

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



**Materiales basados en C como
soporte de catalizadores en
reacciones de hidrodecloración**

Tesis Doctoral

Cristina Ruiz García

Madrid, 2017

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



**Diseño de materiales basados en C
como soporte de catalizadores en
reacciones de hidrodecloración**

MEMORIA

que para optar al grado de

DOCTOR

Presenta:

Cristina Ruiz García

DIRECTORES: Dr. Miguel Ángel Gilarranz Redondo

Dr. Francisco Heras Muñoz

Madrid, 2017

Dr. Miguel Ángel Gilarranz Redondo, Profesor Titular de Universidad y Dr. Francisco Heras Muñoz, Profesor Contratado Doctor, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: "Materiales basados en C como soporte de catalizadores en reacciones de hidrodecloración", presentado por Dña. Cristina Ruiz García, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección Departamental de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid, a 26 de Junio de 2017.

Miguel Ángel Gilarranz Redondo Francisco Heras Muñoz

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico del *Ministerio de Economía y Competitividad* (MICINN) a través de los proyectos CTQ2012-32821 y CTQ2015-65491_R, y gracias a la concesión de un contrato de Formación de Personal Investigador (FPI) del MICINN (Referencia BES-2013-06608 5).

Resumen

Los materiales carbonosos presentan una amplia variedad de características y propiedades, debido fundamentalmente a la abundancia y diversidad de estructuras que existen. Las propiedades de los materiales carbonosos se deben fundamentalmente a la hibridación o mezcla de ellas que puedan presentar, así como a su reordenamiento y a la estructura adoptada a mayor escala. Esta profunda versatilidad los hace candidatos excepcionales en el desarrollo de diversas aplicaciones.

El presente trabajo tiene como objetivo principal el diseño y la preparación de diversos tipos de materiales basados en C siguiendo diversas estrategias de síntesis. Para ello se han desarrollado y/o modificado métodos de preparación de materiales, entre los que se cuentan métodos de nanomoldeo, ensamblaje de materiales compuestos, técnicas de deposición en fase vapor, y síntesis utilizando métodos químicos de modificación de materiales pre-existentes. Además, en muchos de estos procesos de síntesis, los materiales carbonosos fueron dopados con heteroelementos tales como el boro o el nitrógeno, siendo este último el más empleado. Gracias a estos procedimientos tan variados, se han obtenido materiales carbonosos con características tanto químicas como morfológicas muy diferentes, ideales para estudiar la influencia de dichas características en su comportamiento durante su aplicación.

La preparación de catalizadores activos, selectivos y estables es uno de los retos a la hora de diseñar un proceso catalítico. En los últimos años han cobrado gran interés las estrategias de preparación de catalizadores metálicos soportados sobre carbono basadas en el control del tamaño de partícula y en la modificación química de los soportes de carbono. De forma complementaria al objetivo global ya mencionado, está la intención de utilizar los materiales carbonosos obtenidos en catálisis, y más concretamente como soportes de metales, principalmente paladio. La diversidad de estructuras y composiciones

químicas de los materiales ha permitido estudiar la relación entre éstas y el comportamiento de los catalizadores, en particular la influencia del dopaje del soporte carbonoso con nitrógeno.

Los materiales preparados fueron estudiados y caracterizados mediante diversas técnicas, tales como isothermas de adsorción-desorción de N₂, análisis químico elemental, espectroscopias fotoelectrónica de rayos X y Raman, microscopías electrónicas, análisis termogravimétricos, etc., para conocer los aspectos de su composición química y características estructurales más relevantes con vistas a la catálisis.

Se han aplicado técnicas de nanomoldeo (*templating*) que han permitido obtener materiales carbonosos con morfologías definidas por los sólidos plantilla seleccionados, con altas superficies específicas (600–1700 m²/g) y predominando la mesoporosidad. Las plantillas utilizadas han sido microesferas de sílice, MSU-F y SBA-15, obteniéndose respectivamente carbones con morfología de esferas, de espumas mesocelulares y tubulares. Los precursores de carbono infiltrados en las plantillas fueron resinas fenólicas preparadas *in situ* y comerciales, las cuales se mezclaron con agentes dopantes para conseguir el dopaje de los carbones moldeados. El heteroátomo más utilizado fue el nitrógeno, alcanzando un contenido variable, entre 0,3 y 4,4 % en peso, y menor de 1 % en el caso del uso de agentes dopantes de boro.

Se han desarrollado también procesos originales de síntesis que permitieron preparar materiales basados en óxidos de grafeno (GO) decorados con nanopartículas de paladio y materiales compuestos arcilla-C/Pd. Los óxidos de grafeno, preparados a partir de grafito, fueron reducidos en distintas condiciones variando el tipo de reductor y la temperatura del tratamiento, obteniéndose óxido de grafeno reducido en distintos grados. Además, se incorporó paladio en la etapa de reducción lográndose obtener materiales decorados con nanopartículas de paladio (rGO-Pd). En función del tratamiento reductor aplicado, los materiales rGO-Pd mostraron diferencias en cuanto a la concentración de los grupos oxigenados residuales (10–32

%, peso), y a la inserción de nitrógeno en la estructura gráfica cuando se utilizó hidracina como reductor, incorporando hasta más del 4 % (peso) aproximadamente. La reducción afectó también a las superficies específicas, a la cristalinidad de la estructura gráfica y a los diámetros medios de nanopartículas de paladio. La preparación de los materiales compuestos arcilla-C/Pd se realizó mediante el ensamblaje de los componentes por dispersión en disolución acuosa. Se obtuvieron materiales con características químicas, superficiales y eléctricas, dependientes de la proporción de cada uno de los componentes que los forman, con superficies específicas entre 100 y 300 m²/g. Por último, se modificaron carbones activados depositando sobre ellos una fase carbonosa dopada que aprovecha la alta superficie y estructura porosa del propio carbón activado. El contenido de nitrógeno osciló entre 0,4 y 4 % (peso), con cambios acusados en las superficies específicas en función del dopante seleccionado.

Los materiales rGO-Pd y los materiales arcilla-C/Pd ya presentan el metal incorporado tras su síntesis, por lo que fueron utilizados directamente como catalizadores. Las distribuciones de diámetros medios de las nanopartículas se pueden considerar estrechas teniendo en cuenta que no fueron sintetizadas utilizando agentes protectores en ninguno de los dos casos. A los materiales estructurados mediante plantillas de sílice y a los carbones activados modificados, se aplicó una etapa adicional de síntesis para añadir la fase activa. Las fases activas fueron paladio y platino, aplicadas mediante diferentes métodos: impregnación a humedad incipiente y síntesis coloidal *in situ*. No se han observado diferencias reseñables en las distribuciones de tamaños de las nanopartículas metálicas preparadas mediante ambos métodos de síntesis, si bien la síntesis coloidal conduce a nanopartículas ligeramente menores y con distribución más estrecha.

La reacción seleccionada para ensayar los catalizadores preparados fue la reacción de hidrodechloración catalítica del 4-clorofenol. El estudio de esta reacción se llevó a cabo para un gran número de catalizadores, con paladio y platino como fase activa soportada sobre los materiales

de base carbonosa preparados. Así la reacción se llevó a cabo en diversas condiciones, tanto de temperatura (30–70 °C), como de concentración de catalizador (0,8–10,0 mg/L). Las selectividades de los catalizadores probados han sido principalmente dirigidas a fenol y ciclohexanona, exceptuando los catalizadores de platino, que han destacado por su elevado carácter hidrogenante, generando ciclohexanona y ciclohexanol como productos mayoritarios. Los resultados de actividad fueron muy diferentes según el catalizador y las condiciones empleadas, obteniendo las mayores actividades con los carbones obtenidos a partir de nanomoldeo con SBA-15, llegando incluso a valores de más de 400 mmol/gPd·min, seguidos muy de cerca de los materiales C/arcilla-Pd, que alcanzaron hasta actividades de más de 150 mmol/g Pd·min. Los resultados han permitido establecer que las propiedades químicas, texturales y morfológicas de los soportes carbonosos utilizados en los catalizadores afectan de forma directa a la conversión y selectividad de la reacción, de forma contraria a como se esperaría de forma clásica de un soporte de catalizador. De forma general, el dopaje con nitrógeno de los soportes permite aumentar la actividad de los catalizadores a temperatura ambiente (30 °C) y disminuye la energía de activación de la reacción. Como consecuencia, la actividad aumenta menos con la temperatura de reacción para los catalizadores de soporte dopado que para los de soporte sin dopar. La influencia del dopado se debe, al menos en parte, a la influencia del soporte sobre la formación de la fase activa metálica o a la interacción con ella. La influencia de la naturaleza química del soporte y los materiales de carbono ha quedado también de manifiesto en el caso de los materiales C/arcilla-Pd, para los que la adición de una pequeña cantidad de nanoláminas de grafeno y nanotubos de carbono provoca un aumento importante de la actividad catalítica.

Glosario de abreviaturas

4-CF	4-clorofenol
F	Fenol
C=O	Ciclohexanona
C-OH	Ciclohexanol
S_X	Selectividad del compuesto X
HDC	Hidrodecloración catalítica
k	Constante cinética
a	Actividad
TOF	Número de recambio o turnover frequency
E_a	Energía de activación aparente
S_{BET}	Superficie específica BET
S_{EXT}	Superficie externa
V_{meso}	Volumen de mesoporo
V_{meso estr.}	Volumen de mesoporo estrecha
V_{micro}	Volumen de microporo
\bar{d}_{BJH}	Diámetro de poro
C_M	Concentración de metal
B.M.	Balance de masas
Ca_{G-L}	Número de Carberry gas-líquido
Ca_{L-S}	Número de Carberry líquido-sólido
$(\phi_s)^2$	Parámetro de Weisz-Prater

Listado de figuras

Figura I-1. Clasificación de nanomateriales de C en base a su hibridación y relación con las fases alotrópicas. Adaptada de (Heimann et al., 1997; Serp y Machado, 2015).....	6
Figura I-2. Representación gráfica de los posibles ordenamientos de los materiales de C tomando como referencia el grafito (Franklin, 1951).	7
Figura I-3. Clasificación global de los materiales carbonosos atendiendo a varias razones (Menéndez-Díaz y Martín-Gullón, 2006).	8
Figura I-4. Representación gráfica de los distintos tipos de porosidad que puede albergar un material. (Rodríguez-Reinoso, 1998).	10
Figura I-5. Esquema representativo de los métodos plantilla (Machado et al., 2015).....	12
Figura I-6. Morfologías carbonosas obtenidas por metodología plantilla (Nishihara y Kyotani, 2012).	13
Figura I-7. Grupos funcionales nitrogenados que puede albergar un material carbonoso. Adaptado de Pietrzak (Pietrzak, 2009)	18
Figura I-8. Sitios activos catalíticos en un dominio grafénico debido a incorporación de heteroátomos (Liu et al., 2015).	21
Figura I-9. Esquema de reacción del nitrobenzeno catalizada por fullerenos (Schaez et al., 2012).	22
Figura I-10. Mecanismo de hidrodecloración del 4-clorofenol propuesto (Munoz et al., 2016b).	28
Figura III-1. Micrografía TEM de una partícula de SBA-15.	36
Figura III-2. Micrografía TEM de una partícula de la sílice MSU-F.	36
Figura III-3. Estructura y morfología del mineral de la arcilla sepiolita (izquierda) y micrografía TEM que muestra su morfología (derecha) (Ruiz-Hitzky, 2001).....	38
Figura III-4. Estructura química de una resina resol (Pilato, 2010).....	38
Figura III-5. Esquema del posible entrecruzamiento de las cadenas de resina formadas a partir de fenol y paraformaldehído durante el curado (Pilato, 2010).	39

Figura III-6. Micrografía FE-SEM donde se muestra la morfología del material GNP (Web: Knano)	40
Figura III-7. Esquema conceptual de las etapas de síntesis de microesferas de C.	44
Figura III-8. Esquema conceptual de las distintas etapas de preparación en la síntesis de materiales preparados por moldeo.	44
Figura III-9. Esquema de la instalación experimental donde se lleva a cabo la pirólisis de las muestras.	46
Figura III-10. Esquema del procedimiento de preparación del GO	48
Figura III-11. Esquema del sistema de reacción utilizado para el estudio de la hidrodecloración catalítica.	52
Figura IV-1. Micrografías de SEM de las esferas de carbono: a) EC; b) EC-PYR0,5; c) EC-PHE0,4 y d) EC-TFB0,2.	64
Figura IV-2. Micrografía obtenida por STEM-HAADF de los catalizadores: a) EC, b) EC-PHE0,1/Pd, c) EC-PYR0,7/Pd d) EC-TFB0,2.....	65
Figura IV-3. Espectros XPS de la señal O 1s de algunos de los carbones preparados con piridina, 1,10-fenantrolina y tetrafenilborato.	67
Figura IV-4. Espectros XPS de la señal N 1s de unos de los carbones dopados con nitrógeno utilizando piridina y 1,10-fenantrolina.	67
Figura IV-5. Espectros XPS de la señal B 1s de EC-TFB0,4.	68
Figura IV-6. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de carbones preparados con a) piridina, b) 1,10-fenantrolina, y c) tetrafenilborato de sodio.	69
Figura IV-7. Análisis termogravimétricos en aire de las esferas dopadas con nitrógeno.	71
Figura IV-8. Micrografías de STEM-HAADF de los catalizadores: a) EC/Pd; b) EC-PYR0,7/Pd; c) EC-PHE0,1/Pd y d) EC-TFB0,2/Pd,.....	71
Figura IV-9. Distribución de tamaños de nanopartículas de Pd obtenidas a partir de las medidas realizadas sobre imágenes de STEM-HAADF: a) EC/Pd; b) EC-PYR0,7/Pd; c) EC-PHE0,1/Pd and d) EC-TFB0,2/Pd.....	72
Figura IV-10. Evolución de la concentración de especies en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (□) a 30 °C con los catalizadores seleccionados (● fenol y ▲ ciclohexanona).....	73

Figura IV-11. Evolución de la concentración de especies en la reacción de hidrodechloración de 4-CF (□) a 60 °C con los catalizadores seleccionados (● fenol y ▲ ciclohexanona).....	77
Figura IV-12. Deconvolución de los espectros correspondientes a la señal de XPS 1s del N de los catalizadores preparados.....	80
Figura IV-13. Análisis termogravimétricos de los carbones C-blank, C-1N y C-17N.....	82
Figura IV-14. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ at 77 K y distribución de tamaño de poro para los carbones preparados.....	83
Figura IV-15. Micrografías TEM de los carbones: A) C-blank, B) C-1N, C) C-17N.....	83
Figura IV-16. Deconvolución de los espectros correspondientes a la señal 3d del Pd de los catalizadores preparados.....	84
Figura IV-17. Evolución de la concentración de especies en el medio en la reacción de hidrodechloración de 4-CF (■) a 30 °C con los catalizadores seleccionados (● fenol y ▲ ciclohexanona).....	86
Figura IV-18. Experimentos de adsorción e hidrodechloración con los catalizadores A) C-blank/Pd y B) C-17N/Pd.	91
Figura IV-19. Espectros XPS de la señal N 1s de los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP antes y después de reacción.	97
Figura IV-20. Espectros XPS de la señal N 1s del catalizador CdN-SBA/Pt-IHI antes de la reacción.....	97
Figura IV-21. Micrografía TEM de los catalizadores A) CdN/Pt-NP y B) C/Pt-NP que muestra la morfología tubular del soporte carbonoso.	99
Figura IV-22. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K y distribución de tamaño de poro para los carbones CdN-SBA y C-SBA.	100
Figura IV-23. Distribución de tamaños de nanopartículas de platino (izquierda) obtenidas a partir de las medidas realizadas sobre las imágenes de TEM (derecha) de los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP...	101
Figura IV-24. Espectros XPS de la señal Pt 4f de los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP antes y después de reacción.	102
Figura IV-25. Espectros XPS de la señal Pt 4f de los catalizadores C-SBA/Pt-IHI y CdN-SBA/Pt-IHI antes y después de reacción.....	102

Figura IV-26. Distribución de tamaños de nanopartículas de Pt (izquierda) obtenidas a partir de las medidas realizadas sobre las imágenes de TEM (derecha) de los catalizadores C-SBA/Pt-IHI y CdN-SBA/Pt-IHI.	103
Figura IV-27. Perfiles de concentración de la reacción de hidrodecloración con los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP (2,4–10,0 mg Pt/L).	104
Figura IV-28. Variación de la actividad de los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP con la concentración de metal (50°C).....	106
Figura IV-29. Perfiles de concentración de la reacción de hidrodecloración con los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP en el intervalo 30–70 °C (5,8 mg Pd/L).....	110
Figura IV-30. Perfiles de concentración de la reacción de hidrodecloración con 3,4 mg/L de catalizadores C y CdN/Pt-NP a 50 °C.....	112
Figura IV-31. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K y distribución de tamaño de poro para los carbones C-SBA y CdN-SBA.	114
Figura IV-32. Micrografía TEM del catalizador CdN/Pd-NP que muestra la morfología de las partículas carbonosas y de nanopartículas de Pd.....	116
Figura IV-33. Evolución de las concentraciones en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (■) a fenol (●) a 30 °C, 800 rpm y 0,85–5,9 mg Pd/L.....	117
Figura IV-34. Gráfica comparativa entre la concentración de metal y las actividades obtenidas en las reacciones a 30 °C y 800 rpm de ambos catalizadores.	118
Figura IV-35. Evolución de las concentraciones en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (■) a fenol (●) a 0,85 mg de Pd/L, 800 rpm y 30–70 °C.....	119
Figura V-1. Espectros XPS de O1s de materiales rGO-Pd deconvolucionados en sus correspondientes grupos funcionales.	130
Figura V-2. Contribución de los grupos funcionales según el grado de oxidación de los materiales rGO-Pd.	131
Figura V-3. Espectros XPS de N 1s de materiales rGO-Pd deconvolucionados en sus correspondientes grupos funcionales.	132
Figura V-4. Contribuciones de la señal Pd 3d en los materiales rGO-Pd. .	132
Figura V-5. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K de los materiales rGO-Pd.	133

Figura V-6. Difractogramas de rayos X correspondientes a los materiales rGO-Pd normalizados a la intensidad de la reflexión 002.....	136
Figura V-7. Micrografías de TEM e histogramas obtenidos de los valores abstraídos a partir de dichas imágenes.....	137
Figura V-8. Espectro Raman de GO y de una muestra reducida representativa (rGO60NH/Pd).	139
Figura V-9. Curvas de termogravimetría diferencial de GO y de una muestra reducida representativa (rGO60NH/Pd).....	140
Figura V-10. Evolución de la concentración de 4-clorofenol y fenol en un ensayo de adsorción con rGO25NH/Pd.	143
Figura V-11. Perfiles de concentración de los productos y reactivos de la reacción de hidrodecloración catalítica, utilizando varios materiales rGO-Pd a 30 y 70 °C.....	141
Figura V-12. Representación de la relación entre actividad catalítica en hidrodecloración a 70 °C y grado de reducción del GO.	143
Figura V-13. Relación entre la actividad de los catalizadores rGO-Pd y las características propias de las nanopartículas de paladio.....	145
Figura VI-1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K de los materiales C/arcilla-Pd	152
Figura VI-2. Micrografías TEM de los materiales C/arcilla-Pd e histogramas de las nanopartículas de paladio obtenidos a partir de estos	153
Figura VI-3. Diámetro medio calculado para cada catalizador C/arcilla-Pd.	154
Figura VI-4. Espectros O 1s para las muestras 1S:2G:0,02N/Pd, 1S:0,02N/Pd, 1S/Pd.....	155
Figura VI-5. Evolución de la concentración de especies en la hidrodecloración de 4-clorofenol con materiales C/arcilla-Pd (■: 4-clorofenol, ●) a 30 °C, 800 rpm y 2,4 mg Pd/L.	157
Figura VI-6. Conversiones de la concentración de 4-clorofenol en la reacción de hidrodecloración catalizadas por C/arcilla-Pd a 30–70 °C, 800 rpm y 2,4 mg Pd/L.....	157
Figura VI-7. Valores de las actividades catalíticas para la reacción de hidrodecloración en el intervalo de temperaturas 30–60 °C para cada material utilizado como catalizador.	159

Figura VII-1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de carbones modificados con a) piridina, b) 1,10-fenantrolina.....	169
Figura VII-2. Micrografía TEM de tres muestras representativas de catalizadores Pd/CA	171
Figura VII-3. Micrografías TEM de algunos catalizadores representativos y los histogramas de las partículas de paladio obtenidos a partir de ellos..	172
Figura VII-4. Evolución de la concentración de especies en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (■) a 30 °C con el catalizador Capsuper/Pd (● fenol).	173
Figura VII-5. Evolución de la concentración de especies en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (■) a 30 °C con el catalizador Cpsuper/Pd (● fenol, ▲ ciclohexanona).	174
Figura VII-6. Evolución de la concentración de especies en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (■) a 60 °C con los catalizadores capsuper/Pd, PH900-3/Pd, y PY900-3/Pd (● fenol, ▲ ciclohexanona)	176

Listado de tablas

Tabla I-1. Hibridaciones de C y sus correspondientes características estructurales.	4
Tabla II-2. Resumen de bibliografía representativa del proceso de síntesis de carbones utilizando diversos precursores carbonosos y moldes.	14
Tabla III-1. Características texturales del carbón activado Norit Capsuper.	35
Tabla III-2. Propiedades texturales de la sílice SBA-15.....	36
Tabla III-3. Propiedades texturales de la sílice MSU-F.	37
Tabla III-4. Listado de productos químicos utilizados.	41
Tabla III-5. Relación de materiales de partida utilizados.....	45
Tabla IV-1. Proporción dopante/precursor y nomenclatura de las esferas de C	63
Tabla IV-2. Análisis químico elemental y superficial (XPS) de las esferas de C	66
Tabla IV-3. Contribución de especies (% atómico) obtenidas tras la deconvolución de la señal N 1s del espectro XPS.	68
Tabla IV-4. Características texturales de las esferas de C calculadas a partir de las isothermas de N ₂ a 77 K.....	70
Tabla IV-5. Selectividades a 240 min de reacción y actividades calculadas para los catalizadores preparados en la hidrodecloración de 4-CF.	76
Tabla IV-6. Proporciones dopante/precursor y nomenclatura de los carbones y los correspondientes catalizadores.....	79
Tabla IV-7. Composición de los carbones obtenida a partir del análisis químico elemental y superficial (XPS).	81
Tabla IV-8. Propiedades texturales de los carbones obtenidas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N ₂	82
Tabla IV-9. Contenido de C y Pd en los catalizadores calculado a partir de los espectros XPS.	84

Tabla IV-10. Dispersión metálica y tamaño medio de partícula obtenidos a partir de quimisorción de CO	85
Tabla IV-11. Parámetros cinéticos calculados y selectividades obtenidas en la reacción catalítica de hidrodecloración de 4-CF	86
Tabla IV-12. Parámetros cinéticos calculados en la reacción de hidrodecloración catalítica del 4-clorofenol con distinta concentración de catalizador.	89
Tabla IV-13. Parámetros cinéticos calculados a diferentes temperaturas y las correspondientes energías de activación para cada catalizador.	89
Tabla IV-14. Valores del número de Carberry y del párametro de Weisz-Prater a distintas temperaturas de reacción y concentraciones de catalizador.	94
Tabla IV-15. Nomenclatura de los materiales carbonosos y sus correspondientes catalizadores.	95
Tabla IV-16. Análisis elemental total y superficial de carbones y catalizadores de Pt.	98
Tabla IV-17. Propiedades texturales de los carbones obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N ₂	100
Tabla IV-18. Constantes cinéticas y actividades de la reacción de hidrodecloración con los catalizadores C/Pt-NP y CdN/Pt-NP a 50 °C, 800 rpm y en el intervalo de concentración 2,4–10,0 mg Pt/L.	107
Tabla IV-19. Valores del número de Carberry y Weisz-Pratzer en las reacciones llevadas a 50 °C e intervalo de concentración de 2,4–10,0 mg Pt/L.	108
Tabla IV-20. Constantes cinéticas y actividades de la reacción de hidrodecloración con 5,8 mg/L de catalizadores C y CdN/Pt-NP en el rango de concentración 30–70 °C.	111
Tabla IV-21. Valores del número de Carberry y Weisz-Pratzer en las reacciones llevadas a 5,8 mg/L, 800 rpm y en el rango de concentración 30–70 °C.	111
Tabla IV-22. Constantes cinéticas y actividades de la reacción de hidrodecloración con 3,4 mg/L de catalizadores C y CdN/Pt-NP a 50 °C.	112
Tabla IV-23. Valores del número de Carberry y Weisz-Pratzer en las reacciones llevadas a 3,4 mg/L de catalizador y a 50 °C.	113
Tabla IV-24. Análisis químico elemental total de los carbones.	114

