomando 128 barridos por cada espectro



con una resolución de 4 cm^{-1} . El detector utilizado fue de tipo fotoconductor MCT (Mercurio-Cadmio-Telurio), el cual se mantuvo a temperaturas criogénicas con la adición de nitrógeno líquido. Como material de referencia se usó *KBr* (Sigma-Aldrich, grado sigmaUltra 99.0%).

3.3. Caracterización de muestras de rodio soportado en TiO_2 por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Muestras de rodio soportado en TiO_2 fueron analizadas por un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM por sus siglas en inglés, modelo Jeol JEM-2100F) operado a 200 kV. La muestra en polvo fue colocada en una rejilla de cobre recubierta por una capa de carbono y se obtuvieron imágenes en campo claro y campo oscuro. Las mediciones se realizaron en las instalaciones de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I).

3.4. Caracterización de las muestras por espectroscopía IR en condiciones de reacción.

La celda DRIFT del equipo tiene la ventaja de que se pueden recolectar espectros de los sólidos mientras se fluyen gases a través de la misma, además la temperatura de la celda puede ser manipulada por un controlador de temperatura (Thermo Spectra-tech modelo 0019-022). Es decir, la celda puede funcionar como un reactor catalítico diferencial en el que se pueden recolectar espectros en condiciones de reacción. Las muestras de rodio soportado en TiO_2 fueron caracterizadas durante la carbonilación de metanol y dimetil éter en fase gas.



En un tipo de experimento, se colocaron aproximadamente 25 mg de muestra en la celda y se tomaron espectros IR de la misma mientras se fluía una mezcla de CH_3OH ($P_{CH_3OH} = 126.66$ Torr), CO ($P_{CO} = 52.43$ Torr), CH_3I ($P_{CH_3I} = 108.96$ Torr) y He (flujo total de 20 ml min^{-1} a 760 Torr), a temperatura ambiente por 1 h. Después se incrementó linealmente la temperatura de la celda a razón de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Con las mismas condiciones de alimentación se llevó a cabo este experimento para el soporte puro.

Para la prueba de carbonilación de dimetil éter las condiciones de alimentación a la celda fue una mezcla de DME ($P_{DME} = 27.83$ Torr), CO ($P_{CO} = 55.67$ Torr), CH_3I ($P_{CH_3I} = 175.47$ Torr) y He (flujo total de 21 ml min^{-1} a 760 Torr). En este caso la temperatura se incrementó linealmente ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) desde ambiente hasta $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.1. Experimentos de reacción a temperatura constante.

La carbonilación de metanol se llevó también a cabo a temperatura constante. Se colocaron 25 mg de muestra en la celda DRIFT y se incrementó la temperatura a $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzados los $140 \text{ }^\circ\text{C}$, la temperatura se mantuvo constante y se introdujo la mezcla reactiva de CH_3OH ($P_{CH_3OH} = 126.66$ Torr), CO ($P_{CO} = 52.43$ Torr), CH_3I ($P_{CH_3I} = 108.96$ Torr) y He (flujo total de 20 ml min^{-1} a 760 Torr) durante 90 min.

3.5. Pruebas de adsorción de metanol y dimetil éter.

Para identificar las especies derivadas de la interacción del metanol y dimetil éter sobre el TiO_2 y las muestras sintetizadas Rh/TiO_2 , se llevaron a cabo experimentos de adsorción midiendo simultáneamente espectros IR de los sólidos.

Para la adsorción de metanol las pruebas se realizaron a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ con 25 mg de sólido (TiO_2 y después Rh/TiO_2) en la celda DRIFT. Se alimentó a la celda un flujo de 20 ml



min⁻¹ de *He* saturado con metanol, la temperatura se incrementó linealmente desde ambiente hasta 140 °C. Después de 5 min en estas condiciones se cambió el flujo de entrada a *He* puro para evacuar el metanol en fase gas y sólo tener evidencia de las especies adsorbidas.

Para la adsorción de dimetil éter se colocaron 25 mg de *TiO*₂ y después *Rh/TiO*₂ en la celda DRIFT y se fluyó hacia la misma una mezcla de dimetil éter ($P_{DME} = 69$ Torr) y *He* (22 ml min⁻¹ flujo total) a temperatura ambiente; después de 5 min se cambió el flujo a *He* puro para evacuar el dimetil éter en fase gas.

3.6. Reacción de especies adsorbidas con CH₃I

En experimentos análogos a los que se describieron en la sección anterior, se colocaron aproximadamente 25 mg de muestra 2% *Rh/TiO*₂ en la celda IR y se trataron en flujo de 20 ml min⁻¹ de *He* saturado con metanol mientras la temperatura se incrementaba linealmente desde temperatura ambiente hasta 140 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura, el flujo saturado de *He* en metanol se mantuvo por 5 min y posteriormente se fluyó *He* puro sobre la muestra durante 1 h. Después se introdujeron a la celda 20 ml min⁻¹ de *CO* y *He* ($P_{CO} = 76$ Torr), y se inyectaron pulsos de *CH*₃*I* (de aproximadamente 20 µl) en la línea de entrada a la celda cada 10 min.

3.7. Caracterización del efluente gaseoso en pruebas catalíticas.

El efluente gaseoso de la celda IR durante las pruebas de carbonilación de metanol y dimetil éter fue conducido hacia un espectrómetro de masas (Pfeiffer OmnistarTM modelo GSD 301 O1) para identificar los productos de la reacción. El espectrómetro



de masas fue operado en el modo multi-ión con respecto al tiempo. En los diferentes experimentos de catálisis a temperatura constante (140°C) e incrementando la temperatura hasta 400 °C, se midieron los cambios en las intensidades de las señales de los principales fragmentos para el CH_3OH ($m/e = 31$), CO ($m/e = 28$), CO_2 ($m/e = 44$), CH_3COOCH_3 ($m/e = 43, 74$), CH_3OCH_3 ($m/e = 45, 46$), CH_3COOH ($m/e = 43, 45, 60$), H_2 ($m/e = 2$) y CH_4 ($m/e = 16$). Todas las señales fueron normalizadas respecto a la señal de He ($m/e = 4$) para remover efectos por fluctuaciones de presión.



Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Caracterización de muestras de rodio soportado en TiO_2

Después de la deposición del $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ sobre la superficie del TiO_2 las muestras presentaron un color gris claro. En la Figura 4.1 se muestra una micrografía para la muestra Rh/TiO_2 obtenida por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM por sus siglas en inglés) en campo claro.

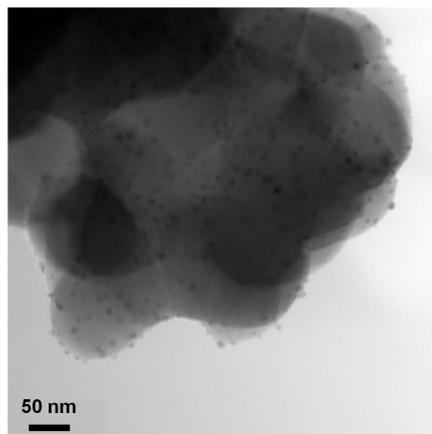


Figura 4.1: Micrografía de la muestra 2% Rh/TiO_2

En la micrografía se observa la presencia de partículas pequeñas de rodio (partículas negras) dispersas sobre la superficie del soporte. Para el cálculo del diámetro promedio de las partículas se utilizó el programa *Digimizer* (descarga libre en internet) con el cual se midieron 400 partículas de *Rh*. El diámetro promedio calculado fue de 5.4 nm con una desviación estándar de 1.52 nm.

En la Figura 4.2 se muestran los espectros IR para el $Rh_6(CO)_{16}$, el soporte y la muestra Rh/TiO_2 en la región de estiramiento del enlace C–O (ν_{CO}). Todos los espectros de la Figura 4.2 fueron medidos a temperatura ambiente en presencia de una atmósfera inerte. El espectro del $Rh_6(CO)_{16}$ diluido en *KBr* incluye tres bandas intensas a 2074, 2023 y 1801 cm^{-1} (Figura 4.2a). Las bandas a 2074 y 2023 cm^{-1} han sido asignadas a las vibraciones simétrica y asimétrica ν_{CO} de grupos carbonilo enlazados linealmente al rodio, respectivamente; mientras que la banda a 1801 cm^{-1} es asignada a carbonilos enlazados de manera puenteada a tres átomos de rodio [83, 87].

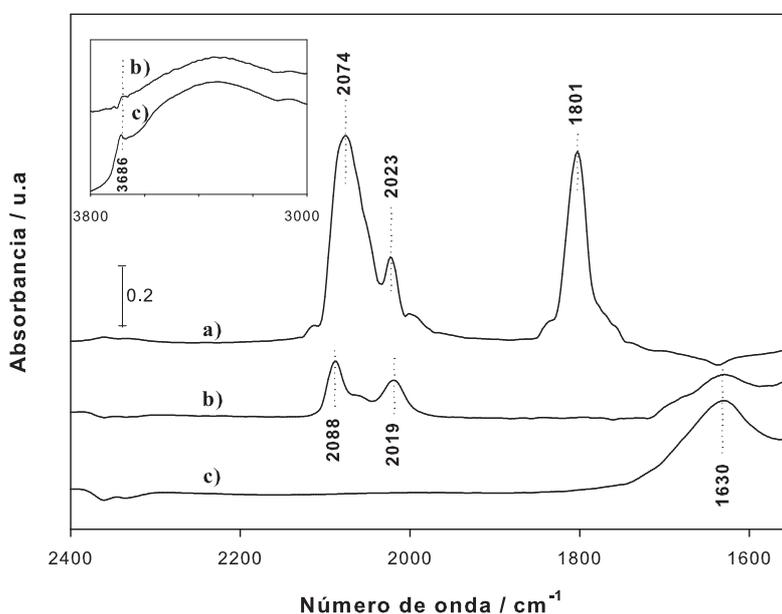


Figura 4.2: Espectros IR en la región ν_{CO} para a) $Rh_6(CO)_{16}$ diluido en *KBr*, b) Rh/TiO_2 y c) TiO_2 calcinada a 400 °C. Recuadro: Espectros IR en la región ν_{OH} para b) Rh/TiO_2 y c) TiO_2 calcinada a 400 °C



Por otro lado, en el espectro de la muestra de Rh/TiO_2 (Figura 4.2b) aparecen bandas a 2088 y 2019 cm^{-1} , las cuales se asignan a las vibraciones simétrica y asimétrica ν_{sCO} y ν_{aCO} respectivamente, de dos carbonilos enlazados a un átomo de Rh en estado de oxidación +1 [85, 86, 88]. En el caso del espectro IR para el soporte puro (Figura 4.2c) no aparecen bandas de absorción en esta región.

Las bandas que aparecen en el espectro del precursor tienen diferentes frecuencias respecto a las del espectro de la muestra de Rh/TiO_2 (Figura 4.2a y 4.2b), lo que sugiere que el $Rh_6(CO)_{16}$ reaccionó con la superficie del soporte durante la síntesis de la muestra. Si al depositarse el $Rh_6(CO)_{16}$ en la superficie del soporte hubiera conservado su estructura octaédrica, además de la presencia de las bandas características de carbonilos linealmente enlazados debería aparecer una banda alrededor de 1800 cm^{-1} característica de carbonilos puenteados en átomos de Rh , tal como lo han reportado otros autores [68].

Haciendo una comparación entre el espectro del soporte y de la muestra Rh/TiO_2 (Figura 4.2, recuadro), en ambos espectros se observa una banda a 3686 cm^{-1} en la región de estiramiento del enlace O–H (ν_{OH}), la cual es característica de grupos OH aislados presentes en la superficie del TiO_2 [18, 24, 89]. Dicha banda es de menor intensidad en el espectro del soporte puro que en el de la muestra Rh/TiO_2 , lo que sugiere que el $Rh_6(CO)_{16}$ reaccionó con grupos OH superficiales del soporte fragmentando la estructura del complejo para formar especies de rodio representadas como $Rh^{1+}(CO)_2$. Resultados similares fueron obtenidos por Smith y colaboradores [84], quienes reportaron la fragmentación del $Rh_6(CO)_{16}$ por la reacción de este complejo con grupos OH o agua adsorbida en la superficie de $\eta-Al_2O_3$ y MgO para dar especies de rodio oxidadas. En la Figura 4.3 se presenta un esquema de la reacción propuesta por Smith *et al.* [84].

La existencia de las especies $Rh^{1+}(CO)_2$ en muestras de rodio soportado ha sido ampliamente reportada [84–86, 90–92]. Se ha propuesto que el enlace de CO con partículas de rodio conduce a la oxidación de al menos una parte de los átomos su-



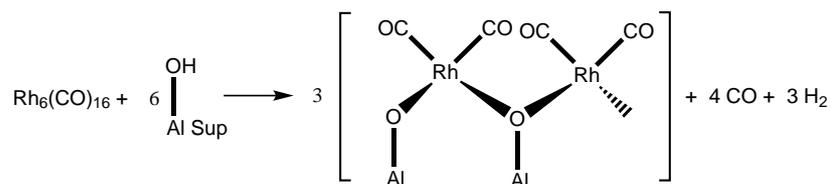


Figura 4.3: Reacción del $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ con grupos OH superficiales de alúmina [84].

periciales de rodio a Rh^I [90, 91]. Este proceso de oxidación también se ha propuesto para otros metales finamente dispersos como el rutenio [90, 93].