Tabla IV-25. Propiedades texturales de los carbones obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N ₂	115
Tabla IV-26. Parámetros cinéticos y selectividades obtenidas a partir de la reacción de hidrodecloración con los catalizadores C y CdN/Pd variando la concentración de metal.	117
Tabla IV-27. Parámetros cinéticos y selectividades obtenidas a partir de la reacción de hidrodecloración con los catalizadores C y CdN/Pd variando la temperatura de reacción.....	119
Tabla IV-28. Valores del número de Carberry y del parámetro de Weisz-Pratzer en las reacciones llevadas a cabo variando concentración de catalizador y temperatura de reacción.	121
Tabla V-1. Nomenclatura de los materiales rGO-Pd.....	128
Tabla V-2. Análisis químico elemental total de los materiales rGO-Pd. ...	129
Tabla V-3. Composición químico superficial de los materiales rGO-Pd obtenido a partir de XPS.....	129
Tabla V-4. Contenido atómico de los grupos químicos O 1s para materiales rGO-Pd.	131
Tabla V-5. Contenido atómico de los grupos químicos de N 1s para materiales rGO-Pd.	132
Tabla V-6. Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N ₂	134
Tabla V-7. Comparación de los parámetros estructurales resultantes de los difractogramas de rayos X de los materiales rGO-Pd.	136
Tabla V-8. Diámetro medio de las nanopartículas de paladio en los materiales rGO-Pd medidas por TEM	138
Tabla V-9. Valores de actividad calculados para la reacción de hidrodecloración catalizada por rGO-Pd a 30 y 70 °C.	142
Tabla VI -1. Nomenclatura y proporción de componentes en los materiales compuestos C/arcilla-Pd.	151
Tabla VI-2. Composición química elemental de los materiales compuestos C/arcilla-Pd.	151
Tabla VI-3. Propiedades texturales obtenidas a partir de los datos de las isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K.....	152

Tabla VI-4. Conductividad eléctrica en el plano para cada material C/arcilla-Pd.	155
Tabla VI -5. Parámetros cinéticos y selectividades obtenidas a partir de la reacción de hidrodecloración con los catalizadores C/arcilla-Pd variando la temperatura de reacción.....	160
Tabla VII-1. Condiciones de síntesis y nomenclatura de los carbones activados modificados	166
Tabla VII-2. Composición de los carbones modificados obtenidos a partir del análisis químico elemental.	168
Tabla VII-3. Características texturales de los carbones activados modificados calculadas a partir de las isothermas de N ₂ a 77 K.	170
Tabla VII-4. Parámetros cinéticos calculados para los catalizadores preparados en la hidrodecloración de 4-clorofenol.	175
Tabla VII-5. Balance de materia y selectividades calculadas para cada catalizador en la reacción de hidrodecloración a 60 °C.	177

Índice

Resumen.....	i
Glosario de abreviaturas.....	v
Listado de figuras.....	vii
Listado de tablas.....	xiii
Índice.....	xvii
Capítulo I. Introducción.....	1
1. Carbono y materiales carbonosos.....	3
1.1. El carbono, elemento único.....	3
1.2. Alótopos de C y materiales carbonosos.....	5
2. Diseño de materiales carbonosos.....	9
2.1. Control de la morfología.....	9
2.2. Modificaciones químicas.....	16
2.3. Materiales compuestos.....	19
3. Aplicación de materiales carbonosos en catálisis.....	20
3.1. Materiales carbonosos como soportes catalíticos.....	22
3.2. Dopaje en soportes catalíticos.....	23
4. Procesos de hidrodecloración catalítica.....	25
Capítulo II. Objetivos y estructura del trabajo.....	29
Capítulo III. Materiales y métodos.....	33
1. Materiales de partida.....	35
1.1. Carbones activados.....	35
1.2. Sólidos inorgánicos de naturaleza silícica.....	35
1.3. Resinas.....	38
1.4. Materiales gráficos.....	39
1.5. Otros reactivos utilizados.....	40
2. Preparación de materiales.....	42
2.1. Síntesis de carbones moldeados.....	42
2.1.1. Carbones con morfología esférica.....	42
2.1.2. Carbones con morfología mesocelular y tubular.....	44
2.2. Modificación de carbones activos.....	47
2.3. Síntesis de materiales rGO-Pd.....	47
2.4. Preparación de materiales compuestos C/arcilla-Pd.....	49

2.5. Síntesis de la fase activa de los catalizadores.....	50
2.5.1. Impregnación a humedad incipiente (IHI)	50
2.5.2. Nanopartículas de platino por síntesis coloidal in situ	50
3. <i>Reacción de hidrodecloración catalítica: instalación experimental</i>	51
4. <i>Técnicas de caracterización y análisis</i>	52
4.1. Análisis Químico Elemental (EA).....	52
4.2. Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) ..	53
4.3. Difracción de Rayos X (XRD)	53
4.4. Análisis textural mediante isoterma de adsorción-desorción de N ₂	53
4.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)	54
4.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	54
4.7. Espectroscopía Raman.....	54
4.8. Quimisorción de CO	55
4.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	55
4.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	56
4.11. Conductividad eléctrica	56
4.12. Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC).....	57
4.13. Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Llama (CG-FID) 57	
Capítulo IV. Nanoestructuras de C dopadas y su aplicación como soporte de catalizadores en hidrodecloración	59
1. <i>Consideraciones iniciales</i>	61
2. <i>Nanoestructuras esféricas de carbono</i>	62
2.1. Preparación de nanoestructuras esféricas Pd/C.....	62
2.2. Caracterización de las nanoestructuras esféricas C/Pd	64
2.3. Aplicación en procesos de hidrodecloración	72
2.4. Observaciones finales	77
3. <i>Nanoestructuras de carbono con morfología mesocelular</i>	78
3.1. Preparación de las nanoestructuras mesocelulares de carbono.....	78
3.2. Caracterización de las nanoestructuras mesocelulares Pd/C.....	79
3.3. Aplicaciones en procesos de hidrodecloración	85
3.4. Observaciones finales.....	92
3.4. Observaciones finales..... iError! Marcador no definido.	
4. <i>Nanoestructuras tubulares Pt/C y Pd/C</i>	95
4.1. Preparación de nanoestructuras tubulares Pt/C y Pd/C	95

4.2. Nanoestructuras tubulares Pt/C	96
4.2.1. Caracterización de nanoestructuras tubulares Pt/C	96
4.2.2. Aplicaciones en procesos de hidrodechloración.....	104
4.3. Nanoestructuras tubulares Pd/C.....	113
4.3.1. Caracterización de las nanoestructuras tubulares Pd/C	113
4.3.2. Aplicaciones en procesos de hidrodechloración.....	116
4.4. Observaciones finales.....	122
Capítulo V. Catalizadores basados en óxidos de grafeno.....	125
1. Consideraciones iniciales.....	126
2. Preparación de catalizadores basados en óxidos de grafeno.....	127
3. Caracterización de los catalizadores	128
4. Aplicación en procesos de hidrodechloración	140
5. Observaciones finales	145
Capítulo VI. Materiales compuestos C/arcilla-Pd y su empleo como catalizadores	147
1. Consideraciones iniciales.....	149
2. Preparación de materiales compuestos C/arcilla-Pd	150
3. Caracterización de los catalizadores	151
4. Aplicación de los materiales C/arcilla-Pd en procesos de hidrodechloración	155
5. Conclusiones	161
Capítulo VII. Modificación de carbones activados y su uso en procesos de hidrodechloración	163
1. Consideraciones iniciales.....	165
2. Preparación de los catalizadores Pd/CA a partir de carbones activados modificados	166
3. Caracterización de los catalizadores Pd/CA.....	167
4. Aplicación de los catalizadores en procesos de hidrodechloración	172
5. Conclusiones.....	177
Capítulo VIII. Conclusiones generales	179
Apéndice A	184
Apéndice B	185
Bibliografía	192

CAPÍTULO I.

Introducción

-
- 1. Carbono y materiales carbonosos*
 - 2. Diseño de materiales carbonosos*
 - 3. Aplicación de materiales carbonosos en catálisis*
 - 4. Procesos de hidrodecloración catalítica*
-

1. Carbono y materiales carbonosos

1.1. El carbono, elemento único

La palabra carbono proviene del latín *carbo*, *carbonis*, y significa carbón vegetal o de leña. Aunque es difícil datar el primer uso de este *carbo*, se sabe que ya se utilizó como pigmento hace 15.000 años en pinturas rupestres, y posteriormente en los papiros egipcios. Además se relaciona con el comienzo de los procesos metalúrgicos en la prehistoria en donde se utilizaba como reductor, lo que motivó la edad del hierro. También se conoce su utilización como componente de la pólvora en la antigua China, o su capacidad adsorbente y purificadora de agua en la antigua Grecia (Hipócrates 400 aC). En el siglo XVIII se redescubrió que podía arder, y desde entonces ha sido muy utilizado como combustible y fuente de calor. (Webs: el carbón y la ciencia, historia del carbono)

Por otro lado, otro tipo de carbón, el mineral, se ha utilizado como fuente de calor desde la antigüedad, existiendo referencias en las antiguas civilizaciones China (1000 aC), Griega (300 aC) y Romana (400 aC), aunque su máxima expansión se dio durante la Revolución Industrial debido al papel central que jugó. No fue hasta 1960, año en que se descubrieron las fibras de carbono, cuando realmente los materiales basados en este elemento comenzaron a ser estudiados: el crecimiento en el número de estudios sobre la síntesis de materiales de carbono inició un gran avance en el conocimiento de estos materiales.

Los carbones vegetales y minerales tienen en común, entre sí y con los materiales de carbono que se tratan en esta memoria, que su composición fundamental se basa en el elemento químico carbono, al que le deben su nombre. El carbono se define por su número atómico 6, por su símbolo químico C y por pertenecer al grupo de elementos no metálicos. Se le conocen tres isótopos: ^{14}C que es radioactivo, y los estables, ^{13}C y ^{12}C , siendo este último el más abundante en la naturaleza (98,89 %).

El carbono es uno de los elementos más abundantes del universo, incluida la Tierra, donde se puede encontrar en la corteza terrestre u oceánica, en la hidrosfera y en la atmósfera. Este es el elemento, a excepción del hidrógeno, que forma más compuestos químicos, de naturaleza tanto orgánica como inorgánica, pudiendo formar enlaces entre distintos átomos de carbono o con otros elementos. Es destacable que el carbono es el único elemento capaz de enlazarse consigo mismo, de forma estable e independientemente del número de carbonos que formen la molécula. La versatilidad del átomo de carbono se debe a la estructura electrónica que presenta, $1s^2 2s^2 2p^2$, ya que tiene dos electrones desapareados. Los electrones pueden reorganizarse para formar orbitales híbridos con los átomos vecinos, gracias a la baja diferencia energética existente entre estos dos niveles. Para ello, los electrones pasan por un estado pre-hibridación de excitación, donde uno de los electrones del orbital 2s promociona a un orbital 2p, tomando por tanto la configuración $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. En función de los orbitales que intervengan para la formación de los orbitales híbridos equivalentes, se pueden generar distintos tipos de orbitales híbridos: sp^3 , sp^2 y sp . En la Tabla I-1 se recogen características propias de las hibridaciones posibles, así como ejemplos de las estructuras más habituales

Tabla I-1. Hibridaciones de C y sus correspondientes características estructurales.

	Configuración electrónica	Estereoquímica	Enlaces	Estructuras
sp^3	$1s^2 sp^3 sp^3 sp^3 sp^3$	Estructura tetraédrica 109,5°	σ	compuestos alifáticos, diamante
sp^2	$1s^2 sp^2 sp^2 sp^2 p^1$	Trigonal 120 °	σ y π	grafito
sp	$1s^2 sp sp p^1 p^1$	180°	σ	carbinos

Es importante hacer notar que ciertas estructuras pueden presentar una hibridación mixta, es decir pueden tener C enlazados por hibridación sp^2 y sp^3 .

1.2. Alótropos de C y materiales carbonosos

Existe una cierta controversia en cuanto a los materiales que se pueden considerar alótropos de carbono. El grafito y el diamante, alótropos naturales de éste elemento, fueron considerados hasta la década de los ochenta, las únicas estructuras cristalinas que podía formar. Sin embargo, el descubrimiento de los fullerenos por Kroto en 1985, forzó a cambiar este concepto, incluyéndose éstos como alótropos de carbono. Aunque no parece existir una postura unánime, puede considerarse como parte de esta lista a los nanotubos de carbono, y al grafeno, ambas nanoestructuras de C, y descubiertas en 1991 y 2004 respectivamente. La lonsdaleíta, también podría incluirse como alótropo de C, tratándose de un polimorfo del diamante, siendo hasta un 58 % más duro que este, con estructura hexagonal y de origen extraterrestre. Incluso algunos autores incluyen como alótropos a carbones parcialmente cristalinos, entre los que se cuentan negros de humo, fibras de carbono o carbono vítreo. Entre todas las estructuras nombradas como posibles formas alotrópicas de carbono, se encuentran materiales tridimensionales como las formas parcialmente cristalinas, la lonsdaleíta, el diamante y el grafito. Partiendo de esta última estructura, derivan: el grafeno, material bidimensional (2D), los nanotubos de carbono, que pueden considerarse como monodimensionales (1D), y por último los fullerenos, catalogados como adimensionales (0D).

Por tanto, se puede afirmar sin lugar a dudas que el C, presenta un gran número de formas alotrópicas. Sin embargo, debido a sus características y propiedades, el C además puede formar un gran número de materiales, entre los que se encuentran los ya mencionados alótropos, y muchos más.

La tarea de clasificar a los materiales basados en carbono, no es sencilla. Algunos autores (Heimann *et al.*, 1997) han apoyado la propuesta, en la que las estructuras de C se pueden catalogar teniendo en cuenta la

hibridación y el tamaño, tal y como se aprecia en la Figura I-1. Esta clasificación atiende principalmente a su hibridación. Como materiales con hibridaciones puras, se encuentran los alótropos de C: carbinos (sp), diamante y faujasita (sp^3) y grafito (sp^2). También con hibridación claramente sp^2 se encuentran las agrupaciones de nanoláminas de grafeno o grafito, o el propio grafeno.

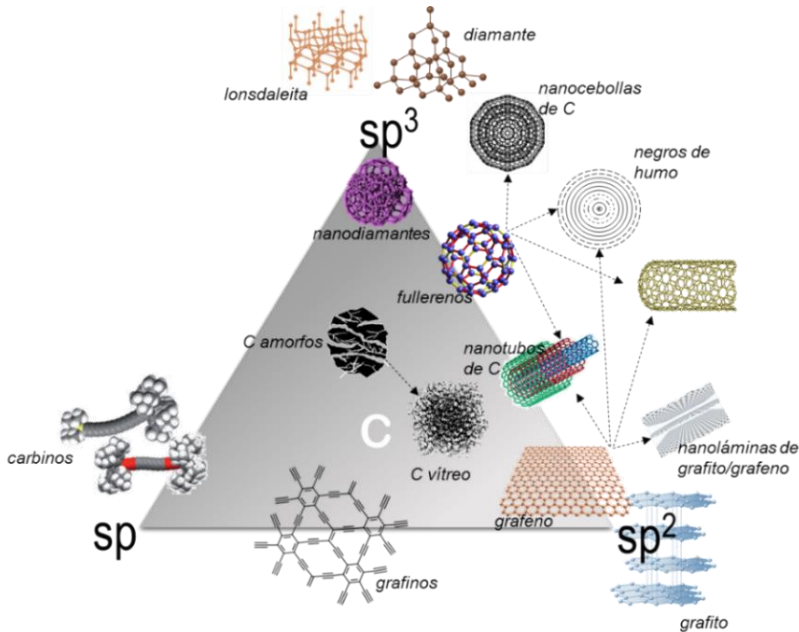


Figura I-1. Clasificación de nanomateriales de C en base a su hibridación y relación con las fases alotrópicas. Adaptada de (Heimann et al., 1997; Serp y Machado, 2015)

Atendiendo a esta clasificación, además de los materiales que se sitúan en los vértices, cuyas hibridaciones son puras, se encuentran otros sólidos carbonosos que se sitúan tanto en el interior como en las aristas del triángulo, lo que indicaría mezcla en la hibridación de sus enlaces. Estos materiales han sido denominados por Tanabe y colaboradores como *aleaciones de carbono* (Tanabe y Yasuda, 2000; Yasuda et al., 2003). Este término, *aleaciones de carbono*, acoge a un número muy amplio y puede referirse tanto a compuestos carbono-carbono, como a compuestos de carbono con presencia de heteroátomos, teniendo en común la mayoría de ellos una contribución muy importante de la

hibridación sp^2 . Por ello, es lógico pensar que la estructura gráfica sea de una especial relevancia en el ámbito de los materiales basados en carbono. Entre otros podrían catalogarse como aleaciones de C los nanotubos, o estructuras derivadas de estos, los negros de humo, las nanocebollas de carbono o los fullerenos, todos ellos con hibridación mixta sp^2 - sp^3 . Las formas de carbono habituales no cristalinas o con orden de corto alcance son brea, carbón activo, carbón pirolítico, carbono vítreo, coque, fibras de carbono, negros de humo, etc. y todas ellas se relacionan con la estructura gráfica. Como estructura de naturaleza híbrida mixta sp - sp^2 , se puede encontrar al grafino.

Debido a la especial relevancia que adquiere la hibridación sp^2 , cuyo máximo exponente es el grafito, surge otro modo de clasificar los materiales de carbono tomando como referencia el grafito como máximo grado de perfección estructural, pudiéndose clasificar en materiales gráficos, y no gráficos. Los primeros dispondrán las capas de grafenos orientados paralelamente, entre sí y al plano, creando una red cristalina similar a la del grafito; los no gráficos son aquellos que a pesar de presentar planos gráficos, no presentan ese orden tridimensional. Sin embargo, estos se dividen a su vez en grafitizables, parcialmente grafitizables y no grafitizables (Figura I-2).

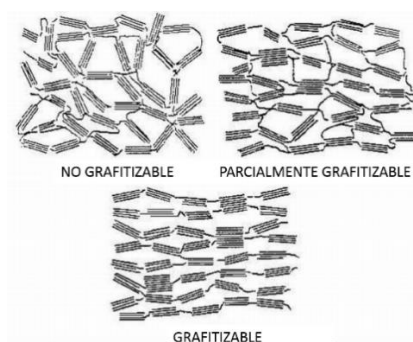


Figura I-2. Representación gráfica de los posibles ordenamientos de los materiales de C tomando como referencia el grafito (Franklin, 1951).

Rosalin Franklin (Franklin, 1951) ya propuso esta clasificación, al definir los sólidos grafitizables como un conjunto de unidades turbostráticas

orientadas paralelamente, lo que supondría un orden pregrafítico. Entre las formas grafitizables se encuentran el coque, la brea, la mesofase carbonosa, el carbono pirolítico y buena parte de las fibras de carbono. Por otro lado, si las unidades se disponen de modo aleatorio, y separadas por otras especies desordenadas de carbono, se denominan no grafitizables. Entre estas especies destacan el negro de humo, el hollín, el carbono vítreo, el carbón activado, el carbonizado, algunos carbones minerales, y el carbón vegetal

El Comité Internacional para la Caracterización y la Terminología del Carbono (ICCT) (Rodríguez-Reinoso, 1989) determina que un carbón grafitizable será aquel que siendo no grafitico pueda transformarse en carbón grafitico mediante un tratamiento térmico (máx. 3000 °C en atmósfera inerte), mientras que los no grafitizables, en estas condiciones no podrán alcanzar esta estructura. Las resinas fenólicas y polímeros como el alcohol furfurílico son ejemplos de precursores no grafitizables.

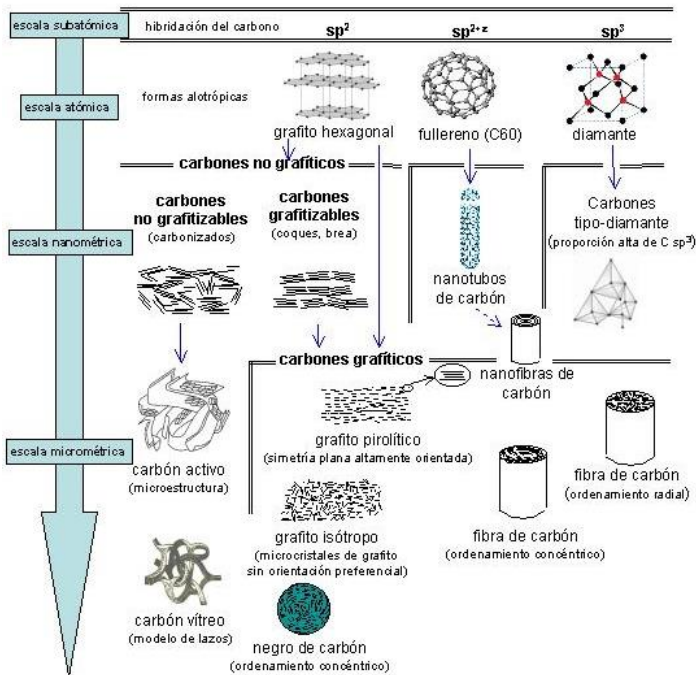


Figura I-3. Clasificación global de los materiales carbonosos atendiendo a varias razones (Menéndez-Díaz y Martín-Gullón, 2006).

Una buena forma de unificar todas estas clasificaciones, relacionando hibridaciones, alotropía y materiales derivados, orden grafitico y tamaño es la expuesta en la *Figura I-3*, descrita previamente por Menéndez-Díaz, J. A. Martín-Gullón (Menéndez-Díaz y Martín-Gullón, 2006).

2. Diseño de materiales carbonosos

Una característica muy importante que presentan los materiales de carbono, es la disposición que tienen a ser diseñados "a medida", es decir que se pueden controlar muchas de sus propiedades, tanto físicas como químicas, para poder utilizarlo en aplicaciones concretas. Esto es una de las características responsables de esa versatilidad de estos materiales para un gran número de aplicaciones, como son el almacenamiento de energía en forma de supercondensadores o baterías, almacenamiento de CO₂ o de H₂, adsorbentes de contaminantes acuosos, catálisis, etc. Las condiciones de preparación de estos materiales, junto con el gran número de variables que se pueden modificar, permitirán el control de sus propiedades finales en cuanto a las propiedades texturales, presencia de heteroátomos, conductividad eléctrica, dureza, propiedades químicas, etc. Entre todos estos atributos, los que se van a tratar con una mayor profundidad a lo largo de esta memoria son el control en la morfología y estructura porosa de los carbones, así como la presencia de heteroátomos, que incidirá directamente en las propiedades químicas y electrónicas del material.

2.1. Control de la morfología

La mayoría de los materiales basados en carbono, independientemente de su morfología y/o tamaño, presentan una porosidad intrínseca. El control sobre la forma y las dimensiones, tanto de los materiales como de sus poros, abarca un campo de gran interés debido a la versatilidad en diversas aplicaciones en que se pueden hacer uso este tipo de materiales. La IUPAC clasifica los poros en función del tamaño que exhiban (*Figura I-4*), así los materiales porosos se clasificaran en función de éstos:

- materiales macroporosos, con poros cuyo diámetro es mayores de 50 nm,
- materiales mesoporosos, con poros de diámetros comprendidos entre 50 y 2 nm, denominándose más concretamente a los poros con diámetros entre 8 y 2 nanómetros, como mesoporos estrechos.
- materiales microporosos, cuyos poros presentan diámetros menores de 2 nm (Gottwald, 1970). Además, también se propuso diferenciar entre tres tamaños de microporos: supermicroporos para los que presentaban un diámetro menor de 3,2 nm, microporos estrecho hasta $\sim 1,4$ nm, y ultramicroporos para los de tamaño menores de $\sim 0,7$ nm (Li *et al.*, 2016b).

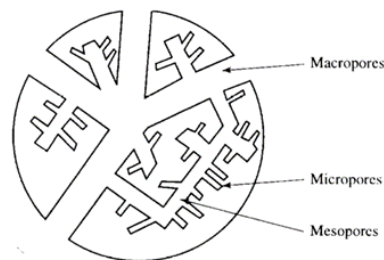


Figura I-4. Representación gráfica de los distintos tipos de porosidad que puede albergar un material. (Rodríguez-Reinoso, 1998).

La morfología y la porosidad de los materiales carbonosos están íntimamente relacionada entre sí. Existen diversas metodologías para el control de la estructura porosa de los materiales carbonosos, algunas de las cuales corresponden a métodos clásicos, tales como la activación de carbones preexistentes, mediante procedimientos de activación física (oxidación con aire, CO_2 o H_2O u otros agentes oxidantes), o mediante activación química, utilizando como ejemplo H_3PO_4 o KOH entre otros compuestos (Lee *et al.*, 2006; Inagaki, 2009), sin olvidar el uso de activación catalítica con sales metálicas tales como NaCl , $\text{Al}_2(\text{OH})$, acetilacetato de cobalto, o compuestos organometálicos de Co o Ni (Oya *et al.*, 1995; Lee *et al.*, 2006). Otro modo utilizado consiste en la

pirólisis de mezclas de polímeros o de aerogeles, preparados mediante métodos sol-gel, y secados por liofilización o procedimientos que involucran el uso de CO₂ supercrítico. Existen otros procesos menos habituales como la desfluorización de politetrafluoroetileno, en la que se forman unos materiales tipo carbino, dándose un entrecruzamiento de las cadenas ...C≡C≡C... formándose enlaces C-C tipo sp² (Inagaki, 2009). Sin embargo, la metodología vía plantilla o *nanotemplating* se postula como una de las mejores opciones para generar materiales carbonosos de morfología y porosidad definida (Inagaki *et al.*, 2011). Aunque son muchos los autores que han descrito síntesis de carbones utilizando ese procedimiento, la primera está documentada en el año 1983 por Knox *et al.* (Knox *et al.*, 1983; Knox *et al.*, 1986). Esta estrategia consiste en infiltrar un precursor carbonoso en la matriz porosa de un sólido usado como plantilla, polimerizarlo si fuera necesario, carbonizarlo y posteriormente eliminar el molde inicial, obteniendo tal y como Inagaki lo describió *una réplica de la estructura y textura de un sólido plantilla en el carbón a nanoescala* (Inagaki *et al.*, 2011). Los materiales obtenidos a partir de la metodología *nanotemplating*, a pesar de ser un poco más complejos y costosos que los carbones activados, muestran un tamaño de poro y morfología uniforme. Pueden presentar también un mayor contenido de carbono mayor que los carbones activados debido a que se evitan procesos oxidativos típicos de la activación (Inagaki *et al.*, 2011).