Para probar la hipótesis de la reacción del $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ con los grupos OH superficiales del TiO_2 , se realizaron experimentos de titulación con HNO_3 (0.01 M) en soluciones de KOH (7.99×10^{-4} M) a las cuales se colocó una cantidad de soporte o de muestra de rodio soportado [94]. El objetivo de dichos experimentos fue comparar la cantidad de grupos OH superficiales presentes tanto en el soporte como en la muestra de Rh/TiO_2 . En la Figura 4.4 se muestran las curvas de titulación obtenidas con los experimentos de titulación para las suspensiones con TiO_2 , Rh/TiO_2 y para la solución de KOH .

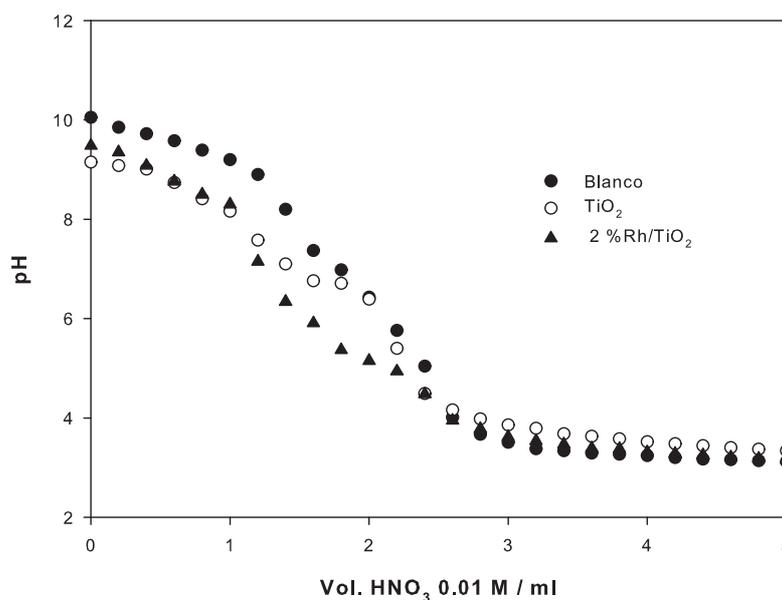
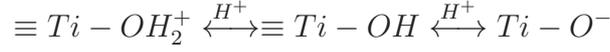


Figura 4.4: Curvas de titulación para cálculo de OH superficiales en TiO_2 y Rh/TiO_2 .



Se ha propuesto que en la superficie de los óxidos metálicos existen diferentes tipos de sitios ácidos con diferentes constantes de acidez [94, 95]. Sin embargo, para efecto del cálculo de grupos OH se hizo la suposición del siguiente equilibrio formal:



La diferencia entre la cantidad de grupos OH protonados ($\equiv Ti - OH_2^+$, o Γ^+) y desprotonados ($\equiv Ti - O^-$, o Γ^-) se calculó con base al pH de la suspensión en presencia y ausencia de sólido como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\Gamma^- - \Gamma^+ = V[(C_H - C_{OH}) - (C_H - C_{OH})_{init}]/m$$

donde V es el volumen de la suspensión, m es la masa del sólido, $(C_H - C_{OH})$ es la diferencia entre la concentración de iones hidronio e hidroxilo en la suspensión en presencia del sólido y $(C_H - C_{OH})_{init}$ es la misma diferencia pero en ausencia de sólido. Puesto que la coexistencia de grupos OH protonados y desprotonados es improbable excepto para un pequeño intervalo alrededor del punto de intersección, se hace la siguiente suposición:

$$\text{Si } C_H - C_{OH} > 0, \text{ entonces } \Gamma^- = 0$$

$$\text{Si } C_H - C_{OH} < 0, \text{ entonces } \Gamma^+ = 0$$

La cantidad de grupos OH se estima a partir de la extrapolación de las curvas $1/\Gamma^+$ (o $1/\Gamma^-$) vs $1/C_H$ (o $1/C_{OH}$). Los resultados de la extrapolación se muestran en la Tabla 4.1.

Los resultados indican que la cantidad de grupos OH superficiales en la muestra de Rh/TiO_2 es menor a la del soporte y confirman nuestra hipótesis de que algunos de los grupos OH de la superficie del TiO_2 reaccionan con el $Rh_6(CO)_{16}$ durante la síntesis¹.

¹A partir de este punto de la tesis al hablar de la muestra Rh/TiO_2 en realidad me estaré refiriendo a dicarbonilos de rodio del tipo $Rh^{1+}(CO)_2$ soportados en TiO_2 los cuales se formaron durante la síntesis.



Tabla 4.1: Cantidad de grupos OH $\mu mol g^{-1}$ calculados por extrapolación^a

| | TiO_2 | Rh/TiO_2 |
|----------------------------|---------|------------|
| $1/\Gamma^+$ vs $1/C_H$ | 50 | 11 |
| $1/\Gamma^-$ vs $1/C_{OH}$ | 25 | 14 |
| Total | 75 | 25 |

^a Volumen de la suspensión $V = 30$ ml, masa del sólido $m = 0.2$ g, $[KOH] = 7.99 \times 10^{-4}$ M, $[HNO_3] = 0.01$ M

Sin embargo, el $Rh_6(CO)_{16}$ también puede reaccionar con agua adsorbida en la superficie [84], por lo que determinar el número exacto de grupos OH que participan en la fragmentación del $Rh_6(CO)_{16}$ sería complicado usando este método.

Para complementar los resultados de la caracterización de las muestras Rh/TiO_2 y reforzar la conclusión de la formación de dicarbonilos de rodio en la superficie, podrían llevarse a cabo estudios de absorción de rayos-X en la regiones cercana (XANES) y extendida (EXAFS) cuyos resultados podrían proporcionar información acerca del estado de oxidación del Rh , determinar la nuclearidad de los átomos de Rh soportados y confirmar si en promedio cada átomo de Rh esta enlazado a 2 grupos carbonilo.

4.2. Carbonilación de metanol catalizada por muestras de rodio soportado

En la Figura 4.5 se presentan los resultados del análisis del effluente de la celda DRIFT por espectrometría de masas durante experimentos de carbonilación de metanol en presencia de Rh/TiO_2 y TiO_2 (Figura 4.5A y 4.5B respectivamente). Las intensidades de los fragmentos fueron graficadas como función de la temperatura de la celda DRIFT en presencia de la mezcla de CH_3OH , CO , CH_3I y He .



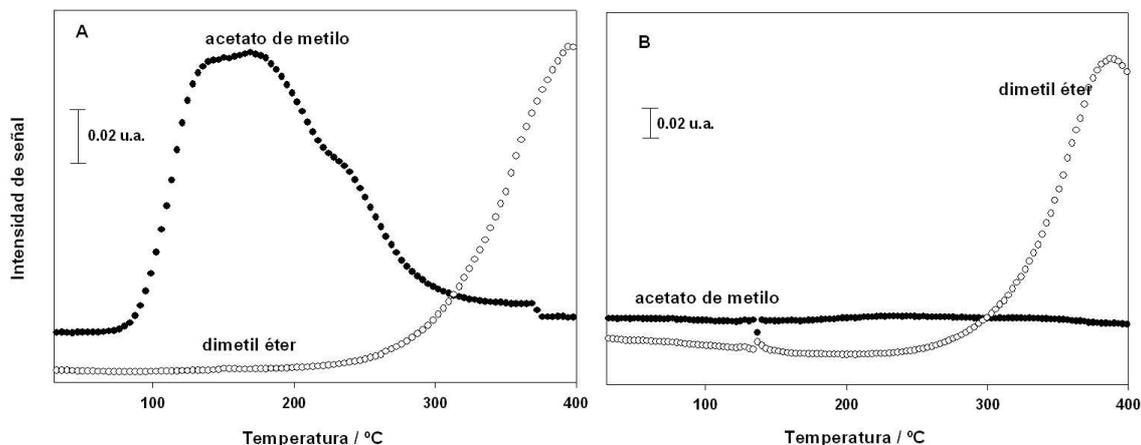


Figura 4.5: Intensidad de las señales de los fragmentos medidos por el espectrómetro de masas para el flujo de salida de la celda DRIFT durante el calentamiento de la misma a 400°C la cual contenía aproximadamente 25 mg de (A) 2% Rh/TiO_2 y (B) TiO_2 , en presencia de la mezcla: CH_3OH ($P_{CH_3OH} = 126.66$ Torr), CH_3I ($P_{CH_3I} = 108.96$ Torr), CO ($P_{CO} = 52.43$ Torr) y He flujo total de 20 ml min^{-1} a 760 Torr

Los resultados para la muestra 2% Rh/TiO_2 indican la formación de acetato de metilo a aprox. 80 °C (Figura 4.5A), como lo demuestra el aumento en la intensidad del fragmento de masas para el CH_3COOCH_3 ($m/e = 74$). La señal se incrementa rápidamente y alcanza un valor máximo a aproximadamente 140 °C. Después, la intensidad se mantiene casi constante hasta 170 °C y a partir de este valor disminuye hasta el final del tratamiento. También se observa que a medida que la intensidad del fragmento para CH_3COOCH_3 disminuye, la señal para el fragmento del CH_3OCH_3 ($m/e = 46$) crece rápidamente hasta la temperatura final (400 °C).

Estos resultados indican que la muestra de 2% Rh/TiO_2 es activa en la carbonilación de metanol para dar CH_3COOCH_3 . El catalizador fue selectivo en un intervalo de temperatura de 100 a 170 °C bajo las condiciones de reacción usadas en este trabajo². A altas temperaturas, la formación de dimetil éter ocurre por la deshidratación del metanol, como lo han propuesto algunos autores [96, 97].

En la Figura 4.5B se presentan los resultados para la carbonilación de metanol

²En este estudio no obtuvimos datos cuantitativos de la actividad catalítica y la selectividad de las muestras; sin embargo se propone para un trabajo futuro al cálculo de los dichas cantidades usando espectrometría de masas o haciendo corridas experimentales en el cromatógrafo de gases



usando como catalizador TiO_2 a las mismas condiciones que se expuso la muestra de 2% Rh/TiO_2 . En este caso no se observó la formación de CH_3COOCH_3 , aunque si hubo formación de CH_3OCH_3 . Nuestros resultados confirman que la presencia de rodio en el catalizador es indispensable en la carbonilación de metanol.

4.2.1. Especies superficiales formadas durante la carbonilación de metanol a 140 °C

Para identificar las especies superficiales formadas durante la catálisis, se midieron espectros IR de la muestra Rh/TiO_2 mientras se fluía una mezcla de CH_3OH , CO , CH_3I y He a 140 °C durante 90 min a través de la celda DRIFT. Los resultados se muestran en la Figura 4.6

En la Figura 4.6A se observa la aparición de una banda a 2974 cm^{-1} , asignada al estiramiento asimétrico del enlace C–H (ν_{CH}) del metanol fase gas [98] y la evolución de varias bandas características de metanol adsorbido de forma molecular y disociada en la superficie del catalizador. La formación de dichas especies debidas a la adsorción de metanol ha sido reportada ampliamente en varios óxidos metálicos incluyendo, TiO_2 [18–21, 24, 25], ZrO_2 [26, 27] y CeO_2 [30]. Las asignaciones correspondientes a las bandas que aparecen en la Figura 4.6 son mostradas en la Tabla 4.2.

Las bandas observadas a 2942 , 2838 y 1056 cm^{-1} (Figura 4.6A y 4.6B) se han asignado a las vibraciones de estiramiento C–H asimétrico (ν_{aCH}), simétrico (ν_{sCH}) y de estiramiento C–O (ν_{OC}) del metanol molecularmente adsorbido en TiO_2 , respectivamente [19, 24]. Las bandas a 2922 y 2820 cm^{-1} pueden ser asignadas a las vibraciones ν_{aCH} y ν_{sCH} de metóxidos enlazados a sitios Ti^{4+} , respectivamente [19, 24], y la banda a 2866 cm^{-1} se atribuye a la deformación armónica en resonancia Fermi (δ_{CH_3}) con vibraciones ν_{CH_3} de metóxidos [24]. Se ha reportado que se pueden distinguir diferentes tipos de metóxidos con base en las frecuencias de las bandas para el estiramiento C–O (ν_{OC}) que aparecen en los espectros IR en la región de $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ [19, 31].



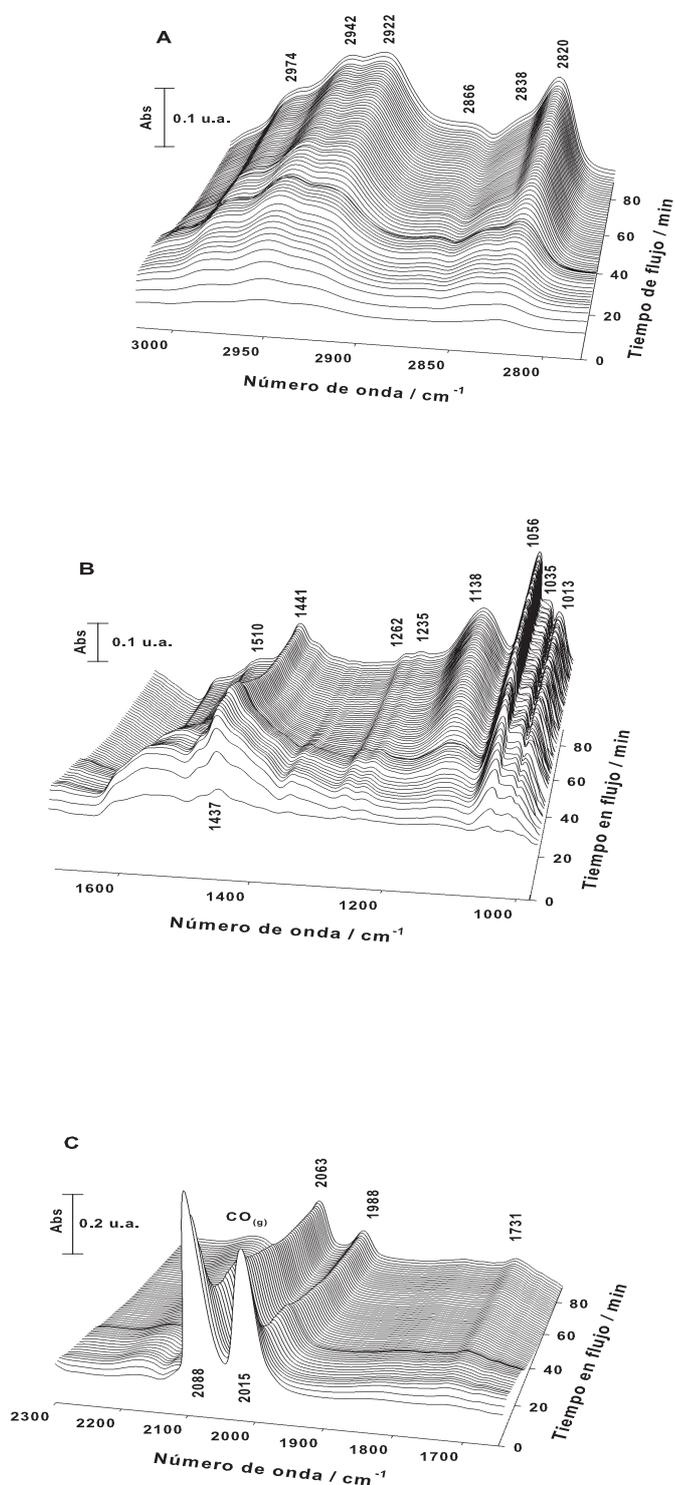


Figura 4.6: Espectros IR caracterizando in situ la muestra 2% Rh/TiO_2 durante la carbonilación de metanol a 140 °C. (A) región ν_{CH} , (B) región 980-1600 cm^{-1} y (C) región ν_{CO} . Condiciones de reacción: CH_3OH ($P_{CH_3OH} = 126.66$ Torr), CH_3I ($P_{CH_3I} = 108.96$ Torr), CO ($P_{CO} = 52.43$ Torr) y He flujo total de 20 $ml\ min^{-1}$



Tabla 4.2: Frecuencias observadas (cm^{-1}) y asignaciones de las principales especies superficiales sobre las muestras TiO_2 y Rh/TiO_2 durante el tratamiento en la mezcla reactiva.^a

| Muestras expuestas a la mezcla reactiva | | | |
|--|----------------|---|------------------|
| Rh/TiO_2 | TiO_2 | Asignación | refs. |
| 2974 | 2974 | ν_{aCH} , CH_3OH fase gas | [98] |
| 2942 | 2940 | ν_{aCH} , $\text{CH}_3\text{OH}_{ads}$ | [18, 19, 24, 25] |
| 2922 | 2920 | ν_{aCH} , $\text{CH}_3\text{O}_{ads}$ | [18, 19, 24, 25] |
| 2866 | 2866 | $2\delta_{CH_3}$, $\text{CH}_3\text{O}_{ads}$ | [24] |
| 2838 | 2838 | ν_{sCH} , $\text{CH}_3\text{OH}_{ads}$ | [18, 19, 24, 25] |
| 2820 | 2819 | ν_{sCH} , $\text{CH}_3\text{O}_{ads}$ | [18, 19, 24, 25] |
| 1510 ^b | | ν_{aCOO} , $\text{CH}_3\text{COO}_{ads}$ | [19] |
| 1441 ^b | | ν_{sCOO} , $\text{CH}_3\text{COO}_{ads}$ | [19] |
| 1437 | 1437 | δ_{CH} , $\text{CH}_3\text{O}_{ads}$ | [21] |
| 1262 | 1262 | δ_{aCH_3} , CH_3I fase gas | [99] |
| 1235 | 1235 | δ_{sCH_3} , CH_3I fase gas | [99] |
| 1138 | 1155 | ρ_{CH_3} , $\text{CH}_3\text{O}_{ads}$ lineal | [19, 24] |
| 1056 | 1057 | ν_{OC} , $\text{CH}_3\text{OH}_{ads}$ | [24] |
| 1035 | 1036 | ν_{OC} , $\text{CH}_3\text{O}_{ads}$ double-puenteado | [24] |
| 1013 | 1012 | ν_{OC} , $\text{CH}_3\text{O}_{ads}$ triple-puenteado | [24] |
| 2063 | | ν_{CO} | [10, 11, 13] |
| 1988 | | ν_{CO} | [10, 11, 13] |
| 1731 | | ν_{CO}^c | [11, 13] |

^a Condiciones de reacción: $P_{\text{CH}_3\text{OH}}=126.66$ Torr, $P_{\text{CH}_3\text{I}}=108.96$ Torr, $P_{\text{CO}}=52.43$ Torr, masa catalizador = 25 mg, temperatura de reacción = 140°C, tiempo de reacción = 90 min.

^b Bandas a 1510 and 1449 cm^{-1} aparecieron cuando el TiO_2 fue expuesto a un flujo de acetato de metilo a 140°C.

^c vibraciones ν_{CO} del complejo Rh -acetil. (ads).- adsorbido



Nuestros resultados indican la presencia de tres tipos de metóxidos superficiales enlazados a Ti^{4+} durante el experimento. La banda a 1437 cm^{-1} es característica del modo de vibración δ_{CH_3} para metóxidos [21, 24]. La banda a 1138 cm^{-1} puede asignarse al balanceo del enlace $-CH_3$ (ρ_{CH_3}) de metóxidos lineales enlazados a Ti^{4+} [19, 24, 31], mientras que las bandas a 1035 y 1013 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones ν_{OC} de metóxidos doble- y triplemente enlazados a sitios Ti^{4+} respectivamente [24].

Con el objetivo de confirmar que el metanol se adsorbe únicamente a sitios Ti^{4+} del soporte y no en sitios de rodio, el mismo tipo de experimento descrito anteriormente se llevó a cabo con el TiO_2 . Las asignaciones también se incluyen para comparación en la Tabla 4.2 y los resultados de IR se muestran en la Figura 4.7

Los resultados mostrados en la Tabla 4.2 y Figura 4.7 confirman la presencia de tres distintas especies de metóxidos enlazadas a sitios Ti^{4+} . Se ha propuesto para diferentes óxidos metálicos (e.g., TiO_2 , ZrO_2 y CeO_2) que dichas especies se forman por el rompimiento del enlace O-H del metanol [19, 26, 30]. Además, se ha establecido que la presencia de metóxidos doble y triplemente puenteados se debe al enlace de las especies superficiales en sitios con vacantes de oxígeno en los óxidos metálicos [19, 31].

En la Figura 4.6C se observa la aparición de dos bandas (después de 2 min en flujo) a 2088 y 2015 cm^{-1} , las cuales son características de vibraciones simétrica y asimétrica ν_{CO} de dos carbonilos linealmente enlazados a un átomo de Rh^{1+} [85, 86, 88]. Dichas bandas se desplazan a frecuencias más bajas (2063 y 1988 cm^{-1} , respectivamente) al incrementarse el tiempo de flujo. Cambios similares para estas bandas características de ν_{CO} se han observado durante la carbonilación de metanol catalizada por rodio soportado en zeolitas [13] y por complejos de organorodio en solución [36]. El cambio de las frecuencias de las bandas antes descritas es consistente con la reacción entre los dicarbonilos de rodio y el CH_3I (por adición oxidativa), pues se ha reportado que la presencia de yoduro enlazado al rodio causa un efecto donador de electrones que disminuye las frecuencias de las bandas ν_{CO} [13].



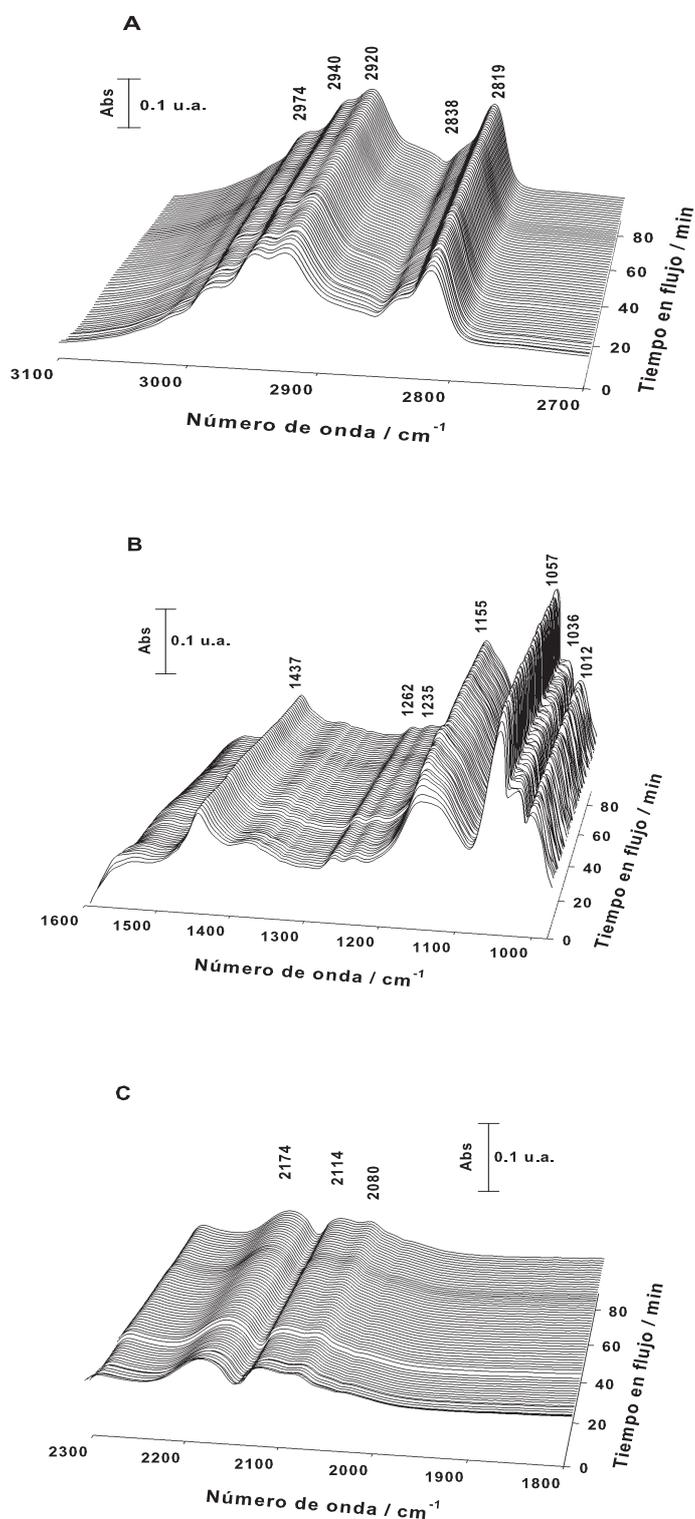


Figura 4.7: Espectros IR caracterizando in situ la muestra TiO_2 durante la carbonilación de metanol a 140 °C. (A) región ν_{CH} , (B) región 980-1600 cm^{-1} y (C) región ν_{CO} . Condiciones de reacción: CH_3OH ($P_{CH_3OH} = 126.66$ Torr), CH_3I ($P_{CH_3I} = 108.96$ Torr), CO ($P_{CO} = 52.43$ Torr) y flujo total de 20 $ml\ min^{-1}$



En el proceso homogéneo de carbonilación de metanol es aceptado que la adición oxidativa del CH_3I en los dicarbonilos de rodio es seguida por la inserción de CO al enlace $Rh-CH_3$, lo que origina la formación de especies Rh -acetil [6, 10, 36]. Nuestros resultados son consistentes con dicha propuesta, demostrado por la aparición de una banda a 1731 cm^{-1} (Figura 4.6C), característica del modo de vibración ν_{CO} para especies Rh -acetil [11, 13].

Además de las bandas descritas anteriormente, en la Figura 4.6B se observa la aparición de dos bandas a 1510 y 1441 cm^{-1} cuando la muestra Rh/TiO_2 estuvo en contacto con la mezcla reactiva. Estas bandas no aparecen en el experimento análogo para el soporte (Figura 4.7B), por lo que podría suponerse que corresponden a modos de vibración del producto de carbonilación formado en la superficie del catalizador. Para asignar dichas bandas se hicieron experimentos de adsorción de acetato de metilo en el soporte a $140\text{ }^\circ\text{C}$, los resultados son mostrados en la Figura 4.8. El espectro mostrado en la Figura 4.8 fue medido después de la adsorción de acetato de metilo en TiO_2 a $140\text{ }^\circ\text{C}$; en él se presentan dos bandas a 1449 y 1510 cm^{-1} , las cuales son muy cercanas a las encontradas en el experimento de carbonilación de metanol a $140\text{ }^\circ\text{C}$ catalizada por Rh/TiO_2 . Por lo tanto, asignamos las bandas a 1441 y 1510 cm^{-1} a vibraciones del ión acetato adsorbido en la superficie.