Porosidad y morfología están interrelacionadas, y pueden ser diseñadas para preparar materiales carbonosos mediante el uso de materiales plantilla. Como ya se ha comentado anteriormente, dependiendo de la plantilla que se utilice en el diseño de los materiales, se puede favorecer la obtención de materiales con una morfología y/o porosidad definida. Así, en función del molde seleccionado, se pueden seguir dos tipos de metodologías: *soft template* o *hard template*, también conocidas como plantillas blandas y rígidas. La primera, consiste en conseguir unos materiales nanoestructurados en los que el material precursor se dispone en presencia de moléculas orgánicas que trabajan como agentes directores de estructura. En el caso de los tensioactivos este tipo de plantillas se autoorganizan formando micelas (CTAB, SDS, ácido láurico)

mientras que cuando se usan macromoléculas como los copolímeros de bloque, tales como el plurónico F127, se autoensamblan. Sobre ellas, condensan los precursores carbonosos, de forma generalmente ordenada. Por último, se elimina el plantilla orgánica mediante calcinado o extracción (Liang *et al.*, 2008) como se esquematiza en la Figura I-5 (Machado *et al.*, 2015). Por otro lado la metodología denominada de *hard template*, consiste en utilizar como substrato estructurante un sólido que ya está nano o mesoestructurado, siendo habituales los materiales de naturaleza silícica. Tras infiltrar en los poros de dicho sustrato y pirolizar posteriormente el precursor carbonoso, se elimina el sustrato usado como plantilla inicial, dando lugar a un carbón estructurado en el que la porosidad está asociada a los huecos que deja el sustrato poroso eliminado.

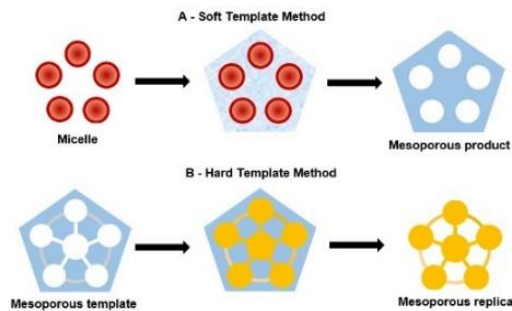


Figura I-5. Esquema representativo de los métodos plantilla (Machado *et al.*, 2015).

Esta técnica general de preparación de materiales porosos, ha sido muy utilizada para obtener materiales carbonosos de diversa morfología, ya sean grafitos orientados a partir de arcillas laminares como taenolita o montmorillonita (Kyotani *et al.*, 1988; Kyotani *et al.*, 1994), carbones tubulares utilizando alúmina, o fibrosos utilizando arcilla imogolita (Kyotani *et al.*, 1995; Fernandez-Saavedra *et al.*, 2009), como se representa en la Figura I-6.

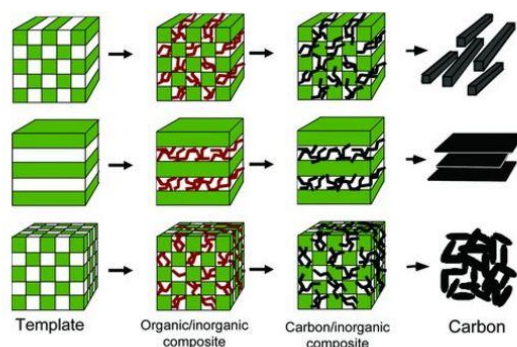


Figura I-6. Morfologías carbonosas obtenidas por metodología plantilla (Nishihara y Kyotani, 2012).

Además de la forma de los carbones obtenidos, dependiendo del tamaño de poro deseado se han utilizado distintos moldes, como por ejemplo: zeolitas para obtener carbones microporosos (Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1998), y sílices mesoestructuradas como por ejemplo MCM-48 y SBA-15, entre otras (Nishihara y Kyotani, 2012), además de óxidos y sales metálicas como MgO (Morishita *et al.*, 2010) para obtener sólidos mesoporosos.

En la Tabla II-2 se encuentran recopilados a modo de ejemplo y no sistemáticamente precursores carbonosos y las plantillas utilizadas para obtener materiales carbonosos con unos parámetros texturales determinados *a priori*.

Tabla II-2. Resumen de bibliografía representativa del proceso de síntesis de carbones utilizando diversos precursores carbonosos y moldes.

PLANTILLA	FUENTE DE C	PARÁMETROS TEXTURALES DEL CARBÓN	REFERENCIA
SBA-15	furfuril alcohol fenol/formaldehído sacarosa PVC PAN	Mesoporosidad ordenada/desordenada. Bajo aporte de microporo. $S_{BET}=814-1520 \text{ m}^2/\text{g}$	(Fuertes y Alvarez, 2004; Kruk <i>et al.</i> , 2005; Inagaki <i>et al.</i> , 2011)
MCM-41	Propileno acetileno	Mesoporosidad ordenada/desordenada. $S_{BET} \sim 1520 \text{ m}^2/\text{g}$	(Inagaki <i>et al.</i> , 2011)
MSU-1	PVC	Mesoporosidad y morfología esférica. $S_{BET} \sim 950 \text{ m}^2/\text{g}$	(Fuertes y Alvarez, 2004)
MSU-F	sacarosa	$S_{EXT} \sim 400$ y $S_{BET} \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$	(Shi <i>et al.</i> , 2003)
MSU-H	sacarosa Formaldehído	Mesoporosidad. $S_{BET}=1130 \text{ m}^2/\text{g}$	(Kim y Pinnavaia, 2001; Inagaki <i>et al.</i> , 2011)
Sílice coloidal	resorcinol-formaldehído PAN	Micro y mesoporosidad desordenada. $S_{BET}=810-2500 \text{ m}^2/\text{g}$	(Kruk <i>et al.</i> , 2005; Inagaki <i>et al.</i> , 2011)
FDU-1	PAN	Principalmente mesoporoso. $S_{BET} \sim 830 \text{ m}^2/\text{g}$	(Kruk <i>et al.</i> , 2005)
Sílice HMS	resina fenólica	Mesoporo ordenado y microporosidad	(Lee <i>et al.</i> , 2000)
ZnCl ₂ con LiCl, NaCl o KCl	líquidos iónicos	Carbones dopados micro y/o mesoporosos, que dependen de la plantilla utilizada, no del precursor. Superficies específicas $\sim 1100-1800 \text{ m}^2/\text{g}$.	(Fechler <i>et al.</i> , 2013)
ZnCl ₂ con	glucosa	Mesoporosidad	(Ma <i>et al.</i> , 2014)

PLANTILLA	FUENTE DE C	PARÁMETROS TEXTURALES DEL CARBÓN	REFERENCIA
KCl	celulosa microcristalina		
CaCl ₂	melanina-formaldehído	Carbones dopados, mesoporos y altas S _{BET}	(Huang <i>et al.</i> , 2011)
nano-CaCO ₃	sacarosa	Mesoporosidad, Superficies específicas ~870 m ² /g	(Xu <i>et al.</i> , 2010)
MgO	HPC PVA PET	Dependen del precursor S _{BET} ~250–920 m ² /g y S _{EXT} de hasta 650 m ² /g	(Morishita <i>et al.</i> , 2010)
Acetato-Mg Citrato-Mg	PVA	S _{BET} muy elevadas y mesoporo	
Plurónico con Lutrol y	resorcinol-formaldehído PAN	Principalmente mesoporoso (ordenado- desordenado). Tamaño de poro ~6 nm, S _{BET} =500–1354 m ² /g	(Inagaki <i>et al.</i> , 2011; Fulvio <i>et al.</i> , 2012; Jiao <i>et al.</i> , 2013; Śrębowata <i>et al.</i> , 2015)

PVC, policloruro de vinilo; PAN, poliacrilonitrilo; HPC, hidroxipropilcelulosa; PET, tereftalato de polietileno; PVA, polivinilalcohol.

2.2. Modificaciones químicas

La gran versatilidad que presentan los materiales basados en carbono, reside, además de en la posibilidad de alterar su estructura, en la de modificar su composición. Una de las alternativas más utilizadas es la de alterar la composición del material carbonoso mediante un proceso de dopaje, lo que producirá una serie de cambios en las propiedades eléctricas y mecánicas en general. Los elementos más comunes usados para este fin son el oxígeno, azufre, fósforo, nitrógeno y boro, y cada uno de ellos incidirá con mayor influencia en distintos aspectos. Los grupos oxigenados mejoran la hidrofilia de los carbones, pudiendo actuar como centros activos al anclaje de otras funcionalidades. Los carbones con boro y fósforo resultan más resistentes a la oxidación, y ambos resultan de gran utilidad en aplicaciones de almacenamiento de energía. Los grupos sulfónicos, son mucho menos frecuentes, pero importantes desde un punto de vista catalítico (Serp y Machado, 2015).

En muchos casos, también se han preparado carbones dopados con más de un heteroelemento, obteniéndose diversas combinaciones (Paraknowitsch y Thomas, 2013). Añadir que, en general, todos los heteroelementos que se han nombrado pueden ser muy útiles en procesos de catálisis y adsorción (Paraknowitsch y Thomas, 2013; Duan *et al.*, 2015)

Los métodos de dopaje son muy diversos, pudiendo clasificarse principalmente en tratamientos de post-síntesis y de síntesis directa de carbones dopados.

Los tratamientos post-síntesis pueden constar de varias etapas, donde compuestos de muy diferente naturaleza (orgánica o inorgánica, polimérica, con distintos grupos funcionales en su molécula, etc.) interaccionan o se adsorben sobre la superficie del material carbonoso de partida, pudiéndose someter la mezcla de forma posterior a un tratamiento térmico. Dependiendo de la funcionalidad que se pretenda insertar en el material carbonoso, los tratamientos pueden constar de

una oxidación, aminación, halogenación o sulfonación, referentes cada uno de ellos al correspondiente heteroátomo y grupo funcional, y de reacciones de injerto o *grafting*, por interacción con grupos funcionales anclados directamente a la superficie (Stein *et al.*, 2009). En función de los compuestos utilizados como dopantes, se determinarán las propiedades texturales y físico-químicas del material final (Li *et al.*, 2016a). Los métodos de síntesis directa, consisten básicamente en la carbonización de un precursor carbonoso que, o bien presente en su propia molécula el heteroátomo de interés, o bien añadiendo un aditivo en el cual esté presente. Este método resulta ser más eficaz y los materiales resultantes presentan una mayor homogeneidad que los carbones dopados con tratamientos post-síntesis (Li *et al.*, 2016a).

El nitrógeno es uno de los átomos más utilizados, y se debe principalmente a tres razones. La primera de ellas es que los átomos de N y C son vecinos en la tabla periódica, lo que significa que la diferencia en el número de electrones es pequeña y por tanto fácilmente salvable. En segundo lugar se debe tener en cuenta que carbono y nitrógeno presentan, por el mismo motivo explicado en el caso anterior, radios muy similares; esto facilita la sustitución de uno por el otro, eliminando limitaciones estéricas y geométricas (Paraknowitsch y Thomas, 2013). Por último, el uso del nitrógeno como átomo dopante en materiales carbonosos puede inducir mejoras en las propiedades electrónicas, creando modificaciones electrónicas tipo n.

El N puede introducirse de distintos modos en la red estructural del material carbonoso, como se puede observar en la Figura I-7. Los grupos más habituales son piridínico (N-6) y pirrólico (N-5) correspondiendo ambos a nitrógeno que sustituyen a un carbono en una red carbonosa. En ambos casos lo más común es encontrarlos en los extremos o bordes del plano grafitico, aunque en ocasiones N-5 se coloca en una zona interna de la red reticular, creando un hueco donde puede alojarse también un N-6. El N-cuaternario (N-q), o también conocido como grafitico, se coloca en la posición de un carbono de la red grafitica. Se pueden obtener distintas funcionalidades oxidadas,

entre las que destacan los óxidos de piridina (oxN-6), aunque también se sabe que puede haber otro tipo de óxidos de N (Nieto-Márquez *et al.*, 2010; He *et al.*, 2016)

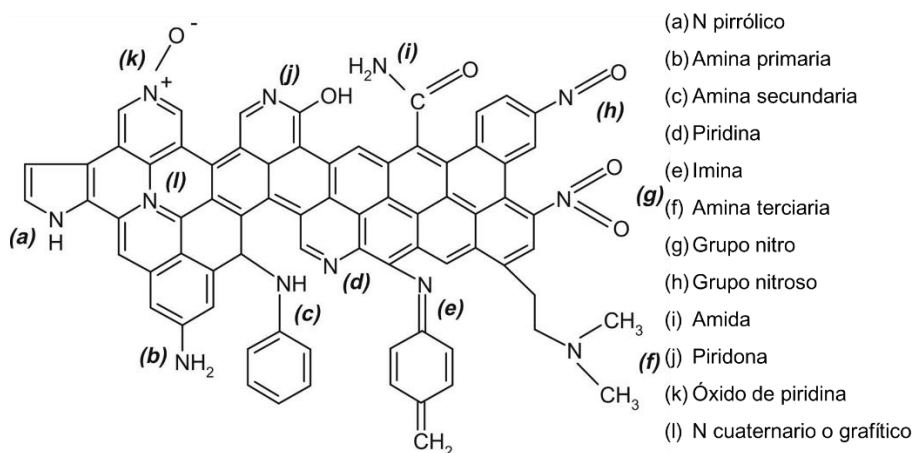


Figura I-7. Grupos funcionales nitrogenados que puede albergar un material carbonoso. Adaptado de Pietrzak (Pietrzak, 2009)

En el caso de los óxidos de grafeno (GO), la hidracina, es aceptado como un reactivo que puede reducir el GO de forma efectiva, pero además tiene la capacidad de insertarse durante la reducción en la estructura de carbono formada por las láminas gráficas, además de eliminar los grupos oxigenados de GO para obtener óxidos de grafeno reducido (rGO). Tiende a unirse con los grupos oxigenados, generando diferentes grupos de N, tales como aminas o hidrazonas entre otros (Pei y Cheng, 2012), lo que puede ser aprovechado para incorporar heteroátomos en la estructura gráficas. Los cambios que provoca el dopaje de carbonos, lo ha hecho popular en diversas aplicaciones, incluso a nivel industrial. En el campo del almacenamiento de energía, los electrodos de materiales carbonosos dopados con nitrógeno, pueden ser muy útiles al ser utilizados en baterías y supercondensadores. También puede ser muy útil en el campo del almacenamiento de gases, en la captura de dióxido de carbono, o en el almacenamiento de energía de forma indirecta, como es el caso de la adsorción de hidrógeno. Otros empleos destacados de este tipo de materiales son los sensores o

biosensores, adsorción de contaminantes, celdas solares, o catálisis. De esta manera, las posibilidades de la utilización de estos materiales se han visto crecer enormemente en todo tipo de aplicaciones. Algunos autores han encontrados resultados mejorados en el uso de materiales gráfenicos dopados con nitrógeno en comparación con los no dopados, sucediendo lo mismo con nanotubos de carbono e incluso con carbones activados.

2.3. Materiales compuestos

Dentro de los materiales de carbono, existe un amplio campo en el que se encuadran los materiales compuestos o composites con base carbonosa. Los materiales compuestos se encuentran constituidos por una fase continua o matriz y una fase dispersa en dicha matriz, que puede actuar como una carga diluyente o reforzante, o como un aditivo que incorpora una determinada funcionalidad al sistema, siendo su característica principal, que sus propiedades son distintas a las que presentan los materiales de partida que lo conforman. Si la fase dispersa presenta al menos una dimensión en la escala nanométrica, el material compuesto se denomina nanocomposite. Los nanocomposites también pueden constituir un paso intermedio en la preparación de materiales carbonosos.

Los nanocomposites arcilla-polímero, que constituyen por si mismos un campo de estudio importante, pueden actuar como precursores de compuestos carbonosos (Kyotani *et al.*, 1988; Kyotani *et al.*, 1994; Kyotani *et al.*, 1995; Fernandez-Saavedra *et al.*, 2004; Aranda *et al.*, 2006; Fernandez-Saavedra *et al.*, 2008). Las arcillas juegan un papel importante en el desarrollo de nanocomposites debido a las principales características que exhiben, como la conductividad iónica, propiedades aislantes y otras propiedades superficiales interesantes ligadas a su estructura y composición química. Los trabajos pioneros en el ámbito de los nanocomposites arcilla-carbono fueron realizados por Kyotani (Kyotani *et al.*, 1988; Kyotani *et al.*, 1994), en los que se prepararon a partir de poliácilonitrilo intercalado en los espacios intercristalinos de

arcillas laminares tipo esmectitas y/o montmorillonitas. Mediante tratamiento térmico se obtuvieron materiales nanoestructurados por un esqueleto de silicato ensamblado al carbono conductor, que probablemente contenían especies de tipo grafeno, pero los materiales no fueron caracterizados en ese sentido. Las metodologías para la preparación de nanocomposites arcilla-carbono se han diversificado, existiendo procedimientos que permiten ensamblar directamente el material silíceo y el carbonoso.

3. Aplicación de materiales carbonosos en catálisis

En los últimos años ha surgido, como campo de estudio de especial interés la catálisis ambiental, que pretende estudiar y desarrollar catalizadores que intervengan en reacciones dando lugar a mecanismos que eviten la formación de subproductos contaminantes, así como para intervenir en reacciones de eliminación de contaminantes (Keane, 2005). Dentro de la catálisis ambiental, la catálisis heterogénea es preferida sobre la homogénea, debido a la mayor viabilidad y a la facilidad de separar y reutilizar los catalizadores en fase heterogénea (Chua y Pumera, 2015).

Los materiales de carbono juegan un papel fundamental en la catálisis ambiental, debido a que son estables en medios con pH moderadamente ácido y/o básico, presentan una alta estabilidad a altas temperaturas, y a que pueden actuar como catalizadores *per se* o como soporte de diversas fases activas, ejerciendo una clara influencia según su naturaleza en las propiedades del catalizador en su conjunto. La carbocatálisis, o el uso de catalizadores de carbono libres de metal, es conocida desde hace tiempo. Rideal y Wright demostraron que el ácido oxálico podía ser oxidado en condiciones anaerobias sobre carbón ya en 1925 (Rideal y Wright, 1925), y Kutzelnigg y Kolthoff consiguieron la oxidación de ferrocianuro a ferricianuro tan solo cinco años después (Kutzelnigg, 1930; Kolthoff, 1932; Su *et al.*, 2017). Sin embargo, no fue hasta los años 60 cuando se empezó a considerar la importancia

que los sitios activos de estos materiales podían jugar como centros catalíticos. A pesar de que la carbocatálisis ha sido extensamente estudiada en los sistemas en fase gas, no ha sido hasta tiempos recientes estudiada para catálisis en fase líquida (Su *et al.*, 2017). El auge de los materiales avanzados de carbono, ha supuesto un empuje en la búsqueda de alternativas a los catalizadores más tradicionales en los que la fase activa se encuentra formada por metales.

Algunos factores de vital importancia para la carbocatálisis son las propiedades texturales y la transferencia de protones y electrones en la red carbonosa (Radovic *et al.*, 2014). Estrechamente relacionado con ello está la química superficial de los carbones; dependiendo del tipo de borde de la estructura del material, y la presencia de heteroátomos y sus enlaces, se podrán encontrar distintas funcionalidades que podrán actuar como sitios activos para determinadas reacciones tal y como se muestra en la Figura I-8.

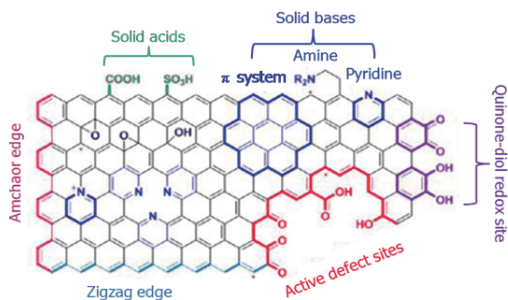


Figura I-8. Sitios activos catalíticos en un dominio grafénico debido a incorporación de heteroátomos (Liu *et al.*, 2015).

Debido a la variedad existente de los materiales basados en C, y todas las posibles modificaciones que pueden mostrar, es de esperar que las reacciones catalizadas por estos materiales sean muy numerosas. Como ya se ha indicado, materiales tan bien conocidos como los carbones activos, pueden ser utilizados en la oxidación del ácido oxálico o del ferrocianuro, pero también pueden utilizarse en reacciones de oxidación de ácidos grasos en agua supercrítica o catalizando reacciones de descarboxilación de ácidos. También se le reconocen al grafito propiedades catalíticas en reacciones redox, de sustitución tipo

Friedel-Crafts de benzaldehídos, o en ruptura de éteres (Schaetz *et al.*, 2012). Materiales más sofisticados como pueden ser los óxidos de grafeno actúan como catalizadores en reacciones de aza-Michael y Mukaiyama-Michael entre otras (Huang *et al.*, 2012). Son muchas las reacciones de las que se tiene constancia en carbocatálisis por parte de grafenos y grafenos dopados con diversos heteroátomos, estando entre otras reacciones de adición, oxidación, etc. (Chua y Pumera, 2015) También se puede dar carbocatálisis en procesos de hidrogenación, como en la reducción del acetileno por óxidos de grafeno, reducidos y dopados con P, N o S, y del nitrobeneno a anilina, catalizado por los bordes de las láminas de grafeno (Schaetz *et al.*, 2012; Chua y Pumera, 2015). Esta misma reacción, se puede dar carbocatalizada por fullerenos en reacciones de fotocatalálisis (Figura I-9). Se han descrito también reacciones electrocatalizadas por materiales carbonosos, como por ejemplo la reducción de nitrobeneno, interviniendo grafito pirolítico modificado con nanotubos de carbono (Su *et al.*, 2013).

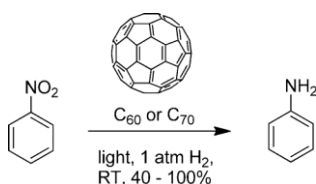


Figura I-9. Esquema de reacción del nitrobeneno catalizada por fullerenos (Schaetz *et al.*, 2012).

3.1. Materiales carbonosos como soportes catalíticos

Los materiales basados en carbono han sido muy utilizados como soporte de catalizadores, debido a la alta estabilidad definida anteriormente. Es decir, el objetivo principal que tenía el uso de este soporte se limitaba a mantener y distribuir lo más uniforme posible una fase activa metálica. Sin embargo, como ya se ha indicado en el apartado anterior, la posibilidad de modificar su composición química superficial para cambiar sus propiedades químicas superficiales es de elevada importancia y utilidad. La inserción de heteroátomos y/o los bordes de las láminas gráficas, donde se pueden encontrar átomos

de carbono insaturados, presentan un importante papel al igual que en el caso de la carbocatálisis, ya que contribuyen a la adsorción de las sustancias involucradas en la reacción y a la interacción con la fase activa.

Además, los materiales de naturaleza carbonosa pueden presentar una estructura de poro cuya distribución de tamaño puede favorecer la reacción, incluso pueden modificarse con este objeto tal y como ya se ha estudiado en el apartado #I-2.1

La existencia de una amplia variedad de materiales de carbono, desde los más comunes, como pueden ser los carbones activos, a los más sofisticados, como pueden ser los nanomateriales de carbono de los que ya se ha ido hablando a lo largo de toda esta introducción. Así, es posible catalizar reacciones utilizando estos materiales basados en GO como soporte de partículas metálicas. En este sentido, el estudio de este tipo de materiales se encuentra en una etapa preliminar, en comparación con las reacciones de reducción de oxígeno, que ya han sido estudiadas en profundidad. Algunos estudios sobre la aplicación en reacciones de hidrogenación utilizaron catalizadores Pd/rGO para saturar alcanos (Cano *et al.*, 2013), aleaciones de PdCu/rGO para hidrogenar nitrobenceno (Feng *et al.*, 2014) o catalizadores Ru/rGO para convertir 4-cloronitrobenceno en 4-cloroanilina (Fan y Huang, 2014). Por tanto, se abre un enorme campo de estudio, donde la influencia del soporte sobre el metal, y de ambos sobre la reacción catalítica, pueden ser estudiadas.