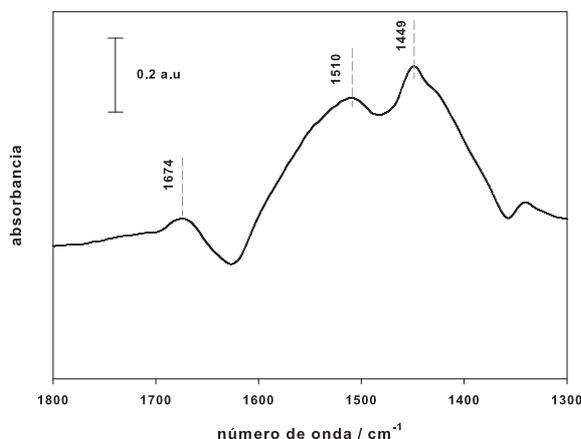


Figura 4.8: Espectro IR del TiO_2 a $140\text{ }^\circ\text{C}$ después de fluir acetato de metilo ($P_{AcOMe} = 165\text{ Torr}$) por 5 min y evacuado en He ($P_{He} = 760\text{ Torr}$) por 60 min



Wu *et al.* [19] asignaron bandas a 1535 y 1453 cm^{-1} a especies acetato enlazados a sitios Ti^{4+} del TiO_2 , lo que es consistente con nuestra conclusión de la presencia el ión acetato adsorbido en la superficie del TiO_2 durante la carbonilación de metanol en las condiciones de nuestros experimentos. Nuestros resultados muestran evidencia de acetato de metilo adsorbido en la superficie del catalizador, formado por la reacción especies derivadas del metanol y los complejos superficiales acetilos de rodio. Sin embargo, permanece la duda acerca de cuáles especies derivadas de la adsorción de metanol participan de forma activa en la formación de acetato de metilo.

4.2.2. Evidencia de la participación de metóxidos lineales enlazados a Ti^{4+} en la reacción de carbonilación de metanol catalizada por Rh/TiO_2

Los resultados descritos en la sección anterior revelan la existencia de varias especies superficiales derivadas del metanol adsorbidas en la superficie del catalizador durante la carbonilación de metanol. Puesto que la muestra Rh/TiO_2 estuvo continuamente en contacto con los reactantes en fase gas, a partir de dichos resultados no es posible determinar cuáles de las mencionadas especies (metanol molecularmente adsorbido, metóxidos lineales, doble y triplemente puenteados) participan en la catálisis. Por ello, se diseñó y llevó a cabo un experimento en el cual especies derivadas de la adsorción de metanol en el catalizador fueron estabilizadas en la superficie de la muestra de 2% Rh/TiO_2 a 140 °C. Las reacciones de estas especies fueron monitoreadas por espectroscopía IR en presencia de un flujo de CO y pulsos intermitentes de CH_3I (20 μl aprox.), los cuales fueron inyectados en la línea de entrada a celda DRIFT. La Figura 4.9 muestra el espectro IR de la muestra Rh/TiO_2 después de la adsorción de metanol a 140 °C y evacuación en He por 60 min a la misma temperatura.

Los resultados indican la presencia de metanol molecularmente adsorbido (bandas a 2950 y 1051 cm^{-1} asignadas a ν_{aCH_3} y ν_{OC} respectivamente), metóxidos lineales (bandas



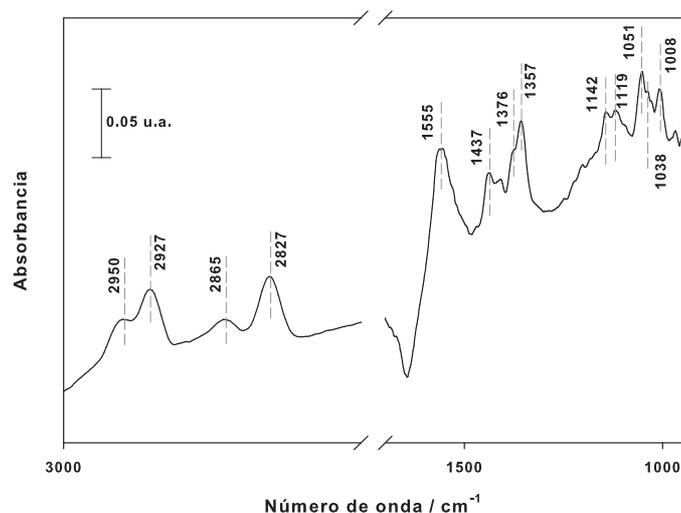


Figura 4.9: Espectro IR diferencial de la muestra Rh/TiO_2 en flujo de He a $140\text{ }^\circ C$ después de la adsorción de metanol a $140\text{ }^\circ C$ por 5 min

a 1142 y 1119 cm^{-1} asignadas a ν_{CH_3} y ν_{OC} , respectivamente), metóxidos doblemente puenteados (banda a 1038 cm^{-1} , modo ν_{OC}) y triplemente puenteados (banda a 1008 cm^{-1} , modo ν_{OC}). También se observan bandas características de especies formato ($HCOO$) a 1555 , 1376 y 1357 cm^{-1} . Las bandas a 1357 y 1555 cm^{-1} son asignadas al estiramiento simétrico $\nu_s COO$ y asimétrico $\nu_a COO$ respectivamente de especies formato adsorbidas [31, 100]; mientras que la banda a 1376 cm^{-1} se atribuye a la vibración δ_{CH} también de especies formato [31, 100]. Se ha reportado que especies formato pueden formarse por la descomposición de metanol en la superficie del TiO_2 [19, 25, 33, 100]. Las bandas características de formatos no se observan cuando se lleva a cabo el experimento en flujo de CH_3OH , CO y CH_3I (4.6B). Esto podría indicar que bajo estas condiciones el alcohol reacciona preferentemente con CO para formar el producto de carbonilación.

La Figura 4.10 muestra una serie de espectros IR de la muestra Rh/TiO_2 medidos en flujo de CO/He y con pulsos intermitentes de CH_3I después de que la muestra fue tratada con metanol ($P_{CH_3OH} = 98\text{ Torr}$) por 5 min. Los resultados indican que la introducción de flujo de CO no ocasiona cambios significativos en las intensidades de las bandas que aparecen en la región de $1600 - 980\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, al introducir el



primer pulso de CH_3I (a los 20 min tiempo de flujo), dos bandas a 1262 y 1236 cm^{-1} aparecen en el espectro (características de δ_{aCH_3} , δ_{sCH_3} del CH_3I en fase gas), mientras que las bandas a 1142 y 1119 cm^{-1} atribuidas a metóxidos lineales enlazados a sitios Ti^{4+} disminuyen en intensidad (Figura 4.10).

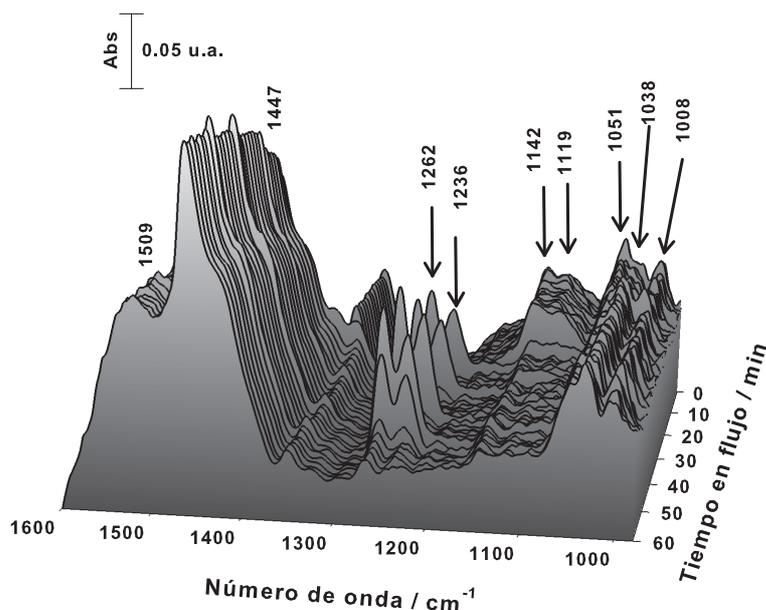


Figura 4.10: Espectros IR diferenciales de la muestra 2% Rh/TiO_2 después de la adsorción de metanol a 140 °C en función del tiempo de flujo para la región $1600-980\text{ cm}^{-1}$ en presencia de un flujo de CO ($P_{CO} = 76\text{ Torr}$) con pulsos de CH_3I a 20, 30, 40 y 50 min

También se observa la aparición de dos bandas a 1509 y 1447 cm^{-1} , las cuales ya hemos asignado a la vibración simétrica (ν_{sCOO}) y asimétrica (ν_{aCOO}) del ión acetato adsorbido, respectivamente. Estos resultados indican que los metóxidos lineales están involucrados directamente en la formación del acetato de metilo.

Por otro lado, las bandas características de metanol molecularmente adsorbido (1051 cm^{-1}) y metóxidos puentesados a Ti^{4+} (1038 y 1008 cm^{-1}) no cambian en intensidad cuando los pulsos de CH_3I son introducidos a la celda. Por lo tanto, se concluye que sólo los metóxidos lineales enlazados a Ti^{4+} participan en la formación de acetato de metilo, mientras que las otras especies derivadas de la adsorción de metanol son sólo



espectadoras.³.

La Figura 4.11 muestra la dependencia entre las intensidades de las bandas a 1142, 1447, 1008 y 1035 cm^{-1} como función del tiempo de reacción durante el experimento de pulsos.

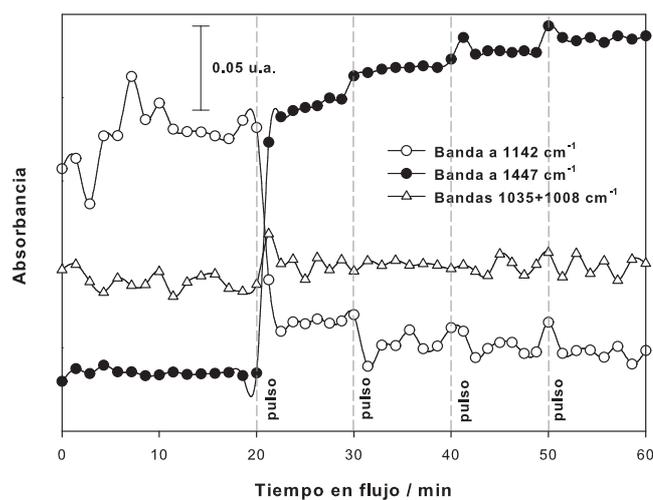


Figura 4.11: Correlación entre las intensidades de las bandas IR características para especies: ión acetato (\bullet), metóxidos puenteados (Δ) y metóxidos lineales (\circ) como función del tiempo en flujo para una muestra Rh/TiO_2 con metanol adsorbido y tratada en un flujo de CO ($P_{CO} = 76$ Torr) con pulsos intermitentes de CH_3I

Se observa claramente que la intensidad de la banda a 1142 cm^{-1} (característica de metóxidos lineales enlazados a Ti^{4+}) disminuye en intensidad y al mismo tiempo la intensidad de la banda a 1447 cm^{-1} (característica de acetatos adsorbidos) aumenta. Además, se observa que las intensidades de las bandas atribuidas a metóxidos puenteados no sufren una disminución, por lo que se reafirma la conclusión de que únicamente los metóxidos lineales participan en la formación del acetato de metilo.

Nuestros resultados demuestran que sólo una especie específica del metanol enlazada al soporte participa en la carbonilación de metanol. Rousseau *et al.* [33] re-

³Puesto que las bandas características de especies formato superficiales (1555 , 1376 y 1357 cm^{-1}) se traslapan con aquellas características de especies acetato (1509 y 1447 cm^{-1}) no fue posible monitorear los cambios en las intensidades de las bandas de especies formato cuando los pulsos de CH_3I fueron introducidos a la línea de entrada de la celda DRIFT



portaron resultados similares para la oxidación aeróbica de metanol catalizada por muestras de Au/CeO_2 . Los autores encontraron que la adsorción de metanol forma tres diferentes tipos de metóxidos, los cuales fueron identificados por espectroscopía IR. Sus resultados sugieren que los metóxidos lineales y doblemente puenteados enlazados a Ce^{4+} son intermediarios en la formación de CO_2 , mientras que los metóxidos doblemente puenteados con una vacante de oxígeno en los alrededores son espectadores. Bronkema *et al.* [101] investigaron la oxidación selectiva de metanol en muestras de V/TiO_2 para dar formaldehído. Se identificaron tres tipos de especies por la adsorción de metanol: a) metanol molecularmente adsorbido, b) $Ti-OCH_3/Ti-OH$ y c) $V-OCH_3/Ti-OH$. Sus resultados sugieren que sólo las especies $V-OCH_3/Ti-OH$ son reactivas para dar formaldehído a bajas temperaturas en presencia o ausencia de O_2 . Estos son sólo dos ejemplos de catalizadores de tipo bifuncional en los cuales los soportes son capaces de estabilizar ciertas especies superficiales derivadas de la adsorción de metanol que son importantes durante la catálisis.

En nuestro caso, existen al menos dos rutas para explicar la formación de acetato de metilo a partir de los metóxidos lineales enlazados a Ti^{4+} . Una posibilidad es el ataque nucleofílico de los metóxidos lineales hacia el complejo Rh -acetil y otra posibilidad es la reacción entre CH_3COI (formado por la eliminación reductiva del complejo Rh -acetil) y los metóxidos lineales. Aunque nuestros resultados demuestran que los metóxidos lineales participan en la catálisis, no tenemos información suficiente para determinar el modo en que reaccionan éstos con otras especies superficiales. Nuestros resultados muestran que espectroscopía IR es una herramienta poderosa en la identificación de especies sobre superficies, sin embargo para formular un mecanismo de reacción detallado es necesario complementar los resultados con otra técnica de caracterización *in-situ*. En nuestro caso no tenemos información directa del enlace $Rh-C$ que se forma durante la adición oxidativa del CH_3I a los dicarbonilos de rodio esta especie podría ser identificada a partir de estudios de NMR y EXAFS llevados a cabo en condiciones de reacción.



4.3. Carbonilación de metanol en ausencia de CH_3I

Algunos grupos han investigado la carbonilación de metanol en ausencia de CH_3I como promotor utilizando materiales con sitios ácidos en la superficie como catalizadores [102–104]. Por ello, se llevaron a cabo experimentos para probar las muestras de 2% Rh/TiO_2 en la carbonilación de metanol en ausencia del CH_3I . En la Figura 4.12 se muestran los resultados del análisis de espectrometría de masas en el efluente de la celda DRIFT durante el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 400 °C.

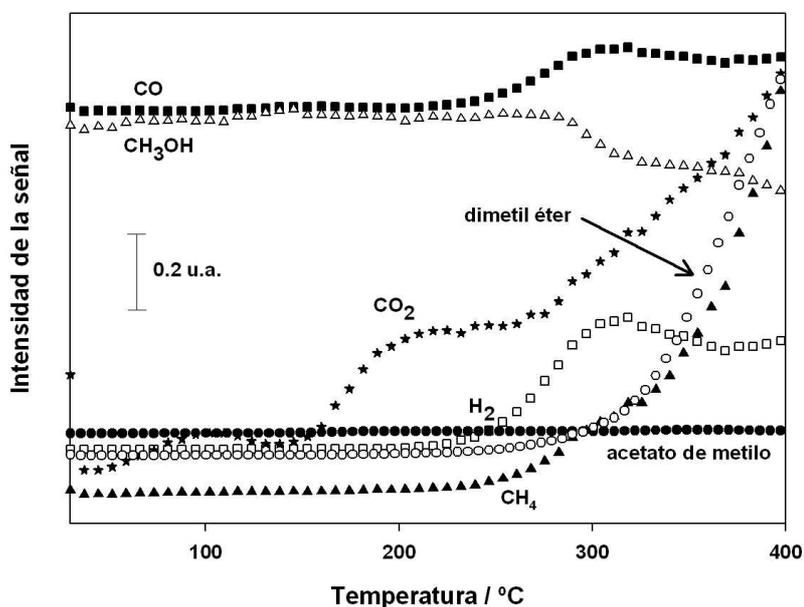


Figura 4.12: Intensidad de las señales de los fragmentos medidos por el espectrómetro de masas para el flujo de salida de la celda DRIFT durante el calentamiento de la misma a 400 °C en presencia de la mezcla: CH_3OH ($P_{CH_3OH} = 163.23$ Torr), CO ($P_{CO} = 59.67$ Torr) y He flujo total de 20 ml min^{-1} a 760 Torr

Los resultados muestran que en ausencia de CH_3I a las condiciones de este experimento no hay formación del acetato de metilo ($m/e = 74$). Sin embargo, otros productos como CO ($m/e = 28$), dimetil éter ($m/e = 46$), H_2 ($m/e = 2$) y CH_4 ($m/e = 16$) se formaron a temperaturas mayores a 200 °C. La señal para el CO_2 se incrementó a partir de aproximadamente 150 °C, mientras la señal para el CH_3OH ($m/e = 31$) disminuyó en la medida que los productos antes mencionados se formaron durante el tratamiento. La intensidad de señal para el CO aumentó a aproximadamente 240



$^{\circ}\text{C}$, lo que podría deberse a la formación de CO por la descomposición de metanol. De igual manera, CO_2 , H_2 y CH_4 pueden producirse por la descomposición de metanol [105]. Por otro lado, el dimetil éter se forma por deshidratación del metanol como ya se discutió en la sección 4.2.

La Figura 4.13 muestra los espectros IR de la muestra 2% Rh/TiO_2 obtenidos durante el experimento descrito anteriormente. El espectro inicial presenta bandas a 2078 y 2006 cm^{-1} atribuidas a los modos de vibración $\nu_{s\text{CO}}$ y $\nu_{s\text{CO}}$ de dicarbonilos lineales de rodio⁴. La banda a 1454 cm^{-1} es asignada al $\delta_{s\text{CH}_3}$ del metanol en fase gas [98], mientras que la banda a 1119 cm^{-1} es asignada a ν_{OC} de metóxidos lineales enlazados a sitios Ti^{4+} [19, 24]. En la región de 1000-1600 cm^{-1} no se observaron bandas relacionadas con especies de acetatos adsorbidos durante el experimento, esto es consistente con la no formación de acetato de metilo en las mediciones de espectrometría de masas (Figura 4.12). Dos bandas a 1228 y 1189 cm^{-1} comienzan a formarse a la misma temperatura a la que incrementó la señal para el dimetil éter ($m/e = 46$). Dichas bandas son asignadas a dos tipos de vibración de balanceo ρ_{CH_3} para el dimetil éter en fase gas [106].

Por otro lado, en la región ν_{CO} las bandas características de las especies $\text{Rh}^{1+}(\text{CO})_2$ aumentan durante el calentamiento de la muestra hasta aproximadamente 120 $^{\circ}\text{C}$, probablemente debido a la adsorción de CO en sitios de Rh y a partir de esta temperatura la intensidad de dichas bandas disminuye. Una banda a 1853 cm^{-1} aparece en el espectro a aproximadamente 80 $^{\circ}\text{C}$, la cual es asignada a ν_{CO} un carbonilo enlazado de manera puenteada a dos átomos de Rh [107–109].

Además, otra banda alrededor de 1984 cm^{-1} aparece durante el calentamiento a 400 $^{\circ}\text{C}$, que puede ser asignada a la vibración ν_{CO} de un grupo carbonilo enlazado de manera puenteada a dos átomos de Rh y rodeado por dos grupos carbonilos lineales

⁴Las bandas a 2078 y 2006 cm^{-1} se encuentran a menores números de onda respecto a las que aparecen en la muestra fresca (2088 y 2019 cm^{-1} , ver Figura 4.2). Este fenómeno es reversible y ocurre debido a que el metanol en fase gas incrementa la densidad de carga en el centro de Rh causando el desplazamiento de las bandas de CO a frecuencias menores [12]



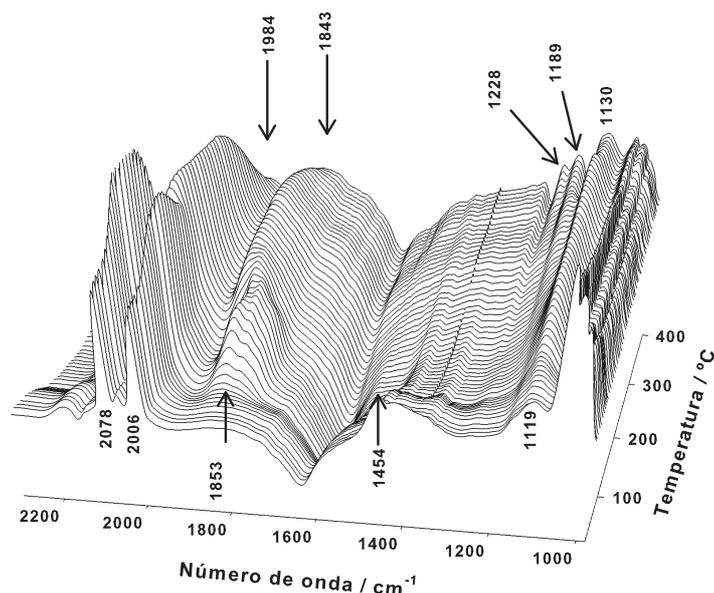


Figura 4.13: Espectros IR para la región 980-2300 cm^{-1} , caracterizando in situ la muestra 2% Rh/TiO_2 durante la carbonilación de metanol en ausencia de CH_3I desde temperatura ambiente a 400 °C. Condiciones de reacción: CH_3OH ($P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 163.23$ Torr), CO ($P_{\text{CO}} = 59.67$ Torr) y He flujo total de 20 ml min^{-1}

[109]. En ambas especies puenteadas el estado de oxidación del Rh se ha reportado como cero. Rice *et al.* [108] llevaron a cabo experimentos de adsorción de CO en muestras de Rh soportado en Al_2O_3 con diferentes cargas de Rh en el soporte. Sus resultados IR indican que especies de carbonilos de Rh puenteados se forman en cúmulos de átomos de Rh y no en partículas finamente dispersas o sitios aislados de metal. Otros autores han encontrado resultados similares en sistemas para muestras de Rh soportado [109–111]. Un esquema de las especies de carbonilos de Rh puenteados se muestra en la Figura 4.14.

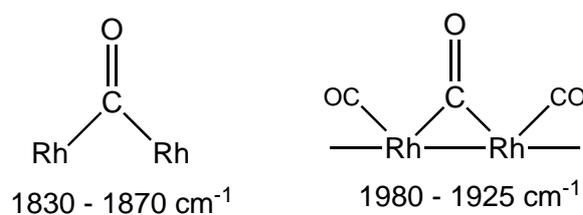


Figura 4.14: Representación esquemática de especies de carbonilos de Rh puenteados



Nuestros resultados indican que durante el calentamiento de la muestra 2% Rh/TiO_2 en presencia de la mezcla $CO/CH_3OH/He$ las especies $Rh^{1+}(CO)_2$ sufrieron algunos cambios como a) la agregación de átomos de Rh aumentando la nuclearidad de las partículas y b) una reducción en el estado de oxidación del Rh de Rh^{1+} a Rh^0 . Estos cambios conducen a la formación de al menos dos especies puenteadas (Figura 4.14). Los resultados sugieren que la presencia de CH_3I en la mezcla reactiva (además de reaccionar con sitios de Rh para dar lugar a la formación de especies Rh -acetil) permite mantener las especies de Rh altamente dispersas sobre la superficie del soporte. Esta observación es análoga a lo que se ha reportado para muestras de Au soportado en carbón activado [112].

4.4. Carbonilación de dimetil éter catalizada por muestras de rodio soportado

Las muestras de 2% Rh/TiO_2 sintetizadas a partir del complejo $Rh_6(CO)_{16}$ también fueron probadas como catalizadores en la reacción de carbonilación de dimetil éter (DME). Cuando la muestra de Rh soportado se puso en contacto con la mezcla de DME , CO , CH_3I y He a temperatura ambiente en la celda DRIFT, las bandas a 2093 y 2019 cm^{-1} de la muestra fresca asignadas a las vibraciones ν_{sCO} y ν_{aCO} se desplazaron a 2082 y 2011 cm^{-1} respectivamente (Figura 4.15A).

Puesto que los mismos cambios de frecuencias en las bandas se observaron cuando se puso en contacto la muestra con un flujo de DME/He (Figura 4.15), concluimos que el cambio de frecuencias se debe únicamente a la presencia del DME en fase gas y no por la presencia de CO y CH_3I en la mezcla reactiva. Krzywicki *et al.* [12] observaron un cambio similar en bandas ν_{CO} para muestras de rodio soportado en $\gamma-Al_2O_3$ tratadas en un flujo de metanol y atribuyeron este fenómeno a un efecto de solvatación por el metanol causado por un incremento en la densidad de carga en el centro de rodio. Un



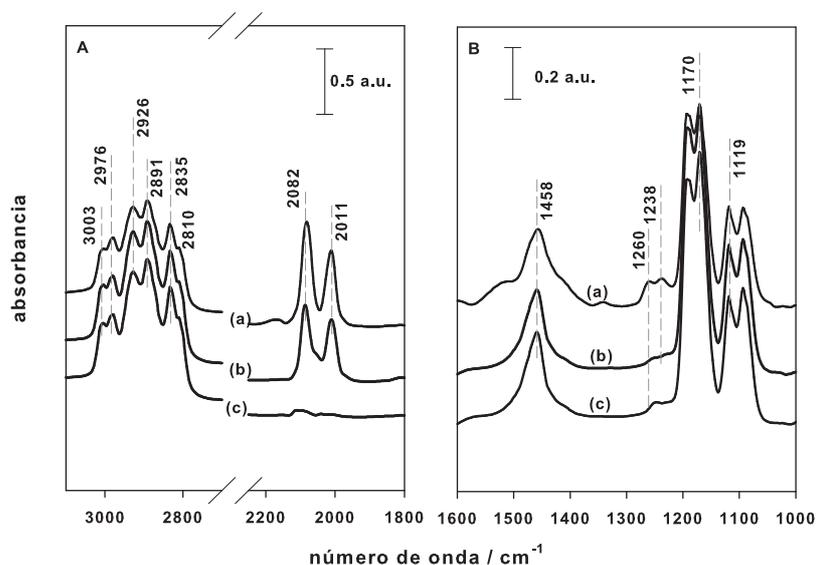


Figura 4.15: Espectros IR medidos a temperatura ambiente para las regiones (A) ν_{CO} , y (B) $1600-1000\text{ cm}^{-1}$ para (a) 2% Rh/TiO_2 en flujo de DME ($P_{DME} = 27.83$ Torr), CO ($P_{CO} = 55.67$), CH_3I ($P_{CH_3I} = 175.47$ Torr) y He (21 ml min^{-1} flujo total a 760 Torr), (b) 2% Rh/TiO_2 en flujo de DME ($P_{DME} = 27.83$ Torr) y He (21 ml min^{-1} flujo total a 760 Torr) y (c) TiO_2 en flujo de DME ($P_{DME} = 27.83$ Torr) y He (21 ml min^{-1} flujo total a 760 Torr)

efecto similar podría explicar el cambio de frecuencias de las bandas ν_{CO} en nuestros experimentos (Figura 4.15A).