3.2. Dopaje en soportes catalíticos

El dopaje de carbones nos lleva a la década de los 60, cuando Jasinski y colaboradores (Jasinski, 1964) fueron pioneros en prepararlo a partir de ftalocianinas, pero no ha sido hasta esta última década, cuando se han hecho grandes progresos en su síntesis y aplicación en el ámbito de la catálisis, abarcando oxidación, reducción, síntesis de Fischer-Trops o generación de hidrógeno (He *et al.*, 2016). En muchos de estos casos,

el material carbonoso interviene como soporte de fases activas metálicas, como metales nobles, hierro, etc. Los carbones han sido muy utilizados en este caso por los cambios que introduce el dopaje: diversos estudios, teóricos y experimentales, sugieren que los puntos de enlaces C-N pueden actuar como sitios activos para la nucleación y crecimiento de nanopartículas metálicas. En muchos casos, la energía de ligadura entre los carbones dopados y las especies metálicas es mayor que en los carbones no dopados, lo que indica que la presencia de N mejora la estabilidad de la fase activa metálica. Arrigo et al (2015) proponen que las interacciones desarrollan la hibridación entre el orbital p del N y el d de los metales de transición (Arrigo *et al.*, 2015) y que además ésta interacción se puede ver favorecida por los defectos inducidos por el N. Además, esta unión entre el metal y el material de carbono favorece la transferencia de carga y pueden modificar las propiedades ácido-base (He *et al.*, 2016). Estos efectos pueden interactuar, mejorando el rendimiento catalítico de las nanopartícula metálicas en carbones dopados con nitrógeno en comparación con los carbones no dopados. La formación de especies metálicas unidas a átomos de nitrógeno se asocia con la capacidad que presenta dicho heteroátomo en formar complejos, llegando incluso a definir al carbono dopado con nitrógeno como "ligando sólido".

En general, no está claro qué tipo de grupos nitrogenados mejoraran la actividad catalítica, aunque algunos estudios sugieren mayores beneficios en presencia de grupos piridínicos y N-cuaternario (He *et al.*, 2016). No obstante se necesita aún un estudio mucho más profundo para comprender el papel y la relevancia que pueden desempeñar estas funcionalidades.

Son muchas las reacciones donde se han utilizado este tipo de soporte de catalizadores. Se ha detectado un aumento de actividad en carbones activos dopados con nitrógeno usadas soportando nanopartículas de Pd como catalizadores en reacciones de reducción de percloratos (Kim *et al.*, 2013b); nanotubos de carbono con Pt, Ru o Cu para la oxidación de anilina (Yan *et al.*, 2015); catalizadores sobre negros de humo dopados

con nitrógeno para hidrotratamiento de clorofenoles (Baeza *et al.*, 2015a); o combinando microesferas de C dopadas con N con Ru, Pd y V catalizando hidrogenaciones quimiosselectivas, acoplamientos C-C y oxidaciones (Deshmukh *et al.*, 2010).

4. Procesos de hidrodecloración catalítica

La hidrodecloración catalítica es un proceso dirigido a eliminar contaminantes orgánicos clorados en efluentes residuales (Murena y Gioia, 2002). La reacción consiste en la ruptura de un enlace C-Cl en una molécula orgánica, mediante hidrogenación de la misma, produciéndose como productos de reacción el correspondiente compuesto de hidrogenación y ácido clorhídrico. Las reacciones de hidrodecloración se han llevado a cabo tradicionalmente para la eliminación de compuestos clorados en fase gas, donde el impacto fue de una especial relevancia en la eliminación de CCl_4 , CH_2Cl_2 y CHCl_3 , compuestos involucrados en la destrucción de la capa de ozono (Alvarez-Montero *et al.*, 2010a; Alvarez-Montero *et al.*, 2010b; Arevalo-Bastante *et al.*, 2015). Sin embargo, la hidrodecloración también se lleva realizando desde hace ya algunos años en fase líquida, en el tratamiento de compuestos tanto lineales como aromáticos (Gómez-Sainero *et al.*, 2002; Schrick *et al.*, 2002; Calvo *et al.*, 2006, 2008; Alvarez-Montero *et al.*, 2010a; Alvarez-Montero *et al.*, 2010b; Meng *et al.*, 2010; Al Bahri *et al.*, 2013; Arevalo-Bastante *et al.*, 2015).

La hidrodecloración, en general, es una reacción que precisa de un catalizador. Los catalizadores típicamente utilizados en estas reacciones son sólidos y suelen estar formados por un material inactivo e inerte, que soporta una fase activa dispersa sobre él. Entre los soportes más comunes se cuentan las sílices, alúminas y materiales de carbono, pudiendo ser éstos muy variados, desde carbones activos hasta nanomateriales avanzados de carbono como nanotubos de carbono o grafeno (Calvo *et al.*, 2006; Diaz *et al.*, 2009; Deng *et al.*, 2014). El soporte, no obstante presenta un papel clave en la preparación del catalizador, ya que su naturaleza definirá en gran medida las

propiedades del mismo, en cuanto a la estabilidad y la porosidad que determinará posibles limitaciones difusionales así como para un posible control en la selectividad, o las propiedades ácido-base de la superficie del catalizador. Teniendo en cuenta, que ya se ha tratado la posibilidad de controlar la morfología así como la composición química superficial de los carbones, parece lógico pensar que puedan diseñarse para su uso como soporte de catalizadores en reacciones de hidrogenación. Aunque existen una gran cantidad de referencias en cuanto al control de la porosidad, (Lee *et al.*, 2004; Dong *et al.*, 2015b; Cui *et al.*, 2016) es cierto que no se encuentran tantas sobre carbones dopados, siendo, en todo caso, el heteroelemento más utilizado el nitrógeno (Dong *et al.*, 2015b; Cui *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016a).

La fase activa o metálica, que se soporta sobre el carbón, corresponde a un metal de transición, siendo el más común el paladio o aleaciones de paladio con otros metales como el hierro, níquel o rodio principalmente. No obstante, otros metales o aleaciones también han sido ampliamente estudiados en las reacciones de hidrogenación, como Rh-Pt, Pt, Rh o Ru entre otros (Keane, 2005; Calvo *et al.*, 2008; Díaz *et al.*, 2008; Díaz *et al.*, 2009; Gomez-Quero *et al.*, 2012). La síntesis de las partículas metálicas determinará en gran medida la actividad del catalizador: métodos clásicos, sencillos, y directos, como la impregnación a humedad incipiente, producen partículas metálicas de tamaños ligeramente superiores a otras síntesis, en las que las nanopartículas son preparadas mediante síntesis coloidal, microemulsión, etc. y posteriormente son impregnadas en el soporte. Específicamente en el uso como catalizadores de nanopartículas de paladio sin soportar, como catalizadores modelo, Baeza *et al.* observaron que las nanopartículas más pequeñas muestran una mayor actividad en la hidrogenación debido a la mayor superficie disponible que presentan (Baeza *et al.*, 2012; Baeza *et al.*, 2014). En cualquier caso, deben tenerse en cuenta muchos más parámetros en este respecto, como la relación entre los estados de oxidación cerovalente y electrodeficiente (Gómez-Sainero *et al.*, 2002); estructura cristalina del metal, e interacción de los reactivos con las caras o aristas disponibles (Keane, 2005). No menos

importante, es la posición que ocupe el metal respecto al soporte, especialmente cuando los materiales carbonosos presentan heteroátomos en su estructura o porosidad. Todas estas características además, pueden favorecer la disminución de la energía de activación de la reacción (Baeza *et al.*, 2012).

4.2.1. Hidrodecloración catalítica del 4-clorofenol en fase líquida

Los clorofenoles son compuestos orgánicos aromáticos que presentan un grupo sustituyente fenol, y que pueden estar desde mono hasta penta sustituido por átomos de cloro. Los compuestos monoclorados son los empleados en más aplicaciones, como intermedios en la obtención de colorantes, herbicidas, producción de resinas, desinfección de aguas, síntesis de productos farmacéuticos, etc. Todos los monoclorofenoles presentan una elevada toxicidad, biorefractabilidad y alta acumulación en seres vivos (Dong *et al.*, 2015a), aunque parece que entre todos ellos, es el 4-clorofenol el compuesto que más acusa estas características. Hay muchas técnicas desarrolladas para el tratamiento de estos compuestos, diferenciándose principalmente las técnicas no destructivas, como la adsorción o la extracción líquido-líquido, de las técnicas destructivas, entre las que se encuentran los tratamientos biológicos, de oxidación en distintas condiciones (húmeda, avanzada o en condiciones supercríticas) o de reducción, pudiéndose utilizar en este caso distintos reductores, y tratándose concretamente de la hidrodecloración catalítica cuando se hace uso de un catalizador y el agente reductor es el H_2 (Calvo *et al.*, 2006, 2008; Al Bahri *et al.*, 2013).

La reacción de hidrodecloración del 4-clorofenol es una reacción que consta de tres etapas (Figura I-10):

- Disociación de la molécula de H_2
- Ruptura del enlace C-Cl por hidrogenolisis
- Formación de los enlaces C-H y H-Cl

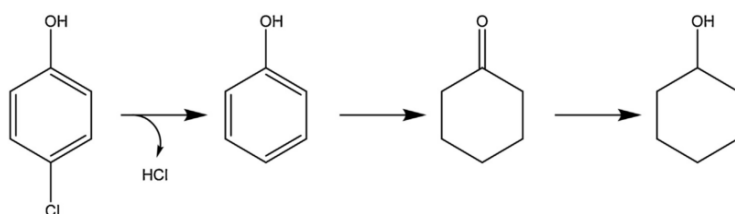


Figura I-10. Mecanismo de hidrodecloración del 4-clorofenol propuesto (Munoz et al., 2016b).

No obstante, la reacción puede continuar en sucesivas etapas obteniéndose productos de hidrogenación: ciclohexanona y ciclohexanol. Se han establecido distintos mecanismos, los cuales describen distintas vías por las que se pueden llegar a los productos, entre los cuales se describen síntesis directas entre 4-clorofenol y productos de hidrogenación, entre otros (Díaz et al., 2008).

Los productos de estas reacciones presentan una menor toxicidad cuanto mayor es el grado de hidrogenación, es decir: el ciclohexanol será menos tóxico que la ciclohexanona, ésta menos que el fenol y éste, a su vez, menos que el 4-clorofenol de partida. Por otro lado, el interés en obtener productos hidrogenados como la ciclohexanona y el ciclohexanol, reside en su posible aprovechamiento como reactivos en la producción de ácido adípico y de caprolactama, compuestos empleados en la fabricación de nylon y PVC.

CAPÍTULO II.

**Objetivos y
estructura del
trabajo**

En base a los antecedentes descritos en la Introducción sobre el estudio de los materiales carbonosos, en la que se ha destacado la importancia de la gran variedad de este tipo de materiales, se ha abordado la descripción de diversas estrategias para la síntesis y/o modificación de los mismos. Además, se ha justificado el empleo de estos materiales en aplicaciones con base catalítica, amplio campo de investigación donde desempeña un papel de gran relevancia.

Sobre la base de lo anterior, el objetivo general de esta Tesis Doctoral, es la preparación y modificación de materiales carbonosos, de muy distintas naturaleza, así como la evaluación de su uso como soporte de catalizadores. El trabajo se abordará centrándose en los objetivos que se describen a continuación.

Se plantea como primer aspecto el diseño de materiales carbonosos con una amplia variedad en cuanto a la morfología y composición química. Para cumplir dicho objetivo, se hará uso de diversas estrategias de síntesis, tales como estrategias de moldeo y dopaje, ensamblaje entre materiales de distinta naturaleza y modificaciones, principalmente químicas, de materiales basados en carbono ya existentes.

Teniendo en cuenta el objetivo general de aplicabilidad de estos materiales como soporte de catalizadores, se hará uso de diversas metodologías de síntesis de la fase activa metálica, incluyendo procedimientos ampliamente conocidos, tales como, la impregnación a humedad incipiente, y procedimientos más complejos y sofisticados como lo es la síntesis coloidal de nanopartículas.

Se realiza una caracterización de los materiales carbonosos y los catalizadores orientada a conocer y comprender sus características y propiedades, con el fin de mejorar su comportamiento como catalizadores. Se controlan así parámetros tales como la textura porosa, la composición química de la fase metálica y el soporte, o dispersión de la fase metálica. La experimentación está diseñada para poder evitar la influencia cruzada de estas variables y poder asignar la contribución individual de cada una de ellas a la actividad catalítica.

La evaluación de los materiales metal/C preparados como catalizadores se lleva a cabo en la reacción de hidrodecloración del 4-clorofenol. Esta reacción tiene gran interés por su aplicabilidad al tratamiento de aguas residuales industriales, pero también por la amplia bibliografía existente, que permite la comparación de los resultados obtenidos. Asimismo, el esquema de reacción incluye junto con la hidrodecloración la hidrogenación de los productos de reacción a diferentes especies, lo que permite profundizar en el papel de la estructura de los catalizadores en la selectividad. Se exploran un amplio número de condiciones de reacción, en cuanto a temperatura, agitación o concentración de fase activa en el medio.

Así, se pretende el desarrollo y optimización de procedimientos de síntesis que permitan controlar la obtención de materiales carbonosos de interés para su uso como soportes de catalizadores metálicos para aplicaciones en reacciones de hidrodecloración.

El trabajo llevado a cabo en la presente memoria se ha contextualizado en la Introducción (Capítulo I), en la que se ha hecho una revisión en cuanto a: materiales carbonosos, síntesis, modificaciones y propiedades de los mismos; y aplicabilidad de sólidos de naturaleza carbonosa en reacciones de hidrodecloración catalítica. En el presente capítulo (Capítulo II) se recogen los objetivos, y el planteamiento, desarrollado a lo largo de esta Tesis Doctoral. Los materiales, procedimientos de síntesis e instalaciones experimentales se detallan en el Capítulo III. Los siguientes capítulos (IV, V, VI y VII) describen los resultados obtenidos en la preparación, caracterización y ensayo de los catalizadores en la hidrodecloración catalítica del 4-clorofenol. Cada uno de estos capítulos se centra en un tipo de material concreto, correspondiendo el Capítulo IV a nanoestructuras de carbono dopadas con heteroelementos y con morfologías predefinidas; Capítulo V a materiales derivados de óxidos de grafeno; en el VI se desarrolla un trabajo centrado en el ensamblaje de materiales de carbono tales como nanotubos de carbono y nanoláminas de grafeno, con un material de muy diferente naturaleza como lo es el mineral de la arcilla sepiolita; y

por último el Capítulo VII se centra en la modificación de un carbón activado, haciendo crecer sobre el mismo un material de carbono dopado con nitrógeno. En cada uno de estos capítulos se hace una breve introducción, se muestran y discuten los resultados, tanto de caracterización como de reacción, y se aportan unas observaciones finales. Por último, en el Capítulo VIII se recogen las conclusiones generales derivadas de cada capítulo de resultados. Además, se presenta un apéndice en el que se incluye la metodología utilizada en cálculos de apoyo a la evaluación de la actividad catalítica y cuyos resultados se aportan en la memoria en los capítulos respectivos.

CAPÍTULO III.

Materiales y métodos

-
- 1. Materiales de partida*
 - 2. Preparación de materiales*
 - 3. Reacción de hidrodecloración catalítica: instalación experimental*
 - 4. Técnicas de caracterización y análisis*
-

1. Materiales de partida

1.1. Carbones activados

Se utiliza de forma general el término carbón activado para describir un conjunto de materiales formados principalmente por carbono y que presentan una porosidad altamente desarrollada. Las características que exhiben depende principalmente de dos variables: origen de la materia orgánica de partida y la técnica de activación utilizada. Sobre esta base, puede considerarse una amplia variedad de carbones activados, diferenciándose principalmente en el tipo de porosidad y conformado que presentan. En el desarrollo de este trabajo se ha utilizado el carbón activado comercial Norit® Capsuper, suministrado por Cabot Corporation. Se presenta en forma pulverulenta y con superficies específicas muy elevadas, en torno a los 1600 m²/g. La Tabla III-1 presenta las características texturales principales de este material.

Tabla III-1. Características texturales del carbón activado Norit Capsuper.

S_{BET} (m ² /g)	S_{EXT}	V_{micro}	$V_{meso\ est.}$ (cm ³ /g)	V_{meso}	\bar{d}_{poro} (nm)
1618	650	0,45	0,20	0,66	3,34

1.2. Sólidos inorgánicos de naturaleza silícica

Son muchos los materiales de naturaleza inorgánica utilizados de forma habitual como plantilla o molde para la formación de carbones con una morfología predefinida (Xia *et al.*, 2010). A continuación se describen algunos aspectos generales de los sólidos de naturaleza sílica que han sido utilizados como moldes o plantillas en este trabajo: SBA-15 y MSU-F, siendo dos sílices mesoporosas que se diferencian principalmente en la morfología y porosidad.

➤ **SBA-15**

Ésta sílice presenta una estructura porosa ordenada, hexagonal plana, cuyos poros, muy definidos, presentan una morfología en forma de canales, como se aprecia en la Figura III-1. Se trata de una sílice mesoestructurada ya que el tamaño de poro se centra en torno a los 5 nm. Presenta altas áreas superficiales y volumen de poro total cercano a 1 cm³/g. Todas estas características se resumen en la Tabla III-2.

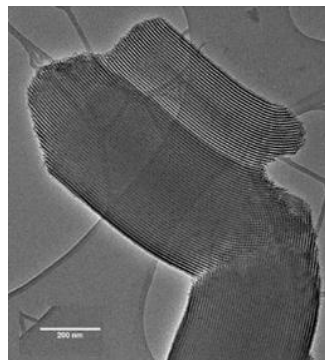


Figura III-1. Micrografía TEM de una partícula de SBA-15.

Debido a estas características, la sílice SBA-15 ha sido muy utilizada en diversas aplicaciones, como inmovilización de enzimas, catálisis o agente plantilla (Fuertes y Alvarez, 2004; Kruk *et al.*, 2005; Inagaki *et al.*, 2011). La SBA-15 utilizada a lo largo de este trabajo presenta una pureza del 99 % y fue suministrada por Sigma-Aldrich.

Tabla III-2. Propiedades texturales de la sílice SBA-15.

S_{BET} (m ² /g)	S_{EXT}	V_{micro}	$V_{meso\ est.}$ (cm ³ /g)	V_{meso}	\bar{d}_{poro} (nm)
685	653	0	0,55	0,94	5,4

➤ **MSU-F**

La sílice MSU-F a diferencia de la SBA-15, carece de estructura ordenada, presentando una morfología tipo espuma (Figura III-2) (Shi *et al.*, 2003). Es un material mesoporoso, con un tamaño de poro próximo a los 12 nm, alta superficie

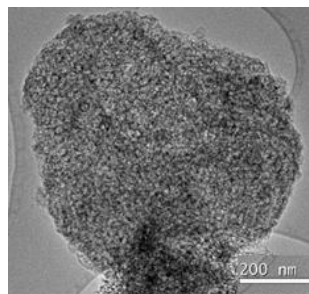


Figura III-2. Micrografía TEM de una partícula de la sílice MSU-F.

específica y un elevado volumen de poro mayor de 2 cm³/g (Tabla III-3).

Tabla III-3. Propiedades texturales de la sílice MSU-F.

S _{BET} (m ² /g)	S _{EXT}	V _{micro}	V _{meso est.} (cm ³ /g)	V _{meso}	\bar{d}_{poro} (nm)
593	639	0	0,34	2,17	12,2

La MSU-F (celular foam) utilizada a lo largo de este trabajo presenta una pureza del 99 % y fue suministrada por Sigma-Aldrich.

➤ **Sepiolita (SEP)**

La sepiolita es un mineral de la arcilla de morfología fibrosa. Se trata de un silicato microcristalino de magnesio hidratado, cuya fórmula general es Si₁₂O₃₀Mg₈(OH,F)₄(H₂O)₄·8H₂O (Santaren *et al.*, 1990). La sepiolita empleada en este trabajo procede de un yacimiento en Vallecas (Madrid), es de gran pureza, y está comercializada por Tolsa S.A. con el nombre comercial de Pangel S9[®]. Su estructura está relacionada con la de los filosilicatos de tipo 2:1, lo que quiere decir que cada lámina está formada por dos capas de tetraedros de silicio y oxígeno (SiO₄)⁴⁻ que comparten 3 de sus 4 oxígenos. Entre estas dos capas, se encuentra una tercera, formada por octaedros, en cuyo centro se encuentra un átomo de magnesio coordinado a oxígeno, flúor o iones hidroxilo, que se colocan en los vértices del mismo. La sepiolita presenta una estructura de túneles y canales debido a que, regularmente, se produce una inversión del enlace O-Si- en la capa tetraédrica (Figura III-3). Existe un gran número de discontinuidades de la capa tetraédrica que determina su estructura fibrosa y confiere al silicato una alta superficie específica, junto a la presencia de un alto número de grupos silanol en su superficie. Estos grupos funcionales son accesibles a distintos reactivos (Ruiz-Hitzky, 2001), lo que permite formar nanocomposites avanzados con aplicación en sensores, catálisis y biorreactores, ingeniería de tejidos, sistemas polímero-arcilla, coadyuvantes en vacunas, etc. (Ruiz-Hitzky y col., 2011).

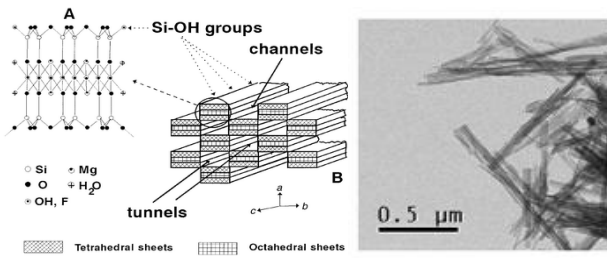


Figura III-3. Estructura y morfología del mineral de la arcilla sepiolita (izquierda) y micrografía TEM que muestra su morfología (derecha) (Ruiz-Hitzky, 2001)

1.3. Resinas

➤ Resina resol

Las resinas utilizadas han sido obtenidas por la reacción entre fenol y formaldehído. Las resinas fenólicas son unos polímeros sintéticos termoestables que se utilizan en aplicaciones variadas, especialmente en la producción de gran cantidad de productos laminados y moldeados. Esta resina está formada por la condensación de fenol y formaldehído, siendo esta relación ≥ 1 , con grupos metilol, como se muestra en la Figura III-4. Para ello se utiliza un catalizador básico, como por ejemplo hidróxidos, metales alcalinos o alcalinotérreos, etc. Son muy útiles ya que pueden modificarse para adaptar sus propiedades a la aplicación a la cual serán destinados, modificando la relación fenol:formaldehído, cambiando la temperatura de entrecruzamiento y/o añadiendo aditivos tales como retardantes de llama, pigmentos, etc.

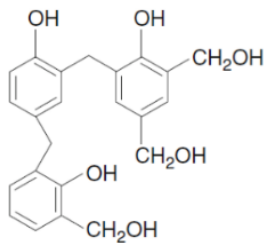


Figura III-4. Estructura química de una resina resol (Pilato, 2010).

El proceso de curado de estas resinas, consiste básicamente en la transformación de un prepolímero en un polímero entrecruzado. Las cadenas de la resina reaccionan entre sí (Figura III-5), formándose moléculas más grandes con enlaces covalentes entre ellas. Este proceso hace que mejoren las propiedades mecánicas, térmicas y químicas de la resina (Pilato, 2010)

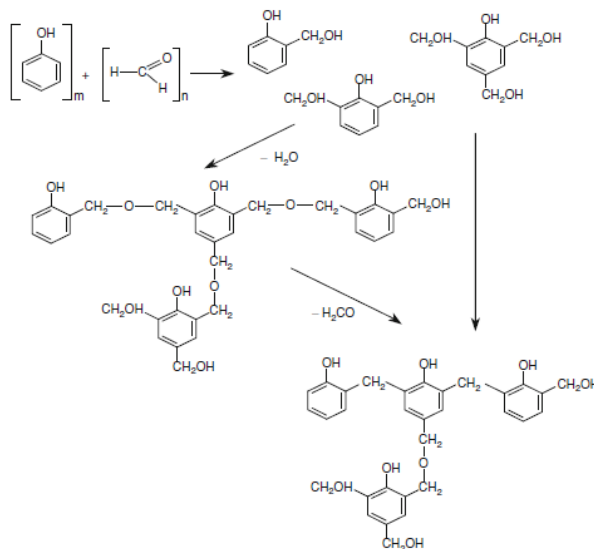


Figura III-5. Esquema del posible entrecruzamiento de las cadenas de resina formadas a partir de fenol y paraformaldehído durante el curado (Pilato, 2010).

Durante el trabajo que se presenta en esta memoria, se han utilizado dos resinas resol diferentes, una comercial suministrada por Hexion Speciality Chemicals (Bakelite®PF9934 FL) y otra sintetizada en el laboratorio a partir de sus materias primas (fenol y formaldehído).

1.4. Materiales gráficos

➤ Grafito

Como ya se ha explicado, el grafito es un alótropo de carbono, estrechamente relacionado con el grafeno, ya que se presenta como un apilamiento de láminas del mismo, unidas por fuerzas de Van der

Waals. En este trabajo, el grafito fue utilizado para oxidarlo y obtener óxidos de grafeno, material de partida para la síntesis de óxidos de grafeno reducido, tal y como se verá en la sección #III.2.3. El grafito utilizado para tal fin fue suministrado por Sigma Aldrich.

➤ **Nanoláminas de grafeno (GNP)**

Son láminas de grafeno multicapa que fueron suministradas por KNANO 0con el nombre comercial de KNG-150. Están compuestas por más de diez capas de grafeno, con 5-15 nm de espesor y $\sim 5 \mu\text{m}$ de diámetro (Figura III-6). Presenta una conductividad de aproximadamente 12000 S/m y una S_{BET} calculada a partir de las isoterma de adsorción-desorción de N_2 de $41 \text{ m}^2/\text{g}$.