El flujo de la mezcla reactiva ($DME/CO/CH_3I/He$) sobre la muestra de Rh también causó la aparición de nuevas bandas en las regiones ν_{CH} y de $1600-1000\text{ cm}^{-1}$. Las bandas a 2976 , 1260 y 1238 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones ν_sCH_3 , δ_aCH_3 y δ_sCH_3 del CH_3I en fase gas, respectivamente [99, 113], mientras que las bandas 3003 y 2926 cm^{-1} son asignadas al ν_aCH_3 del DME en fase gas y las bandas a 2891 , 2810 y 1170 cm^{-1} se han asignado a $2\delta_{CH_3}$, ν_sCH_3 y ρ_{CH_3} también para DME en fase gas [106, 114]. La aparición de bandas a 2835 y 1119 cm^{-1} asignadas a ν_{CH_3} y ν_{OC} de metóxidos superficiales enlazados a sitios Ti^{4+} [18, 19], lo indica que el DME se descompuso durante la adsorción sobre el soporte para formar metóxidos. Consistente con esta conclusión, la banda a 1458 cm^{-1} puede ser asignada al δ_{CH_3} de especies metóxidas formadas a partir del DME [114].

Esta interpretación está de acuerdo con reportes previos que han mostrado que el



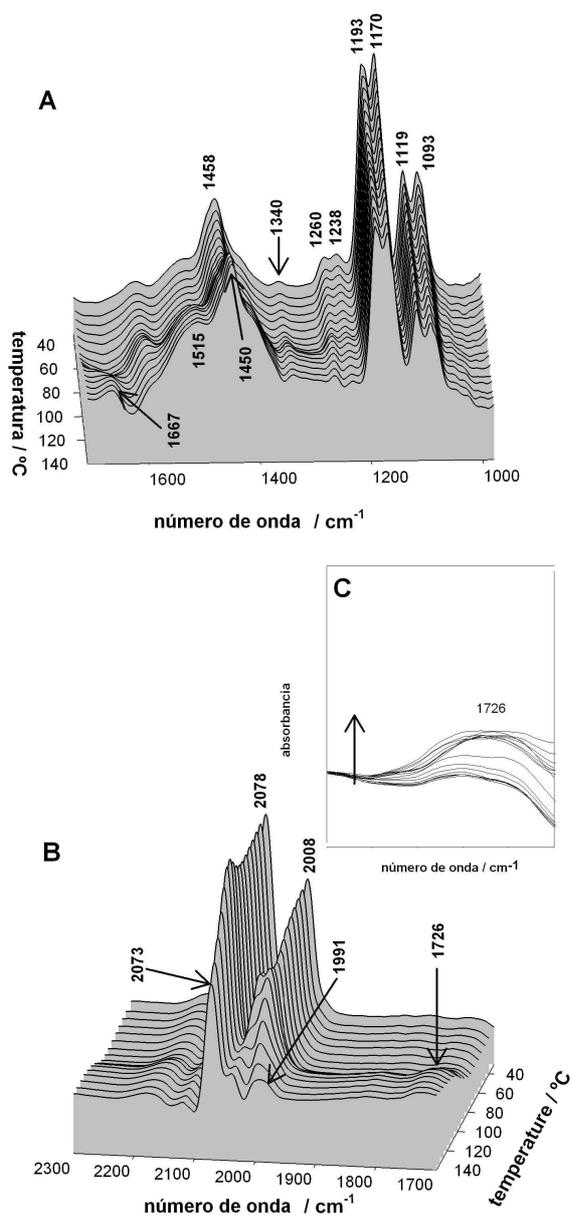


Figura 4.16: Espectros IR diferenciales en función de la temperatura caracterizando la muestra 2% Rh/TiO_2 en presencia de la mezcla DME ($P_{DME} = 27.83$ Torr), CO ($P_{CO} = 55.67$), CH_3I ($P_{CH_3I} = 175.47$ Torr) y He (21 ml min^{-1} flujo total a 760 Torr). (A) región $1600-1000 \text{ cm}^{-1}$, (B) región ν_{CO} y (C) región $1800-1700 \text{ cm}^{-1}$



DME reacciona en la superficie de varios óxidos metálicos para formar metóxidos, incluyendo Al_2O_3 [114], CeO_2 [53] y ZrO_2 [115]. Puesto que las mismas bandas de absorción se observaron para la muestra de 2% Rh/TiO_2 y el TiO_2 puro en presencia de la mezcla reactiva (Figura 4.15), concluimos que las especies derivadas de la adsorción del *DME* se encuentran en sitios del soporte y no del *Rh*. Al incrementar la temperatura de la celda DRIFT conteniendo la muestra de 2% Rh/TiO_2 en presencia de la mezcla reactiva, se observaron algunos cambios en el espectro de la misma (Figura 4.16).

A aproximadamente 80 °C, aparecen 2 bandas a 1667 y 1515 cm^{-1} (Figura 4.16A). Dichas bandas pueden ser asignadas a los modos de vibración ν_{sCO} y ν_{aCOO} de metil acetato adsorbido [19, 116]. Además, la banda que se encontraba originalmente a 1458 cm^{-1} (asignada a δ_{CH_3} de metóxidos) se desplaza a 1450 cm^{-1} (Figura 4.16A). La banda a 1450 cm^{-1} puede ser asignada a la vibración δ_{aCH_3} de metil acetato adsorbido [116]. La asignación propuesta de las bandas a 1667, 1515 y 1450 cm^{-1} atribuidas al metil acetato adsorbido se refuerza con los resultados del espectrómetro de masas del experimento mostrados en la Figura 4.17. En la Figura 4.17 se observa que la señal para el acetato de metilo ($m/e = 74$) se incrementa a la misma temperatura que las bandas antes discutidas aparecen en el espectro de la muestra.

Los resultados indican que las muestras 2% Rh/TiO_2 son activas para la carbonilación de *DME* a temperaturas superiores a 80 °C. Además de la evidencia IR de la formación de acetato de metilo adsorbido, los espectros IR para la región ν_{CO} (Figura 4.16B) muestran un desplazamiento de las bandas atribuidas a dicarbonilos de *Rh* hacia aún menores frecuencias (de 2082 y 2011 a 2073 y 1991 cm^{-1} , respectivamente) y su intensidad disminuye al aumentar la temperatura. La disminución en la frecuencia de dichas bandas se atribuye a la adición oxidativa del CH_3I y sugiere la formación de enlaces $Rh-CH_3$ y $Rh-I$. Cambios similares fueron observados para las bandas ν_{CO} de dicarbonilos de rodio durante la carbonilación de metanol discutidas en la sección 4.2.1.



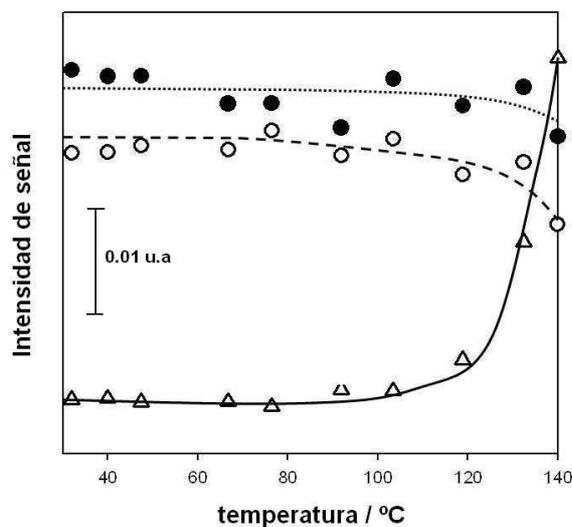


Figura 4.17: Señales del espectrómetro de masas del efuente de gases de la celda DRIFT al momento que la muestra 2% Rh/TiO_2 fue expuesta a una mezcla de DME ($P_{DME} = 27.83$ Torr), CO ($P_{CO} = 55.67$), CH_3I ($P_{CH_3I} = 175.47$ Torr) y He (21 ml min^{-1} flujo total a 760 Torr) incrementando la temperatura; (●) CO ($m/e = 28$), (○) DME ($m/e = 46$) y (△) acetato de metilo ($m/e = 74$)

Al mismo tiempo de la disminución de las bandas ν_{CO} para los dicarbonilos de Rh y la formación de aquellas del acetato de metilo, apareció en el espectro una banda poco intensa a 1726 cm^{-1} (Figura 4.16C). Las bandas en el intervalo de $1711\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ se asignan a la vibración ν_{CO} de especies acetyl de Rh tanto en solución [36, 37] como en muestras de Rh soportado [11, 13, 14, 32] durante la carbonilación de metanol. Por lo tanto, asignamos la banda a 1726 cm^{-1} a la vibración ν_{CO} de la especie Rh -acetyl en la superficie de nuestras muestras.

La inserción de CO en el enlace $Rh\text{--}CH_3$ para dar complejos Rh -acetyl es consistente con la disminución en la intensidad de las bandas a 2073 y 1991 cm^{-1} (Figura 4.16B). La especie Rh -acetyl identificada durante la carbonilación de DME catalizada por muestras 2% Rh/TiO_2 puede considerarse como un intermediario de reacción. Nuestros resultados son consistentes con un artículo reciente [64] en el cual se hicieron mediciones de resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{13}C NMR) en muestras $Rh/Cs_2HPW_{12}O_{40}$ durante la carbonilación de DME . En ese caso los autores encontraron evidencia de la formación de especies Rh -acetyl. En nuestro estudio, proponemos que la especie Rh -acetyl sufre un ataque nucleofílico de un metóxido enlazado a sitios



Ti^{4+} del soporte en los alrededores de la partícula de Rh (formado a partir de la adsorción de DME) para dar acetato de metilo; una posible ruta para la reacción de carbonilación de dimetil éter se presenta en la Figura 4.18. De la ruta de reacción propuesta en la Figura 4.18 tenemos información experimental de algunas de las especies que forman. Sin embargo; algunas de las etapas como la inserción de CO y la regeneración del CH_3I son propuestas sin tener evidencia experimental clara de como se forman, por lo tanto para fortalecer dicha ruta y proponer un mecanismo más exacto es conveniente realizar nuevos experimentos en busca de la identificación de las especies faltantes.

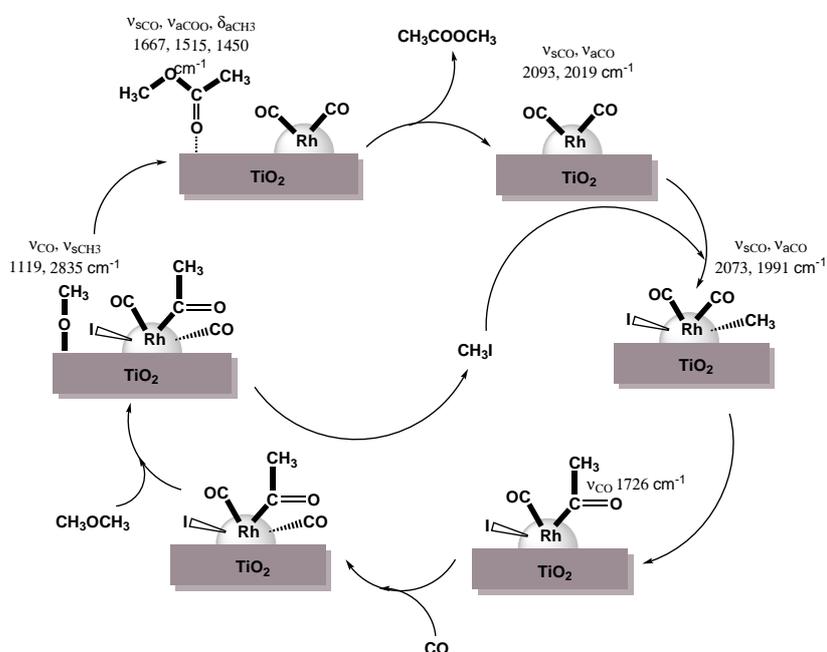


Figura 4.18: Representación esquemática de la posible ruta de reacción para la carbonilación de DME catalizada por carbonilos de Rh soportados en TiO_2

Puesto que se ha reportado que las especies Rh -acetil se forman durante la carbonilación de metanol catalizada por muestras Rh/TiO_2 [32], concluimos que tanto la carbonilación de metanol como la de dimetil éter se llevan a cabo por mecanismos análogos. El origen de esta analogía descansa en el hecho de que en ambas reacciones especies metóxicas enlazadas a sitios Ti^{4+} forman a partir de la adsorción disociativa de metanol y DME y se involucran de manera activa en la catálisis.