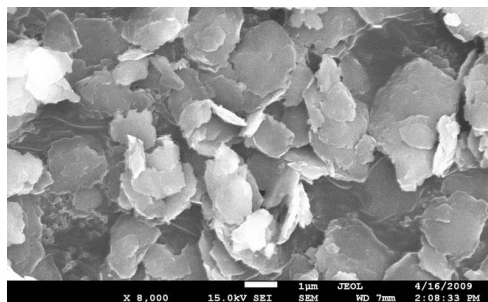


Figura III-6. Micrografía FE-SEM donde se muestra la morfología del material GNP (Web: Knano)

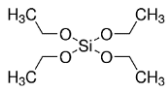
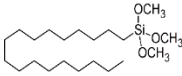
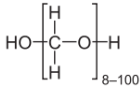


➤ **Nanotubos de carbono con pared multicapa (NTC)**

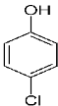


Los nanotubos de carbono son nanomateriales de carbono formados por láminas concéntricas de grafeno conformando túbulos, coronadas en ocasiones con fullerenos. En este trabajo se han utilizado NTCs comercializados por Sigma-Aldrich.

1.5. Otros reactivos utilizados

La Tabla III-4 muestra todos los demás reactivos utilizados en este trabajo, incluyendo su fórmula, procedencia y riqueza:

Tabla III-4. Listado de productos químicos utilizados.

Producto	Fórmula	Suministrador	Riqueza (%)
Hidróxido sódico	NaOH	Panreac	98
Cloruro potásico	KCl	Panreac	99
Cloruro de zinc	ZnCl ₂	Panreac	97
Cloruro cálcico anhidro	CaCl ₂	Sigma-Aldrich	99,9
Cloruro de aluminio hexahidrato	AlCl ₃ ·6H ₂ O	Panreac	95
Borohidruro sódico	NaBH ₄	Sigma-Aldrich	99,99
Cloruro de paladio (II)	PdCl ₂	Sigma-Aldrich	99
Acetato de paladio (II)	Pd(AcO) ₂	Aldrich	98
Ácido hexacloroplatínico	H ₂ PtCl ₂ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich	8
Amoniaco	NH ₃	Panreac	20
Ácido fluorhídrico	HF	Scharlab	48
Ácido clorhídrico	HCl	Sigma-Aldrich	37
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Panreac	96
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	Panreac	85
Permanganato potásico	KMnO ₄	Sigma-Aldrich	99
Agua oxigenada	H ₂ O ₂	Sigma-Aldrich	30 v/v
Tetraetoxisilano (TEOS)		Sigma-Aldrich	98
N-octadecil trimetoxisilano (C18TMS)		Sigma-Aldrich	90
Paraformaldehído		Panreac	95
1,10-fenantrolina		Sigma-Aldrich	99
Polivinilpirrolidona (PVP)		Sigma-Aldrich	
Hidracina	N ₂ H ₄	Sigma-Aldrich	98

Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Sigma-Aldrich	Grado HPLC
4-clorofenol		Aldrich	99
Fenol		Aldrich	99
Piridina		Sigma-Aldrich	99,8
H ₂		Praxair	99,999
N ₂		Praxair	99,999
CO/He		Praxair	99,999
Aire		Praxair	99,999

2. Preparación de materiales

2.1. Síntesis de carbones moldeados

2.1.1. Carbones con morfología esférica

La síntesis de carbones con morfología esférica se llevó a cabo utilizando la metodología de plantilla para obtener unas partículas esféricas, huecas y con una corteza porosa. Además, estas esferas de carbono fueron dopadas utilizando un agente de dopaje de nitrógeno o boro durante la formación del precursor de carbono dentro de la plantilla. Para ello se prepararon previamente las esferas de sílice de corteza porosa que después se utilizaron como plantilla.

➤ Preparación de las esferas de sílice de corteza porosa

La síntesis de las esferas de sílice con un núcleo sólido y una capa externa mesoporosa se llevó a cabo con los métodos descritos por Yoon y Kim (Stober *et al.*, 1968; Yoon *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2003) modificados posteriormente por Alonso-Morales y colaboradores (Alonso-Morales *et al.*, 2013). Las esferas de sílice se prepararon

utilizando 15 mL de tetraetoxisilano (TEOS), que se añadió a un medio de reacción formado por 12,6 mL de amoníaco acuoso al 20 % (peso), 185 mL de etanol y 20,3 mL de agua desionizada. La mezcla se mantuvo a 30 °C durante 1 h bajo agitación vigorosa para formar los núcleos de sílice. Para generar la corteza porosa, se añadió una mezcla de 12,5 mL de TEOS y 5 mL de n-octadeciltrimetoxisilano (C18TMS). Al igual que en el paso anterior se mantuvo bajo agitación durante una hora; posteriormente se repitió la etapa de añadir la mezcla TEOS/C18TMS para formar una segunda corteza mesoporosa, que confiere a las esferas huecas finales una adecuada resistencia mecánica. Las microesferas de sílice con recubrimiento poroso fueron filtradas y calcinadas a 550 °C durante 6 h, obteniendo así las esferas de sílice porosa. Con objeto de formar un aluminosilicato, se impregnaron las esferas de sílice con una solución de 0,27 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 0,3 mL de agua desionizada por cada gramo de sílice. El material pulverulento resultante se secó al aire a 80 °C y se calcinó a 550 °C durante 5 h.

➤ Preparación de las esferas de carbono con corteza porosa

En la preparación de las esferas de carbono, esquematizada en la Figura III-7, se usó como precursor resina fenol-formaldehído que se sintetizó dentro de la plantilla. Se utilizaron 0,374 g de fenol por gramo de plantilla para preparar una mezcla que se mantuvo a 100 °C durante 14 h y a vacío estático (200 mbar) en el rotavapor, con el objeto de introducir el fenol en los mesoporos del molde de aluminosilicato. La mezcla de aluminosilicato-fenol se hizo reaccionar con una mezcla de paraformaldehído (0,238 g / g de aluminosilicato) y el agente dopante (tetrafenilborato de sodio, 1,10-fenantrolina o piridina), bajo una presión de 600 mbar a 130 °C durante 24 h. El material resultante se calentó hasta 130 °C (1 °C/min) en un horno vertical y se mantuvo a dicha temperatura durante 5 h bajo una corriente de nitrógeno de 100 mL/min. A continuación, se elevó la temperatura hasta 850 °C a 5 °C/min y se mantuvo durante 7 h. El material pirolizado resultante se

lavó con HF (48 % en peso) para eliminar el aluminosilicato y producir las microesferas huecas de carbono con corteza porosa (EC).

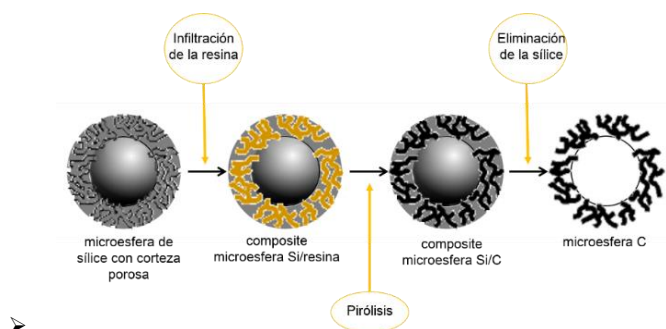


Figura III-7. Esquema conceptual de las etapas de síntesis de microesferas de C.

2.1.2. Carbones con morfología mesocelular y tubular

La preparación de los carbones moldeados utilizando como plantillas las sílices SBA-15 y MSU-F se basa principalmente en cuatro etapas: infiltración de la resina en el molde, curado, pirolisis y eliminación de la sílice, como se describe en la Figura III-8:

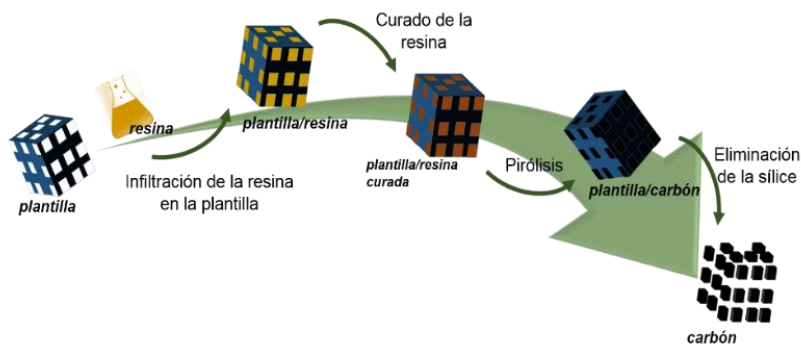


Figura III-8. Esquema conceptual de las distintas etapas de preparación en la síntesis de materiales preparados por moldeo.

La principal etapa es la infiltración del precursor carbonoso en la matriz porosa del sólido utilizado como plantilla. En el caso que nos ocupa, dicho precursor ha sido la resina resol, que ha sido diluida previamente en etanol, para disminuir de ese modo su alta viscosidad y favorecer el llenado de los poros del sólido plantilla. En una preparación tipo se

suspende la sílice plantilla en la disolución etanol-resina en un matraz y se lleva al rotavapor, a 40 °C y con velocidad de agitación de 40 rpm. La presión se reduce lentamente hasta llegar hasta los 100 mbar, favoreciendo el llenado de los poros de la sílice con la resina. En el caso de los carbones dopados con nitrógeno, en la que se ha utilizado 1,10-fenantrolina como agente dopante, éste se disuelve en etanol y se añade a la mezcla etanol-resina. La cantidad de precursor carbonoso utilizado, se calculó en función del volumen de poro de la sílice plantilla para alcanzar exclusivamente el llenado de los poros, y evitar así el recubrimiento externo de la resina sobre la superficie de la sílice, ya que en la posterior pirolisis podría formar microporos en la superficie del carbón al ser pirolizada (Wang *et al.*, 2014; Mitome *et al.*, 2016). Por lo tanto, teniendo en cuenta el volumen de poro, la densidad y la riqueza de la resina, se calcula la cantidad de resina necesaria. En el caso de los carbones dopados con nitrógeno, se añaden pequeñas cantidades crecientes del compuesto nitrogenado.

Tabla III-5. Relación de materiales de partida utilizados.

Sílice	Resina	Dopante
MSU-F	3,0 g	0,13–0,40 g
SBA-15	1,5 g	0,10 g

Tras la fase de infiltrado es necesario curar la resina, durante 1 h a 135 °C, como paso previo a la pirolisis de la resina infiltrada en el material de sílice preparado previamente para obtener el material carbonoso. Durante este proceso se da una etapa de descomposición térmica de la materia orgánica debido al calentamiento en ausencia de oxígeno. Habitualmente se genera una fracción gaseosa por la liberación de compuestos volátiles o una fase líquida, donde se darán reacciones principalmente de condensación, y que aumentarán el rendimiento de la fracción sólida del proceso. Para la pirolisis, se utilizó un horno vertical tipo cesta (Figura III-9). La instalación experimental consiste en un reactor vertical de cuarzo de 25 mm de diámetro y 280 mm de longitud, calentado por un horno eléctrico. En la instalación se

pueden diferenciar dos zonas: la zona fría, que comprende tanto la zona de alimentación, por la que entra el gas en el reactor, como la descarga de gases (zona fría) y la zona caliente o zona de reacción. Al reactor se alimenta una corriente de nitrógeno para garantizar una atmósfera inerte durante todo el proceso. Este proceso se lleva a cabo a 700 °C, durante 1 h, con una rampa de 5 °C/min, con flujo continuo de nitrógeno.

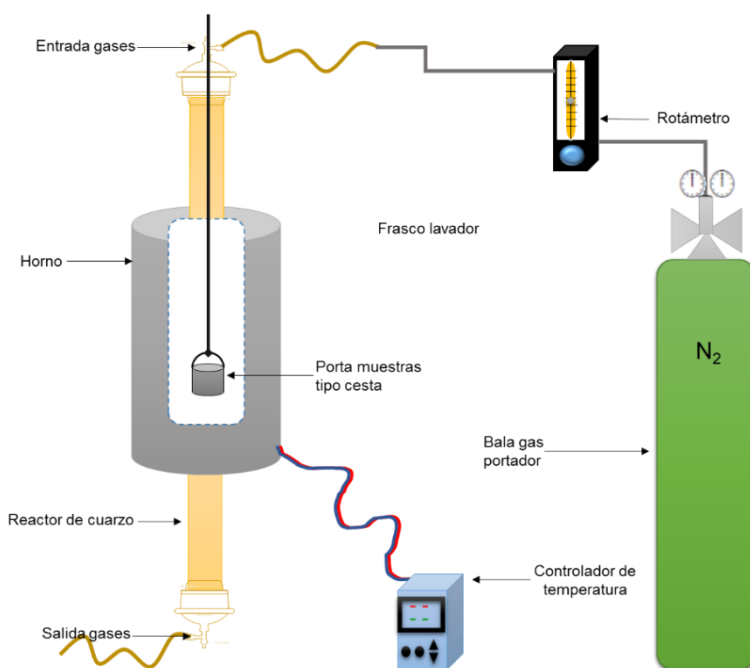


Figura III-9. Esquema de la instalación experimental donde se lleva a cabo la pirolisis de las muestras.

La eliminación de la sílice utilizada como molde se llevó a cabo utilizando NaOH en lugar del HF, de acuerdo con el método propuesto por Xu y colaboradores (Xu *et al.*, 2013). En el presente trabajo, se estudió el efecto de NaOH 3,5 M en la eliminación de la sílice durante 4 y 15 horas. En ambos casos, se obtuvieron resultados adecuados, llegando incluso a valores en torno al 90 % de eliminación de la sílice a las 15 h. El material pirolizado C/sílice (0,5 g) se dispersó en 20 mL de NaOH 3,5 M, agitándose durante 15 h a temperatura ambiente.

Después, se filtró a vacío y se lavó el sólido carbonoso con agua desionizada hasta pH neutro y se dejó secar en la estufa a 65 °C.

2.2. Modificación de carbones activos

La incorporación nitrógeno como elemento dopante a carbones activados de alta porosidad, se realizó en la instalación experimental definida en el apartado #III-2.1. En el caso de la modificación del carbón activado a partir de piridina, la corriente de nitrógeno, se hizo pasar por un frasco lavador que contenía este compuesto y que estaba en un baño termostatzado a 40 °C antes de su alimentación al reactor. De este modo se puede alimentar al reactor una corriente de N₂ saturada en piridina.

En el caso de la modificación con 1,10-fenantrolina, ésta se disolvió en acetona, cumpliendo con una relación en peso carbón activado:1,10-fenantrolina de 10, y se mantuvo bajo agitación magnética junto al carbón hasta que el disolvente se evaporó, quedando el compuesto nitrogenado infiltrado en la porosidad del carbón. Se dejó secar durante 24 h a temperatura ambiente. El carbón impregnado con 1,10-fenantrolina fue tratado térmicamente entre 700 y 900 °C durante 1–3 h para modificar la superficie del carbón activado mediante la pirólisis de la 1,10-fenantrolina. En todos los casos, el material de partida fue un carbón activado comercial Capsuper.

2.3. Síntesis de materiales rGO-Pd

El óxido de grafeno fue preparado por oxidación y exfoliación de un grafito en copos, según el método de Marcano y colaboradores (Marcano *et al.*, 2010) resumido en la Figura III-10. Para ello se añaden 400 mL de ácido sulfúrico al 98 % a 10 g de grafito. Se mantiene en agitación (200 rpm) en baño de hielo durante 15 minutos ya que la reacción es muy exotérmica, controlándose la temperatura a 40 °C aproximadamente. Después se añaden lentamente 80 mL de ácido fosfórico al 85 %. Una hora después, y tras comprobar que no quedan

partículas de grafito, se añaden 50 g de permanganato potásico, despacio y agitando con varilla de teflón, hasta que la disolución se torna color verdoso. Una vez que el permanganato potásico se disuelve completamente, se añade peróxido de hidrógeno para neutralizar el exceso de permanganato potásico y se deja durante toda la noche. La purificación de los óxidos de grafeno se lleva a cabo por centrifugación a 5000 rpm durante 30 minutos, decantando el sobrenadante y lavando el sólido con agua ultrapura, tantas veces como sea necesario hasta obtener los óxidos de grafeno (GO) con pH neutro y aspecto de gel. La muestra se enfrió a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante al menos 6 h, previamente a liofilizarlo durante 12 horas, obteniéndose así el óxido de grafeno (GO).

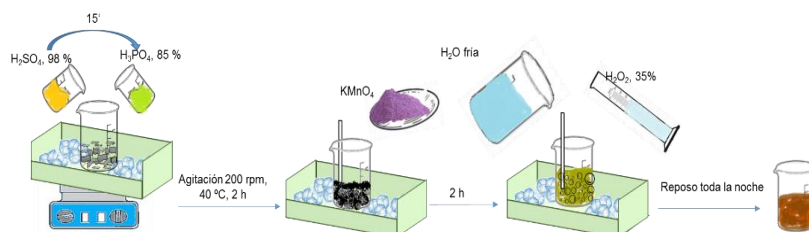


Figura III-10. Esquema del procedimiento de preparación del GO

Una vez obtenido el GO, se dispersan 0,5 g en 50 mL de etanol, usando un baño de ultrasonidos, y se añaden 6 mL de una solución de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ en etanol 3 g/L (Zhang *et al.*, 2016b). La dispersión que contiene GO/Pd^{n+} se utilizó como material de partida para obtener diversos materiales basados en GO con diferente grado de reducción:

- GOEt/Pd , obtenido por agitación magnética de GO/Pd^{2+} en EtOH a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h
- $\text{GONH25}/\text{Pd}$, que se obtuvo añadiendo monohidrato de hidrazina (2 mL) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y agitando durante 2 h
- $\text{GONH60}/\text{Pd}$, utilizando una mayor cantidad de monohidrato de hidrazina (2 mL) y mantenido a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h en agitación

- GOBH/Pd, preparado mediante reducción de la dispersión de GO (en este caso en agua desionizada) utilizando NaBH_4 (10 mg/mL) a 25 °C.

En todos los casos se detectó un cambio de color en las dispersiones, de marrón a gris-negro. Todos los materiales basados en GO se filtraron a vacío (filtro de nylon de 0,45 μm), se lavaron con agua y se secaron.

2.4. Preparación de materiales compuestos C/arcilla-Pd

La preparación de los materiales compuestos C/arcilla-Pd, se realizó dispersando todos los materiales de forma secuencial por pulsos de irradiación ultrasónica de 10 s separados por 10 s de tiempo de reposo (es decir, 10 s ON/OFF). Así, en primer lugar, se dispersó la arcilla sepiolita (46–112 mg) en 150 mL de agua ultra pura, aplicando 2 kJ de energía, en pulsos 10 s ON/OFF. Seguidamente se añadieron las correspondientes cantidades de GNP y NTC (0–90 mg) y se dispersaron con 10 kJ de energía en la misma secuencia de pulsos. Por otro lado, se preparó una disolución stock de PdCl_2 de 15 mg en 10 mL de HCl 0,1 M, de la que se tomaron 1,5 mL, se añadieron a la dispersión y se aplicaron 15 kJ más de energía en pulsos 10 s ON/OFF. En todas las muestras se aplicaron un total de 25 kJ y se dispersó 1,2 % en peso de paladio. El procedimiento que se siguió para las muestras SEP/Pd, fue de tan sólo dos pasos: dispersión de la arcilla y del PdCl_2 , aplicando 2 y 23 kJ respectivamente, en pulsos 10 s ON/OFF; y para el material SEP-NTC/Pd, la preparación se dio en tres pasos equivalentes a los anteriores: 2 kJ para la dispersión de la arcilla, 10 kJ para NTC y 15 kJ cuando finalmente se añadió la disolución de PdCl_2 , siempre aplicando la energía en pulsos 10 s ON/OFF. Todas las dispersiones resultantes fueron homogéneas. Seguidamente fueron reducidas en exceso de NaBH_4 , a temperatura ambiente y bajo agitación magnética durante una hora. Seguidamente, se eliminó el disolvente por filtración, obteniendo los materiales finales.

2.5. Síntesis de la fase activa de los catalizadores

En los apartados #III-2.3 y #III-2.4 se describieron materiales en cuya preparación se forma paladio metálico que actúa como fase activa durante su utilización como catalizadores. En este apartado se describe en la síntesis de la fase activa de los catalizadores sobre soportes porosos carbonosos.

2.5.1. Impregnación a humedad incipiente (IHI)

Uno de los métodos más conocidos para preparar nanopartículas metálicas sobre soportes porosos, tales como carbones activos o sílices mesoporosas, es la impregnación a humedad incipiente. Este método consta de tres etapas fundamentales: impregnación, calcinación y reducción. El sólido poroso se pone en contacto con una disolución de la sal metálica seleccionada en un volumen correspondiente al de la porosidad del material, al que se le añade un 30 % (volumen) de exceso. El volumen del material se calcula mediante la suma de la microporosidad y la mesoporosidad, calculadas mediante los métodos t-plot y BJH, respectivamente. La sal metálica utilizada para sintetizar nanopartículas mediante este método fue PdCl₂. La disolución de metal, gracias a las fuerzas capilares, impregna los poros, y controlando el volumen de disolución, se evita la aglomeración de metal en la superficie y permite una correcta distribución homogénea por todo el sólido. El disolvente se evapora a 60–65 °C, quedando la sal metálica retenida en la porosidad. Posteriormente se somete a una etapa de calcinación, donde el metal pasa a su estado oxidado (PdO) y se favorece su anclaje al soporte. Además, el PdO es la especie de paladio más susceptible a reducirse, llevándose a cabo a 100 °C con flujo de 40 mL/min de H₂ durante una hora.

2.5.2. Nanopartículas de platino por síntesis coloidal *in situ*

Las nanopartículas de Pt se sintetizaron sobre el material carbonoso preparado de forma previa usando el método de síntesis coloidal *in situ* descrita por Lemus y colaboradores (Lemus *et al.*, 2016). En una

síntesis típica se mezclaron 52 mg de la sal metálica de partida $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,3 ml de HCl 0,2 M y 50 mL de agua desionizada para obtener una disolución que posteriormente se mezcló con 0,65 g de carbono y se agitó durante 30 min. A continuación, se añadió PVP a la solución bajo agitación hasta que se alcanzó una relación molar de PVP/Pt de 10; finalmente se añadieron 5 ml de solución de NaBH_4 0,3 M, gota a gota para reducir el precursor de platino hasta que se alcanzó una relación molar NaBH_4 de 10, y se dejó reaccionar 30 min más. Después la mezcla de reacción se evaporó en un rotavapor a 100 mbar y 60 °C hasta sequedad. Los catalizadores se sometieron a tratamiento hidrotermal a 200 °C y 17 bares para eliminar la PVP. El tratamiento hidrotermal se llevó a cabo en un reactor de acero de tres cuellos agitado magnéticamente (Berghof, modelo BR100) equipado con control de temperatura y presión. En un tratamiento típico, se colocaron 20 ml de agua en el reactor junto con el catalizador y se calentaron a una velocidad de 3 °C/min hasta 200 °C, bajo agitación constante (1000 rpm) y se mantuvieron en estas condiciones durante 4 h. A continuación, el sistema se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y el catalizador se separó de la fase acuosa por filtración (filtro de nylon de 0,45 μm) y se secó a 60 °C. Se obtuvieron así catalizadores cuyo soporte es carbonoso y con una carga nominal de NP de Pt del 3 % en peso.

3. Reacción de hidrodechloración catalítica: instalación experimental

La evaluación de los catalizadores de Pd y Pt sobre materiales carbonosos en la reacción de hidrodechloración en fase acuosa líquida se llevó a cabo utilizando como compuesto modelo 4-clorofenol.

La reacción se lleva a cabo en un matraz de tres bocas de vidrio (toma muestras, venteo y alimentación de H_2), encamisado para que, haciendo uso de un baño termostatzado, se pueda circular agua y así mantener la temperatura de reacción constante en el valor elegido

entre 30 y 70 °C (Figura III-11). El volumen utilizado de disolución acuosa de 4-clorofenol fue de 150 mL, con una concentración de ~0,1 g/L, y la cantidad de catalizador utilizado osciló entre valores de 0,77 a 5 mg/L de fase activa en el medio de reacción, y se mantuvo bajo agitación a 800 rpm. El hidrógeno se burbujeó directamente en la disolución de forma constante y con un caudal de 50 mL/min. Las muestras se tomaron habitualmente a los 0, 2, 5, 15, 30 y 60 min, y después cada hora, siendo el volumen de cada muestra tomada a 1,2 mL para que el volumen total de las muestras no supere el 10 % del volumen de disolución inicial. Dichas muestras fueron analizadas por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), y de gases con detector de Ionización de Llama (CG-FID).

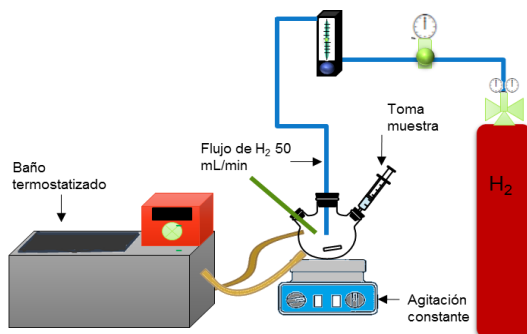


Figura III-11. Esquema del sistema de reacción utilizado para el estudio de la hidrodechloración catalítica.

4. Técnicas de caracterización y análisis

4.1. Análisis Químico Elemental (EA)

Esta técnica permite la determinación de los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, y en algún caso, de azufre, basándose en la combustión instantánea y total de los materiales carbonosos. Los productos de la oxidación se analizan mediante celdas de infrarrojo, a excepción del N₂, que se mide por termoconductividad diferencial. Las muestras fueron analizadas, al menos, por duplicado con un equipo Analizador Elemental LECO CHNS-932.