Capítulo 5

Conclusiones y Recomendaciones

En resumen, en este trabajo se utilizó espectroscopía IR para monitorear especies superficiales formadas sobre muestras de dicarbonilos de rodio soportados en TiO_2 durante la carbonilación de metanol y dimetil éter. Nuestros resultados muestran la formación de especies Rh -acetil considerados como especies intermediarias en ambas reacciones, lo que indica que la ruta que sigue la reacción es análoga a la descrita para el proceso homogéneo (Monsanto). Se encontró que el CO es activado en los centros de rodio mientras que el metanol y el dimetil éter se activan en sitios del soporte (Ti^{4+}). Para el caso de la carbonilación de metanol, se obtuvo evidencia de la formación de distintas especies derivadas de la adsorción del metanol durante la catálisis. Los resultados demuestran que sólo los metóxidos linealmente enlazados a sitios Ti^{4+} participan de forma activa en la reacción para formar acetato de metilo.

Por otro lado, en la reacción de carbonilación de dimetil éter se encontró que el dimetil éter se adsorbe disociativamente en sitios del soporte conduciendo a la formación de metóxidos. Dichas especies pueden reaccionar con el complejo Rh -acetil para formar el producto de carbonilación. En general, los resultados muestran la importancia de caracterizar los catalizadores en condiciones de reacción para identificar de manera precisa posibles intermediarios de reacción. Además, estos resultados resaltan

la importancia de los catalizadores bifuncionales en la carbonilación heterogénea de metanol y dimetil éter, ya que como se ha mencionado el soporte es capaz de estabilizar cierto tipo de especies (metóxidos) mientras que en los sitios del metal soportado se forman otras especies que son relevantes en la ruta de la reacción. Nuestros datos también enfatizan las ventajas del uso de complejos organometálicos para favorecer la formación de especies superficiales lo suficientemente simples para ser consideradas como análogas a aquellas que se encuentran en solución.

El presente estudio presenta ciertas limitaciones algunas se han mencionado durante la discusión de resultados en el Capítulo 4. La falta de datos cuantitativos de la velocidad de la reacción y selectividad es una de ellas, por lo que se propone diseñar experimentos para el cálculo de dichas variables utilizando cromatografía de gases. También se recomienda el uso de técnicas de caracterización *in-situ* como XAS y NMR para complementar los resultados de identificación de especies por espectroscopía IR.



Bibliografía

- [1] Wiley-VCH. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [2] A. Bagno, J. Bukala, G. A. Olah. Superacid-catalyzed carbonylation of methane, methyl halides, methyl alcohol and dimethyl ether to methyl acetate and acetic acid. *J. Org. Chem.*, 55:4284–4289, 1990.
- [3] A. Bhan, A. D. Allian, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia. Specificity of sites within eight-membered ring zeolite channels for carbonylation of methyls to acetyls. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:4919–4924, 2007.
- [4] P. Maitlis. Carbonylation and other metal-catalysed C-C coupling reactions used in industry. *Rend. Fis. Acc. Lincei*, 18:235–250, 2007.
- [5] I. Ojima. New aspects of carbonylations catalyzed by transition-metal complexes. *Chem. Rev.*, 88:1011–1030, 1988.
- [6] C. M. Thomas, G. Süß-Fink. Ligand effects in the rhodium-catalyzed carbonylation of methanol. *Coord. Chem. Rev.*, 243:125–142, 2003.
- [7] A. Haynes. Catalytic methanol carbonylation. *Adv. Catal.*, 53:1–45, 2010.
- [8] N. Yoneda, S. Kusano, M. Yasui, P. Pujado, S. Wilcher. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid. *Appl. Catal. A*, 221:253–265, 2001.

- [9] M. J. Howard, M. D. Jones, M. S. Roberts, S. A. Taylor. C₁ to acetyls: catalysis and process. *Catal. Today*, 18:325–354, 1993.
- [10] R. S. Drago, E. D. Nyberg, A. El A'mma, A. Zombeck. Ionic attachment as a feasible approach to heterogenizing anionic solution catalyst. carbonylation of methanol. *Inorg. Chem.*, 20:641–644, 1981.
- [11] A. Haynes, P. M. Maitlis, R. Quayoum, C. Pulling, H. Adams, S. E. Spey, R. W. Strange. Structure and reactivity of polymer-supported carbonylation catalysts. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, :2565–2572, 2002.
- [12] A. Krzywicki, M. Marczewski. Formation and evolution of the active site for methanol carbonylation on oxide catalysts containing RhCl₃. *J. Mol. Catal.*, 6:431–440, 1979.
- [13] H. E. Maneck, D. Gutschick, I. Burkhardt, B. Luecke, H. Miessner, U. Wolf. Heterogeneous carbonylation of methanol on rhodium introduced into faujasite-type zeolites. *Catal. Today*, 3:421–429, 1988.
- [14] P. Gelin, C. Naccache, Y. B. Taarit. Coordination chemistry of rhodium and iridium in constrained zeolite cavities: Methanol carbonylation. *Pure Appl. Chem.*, 60:1315–1320, 1988.
- [15] H. Jiang, Z. Liu, P. Pan, G. Yuan. A novel supported catalyst for the carbonylation of methanol. *J. Mol. Catal. A*, 148:215–225, 1999.
- [16] S. Zhang, C. Guo, Q. Qian, G. Yuan. Synthesis of acetic acid and acetic anhydride from methanol carbonylation with polymer supported rhodium catalyst. *Catal. Commun.*, 9:853–858, 2008.
- [17] M. P. Kapoor, Y. Matsumura. Liquid phase methanol carbonylation catalysed over rhodium supported on hydrotalcite. *Chem. Commun.*, :95–96, 2000.
- [18] E. A. Taylor, G. L. Griffin. Product selectivity during CH₃OH decomposition on TiO₂ powders. *J. Phys. Chem.*, 92:477–481, 1988.



- [19] W. C. Wu, C. C. Chuang, J. L. Lin. Bonding geometry and reactivity of methoxy and ethoxy groups adsorbed on powdered TiO₂. *J. Phys. Chem. B*, 104:8719–8724, 2000.
- [20] G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli. Structural effects on the adsorption of alcohols on titanium dioxides. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83:1591–1599, 1987.
- [21] Y. Suda, T. Morimoto, M. Nagao. Adsorption of alcohols on titanium dioxide (Rutile) surface. *Langmuir*, 3:99–104, 1987.
- [22] G. Busca, P. F. Rossi, V. Lorenzelli. Microcalorimetric and fourier transform infrared spectroscopic studies of methanol adsorption on Al₂O₃. *J. Phys. Chem.*, 89:5433–5439, 1985.
- [23] M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, A. Galtayries, R. Sporken. Surface investigation on Ce_xZr_{1-x}O₂ compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:5717–5724, 1999.
- [24] D. A. Panayotov, S. Burrows, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, B. M. Tissue, J. R. Morris. Effect of methanol on the lewis acidity of rutile TiO₂ nanoparticles probed through vibrational spectroscopy of coadsorbed CO. *Langmuir*, 26:8106–8112, 2010.
- [25] C. C. Chuang, C. C. Cheng, J. L. Lin. Photochemistry of methanol and methoxy groups adsorbed on powdered TiO₂. *J. Phys. Chem. B*, 103:2439–2444, 1999.
- [26] F. Ouyang, J. N. Kondo, K. Maruya, K. Domen. IR study on H/D isotope exchange reactions of formate and methoxy species with D₂ on ZrO₂. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93:169–174, 1997.
- [27] F. Ouyang, A. Nakayamak, K. Tabada, E. Suzuki. Infrared study of a novel acid-base site on ZrO₂ by adsorbed probe molecules. I. pyridine, carbon dioxide and formic acid adsorption. *J. Phys. Chem. B*, 104:2012–2018, 2000.



- [28] R. G. Greenler. Infrared study of the adsorption of methanol and ethanol on aluminum oxide. *J. Chem. Phys.*, 37:2094–2100, 1962.
- [29] C. Binet, M. Daturi. Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria-zirconia mixed compounds. *Catal. Today*, 70:155–167, 2001.
- [30] A. Badri, C. Binet, J. C. Lavalley. Use of methanol as an IR molecular probe to study the surface of polycrystalline ceria. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93:1159–1168, 1997.
- [31] G. Busca. Infrared studies of the reactive adsorption of organic molecules over metal oxides and of the mechanisms of their heterogeneously-catalyzed oxidation. *Catal. Today*, 27:457–496, 1996.
- [32] G. A. Flores-Escamilla, J. C. Fierro-Gonzalez. Participation of linear methoxy species bonded to Ti^4 sites in the methanol carbonylation catalyzed by TiO_2 -supported rhodium: An infrared investigation. *J. Mol. Catal. A*, 359:49–56, 2012.
- [33] S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, S. Verdier, V. Harle. Investigation of methanol oxidation over Au/Catalysts using operando IR spectroscopy: Determination of the active sites, intermediate-spectator species and reaction mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:10832–10841, 2010.
- [34] J. Hjortkjaer, V. W. Jensen. Rhodium complex catalyzed methanol carbonylation. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 15:46–49, 1976.
- [35] S. Bhaduri, D. Mukesh. *Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications*. Jhon Wiley and Sons, 2000.
- [36] D. Forster. On the mechanism of a rhodium-complex-catalyzed carbonylation of methanol to acetic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 98:846–848, 1976.
- [37] A. Haynes, B. E. Mann, G. E. Morris, P. M. Maitlis. Mechanistic studies on rhodium-catalyzed carbonylation reactions: Spectroscopic detection and reactiv-



- ity of a key intermediate $[\text{MeRh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:4093–4100, 1993.
- [38] J. H. Jones. The Cativa process for the manufacture of acetic acid. *Platinum Met. Rev.*, 44:94–105, 2000.
- [39] A. Riisager, B. Jorgensen, P. Wasserscheid, R. Ferhmann. First application of supported ionic liquid phase (SILP) catalysis for continuous methanol carbonylation. *Chem. Commun.*, :994–996, 2006.
- [40] M. S. Scurrall. Heterogenised homogeneous catalysis: rhodium catalysts for methanol carbonylation. *Platinum Met. Rev.*, 21:92–96, 1977.
- [41] S. Bischoff, A. Weigt, H. Miessner, B. Lüke. Hemilabile phosphonate-phosphane-Rh catalysts for homogeneous and heterogeneous carbonylation. *Energ. Fuel.*, 10:520–523, 1996.
- [42] K. Omata, K. Fujimoto. Vapor phase carbonylation of organic compounds over supported transition-metal catalysts. 3. Kinetic analysis of methanol carbonylation with nickel-active carbon catalyst. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24:234–239, 1985.
- [43] A. S. Merenov, A. Nelson, M. A. Abraham. Support effects of nickel on activated carbon as a catalyst for vapor phase methanol carbonylation. *Catal. Today*, 55:91–101, 2000.
- [44] K. Fujimoto, K. Shikada, K. Omata, H. Tominaga. Vapor phase carbonylation of methanol with supported nickel metal catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21:429–432, 1982.
- [45] H. Yagita, K. Omata, H. Tominaga, K. Fujimoto. Vapor-phase carbonylation of methanol over lead on active carbon catalyst. *Catal. Lett.*, 2:145–148, 1989.



- [46] H. Yagita, K. Omata, T. Shikada, K. Fujimoto. Vapor-phase carbonylation of methanol over Tin on active carbon catalysts. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63:2352–2357, 1990.
- [47] M. S. Scurrall. Activation of a heterogenised rhodium carbonylation catalyst: infrared spectroscopic study. *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, 25:189–192, 1978.
- [48] B. Lindström, L. J. Pettersson. Steam reforming of methanol over copper-based monoliths: the effects of zirconia doping. *J. Power Sources*, 106:264–273, 2002.
- [49] D. Hart, M. A. Leach, R. Fouquet, P.J. Pearson, A. Bauen. Methanol infrastructure-will it affect the introduction of SPFC vehicles? *J. Power Sources*, 86:542–547, 2000.
- [50] K. Fujimoto, K. Asami, T. Shikada, H. Tominaga. Selective synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. *Catal. Lett.*, :2051–2054, 1984.
- [51] J. Wang, C. Zeng. Al_2O_3 effect on the catalytic activity of $Cu - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ catalysts for dimethyl ether synthesis from CO_2 hydrogenation. *J. Nat. Gas Chem.*, 14:156–162, 2005.
- [52] J. Xia, D. Mao, B. Zhang, Q. Chen, Y. Tang. One-step synthesis of dimethyl ether from syngas with Fe-modified zeolite ZSM-5 as dehydration catalyst. *Catal. Lett.*, 98:235–240, 2004.
- [53] G. Halasi, T. Bánsági, F. Solymosi. Production of hydrogen from dimethyl ether over supported rhodium catalysts. *Chem. Cat. Chem.*, 1:311–317, 2009.
- [54] Q. Zhang, Y. Tan, C. Yang, Y. Han, J. Shamoto, N. Tsubaki. Catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane over Cs modified $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ Catalysts. *J. Nat. Gas. Chem.*, 16:322–325, 2007.