4.2. Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)

La posible lixiviación de metal durante el tratamiento hidrotermal de catalizadores y los ensayos de actividad catalítica fueron estudiados a partir de un análisis cuantitativo, obtenido con ayuda de un patrón interno. Las medidas se realizaron en el espectrómetro de TXRF S2 PicoFox, Bruker a 600 μ A, 50 kV y usando Mo K como radiación.

4.3. Difracción de Rayos X (XRD)

Los difractogramas de Rayos X fueron obtenidos en muestras en polvo utilizando un difractómetro de polvo Siemens D-5000, y detector de Si-Li, modelo SOL-X de Bruker, usando la radiación característica para la línea K α del Cu. El rango de adquisición de los datos utilizados para el difractograma se varió desde 5 hasta 90 grados en valores de ángulo $\theta/2\theta$. Para calcular el tamaño de partícula a partir de los picos de difracción se utilizó la ecuación de Scherrer, que se define como:

$$L_a = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación III-1}$$

Donde K corresponde a un factor adimensional con valores entre 0,9–1,84, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la anchura de la señal de difracción en radianes y θ el ángulo de Bragg.

4.4. Análisis textural mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C se obtuvieron usando un equipo automático de adsorción-desorción Micromeritics Tristar II. Las muestras fueron previamente desgasificadas entre 100 y 150 °C a vacío durante al menos 6 horas. El área superficial específica BET se calculó mediante el ajuste de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción de nitrógeno a la ecuación de Brunauer-Hemmet-Teller

(BET). El volumen de microporo y el valor de la superficie externa se determinó aplicando el método de t-plot (Lippens y Deboer, 1965).

4.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es un tipo de análisis térmico basado en la determinación de las variaciones de masa que se dan en una muestra cuando esta es calentada en atmósfera controlada. Los análisis térmicos se llevaron a cabo calentando desde temperatura ambiente hasta 700–900 °C a una velocidad de calentamiento de 5 o 10 °C/min en corriente de nitrógeno o aire, dependiendo de cada caso. Se utilizaron dos equipos para tal fin: Mettler-Toledo TGA/SDTA851e y Q5000 Q series.

4.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Este análisis permite conocer la composición química semicuantitativa de la muestra a nivel superficial, pudiendo incluso conocer los estados de oxidación de cada elemento y los entornos químicos de cada uno de ellos.

Las medidas de XPS se llevaron a cabo en un equipo de radiación monocromática K α del Al a 1486,68 eV, con un voltaje de 12 kV e intensidad de corriente de 6 mA, cuya fuente está situada con una inclinación de 30° respecto a la horizontal de la muestra. Los espectros completos (0–1350 eV) fueron adquiridos con 30 barridos, aumentándose entre 75–300 para los espectros específicos para las señales correspondientes a C 1s, O 1s, Pd 3d, Pt 4f y N 1s. Las señales obtenidas para cada elemento se deconvolucionaron con el fin de conocer los distintos enlaces y estados de oxidación, haciendo uso del programa XPS Peak 4.1.

4.7. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman han sido obtenidos con un equipo Raman Renishaw, utilizando un láser de 532 nm. La intensidad del láser incidente se regula en cada medida para obtener una relación señal ruido optimizada ~10 % de la potencia total. Utilizando la ecuación enunciada por Ferrari (Ferrari, 2007), se puede calcular el tamaño de medio en los dominios sp^2 :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad \text{Ecuación III-2.}$$

Siendo la relación I_D/I_G de las intensidades de las señales correspondientes a las bandas D y G, y tomando el parámetro C ($\lambda = 515$ nm) como 4,4 nm (Ferrari, 2007).

4.8. Quimisorción de CO

Esta técnica permitió conocer la dispersión de la fase metálica en los soportes carbonosos utilizando el equipo PulseChemiSorb 2705. Consiste en la quimisorción de las moléculas de CO sobre el metal, permitiendo conocer el número de átomos metálicos accesibles en el catalizador. Así la dispersión metálica se define como:

$$D(\%) = \frac{n_{acc}}{n_t} \cdot 100 \quad \text{Ecuación III-3}$$

Siendo n_{acc} los moles de átomos metálicos accesibles a los reactantes y n_t el número de moles de metal total del catalizador. Sabiendo que: V_{gas} es el V de CO quimisorbido sobre el metal, V_{gas}^M el volumen molar de CO y E es un valor estequiométrico de la adsorción de CO-átomo metal que se acepta como 1, se define n_{acc} :

$$n_{acc} = \frac{V_{gas}}{V_{gas}^M} \quad \text{Ecuación III-4}$$

4.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica microscópica permite visualizar la estructura y morfología de los catalizadores (soporte carbonoso y fase activa metálica) a escala

nanométrica. La preparación de las muestras se realizó depositando una disolución de la muestra en etanol sobre una rejilla de Cu con un revestimiento de carbón conductor. Durante el desarrollo de este trabajo se utilizaron varios microscopios de transmisión: JEOL JEM 2100 (Centro Nacional de Microscopía) y JEOL JEM 2100F (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica), con una resolución entre puntos de 0,25 y 0,19 nm respectivamente, que operan a un voltaje de 200 kV y con sistema de microanálisis por espectroscopia de dispersión de rayos X (OXFORD INCA); y el TECNAI F30 (FEI) en modo barrido-transmisión (STEM) y equipado con detector HAADF para hacer imágenes con contraste dependiente del número atómico, operando a 300 kV. El programa ImageJ 1.44i fue utilizado para contar y medir nanopartículas de Pd y/o Pt en imágenes digitales tomadas por los microscopios (se midieron entre 100 y 200 nanopartículas por imagen). El diámetro medio de partícula (d_i) se determinó aplicando la siguiente ecuación de Krishnankutty (Krishnankutty y Vannice, 1995):

$$\bar{d}_i = \frac{\sum i n_i d_i^3}{\sum i n_i d_i^2} \cdot 100 \quad \text{Ecuación III-5}$$

En donde n es el número de partículas con un diámetro (d) determinado.

4.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite la caracterización morfológica, estructural y de composición de superficies sólidas mediante imágenes con diferente grado de resolución. La morfología de algunos materiales fue estudiada mediante esta técnica, utilizando un aparato Hitachi S-3000N.

4.11. Conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad en el plano, se llevaron a cabo con una sonda con cuatro contactos y utilizando un potencióstato multicanal (Solartron Multistat 1480) que funciona en modo galvanodinámico. Se

aplicaron cuatro corrientes de tensión usando un analizador de respuesta (Solartron 1260) para analizar la impedancia de las muestras mediante la aplicación de una señal de amplitud de 300 mA en la gama de frecuencias de 10^4 – 10^6 Hz. Los valores medios de resistencia se calcularon para cada muestra y la resistividad se determinó en base a la configuración y configuración geométrica de las muestras. Las muestras fueron preparadas como pellets, y el espesor de la muestra fue mucho menor que el de su diámetro.

4.12. Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)

La cuantificación de 4-clorofenol y fenol se realizó mediante esta técnica cromatográfica. El equipo empleado fue un cromatógrafo de líquidos (Prostar, Varian) con detector Diode Array 330 con lámpara de deuterio, en la que se trabajó a 280 nm. La fase estacionaria utilizada fue una columna C18, que se encuentra en un horno a 40 °C y utiliza como fase móvil una mezcla de acetonitrilo y agua en proporción 1:1. La fase móvil se bombeó a razón de 1 mL/min durante 6 min, siendo este método suficiente para separar ambos compuestos.

4.13. Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Llama (CG-FID)

La separación y detección de los compuestos de hidrogenación, así como del 4-clorofenol y el fenol, se llevó a cabo empleando cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID). Mediante una llama de aire e hidrógeno se pirolizan los compuestos orgánicos, produciendo iones con carga positiva y electrones, que se detectan aplicando una diferencia de potencial. En este caso se empleó un equipo Agilent 6850, con una columna HP Innowax (30 m longitud x 0,32 mm de diámetro interno). El método empleado, utiliza N₂ como fase móvil a 30 mL/min, 300 °C en el detector y necesita 17 min para separar los compuestos 4-clorofenol, fenol, ciclohexanona y/o ciclohexanol

CAPÍTULO IV.

Nanoestructuras de C dopadas y su aplicación como soporte de catalizadores en hidrodecloración

-
- 1. Consideraciones iniciales*
 - 2. Nanoestructuras esféricas de carbono*
 - 3. Nanoestructuras de carbono con morfología mesocelular*
 - 4. Nanoestructuras tubulares Pt/C y Pd/C*
-

1. Consideraciones iniciales

Las nanoestructuras pueden utilizarse como catalizadores y soportes catalíticos en el desarrollo de nuevas estrategias en el campo de la catálisis, debido a la gran variedad de configuraciones que pueden adoptar. El diseño de este tipo de materiales, y más concretamente de las nanoestructuras metal/C pretende que las partículas carbonosas con porosidad controlada puedan hospedar en sus cavidades nanopartículas metálicas, todo ello dentro de las dimensiones definidas por la nanoescala.

Relacionado con esto, ya se ha comentado en la introducción que un tipo particular de material de carbono es el preparado por la técnica de plantilla o *templating*. Las plantillas de sílice, tales como la SBA-15, el MCM-41 o la MSU-F, son utilizadas de forma habitual para obtener una amplia variedad de carbones nanoestructurados, con porosidad y morfología controlada (Sanchez-Sanchez *et al.*, 2015; Sheng *et al.*, 2015). Estos carbones pueden albergar nanopartículas metálicas dentro de su estructura mesoporosa, pudiendo aumentar la exposición de la fase activa a los reactivos debido a las menores restricciones espaciales generadas por el tamaño de poro, restringiendo las limitaciones difusionales (Li *et al.*, 2017). Como consecuencia de ello, las concentraciones y presiones en torno a la fase activa se pueden ver alteradas, modificándose la actividad y selectividad de los catalizadores, los procesos de adsorción, las energías de activación y en general su efectividad (Solomonsz *et al.*, 2013; Cornelio *et al.*, 2015; Sadjadi, 2016). La bibliografía describe la preparación de diversas nanoestructuras y su utilización como catalizadores en diversas reacciones. Por ejemplo, se han estudiado acoplamientos de Suzuki o la reducción de 4-nitrofenol con paladio confinado en una sílice mesoporosa o con estructura *yolk/shell* (Lee *et al.*, 2008; Nabid *et al.*, 2016).

En el capítulo que se abre a continuación, se describen unos materiales de naturaleza carbonosa, preparados con morfologías definidas a partir de distintas sílices plantilla, obteniéndose de este modo carbones con una estructura porosa y morfológica idónea para poder utilizarlos como catalizadores en el estudio de la reacción de hidrodecloración. Además, los materiales preparados también serán modificados en cuanto a su composición química, siendo dopados con nitrógeno y boro. En primer lugar, se describirán carbones preparados con morfología de esferas de carbono huecas y porosas, dopadas con nitrógeno y boro, obtenidas a partir de plantillas de sílice sintetizadas previamente. Se estudiarán las posibles modificaciones cualitativas y cuantitativas de agente dopante, y sus posibles efectos. Tras este primer análisis, el estudio se centrará fundamentalmente en la textura porosa preparándose carbones a partir de sílices MSU-F y SBA-15. En ambos casos el heteroelemento dopante utilizado será nitrógeno. Estos materiales carbonosos con morfologías y texturas porosas controladas serán utilizados como soportes de nanopartículas de paladio y/o platino.

Se espera que los materiales carbonosos utilizados gracias a su morfología y textura porosa tengan bajas limitaciones a la transferencia de materia y que debido a la sinergia entre la fase activa y el carbono dopado con heteroátomos, se obtengan prestaciones catalíticas mejoradas. A la par, permitirán evaluar el efecto del dopaje del soporte carbonoso.

2. Nanoestructuras esféricas de carbono

2.1. Preparación de nanoestructuras esféricas Pd/C

La preparación de estos materiales se llevó a cabo tal y como se describe en el apartado #III-2.1.1. En primer lugar se obtuvieron esferas de sílice, para posteriormente utilizarlas como plantilla para obtener las esferas de carbono. Se utilizaron como dopantes de nitrógeno dos compuestos, piridina y 1,10-fenantrolina, y como dopante

de boro, tetrafenilborato de sodio. Se obtuvieron de este modo una serie de materiales dopados con distintas cantidades de nitrógeno y boro, utilizando distintas proporciones compuesto dopante/precursor de C, así como el correspondiente carbón no dopado Tabla IV-1.

Tabla IV-1. Proporción dopante/precursor y nomenclatura de las esferas de C

	Dopante	Relación dopante/precursor C
EC	-	-
EC-PYR0,3		0,3
EC-PYR0,5	Piridina	0,5
EC-PYR0,7		0,7
EC-PHE0,1		0,1
EC-PHE0,2	1,10-fenantrolina	0,2
EC-PHE0,4		0,4
EC-TFB0,1		0,1
EC-TFB0,2	Tetrafenilborato de sodio	0,2
EC-TFB0,4		0,4

Se utilizaron como soporte de catalizadores de nanopartículas de paladio cuatro muestras de esferas: EC-PYR0,7 y EC-PHE0,1 dopadas con nitrógeno, EC-TFB0,2 dopadas con boro, y como blanco EC no dopada.

Los catalizadores se prepararon por impregnación a humedad incipiente de las esferas de carbono tal y como se ha descrito en el apartado #III-2.5.1. En este caso la disolución donde se encontraba disuelta la sal de Pd fue una mezcla de HCl 0,1 M y EtOH, 1:1 en volumen para mejorar la humectabilidad del soporte de carbono. Todos los catalizadores se impregnaron con una carga nominal de Pd de 0,75 % (peso). Los catalizadores obtenidos se identificaron como EC-PYR0,7/Pd, EC-PHE0,1/Pd, EC-TFB0,2/Pd y EC/Pd.

2.2. Caracterización de las nanoestructuras esféricas C/Pd

Los carbones dopados con nitrógeno y con boro mostraron una estructura homogénea de partículas esféricas individuales sin observarse diferencias relevantes en la morfología de las esferas para cada dopante utilizado, como se observa en las micrografías tomadas mediante SEM (Figura IV-1). Sin embargo, el espesor medio de la cubierta fue de unos 77 nm para las esferas no dopadas, mientras que la adición de agentes dopantes de nitrógeno al precursor de carbono condujo a un aumento del espesor de la cubierta de hasta 84 y 124 nm para los carbones dopados a base de 1,10-fenantrolina y piridina, respectivamente, tal como se observa en las imágenes de TEM (Figura IV-2). El espesor de la cubierta también aumentó con el empleo del precursor de boro hasta 99 nm. Por lo tanto, la adición de los agentes dopantes de nitrógeno y boro parece favorecer el llenado de los poros de la plantilla de sílice durante la formación del precursor de carbono, ya que el diámetro del núcleo hueco no cambió significativamente.

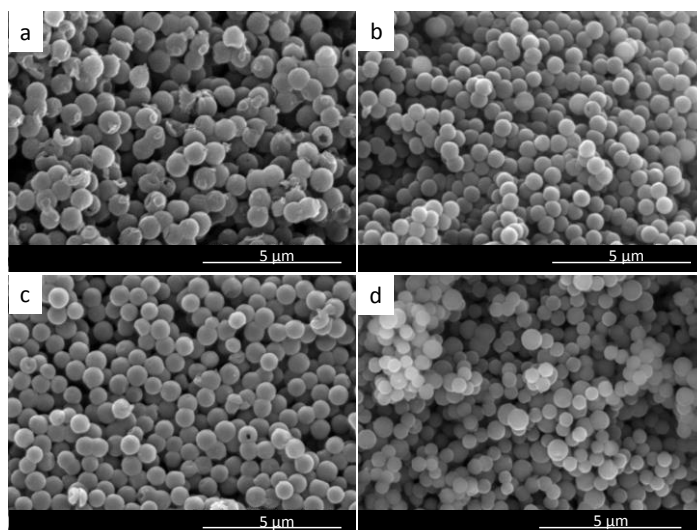


Figura IV-1. Micrografías de SEM de las esferas de carbono: a) EC; b) EC-PYR0,5; c) EC-PHE0,4 y d) EC-TFB0,2.

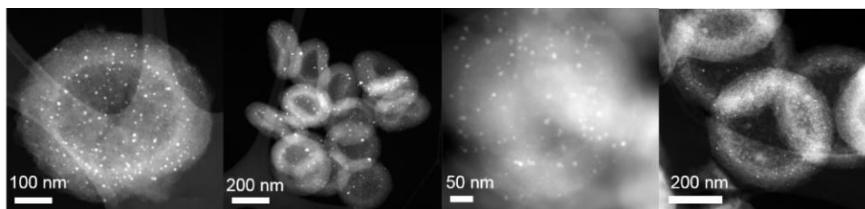


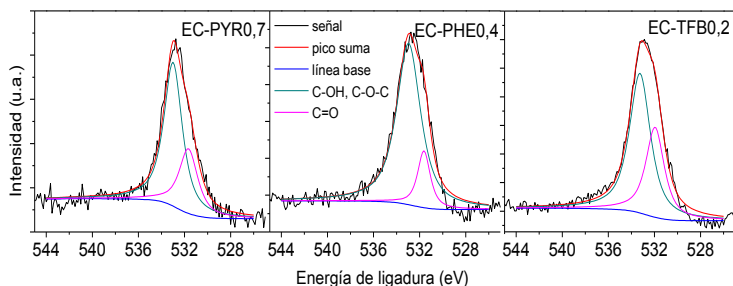
Figura IV-2. Micrografía obtenida por STEM-HAADF de los catalizadores: a) EC, b) EC-PHE0,1/Pd, c) EC-PYR0,7/Pd d) EC-TFB0,2.

La cantidad de nitrógeno insertado en la matriz carbonosa se determinó por análisis químico elemental. Como se muestra en la Tabla IV-2, el agente dopante utilizado fue la piridina, el contenido de nitrógeno insertado fue bastante bajo, entre 0,3–0,4 % en peso, manteniéndose relativamente constante incluso al aumentar la relación másica dopante/precursor C de 0,3 a 0,7. Sin embargo, los carbones preparados utilizando 1,10-fenantrolina mostraron una mayor proporción de nitrógeno incorporado a la matriz de carbono, llegando a valores entre 1,6 y 4,4 % en peso, correspondientes a proporciones de dopante-precursor de 0,1 y 0,4 respectivamente. Este diferente comportamiento podría deberse a la menor volatilidad y naturaleza poliaromática de la 1,10-fenantrolina. También se ha estudiado la composición elemental de éstos materiales a partir de los espectros XPS (Tabla IV-2), pudiendo determinarse que las muestras preparadas con piridina tienen un contenido de nitrógeno en su superficie más alto que el valor medio obtenido mediante análisis elemental total, lo que quiere decir que el N está distribuido de forma desigual, encontrándose más concentrado en las capas superficiales de las esferas de C. Así, las relaciones C/N obtenidas a partir del análisis químico elemental están entre 255 y 343, mientras que los valores calculados a partir de XPS se encuentran entre 26 y 191. Por el contrario, las esferas obtenidas con 1,10-fenantrolina mostraron una distribución de nitrógeno más homogénea. En el caso de las esferas de carbono dopadas con boro, la cantidad de dicho heteroátomo insertada en la estructura carbonosa, y cuantificada por XPS, aumentó con la dosis de agente dopante, estando dicho valor entre 0,03 y 0,67 % en peso.

Tabla IV-2. Análisis químico elemental y superficial (XPS) de las esferas de C

	Análisis químico elemental				Análisis químico superficial (XPS)			
	C (% p)	H (% p)	N (% p)	C/N	C (% p)	N o B (% p)	C (% p)	C/(N o B)
EC	91,9	1,1	0,0	-	-	-	-	-
EC-PYR0,3	87,3	1,4	0,4	218	92,4	0,7	92,4	0,7
EC-PYR0,5	84,1	1,7	0,3	280	93,6	0,6	93,6	0,6
EC-PYR0,7	88,4	1,4	0,3	295	92,7	0,8	92,7	0,8
EC-PHE0,1	82,4	1,9	1,6	51	91,2	1,1	91,2	1,1
EC-PHE0,2	85,5	1,2	2,2	39	90,5	2,6	90,5	2,6
EC-PHE0,4	83,6	1,3	4,4	19	90,0	4,1	90,0	4,1
EC-TFB0,1	-	-	-	-	95,0	0,02	95,0	0,02
EC-TFB0,2	-	-	-	-	94,9	0,1	94,9	0,1
EC-TFB0,4	-	-	-	-	94,5	0,6	94,5	0,6

Se han estudiado las señales XPS correspondientes a O 1s y N 1s. Los espectros correspondientes a O 1s (Figura IV-3), en los casos de los carbones dopados, muestran una señal centrada entre 532-533 eV que corresponde a grupos funcionales C-OH o COC (Biniak *et al.*, 1997), que pueden ser asociados a los grupos oxigenados provenientes de la resina fenol-formaldehído y que permanecen en la matriz de carbono tras la



pirolisis.

Figura IV-3. Espectros XPS de la señal O 1s de algunos de los carbones preparados con piridina, 1,10-fenantrolina y tetrafenilborato.

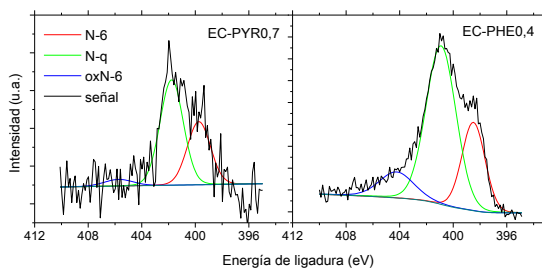


Figura IV-4. Espectros XPS de la señal N 1s de unos de los carbones dopados con nitrógeno utilizando piridina y 1,10-fenantrolina.

En el caso del espectro del N 1s, aparece en el intervalo 403–397 eV (Figura IV-4). La señal en el caso de los carbones dopados con piridina es muy poco intensa, debido a la baja contribución de los grupos de nitrógeno en dichas muestras ($N < 0,5\%$). Estas contribuciones podrían estar asociadas a los grupos nitrogenados piridínico (398,6 eV) y cuaternario (401,3 eV). También se detectó el óxido piridínico entre 402

y 406 eV (Wei *et al.*, 2009) aunque su contribución sería menor que para los dos primeros.

Tabla IV-3. Contribución de especies (% atómico) obtenidas tras la deconvolución de la señal N 1s del espectro XPS.

	N-6	N-q	oxN-6	Relación N-q/N-6
EC-PYR0,3	23,9	66,0	10,1	2,8
EC-PYR0,5	24,3	71,3	4,4	2,9
EC-PYR0,7	14,6	80,5	5,0	5,5
EC-PHE0,1	16,4	70,0	13,6	4,3
EC-PHE0,2	12,7	74,5	12,7	5,8
EC-PHE0,4	30,9	68,2	1,0	2,2

La Tabla IV-3 resume los grupos funcionales de nitrógeno presentes en cada muestra y el porcentaje de cada uno de ellos en función de las áreas obtenidas. La contribución del nitrógeno cuaternario fue la más importante (66,4–80,5%), seguido por el N piridínico (12,7–30,9%) y los óxidos piridinicos (1–13,6%), estando la relación entre el N cuaternario y piridínico entre 2,2 y 5,8.

La señal de XPS correspondiente al boro (Figura IV-5) consiste en un pico principal entre 190 y 193 eV que, según la literatura (Jacques *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 2013; Lin *et al.*, 2015), correspondería a las especies de boro parcialmente oxidado BCO (190 eV) y BCO₂ (192,0 eV).

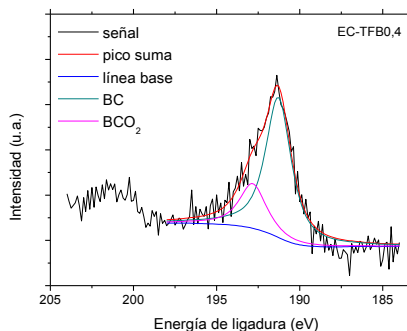


Figura IV-5. Espectros XPS de la señal B 1s de EC-TFB0,4.

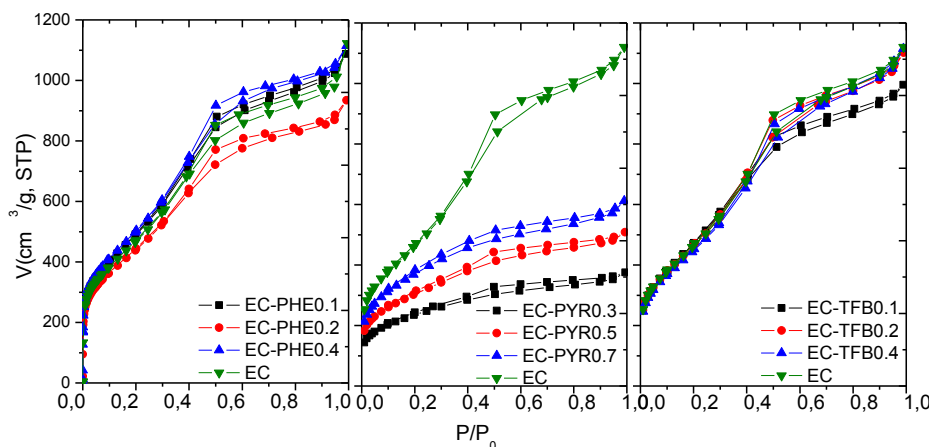


Figura IV-6. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de carbones preparados con a) piridina, b) 1,10-fenantrolina, y c) tetrafenilborato de sodio.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los carbones muestran diferencias importantes en las características texturales en función del dopante utilizado, como se puede ver en la Figura IV-6. Las muestras sin dopar muestran una isoterma tipo I a presiones relativas bajas, indicando la presencia de microporosidad, y tipo IV a presiones relativas medias-altas, con un bucle de histéresis que muestra la presencia de mesoporosidad. Por otro lado, las isothermas de nitrógeno muestran que las esferas preparadas con piridina tienen una porosidad menor que los carbones sin dopar, debiéndose principalmente a la pérdida importante de mesoporos. Sin embargo, se observa que la superficie BET aumentó con la proporción de piridina-resina desde 834 hasta 1333 m²/g, fenómeno que puede estar relacionado con la eliminación parcial de piridina no enlazada y de algunas de las especies de nitrógeno que pueden formarse y posteriormente eliminarse durante la etapa de carbonización. En el caso de las esferas de carbono preparadas con 1,10-fenantrolina, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno mostraron una porosidad similar a las esferas no dopadas, con superficies BET entre 1618 y 1846 m²/g. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las diferentes muestras de esferas de carbono dopadas con boro, son similares entre sí y a las esferas sin

dopar. Sin embargo, se observó una disminución significativa de la icroporosidad y un aumento de la mesoporosidad cuando la dosis del agente dopante aumentó (Tabla IV-4).

Tabla IV-4. Características texturales de las esferas de C calculadas a partir de las isotermas de N_2 a 77 K

	S_{BET} (m^2/g)	$V_{microporo}$ (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
EC	1721	0,21	1,38
EC-PY0,3	834	0,30	0,23
EC-PY0,5	1080	0,38	0,35
EC-PY0,7	1331	0,43	0,43
EC-PHE0,1	1618	0,47	1,14
EC-PHE0,2	1846	0,45	1,13
EC-PHE0,4	1730	0,26	1,22
EC-TFB0,1	1767	0,49	0,95
EC-TFB0,2	1723	0,27	1,29
EC-TFB0,4	1657	0,16	1,41

Los análisis termogravimétricos de las esferas dopadas y sin dopar llevados a cabo en atmósfera de aire, mostraron sólo ligeras diferencias (Figura IV-7). Aun así, la presencia de heteroátomos contribuye a un mayor desorden de la matriz de carbono y mayor reactividad a menores temperaturas (Cruz-Silva *et al.*, 2008; Chizari *et al.*, 2014) Se observa un desplazamiento más acusado de la temperatura de máxima reactividad hacia valores más bajos en el caso de muestras obtenidas con piridina, pudiéndose atribuir a una menor contribución del nitrógeno cuaternario.

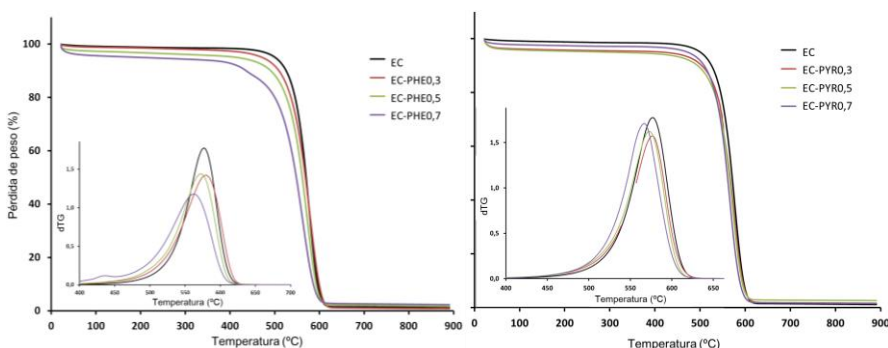


Figura IV-7. Análisis termogravimétricos en aire de las esferas dopadas con nitrógeno.

Las imágenes obtenidas por STEM-HAADF y mostradas en la Figura IV-8, son representativas de los catalizadores de Pd preparados usando soportes no dopados y dopados. Todas las muestras mostraron una dispersión homogénea de las nanopartículas metálicas en la corteza de las esferas de carbono, como también se puede ver en la Figura IV-8. La distribución de la fase metálica que tienen estos catalizadores gracias a la morfología del soporte es muy interesante, ya que dicha fase activa se encuentra únicamente en la capa exterior cuyo espesor es de en torno a 80-100 nm. Puede suponerse *a priori* que la trayectoria corta de difusión necesaria para los reactivos y la red bien desarrollada de mesoporos en la corteza de las esferas contribuyen a disminuir las restricciones a la transferencia de materia (Bian *et al.*, 2015).

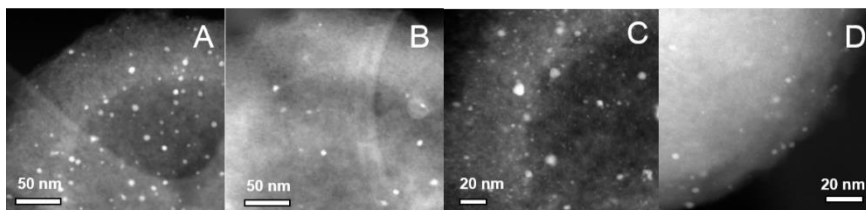


Figura IV-8. Micrografías de STEM-HAADF de los catalizadores: a) EC/Pd; b) EC-PYR0,7/Pd; c) EC-PHE0,1/Pd y d) EC-TFB0,2/Pd,

En cuanto a las nanopartículas de Pd, se obtuvieron diferentes distribuciones de tamaños dependiendo del soporte utilizado (Figura IV-9). A pesar de que las nanopartículas fueron preparadas a partir del método de impregnación a humedad incipiente, que no permite un control estricto del tamaño de nanopartículas de paladio (Baeza *et al.*, 2012), todos los catalizadores mostraron distribuciones estrechas. La contribución de partículas pequeñas fue particularmente importante en el caso de los catalizadores EC/Pd y EC-TFB0,2/Pd, EC-PHE0,1/Pd, presentándose en este último una prevalencia ligeramente mayor de tamaños por debajo de 4 nm, aunque se debe tener en cuenta que las

nanopartículas menores de 2 nm fueron difíciles de cuantificar. El catalizador EC-PYR0,7/Pd mostró mayores diferencias, con una importante fracción de nanopartículas de tamaño por encima de 7 nm.

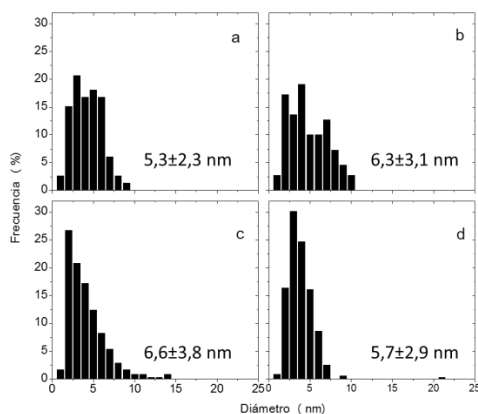


Figura IV-9. Distribución de tamaños de nanopartículas de Pd obtenidas a partir de las medidas realizadas sobre imágenes de STEM-HAADF: a) EC/Pd; b) EC-PYR0,7/Pd; c) EC-PHE0,1/Pd and d) EC-TFB0,2/Pd.

2.3. Aplicación en procesos de hidrodecloración

Los catalizadores preparados fueron utilizados en la reacción de hidrodecloración del 4-clorofenol en fase acuosa en el sistema de reacción descrito en el apartado #III-3. La evolución de las concentraciones de reactivos y productos muestra que la desaparición del 4-clorofenol fue bastante rápida, lográndose la conversión casi completa tras 30 minutos de reacción, como se observa en la Figura IV-10. Los valores de actividad (Tabla IV-5), calculados a partir de las constantes cinéticas obtenidas tras el ajuste de los datos iniciales a una reacción de pseudo-primer orden, muestran que el dopaje de los soportes mejoró la actividad catalítica, particularmente en el caso de PYR0,7/Pd y TFB0,2/Pd. En todos los casos la actividad del catalizador fue notablemente mayor que para los catalizadores de Pd soportados sobre γ -alúmina y arcillas pilareadas probados con anterioridad en condiciones similares (Díaz *et al.*, 2008; Molina *et al.*, 2009b). Por otra parte, los resultados son equivalentes a los descritos para catalizadores

de paladio soportados sobre carbones tipo negro de humo dopados con nitrógeno (Baeza *et al.*, 2015a). La alta actividad observada en este trabajo puede atribuirse en parte a la morfología del soporte y a la distribución de las nanopartículas metálicas en la corteza mesoporosa y delgada, lo que puede conducir a disminución de restricciones de transferencia de materia.

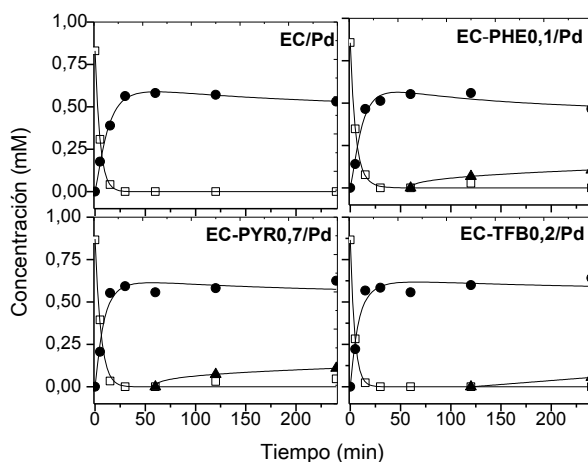


Figura IV-10. Evolución de la concentración de especies en la reacción de hidrodechloración de 4-CF (\square) a 30 °C con los catalizadores seleccionados (\bullet fenol y \blacktriangle ciclohexanona).

Debido a la alta superficie específica de los soportes (1300-1800 m²/g) parte de la desaparición de 4-clorofenol podría resultar de la adsorción del mismo en el catalizador. Sin embargo, la alta velocidad de reacción observada se puede atribuir a la actividad de los catalizadores, ya que se identificó la aparición de fenol en el medio de reacción de forma simultánea a la desaparición de 4-clorofenol. Solamente en el caso del catalizador EC/Pd la aparición de fenol en el medio de reacción fue más lenta, lo que podría indicar que el dopaje puede desempeñar un papel importante en adsorción, tal vez debido a la generación de puntos de anclaje en la superficie del soporte. Los valores obtenidos en el cálculo del TOF, parecen ser consistentes con los obtenidos en el cálculo de la actividad. La tendencia que siguen estos valores de TOF es equivalente a las que siguen los valores de actividad, debido principalmente a que

la distribución de tamaño de las nanopartículas de paladio no presenta grandes diferencias entre los catalizadores probados. En algunos casos, el TOF parece ser un parámetro más adecuado para expresar la actividad de los catalizadores, como en el del catalizador EC-PHE0,1/Pd, que muestra un valor más alto que EC/Pd, al contrario de lo que sucede con el valor de actividad, que es menor para EC-PHE0,1/Pd. En términos de TOF esto puede significar que EC-PHE0,1/Pd contiene nanopartículas de paladio con una superficie más reactiva que EC/Pd gracias al dopaje del soporte. Las diferencias en los valores de TOF entre los catalizadores EC-PHE0,1/Pd y EC-PYR0,7/Pd en las reacciones a 30 °C pueden relacionarse con que el contenido de nitrógeno total del carbono dopado con piridina es menor, aunque muestra una concentración superficial de nitrógeno muy elevada. Además, el soporte EC-PYR0.7 tiene un mayor porcentaje de nitrógeno, lo que podría favorecer una mayor actividad catalítica en términos de TOF.

El aumento de la temperatura de reacción hasta 60 °C dio lugar a una mayor actividad y de TOF para las reacciones con ambos catalizadores. Sin embargo, es importante destacar que la actividad del catalizador dopado aumentó en un mayor grado, por lo que a mayores temperaturas resulta ser significativamente más activo que el no dopado.

En el experimento llevado a cabo con el catalizador EC/Pd a 30 °C el fenol fue el único producto de reacción. Por el contrario, el producto de hidrogenación ciclohexanona apareció como producto en la reacción con todos los catalizadores soportados sobre carbones dopados, especialmente en el caso de los dopados con nitrógeno. La selectividad a ciclohexanona, aunque baja (6,4–12,5 %), es relevante teniendo en cuenta los resultados previos de Baeza y colaboradores (Baeza *et al.*, 2015a) en los que no se observaron productos de hidrogenación de fenol con catalizadores de Pd soportados sobre carbones no porosos dopados con nitrógeno a pesar de lograrse un aumento notable de la actividad catalítica. Por el contrario, el trabajo de Dong (Dong *et al.*, 2015b) mostró una mejora de la capacidad de hidrogenación de un

catalizador de Pd soportado sobre carbones preparados con plantilla gracias al dopaje con nitrógeno cuando se utilizó diciandiamida como precursor. El dopaje con boro también contribuyó a la actividad de hidrodecloración y a la mejora en la selectividad a ciclohexanona, incluso siendo el porcentaje de este heteroátomo en la matriz de carbono muy bajo (0,12 % en peso).

Es posible encontrar en la literatura trabajos que atribuyen la mejora de la dispersión de la fase metálica, el tamaño y la estabilidad (Li *et al.*, 2013) a los heteroátomos insertados en la estructura de carbono, lo que podría explicar el mejor comportamiento de los catalizadores preparados a partir de carbones dopados. Sin embargo, los catalizadores preparados con las EC como soporte mostraron una distribución de tamaños de nanopartículas de Pd equivalente a la de los preparados con carbono dopado con nitrógeno. No obstante, la presencia de los grupos de nitrógeno puede tener un efecto significativo sobre el estado químico del Pd en las nanopartículas, previniendo su oxidación (Chen *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2014; Dong *et al.*, 2015b)

Los experimentos llevados a cabo a 60 °C con los catalizadores EC-PHE0,1/Pd y EC/Pd también mostraron diferencias importantes en la selectividad (Figura IV-11), que incrementaron de forma considerable y especialmente para la reacción catalizada por EC-PHE0,1/Pd. Ambos materiales catalizaron la hidrogenación de fenol, aunque con ciertas diferencias en la selectividad. Así, aunque la aparición de ciclohexanona en el medio se observó desde tiempos de reacción más tempranos para EC/Pd, la selectividad final a ciclohexanona fue mucho mayor para EC-PHE0,1/Pd (Tabla IV-5).

IV. Nanoestructuras de C dopadas y su aplicación como soporte de catalizadores en hidrodechloración

Tabla IV-5. Selectividades a 240 min de reacción y actividades calculadas para los catalizadores preparados en la hidrodechloración de 4-CF.

	T (°C)	S _{fenol} (%)	S _{C=O} (%)	B.M. (%)	a $\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g Pd} \cdot \text{min}}\right)$	TOF (min ⁻¹)
EC/Pd	30	100	0	64	60,7	30,2
EC-PHE0,1/Pd		81	19	67	50,4	31,9
EC-PYR0,7/Pd		85	15	90	70,5	42,3
EC-TFB0,2/Pd		92	8	80	76,1	41,5
EC/Pd	60	88,2	11,8	76	90,2	43,5
EC-PHE0,1/Pd		64,4	35,6	88	140,2	89,4

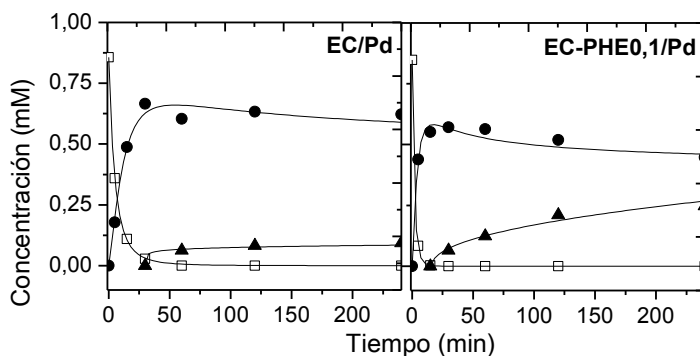


Figura IV-11. Evolución de la concentración de especies en la reacción de hidrodechloración de 4-CF (□) a 60 °C con los catalizadores seleccionados (● fenol y ▲ ciclohexanona).

Por lo que se refiere al papel del dopaje del soporte en la mejora de la actividad catalítica, Kim y colaboradores, (Kim *et al.*, 2013b) propusieron un mecanismo de reacción para la hidrogenación de perclorato en el que el dopaje del soporte de carbón se relacionó con una mejora adsorción de las especies involucradas en la reacción. Otros autores están de acuerdo con esta hipótesis, sugiriendo que los grupos superficiales de nitrógeno pueden aumentar la adsorción de fenol, fundamentalmente gracias a la interacción con el grupo hidroxilo de éste (Li *et al.*, 2013), por lo que los cambios en la funcionalidad de la superficie podrían resultar en cambios en la actividad.

2.4. Observaciones finales

Se ha desarrollado un procedimiento para la síntesis de esferas de carbono huecas dopadas con nitrógeno y boro y con corteza mesoporosa mediante un método de plantilla que inserta el agente dopante durante la formación del precursor de carbono. La morfología de la partícula resulta muy favorable desde el punto de vista de la reducción de las limitaciones a la transferencia de materia. Se han obtenido en el dopaje contenidos de nitrógeno en superficie muy variables, de 0,6 a 4,1 % en peso utilizando piridina y 1,10-fenantrolina

como agentes dopantes, respectivamente. En el caso del boro, se consiguió insertar una menor cantidad de heteroátomo (0,02–0,6 % en peso). Los materiales resultantes fueron principalmente mesoporosos con alguna contribución de microporosidad, aunque el dopado con piridina condujo a una pérdida sustancial de volumen de mesoporo. Se obtuvieron catalizadores con distribuciones de tamaño de nanopartículas de Pd estrechas con todos los soportes, con una mayor prevalencia de nanopartículas pequeñas (2–3 nm) cuando los soportes dopados fueron preparados con fenantrolina y tetrafenilborato, estando las nanopartículas en todos los casos estudiados, bien dispersas dentro de la corteza carbonosa.

Los catalizadores preparados con soportes dopados mostraron una mayor actividad catalítica en la hidrocloración en fase acuosa discontinua de 4-clorofenol a 30 °C y una mayor selectividad a ciclohexanona. La influencia del dopaje es más evidente a 60 °C, donde los catalizadores con soporte con presencia de nitrógeno mostraron una actividad y una selectividad mucho mayores que aquellos con soporte no dopado.

3. Nanoestructuras de carbono con morfología mesocelular

3.1. Preparación de las nanoestructuras mesocelulares de carbono

En la preparación de carbones con estructura mesocelular (Lee *et al.*, 2002) se siguió el procedimiento descrito en el apartado #III-2.1.2. En el caso de la síntesis de carbones dopados con nitrógeno se infiltró una mezcla de resol y 1,10-fenantrolina, siendo este último compuesto el agente dopante.

Los carbones obtenidos fueron utilizados como soporte catalítico para la preparación de catalizadores Pd/C, de acuerdo con las condiciones y nomenclatura mostrada en la Tabla IV-6. Dichos catalizadores se

prepararon mediante impregnación a humedad incipiente, utilizando una disolución precursora de PdCl₂ en HCl, tal como se describe en el apartado #III-2.5.1. Los catalizadores obtenidos presentaron 1,2 % (peso) de paladio.

Tabla IV-6. Proporciones dopante/precursor y nomenclatura de los carbones y los correspondientes catalizadores.

Relación dopante/precursor C	Nomenclatura carbón	Nomenclatura catalizador
0	C-blank	C-blank/Pd
0,015	C-1N	C-1N/Pd
0,045	C-17N	C-17N/Pd

3.2. Caracterización de las nanoestructuras mesocelulares Pd/C

Los materiales de carbono sintetizados fueron caracterizados mediante análisis químico elemental, teniendo como principal objetivo mostrar la cantidad de nitrógeno insertado en la matriz carbonosa. En los resultados mostrados en la Tabla IV-7 puede observarse que el carbón moldeado utilizado como blanco, es decir sin dopar, contiene un 0,15 % en peso de nitrógeno. Esa pequeña cantidad de nitrógeno puede atribuirse a la presencia de aditivos en la resina comercial utilizada como precursor de carbono. Se comprueba que la relación másica entre el nitrógeno y el carbono en el carbón dopado crece cuando aumenta la cantidad de aditivo dopante utilizado en la síntesis, y que la relación H/C presenta valores muy próximos para ambos casos.

También se analizaron los materiales mediante XPS, obteniéndose análisis elementales superficiales que muestran valores equivalentes en carbono y oxígeno para todos los carbones estudiados. Además, los contenidos de carbono y nitrógeno obtenidos están en concordancia con el análisis químico elemental. En el caso del nitrógeno, los valores son

particularmente próximos, lo que indica una distribución homogénea de nitrógeno en la superficie y en el resto de la estructura del carbón.

El espectro de la región XPS correspondiente al N 1s se estudió con mayor detalle para identificar los entornos químicos predominantes de este elemento. En la Figura IV-12 pueden identificarse las especies correspondientes al nitrógeno piridínico y pirrólico, centradas en 398,2 y 400,1 eV respectivamente. Los materiales dopados, C-1N y C-17N muestran una contribución similar de estos dos grupos. El óxido piridínico (402,5 eV) también se puede apreciar en ambos casos, pero en una proporción baja. En el caso del carbón usado como blanco no se detecta señal en la región del N debido al bajo contenido de este elemento en el carbón.

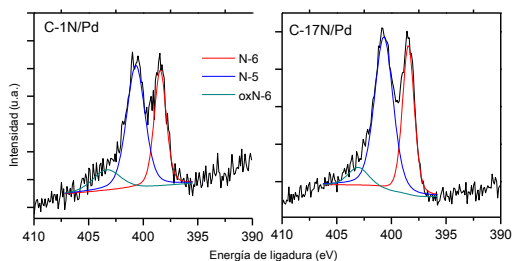


Figura IV-12. Deconvolución de los espectros correspondientes a la señal de XPS 1s del N de los catalizadores preparados.

Se realizaron análisis termogravimétricos en aire para mejorar el conocimiento sobre las características de los carbones preparados. La pérdida de peso más importante se da entre 425 y 600 °C, detectándose el máximo de reactividad a 550 °C, como se puede comprobar en los termogramas de la Figura IV-13. Los tres materiales muestran un comportamiento muy similar, sin que la presencia de heteroátomos provoque cambios sustanciales en el patrón de descomposición y oxidación. Sin embargo, se aprecia que la pérdida de peso se produce ligeramente más rápido cuando el material no está dopado.

Tabla IV-7. Composición de los carbones obtenida a partir del análisis químico elemental y superficial (XPS).

	Análisis químico elemental total					Análisis químico superficial (XPS)				
	C	H	N	N/C	H/C	C	O	N	N/C	O/C
	(% p)			(p/p)		(% p)				(p/p)
C-blank	89,4	1,9	0,15	0,002	0,022	92,5	5,1	-		0,055
C-1N	90,8	1,6	1,06	0,011	0,018	89,8	5,4	0,9	0,010	0,060
C-17N	82,2	2,0	1,70	0,021	0,025	89,2	6,1	1,7	0,019	0,068

El residuo que queda tras el análisis termogravimétrico corresponde aproximadamente al 10 % de la masa inicial. En el caso de la resina fenólica comercial dicho residuo es del 1 % en peso, lo que indica que los carbones preparados aún contienen parte de la plantilla de sílice.

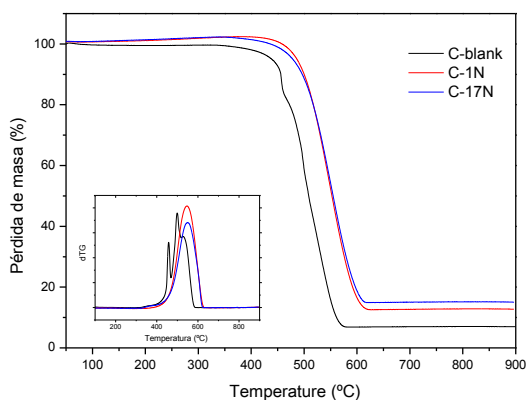


Figura IV-13. Análisis termogravimétricos de los carbones C-blank, C-1N y C-17N.

Las propiedades texturales de los carbones (Tabla IV-8) fueron estudiadas mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura IV-14). La forma todas ellas, incluyendo el carbón utilizado como blanco (C-blank), son muy similares. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las isotermas muestran perfil tipo I a bajas presiones, lo que indica la contribución de microporosidad, y tipo IV a mayores presiones relativas (Rouquerol *et al.*, 2013). Además, la aparición de dos bucles de histéresis puede atribuirse a poros interconectados.

Tabla IV-8. Propiedades texturales de los carbones obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 .