- [55] L. Yu, J. Xu, M. Sun, X. Wang. Catalytic oxidation of dimethyl ether to hydrocarbons over SnO_2/MgO and SnO_2/CaO catalysts. *J. Nat. Gas. Chem.*, 16:200–203, 2007.
- [56] H. Liu, E. Iglesia. Selective oxidation of dimethyl ether to formaldehyde on small molybdenum oxide domains. *J. Catal.*, 208:1–5, 2002.
- [57] A. Ishikawa, E. Iglesia. Dimethyl ether combustion catalyzed by supported Pd, Rh, and Pt clusters: Site requirements and reaction pathways. *J. Catal.*, 252:49–56, 2007.
- [58] T. Shikada, K. Fujimoto, M. Miyauchi, H. Tominaga. Vapor phase carbonylation of dimethyl ether and methyl acetate with nickel-active carbon catalysts. *Appl. Catal.*, 7:361–368, 1983.
- [59] G. G. Volkova, L. M. Plyasova, A. N. Salanov, G. N. Kustova, T. M. Yurieva, V. A. Likhobov. Heterogeneous catalysts for halide-free carbonylation of dimethyl ether. *Catal. Lett.*, 80:175–179, 2002.
- [60] P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia. Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites. *J. Catal.*, 245:110–123, 2007.
- [61] J. Liu, H. Xue, X. Huang, Y. Li, W. Shen. Dimethyl ether carbonylation to methyl acetate over HZSM-35. *Catal. Lett.*, 139:33–37, 2010.
- [62] M. V. Luzgin, M. S. Kazantsev, G. G. Volkova, W. Wang, A. G. Stepanov. Carbonylation of dimethyl ether on solid Rh-promoted Cs-salt of Keggin 12 – $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: A solid-state NMR study of the reaction mechanism. *J. Catal.*, 277:72–79, 2011.
- [63] Y. Jiang, M. Hunger, W. Wang. On the reactivity of surface methoxy species in acidic zeolites. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:11679–11692, 2006.



- [64] M. S. Kazantsev, M. V. Luzgin, G. G. Volkova, A. G. Stepanov. Carbonylation of dimethyl ether on $Rh/Cs_2HPW_{12}O_{40}$: Solid-state NMR study of the mechanism of reaction in the presence of a methyl iodide promoter. *J. Catal.*, 291:9–16, 2012.
- [65] D. Roberto, R. Psaro, R. Ugo. Surface-mediated organometallic synthesis: High-yield preparations of $[Ir(CO)_3Cl]_n$, $[Rh(CO)_2Cl]_2$, $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$, $[Os(CO)_3Cl_2]_2$, $[Ir_4(CO)_{12}]$, and $[Rh_6(CO)_{16}]$ by reductive carbonylation, under mild conditions, of silica-supported metal chlorides. *Organometallics*, 12:2292–2296, 1993.
- [66] H. H. Lamb, A. S. Fung, P. A. Tooley, J. Pugs, T. R. Krause, M. J. Kelley, B. C. Gates. Surface-mediated organometallic synthesis: Preparation of $[Os_5C(CO)_{14}]^{2-}$ and $[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$ on the basic magnesium oxide surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:8367–8373, 1989.
- [67] B. C. Gates. Supported Metal Clusters: synthesis, structure, and catalysis. *Chem. Rev.*, 95:511–522, 1995.
- [68] A. M. Argo, B. C. Gates. MgO-supported Rh_6 and Ir_6 : Structural characterization during the catalysis of ethene hydrogenation. *J. Phys. Chem. B*, 107:5519–5528, 2003.
- [69] S. Kawi, Z. Xu, B. C. Gates. Surface-mediated organometallic synthesis: Formation of $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$ and $[Rh_5(CO)_{15}]^-$ on γ - Al_2O_3 and MgO. *Inorg. Chem.*, 33:503–509, 1994.
- [70] J. C. Fierro-Gonzalez, B. C. Gates. Mononuclear Au^{III} and Au^I complexes bonded to zeolite NaY: Catalysts for CO oxidation at 298 K. *J. Phys. Chem. B*, 108:16999–17002, 2004.
- [71] Z. Yan, S. Chinta, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., D. W. Goodman. CO oxidation over Au/TiO_2 prepared from metal-organic gold complexes. *Catal. Lett.*, 111:15–17, 2006.



- [72] V. A. Bhirud, J. F. Goellner, A. M. Argo, B. C. Gates. Hexarhodium clusters on lanthana: synthesis, characterization and catalysis of ethene hydrogenation. *J. Phys. Chem. B*, 108:9752–9763, 2004.
- [73] A. J. Liang, V. A. Bhirud, J. O. Ehresmann, P. W. Kletnieks, J. F. Haw, B. C. Gates. A site-isolated rhodium-diethylene complex supported on highly dealuminated Y Zeolite: synthesis and characterization. *J. Phys. Chem. B*, 109:24236–24243, 2005.
- [74] J. Guzman, B. C. Gates. A mononuclear gold complex catalyst supported on MgO: spectroscopic characterization during ethylene hydrogenation catalysis. *J. Catal.*, 226:111–119, 2004.
- [75] A. Uzun, V. Ortalan, N. D. Browning, B. C. Gates. A site-isolated mononuclear iridium complex catalyst supported on MgO: Characterization by spectroscopy and aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. *J. Catal.*, 269:318–328, 2010.
- [76] G. Srinivas, S. S. C. Chuang. In situ IR study of the reactivity of $\text{Rh}^I(\text{CO})_2/\text{SiO}_2$ derived from $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ for CO insertion. *J. Phys. Chem.*, 98:3024–3031, 1994.
- [77] T. A. Zeelie, A. Root, A. O. I. Krause. Rh/fibre catalyst for ethene hydroformylation: Catalytic activity and characterization. *Appl. Catal. A*, 285:96–109, 2005.
- [78] K. K. Bando, K. Asakura, H. Arakawa, K. Isobe, Y. Iwasawa. Surface structures and catalytic hydroformylation activities of Rh dimers attached on various inorganic oxide supports. *J. Phys. Chem.*, 100:13636–13645, 1996.
- [79] O. Alexeev, B. C. Gates. EXAFS characterization of supported metal-complex and metal-cluster catalysts made from organometallic precursors. *Top. Catal.*, 10:273–293, 2000.
- [80] J. G. C. Shen, M. Ichikawa. Intrazeolite anchoring of Co, Ru, and [Ru-Co]



- carbonyl clusters: Synthesis, characterization, and their catalysis for CO hydrogenation. *J. Phys. Chem. B*, 102:5602–5613, 1998.
- [81] S. J. Craythorne, A. R. Crozier, F. Lorenzini, A. C. Marr, P. C. Marr. The preparation of silica entrapped homogeneous hydrogenation catalysts by conventional and ionic liquid mediated sol-gel routes. *J. Organomet. Chem.*, 690:3518–3521, 2005.
- [82] C. Lamberti, E. Groppo, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina. Infrared spectroscopy of transient surface species. *Adv. Catal.*, 51:1–74, 2007.
- [83] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck. $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ and its identity with previously reported $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 85:1202–1203, 1963.
- [84] A. K. Smith, F. Hugues, A. Theolier, J. M. Basset, R. Ugo, G. M. Zanderighi, J. L. Bilhou, V. Bilhou-Bougnol, W. F. Graydon. Surface-supported metal cluster carbonyls. Chemisorption decomposition and reactivity of $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ supported on alumina, silica-alumina and magnesia. *Inorg. Chem.*, 18:3104–3112, 1979.
- [85] J. F. Goellner, B. C. Gates. Synthesis and characterization of site-isolated hexarhodium clusters on titania powder. *J. Phys. Chem. B*, 105:3269–3281, 2001.
- [86] W. A. Weber, B. C. Gates. Hexarhodium clusters in NaY zeolite: Characterization by infrared and extended X-ray absorption fine structure spectroscopies. *J. Phys. Chem. B*, 101:10423–10434, 1997.
- [87] O. S. Alexeev, G. Panjabi, B. L. Phillips, B. C. Gates. Carbonylation and decarbonylation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported hexarhodium clusters: Characterization by infrared, ^{13}C NMR and extended X-ray absorption fine structure spectroscopies. *Langmuir*, 19:9494–9503, 2003.
- [88] B. E. Hanson, M. E. Davis, D. Taylor, E. Rode. Intrazeolite rhodium carbonyl and rhodium carbonyl phosphine complexes. *Inorg. Chem.*, 23:52–56, 1984.



- [89] D. J. C. Yates. Infrared studies of the surface hydroxyl groups on titanium dioxide and on the chemisorption of carbon monoxide and carbon dioxide. *J. Phys. Chem.*, 65:746–753, 1961.
- [90] K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov. Characterization of oxides surfaces and zeolites by carbon monoxide as IR probe molecule. *Adv. Catal.*, 47:307–511, 2002.
- [91] P. Basu, D. Panayotov, J. T. Yates Jr. Spectroscopic evidence for the involvement of OH groups in the formation of $\text{Rh}^I(\text{CO})_2$ on metal oxide supports. *J. Phys. Chem.*, 91:3133–3136, 1987.
- [92] J. T. Yates Jr., T. M. Duncan, R. W. Vaughan. Infrared spectroscopic study of activated surface processes: CO chemisorption on supported Rh. *J. Chem. Phys.*, 71:3908–3915, 1979.
- [93] S. Y. Chin, C. T. Williams, M. D. Amiridis. FTIR studies of CO adsorption on Al_2O_3 - and SiO_2 -supported Ru catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 110:871–882, 2006.
- [94] B. Ohthani, Y. Okugawa, S. I. Nishimoto, T. Kagiya. Photocatalytic activity of TiO_2 powders suspended in aqueous silver nitrate solution. Correlation with pH-dependent surface structures. *J. Phys. Chem.*, 91:3550–3555, 1987.
- [95] J. F. Brazdill, E. B. Yeager. Resonance raman spectra of adsorbed species at solid gas interfaces. 2. p-nitrosodimethylaniline and p-dimethylaminoazobenzene adsorbed on semiconductor oxide surfaces. *J. Phys. Chem.*, 85:1005–1014, 1981.
- [96] H. Knözinger. Dehydration of alcohols on aluminum oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7:791–805, 1968.
- [97] R. S. Schiffino, R. P. Merrill. A mechanistic study of the methanol dehydration reaction on γ -alumina catalyst. *J. Phys. Chem.* 1993, 97:6425–6435, 1993.
- [98] M. Falk, E. Whalley. Infrared spectra of methanol and deuterated methanols in gas, liquid and solid phases. *J. Chem. Phys.*, 34:1554–1568, 1961.



- [99] C. Su, C. Liao, J. Wang, C. Chiu, B. Chen. The adsorption and reactions of methyl iodide on powdered Ag/TiO_2 . *Catal. Today*, 97:71–79, 2004.
- [100] A. Gazsi, T. Bansagi, F. Solymosi. Hydrogen formation in the reactions of methanol on supported Au catalysts. *Catal. Lett.*, 131:33–41, 2009.
- [101] J. L. Bronkema, D. C. Leo, A. T. Bell. Mechanistic studies of methanol oxidation to formaldehyde on isolated vanadate sites supported on high surface area anatase. *J. Phys. Chem. C*, 111:14530–14540, 2007.
- [102] B. Ellis, M. J. Howard, R. W. Joyner, K. N. Reddy, M. B. Padley, W. J. Smith. Heterogeneous catalysts for direct, halide-free carbonylation of methanol. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101:771–779, 1996.
- [103] K. Fujimoto, T. Shikada, K. Omata, H. Tominaga. Vapor phase carbonylation of methanol with solid acid catalysts. *Chem. Lett.*, :2047–2050, 1984.
- [104] M. Boronat, C. Martínez-Sánchez, D. Law, A. Corma. Enzyme-like specificity in zeolites: A unique site position in mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:16316–16323, 2004.
- [105] C. H. Dai, S. D. Worley. Decomposition of methanol, acetaldehyde and acetone on supported rhodium catalysts. *Langmuir*, 4:326–329, 1988.
- [106] Y. Kanazawa, K. Nukada. Vibrational spectra of methyl ether. I. Assignment of the spectra. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 35:612–618, 1962.
- [107] F. Solymosi, M. Pásztor. An infrared study of the influence of CO chemisorption on the topology of supported rhodium. *J. Phys. Chem.*, 89:4789–4793, 1985.
- [108] C. A. Rice, S. D. Worley. The oxidation state of dispersed Rh on Al_2O_3 . *J. Chem. Phys.*, 74:6487–6497, 1981.



- [109] J. Raskó, F. Solymosi. Infrared spectroscopic study of the photoinduced activation of CO_2 on TiO_2 and Rh/TiO_2 catalysts. *J. Phys. Chem.*, 98:7147–7152, 1994.
- [110] A. C. Yang, C. W. Garland. Infrared studies of carbon monoxide chemisorbed on rhodium. *J. Phys. Chem.*, 61:1504–1512, 1957.
- [111] R. R. Cavanagh, J. T. Yates Jr. Site distribution studies of Rh supported on Al_3O_3 -An infrared study of chemisorbed CO. *J. Chem. Phys.*, 74:4150–4155, 1981.
- [112] A. Goguet, C. Hardacre, I. Harvey, K. Narasimharao, Y. Saih, J. Sa. Increased dispersion of supported gold during methanol carbonylation conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:6973–6975, 2009.
- [113] J. G. Chen, T. P. Beebe, Jr., J. E. Crowell, J. T. Yates, Jr. Reaction of atomically clean aluminum and chemically modified aluminum with alkyl halides. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:1726–1729, 1987.
- [114] J. G. Chen, P. Basu, T. H. Ballinger, J. T. Yates Jr. A transmission infrared spectroscopic investigation of the reaction of dimethyl ether with alumina surfaces. *Langmuir*, 5:352–356, 1989.
- [115] F. Ouyang, S. Yao. Infrared study of ZrO_2 surface sites using adsorbed probe molecules. 2. Dimethyl ether adsorption. *J. Phys. Chem. B*, 104:11253–11257, 1989.
- [116] E. Zahidi, M. Castonguay, P. McBreen. RAIRS and TPD study of methyl formate, ethyl formate, and methyl acetate on Ni(111). *J. Am. Chem. Soc.*, 116:5847–5856, 1994.