	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT}	V_{micro}	V_{meso} (cm^3/g)	$V_{meso\ est.}$	\bar{d}_{BJH} (nm)
C-blank	729	599	0,0689	0,608	0,193	7,4
C-1N	870	733	0,0931	0,739	0,238	7,2
C-17N	986	778	0,136	0,747	0,251	5,1

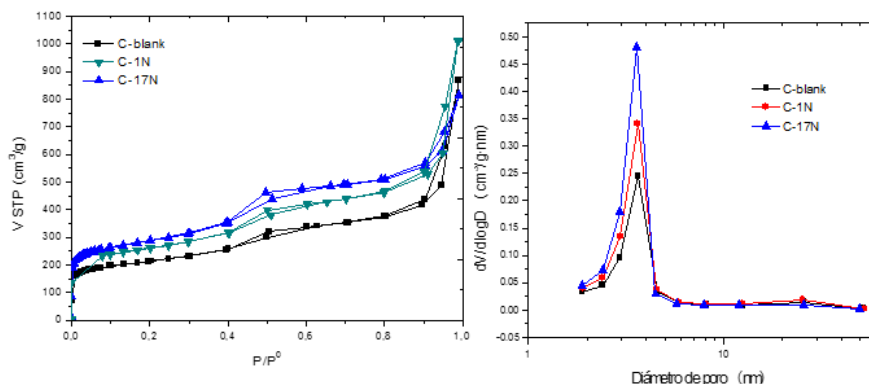


Figura IV-14. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 at 77 K y distribución de tamaño de poro para los carbones preparados.

Las imágenes obtenidas mediante TEM (Figura IV-15) muestran que los carbones tienen una morfología compatible con la morfología de espuma característica de la plantilla de sílice MSU-F. Dichas imágenes y la caracterización de la estructura porosa confirman que se han obtenido tres carbones con una morfología y textura predefinida, equivalente e independiente del dopaje con N, con un tamaño de partícula del soporte controlado del orden de la micra.

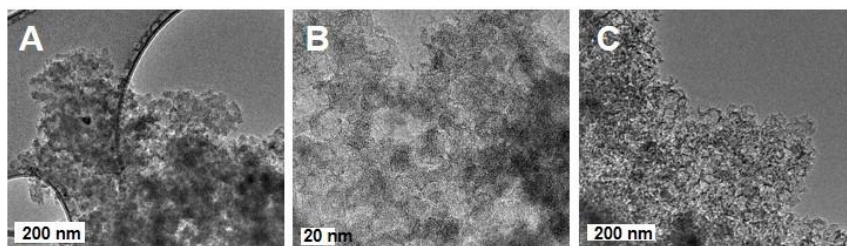


Figura IV-15. Micrografías TEM de los carbones: A) C-blank, B) C-1N, C) C-17N.

Por lo que se refiere a los catalizadores preparados, los espectros XPS de la región del Pd 3d (Figura IV-16) muestran la distribución de las distintas especies electrónicas de paladio. Para los tres catalizadores, la relación Pd^{n+}/Pd^0 tuvo siempre un valor en torno a 0,7. Esta característica es importante ya que es un hecho conocido que ambas especies metálicas juegan un papel importante en la hidrodecloración

catalítica (Gómez-Sainero *et al.*, 2002). El análisis elemental de XPS mostró una proporción similar de paladio, alrededor del 1 % (Tabla IV-9), en la superficie de todos los catalizadores lo que indica una distribución homogénea de la fase metálica.

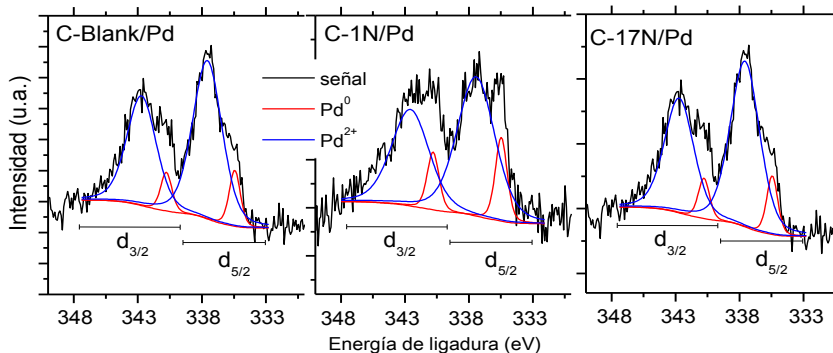


Figura IV-16. Deconvolución de los espectros correspondientes a la señal 3d del Pd de los catalizadores preparados.

Tabla IV-9. Contenido de C y Pd en los catalizadores calculado a partir de los espectros XPS.

	C (% p)	Pd	Pd/C (p/p)
C-blank	92,5	1,1	0,011
C-1N	89,8	1,0	0,011
C-17N	89,2	1,4	0,011

La dispersión de Pd se obtuvo a partir de los resultados de quimisorción de CO que se muestran en la Tabla IV-10. Los valores de dispersión obtenidos indican que las nanopartículas metálicas tienen un tamaño similar y probablemente la distribución abarca intervalos similares. Los valores son más próximos entre los carbones dopados con nitrógeno.

Teniendo en cuenta la caracterización del soporte y de la fase activa, se puede inferir que las nanoestructuras preparados presentan propiedades texturales equivalentes en términos de distribución de poros y superficie, así como contenido de paladio y tamaño de nanopartículas equivalentes, siendo la diferencia más importante entre

los tres catalizadores sintetizados, el contenido de nitrógeno del soporte de carbono.

Tabla IV-10. Dispersión metálica y tamaño medio de partícula obtenidos a partir de quimisorción de CO

	Dispersión metálica (%)	Tamaño medio de partícula (nm)
C-blank/Pd	28	3,9
C-1N/Pd	19	6,0
C-17N/Pd	16	7,0

3.3. Aplicaciones en procesos de hidrodecloración

Los tres materiales preparados, equivalentes en cuanto a propiedades texturales y dispersión de la fase metálica, resultan ideales para estudiar la influencia del dopaje con nitrógeno del soporte carbonoso sobre el comportamiento catalítico. La reacción elegida fue la hidrodecloración de 4-clorofenol.

Se llevaron a cabo ensayos de reacción preliminares utilizando una concentración de catalizador de 2,4 mg Pd/L y 30 °C, como se describe en el procedimiento experimental (#III-3). En la Figura IV-17 se puede observar la desaparición del 4-clorofenol a lo largo del tiempo y la aparición de los productos de la reacción. Los tres catalizadores estudiados proporcionan una desaparición rápida y completa de 4-CF en menos de una hora. El fenol fue el único producto observado durante las tres primeras horas de reacción, si bien en el caso de los catalizadores C-blank/Pd y C-17N/Pd se detectaron pequeñas cantidades de ciclohexanona.

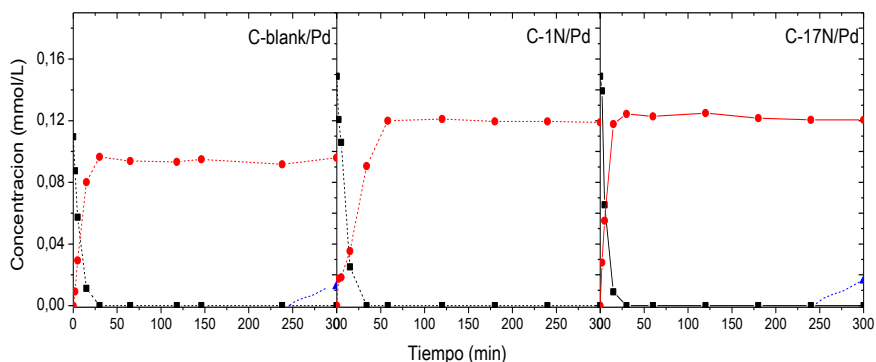


Figura IV-17. Evolución de la concentración de especies en el medio en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (■) a 30 °C con los catalizadores seleccionados (● fenol y ▲ ciclohexanona)

Es posible encontrar en la bibliografía trabajos en los que se atribuyen a catalizadores con soporte carbonoso dopado con nitrógeno propiedades hidrogenantes, sin embargo sólo cuando la contribución del nitrógeno cuaternario es relevante (Paraknowitsch y Thomas, 2013). Los carbones preparados encuentran fundamentalmente grupos de nitrógeno identificados principalmente como piridínicos y pirrólicos, no cuaternario, y se obtuvo como producto mayoritario fenol, a excepción de las pequeñas cantidades de ciclohexanona detectadas a altos tiempo de reacción para los catalizadores comentados.

Tabla IV-11. Parámetros cinéticos calculados y selectividades obtenidas en la reacción catalítica de hidrodecloración de 4-CF

	k (min^{-1})	r^2	a ($\frac{\text{mmol}}{\text{g Pd} \cdot \text{min}}$)	S_{fenol} (%)	$S_{\text{C=O}}$ (%)
C-blank/Pd	0,1546	0,997	46	81	11
C-1N/Pd	0,1213	0,97	60	80	0
C-17N/Pd	0,1957	0,98	82	88	12

Los datos experimentales de desaparición del 4-clorofenol se ajustaron a una ecuación cinética de pseudo-primer orden, y se obtuvieron los valores de la constante cinética y la actividad catalítica (#Apéndice A). Los resultados, que se resumen en la Tabla IV-11, muestran un

aumento de la constante cinética al aumentar el contenido de nitrógeno en el soporte de carbono. La actividad catalítica calculada, aumentó desde 46 mmol/g Pd·min para el catalizador con soporte no dopado (C-blank/Pd) hasta 82 mmol/g Pd·min para el catalizador con el soporte de mayor contenido de nitrógeno, C-17N/Pd, lo que muestra una mejora en cuanto a la actividad catalítica en los soportes dopados con nitrógeno. Tal como se comentó en el apartado #IV-2, Kim et al (2013b) y Li et al (2013) propusieron la importancia de la adsorción sobre los soportes carbonosos dopados con nitrógeno en la mejora de la actividad catalítica en reacciones de hidrotratamiento (Li et al., 2013). La influencia del dopaje parece ser también relevante en el caso de los catalizadores mesocelulares C-blank/Pd, C-1N/Pd y C-17N/Pd.

El estudio sobre hidrodecloración de 4-clorofenol llevado a cabo por Baeza (Baeza et al., 2015a), en condiciones equivalentes al realizado en el presente trabajo, mostró una mejora en la actividad con el dopaje con nitrógeno de soportes tipo negros de humo. Los resultados de actividad obtenidos llegaron a valores incluso de 56 mmol/g Pd·min, para dichos negros de humos dopados, inferiores a los obtenidos utilizando como soportes los carbones dopados con nitrógeno preparados utilizando MSU-F como plantilla (60–82 mmol/g Pd·min). La comparación no resulta directa porque los dos tipos de carbones muestran diferencias importantes relacionadas principalmente con la superficie específica, la distribución y el estado electrónico del nitrógeno.

Se realizó un estudio de reacción partiendo de dos concentraciones de catalizador diferentes. Las constantes cinéticas disminuyeron al disminuir la concentración del catalizador (Tabla IV-12) dando lugar a unos valores de actividad catalítica 39–43 % menores cuando la concentración de metal disminuyó de 2,4 a 0,8 mg Pd/L. Si tenemos en cuenta que se trata de valores de actividad específica, los valores de actividad no deberían cambiar en función de la concentración de metal en el medio de reacción. En todo caso una concentración menor de metal podría conducir a una actividad mayor de producirse un cambio

en el control del proceso. Por lo que se refiere a la selectividad, el único producto de reacción detectado para todos los catalizadores ensayados fue el fenol. Este hecho puede atribuirse a la presencia de un menor número de centros activos disponibles en el medio de reacción, aunque también puede ser debido a la competencia entre la hidrodecloración del 4-clorofenol y la hidrogenación del fenol, como ya se ha demostrado anteriormente para catalizadores de Pd y Rh (Baeza *et al.*, 2014; Baeza *et al.*, 2015b). Se seleccionó para el resto del estudio una concentración de metal de 0,8 mg/L, con vistas a estudiar de forma independiente la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol, evitando la interferencia cruzada de la hidrogenación del fenol producido.

Para estudiar el efecto de la temperatura en la reacción catalizada por los materiales preparados, se llevaron a cabo las reacciones a temperaturas de 30, 50 y 70 °C, con la concentración de metal ya referida de 0,8 mg/L. Las constantes cinéticas calculadas para estas reacciones (Tabla IV-13) muestran claramente una conversión de 4-clorofenol mucho más rápida a medida que aumenta la temperatura. Además en todas las reacciones realizadas a 70 °C la conversión fue casi completa después de 30 min, aunque únicamente a fenol, no apareciendo en ningún caso productos de hidrogenación de fenol. Los valores de actividad calculados a partir de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden en el intervalo de 30 a 70 °C se muestran también en la Tabla IV-13. Dichas actividades muestran un aumento con la temperatura de reacción. La presencia de nitrógeno en los soportes de carbono aumenta claramente la actividad de los catalizadores a 30 °C. Sin embargo, cuando la temperatura de reacción aumenta, el aumento de la actividad es menos pronunciado para los catalizadores con soporte dopado. Como resultado de este comportamiento, a 70 °C el catalizador con soporte no dopado (C-blank/Pd) muestra la máxima actividad. De esta manera, el dopaje con nitrógeno del soporte de carbono es de interés si los catalizadores son utilizados en condiciones de temperatura suaves, mientras que el

soporte no dopado es más conveniente para la intensificación del proceso mediante un aumento de temperatura.

Tabla IV-12. Parámetros cinéticos calculados en la reacción de hidrodecloración catalítica del 4-clorofenol con distinta concentración de catalizador.

$C_{Pd} \left(\frac{mg}{L}\right)$		$k \left(\min^{-1}\right)$	R^2	$a \left(\frac{mmol}{g Pd \cdot \min}\right)$
0,8	C-blank/Pd	0,032	0,998	26
	C-1N/Pd	0,037	0,98	35
	C-17N/Pd	0,042	0,998	49
2,4	C-blank/Pd	0,1546	0,997	49
	C-1N/Pd	0,1213	0,97	59
	C-17N/Pd	0,1957	0,98	84

Los valores de actividad calculados a partir de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden en el intervalo de 30 a 70 °C se muestran en la Tabla IV-13. Dichas actividades muestran un aumento con la temperatura de reacción. La presencia de nitrógeno en los soportes de carbono aumenta claramente la actividad de los catalizadores a 30 °C. Sin embargo, cuando la temperatura de reacción aumenta, el aumento de la actividad es menos pronunciado para los catalizadores con soporte dopado. Como resultado de este comportamiento, a 70 °C el catalizador con soporte no dopado (C-blank/Pd) muestra la máxima actividad. De esta manera, el dopaje con nitrógeno del soporte de carbono es de interés si los catalizadores son utilizados en condiciones de temperatura suaves, mientras que el soporte no dopado es más conveniente para la intensificación del proceso mediante un aumento de temperatura.

Tabla IV-13. Parámetros cinéticos calculados a diferentes temperaturas y las correspondientes energías de activación para cada catalizador.

	T (°C)	$k \left(\frac{1}{\min}\right)$	r^2	$E_a \left(\frac{kJ}{mol}\right)$	$a \left(\frac{mmol}{g Pd \cdot \min}\right)$
C-blank/Pd	30	0,032	0,998	32,2±6,8	26
	50	0,11	0,98		100
	70	0,13	0,997		131

C-1N/Pd	30	0,037	0,98	25,1±3,9	35
	50	0,046	0,997		44
	70	0,12	0,996		119
C-17N/Pd	30	0,046	0,998	16,2±0,3	49
	50	0,071	0,97		63
	70	0,098	0,995		102

Los valores de energía de activación aparente disminuyen a medida que aumenta el contenido de nitrógeno del soporte de carbono, como puede verse en la Tabla IV-13. Esta tendencia es coherente con el mayor aumento de la actividad en el caso de los catalizadores de soporte no dopado. Así, la energía de activación para el catalizador C-blank/Pd y C-1N/Pd es de 32,2 y 25,1 kJ/mol, respectivamente. Estos valores son menores al intervalo descrito en la bibliografía para otros catalizadores de metales preciosos probados en reacciones de hidrodecloración de 4-clorofenol: 25,4 kJ/mol para Pd/carbón activo (Shindler *et al.*, 2001), 41 kJ/mol para Ru/carbón activo (Felis *et al.*, 1999), 25,8 kJ/mol para Pd/arcillas pilareadas (Molina *et al.*, 2010), 41,2 kJ/mol para Pd/C (Yuan y Keane, 2003) y 47, 51 y 58 kJ/mol para Pd/Al₂O₃, Rh y Pt/carbón activo (Diaz *et al.*, 2009). Sin embargo, la energía de activación calculada para el catalizador C-17N/Pd (16,2 kJ/mol) es mucho más baja que para los valores mostrados en la bibliografía.

Con el fin de analizar en mayor profundidad el papel que desempeña el dopaje del N y conocer las razones de la baja energía de activación obtenida, se evaluó la posible adsorción de 4-clorofenol y fenol como posible motivo de baja actividad del catalizador (Figura IV-18). Para ello, se puso en contacto un medio de reacción sintético, constituido por una mezcla de 4-clorofenol y fenol, con los catalizadores C-blank/Pd y C-17N/Pd durante 2 horas a 70 °C en ausencia de H₂.

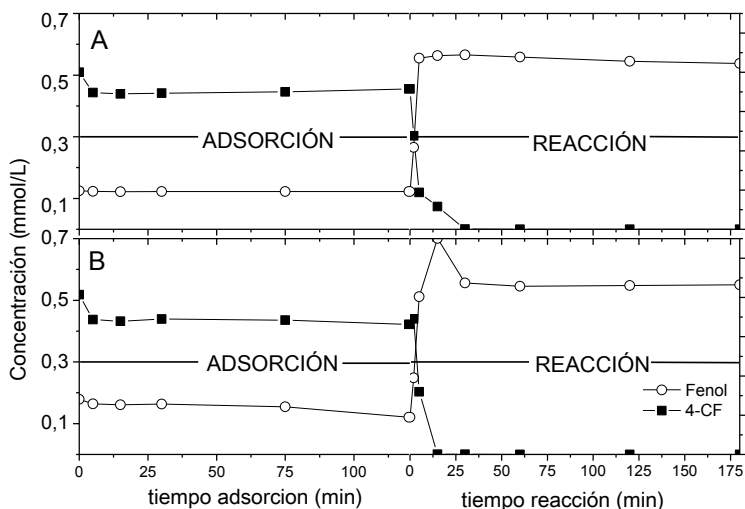


Figura IV-18. Experimentos de adsorción e hidrodechloración con los catalizadores A) C-blank/Pd y B) C-17N/Pd.

Durante ese tiempo se adsorbió aproximadamente el 12 y 8 % del 4-clorofenol y fenol, respectivamente. En el caso del catalizador C-blank/Pd se observó una adsorción ligeramente superior de fenol. Estos resultados sugieren ligeros cambios en la afinidad del catalizador para los compuestos estudiados debido al dopaje con nitrógeno. Transcurridas las dos horas de adsorción, se introdujo hidrógeno en el sistema. Para ambos catalizadores la evolución de la reacción fue similar a la de los experimentos anteriores, con una velocidad de desaparición inicial más alta debido a la adsorción previa de 4-clorofenol. Por tanto, la baja energía de activación del catalizador C-17N/Pd no es atribuible a una mayor interacción del soporte con los reactivos y productos a alta temperatura.

Como se indicó anteriormente, los valores de energía de activación obtenidos son bajos en comparación con los descritos en la bibliografía, especialmente en el caso del catalizador C-17N/Pd. Los valores obtenidos podrían ser indicativos de limitaciones de transferencia de materia y control del proceso por las etapas físicas. Dicho control no sería coherente con las buenas propiedades del material para la

transferencia de materia, debido a su tamaño de partícula del soporte ($\sim 0,6 \mu\text{m}$) y porosidad amplia e interconectada. Aun así, se realizó un estudio sobre el régimen del control de la reacción. Las posibles contribuciones a las limitaciones de transferencia de materia estudiadas fueron la transferencia de externa gas-líquido y líquido-sólido, así como la difusión intrapartícula, que se da en la porosidad del catalizador (Apéndice B).

Los valores del número de Carberry obtenidos se muestran en la Tabla IV-14. Los valores de Ca_{G-L} , todos ellos inferiores a 0,1 indican que no existen limitaciones con respecto a la transferencia de materia gas-líquido. La velocidad de agitación utilizada en los experimentos fue de 800 rpm, suficiente para evitar las limitaciones externas de transferencia de materia, de acuerdo con trabajos previos donde se utilizó un sistema experimental equivalente a 600 rpm (Díaz *et al.*, 2008). Se utilizó el criterio de Weisz-Prater para evaluar las posibles limitaciones de transferencia de materia intraparticulares, asumiendo que las partículas de catalizador son esféricas. Los valores obtenidos para este parámetro (Tabla IV-14) fueron siempre inferiores a 1, lo que significa que la limitación de la difusión intrapartícula puede obviarse para todos los catalizadores utilizados en todo el intervalo de temperaturas de trabajo. El análisis mostrado indica que la reacción de hidrodecloración del 4-clorofenol se da en todos los experimentos bajo control cinético. Por lo tanto, se puede afirmar que el dopaje con nitrógeno del soporte mejora la actividad de los catalizadores de paladio utilizados en hidrodecloración de 4-clorofenol, especialmente a baja temperatura, y que reduce de forma importante la energía de activación. La energía de activación baja obtenida es también una característica compartida con los catalizadores de soporte no dopado.

3.4. Observaciones finales

Se ha desarrollado un procedimiento de síntesis de estructuras de carbono dopadas con N y principalmente mesoporosas. Se ha obtenido

dicha morfología mediante el método plantilla, utilizando como tal la sílice MSU-F. Se han obtenido carbones con diferentes contenidos de nitrógeno, entre 0,15 y 1,7 % en peso, y con morfología y estructura de poro equivalente. Los catalizadores de Pd preparados a partir de estos carbones permiten el estudio de la influencia del dopaje del soporte evitando la influencia cruzada de la textura porosa.

Los catalizadores mostraron un claro incremento de actividad a 30 °C en la hidrodecloración de 4-clorofenol gracias al dopaje con nitrógeno. Sin embargo, la actividad creció más con la temperatura para el catalizador con soporte no dopado, llegando a ser el más activo a 70 °C. El dopaje con nitrógeno es por tanto una estrategia adecuada para aumentar la actividad de los catalizadores a temperatura ambiente, pero no para intensificar el proceso mediante aumento de temperatura. Las bajas energías de activación obtenidas para los catalizadores estudiados, especialmente para los de soporte dopado con nitrógeno, indican la influencia del dopaje y del propio método de preparación de las estructuras porosas. No se observó influencia significativa debido al dopaje de soporte en la selectividad de la reacción.

Tabla IV-14. Valores del número de Carberry y del parámetro de Weisz-Prater a distintas temperaturas de reacción y concentraciones de catalizador.

C _{Pd} ($\frac{mg}{L}$)	T (°C)	0,8 mg Pd/L			2,4 mg Pd/L			0,8 mg Pd /L		2,4 mg Pd /L	
		Ca _{G-L} ·10 ⁻²		Ca _{L-S} ·10 ⁻⁷	Ca _{G-L} ·10 ⁻²		Ca _{L-S} ·10 ⁻⁷	(φ _s) ² ·10 ⁻⁴		H ₂	4-CF
		H ₂	4-CF	H ₂	4-CF	H ₂	4-CF	H ₂	4-CF	H ₂	4-CF
30	C-blank	1,2	1,0	2,5	5,5	1,6	3,9	2,3	4,4	5,1	9,6
	C-1N	1,3	1,0	2,9	4,4	1,3	3,1	2,5	4,7	4,5	8,6
	C-17N	1,7	1,5	3,6	7,1	2,1	5,0	2,8	5,3	5,7	11,0
50	C-blank	2,2	2,7	6,3	-	-	-	3,9	7,6	-	-
	C-1N	1,4	1,7	4,0	-	-	-	3,2	6,0	-	-
	C-17N	1,7	2,0	4,8	-	-	-	3,5	6,6	-	-
70	C-blank	2,4	1,7	4,2	-	-	-	3,8	6,1	-	-
	C-1N	2,0	1,5	3,5	-	-	-	3,2	5,6	-	-
	C-17N	1,7	1,2	2,9	-	-	-	2,7	5,2	-	-

4. Nanoestructuras tubulares Pt/C y Pd/C

4.1. Preparación de nanoestructuras tubulares Pt/C y Pd/C

En la preparación de los carbones con morfología tubular utilizando como plantilla la sílice SBA-15, se siguió el procedimiento descrito en el apartado #III-2.1.2. Para el caso de la síntesis de carbones dopados, se infiltró en la plantilla una mezcla de resol y 1,10-fenantrolina, siendo este compuesto orgánico usado como agente dopante de nitrógeno.

Los carbones obtenidos fueron utilizados como soporte catalítico de paladio y platino. Los catalizadores de paladio fueron preparados mediante impregnación a humedad incipiente obteniéndose unos materiales que presentaron 1,2 % (peso) de paladio. Los catalizadores de platino fueron preparados mediante síntesis coloidal *in situ* de nanopartículas y mediante impregnación a humedad incipiente, utilizándose en ambos casos la sal metálica H_2PtCl_4 como precursor. En estos catalizadores la contribución de platino fue de ~ 3 % peso para la síntesis coloidal y de 1,7 % en peso de platino para la impregnación a humedad incipiente. La preparación de los catalizadores se llevó a cabo según la síntesis descrita en los apartados #III-2.5.1 y -2.5.2. La Tabla IV-15 muestra la nomenclatura tanto de los materiales de los carbones como de los catalizadores sintetizados.

Tabla IV-15. Nomenclatura de los materiales carbonosos y sus correspondientes catalizadores.

Relación agente dopante y precursor de C (p/p)	Material de C	Catalizador		
		NP-Pt síntesis coloidal	Catalizador Pt IHI	Catalizador Pd IHI
0	C-SBA	C/Pt-NP	C/Pt-IHI	C/Pd
0,07	CdN-SBA	CdN/Pt-NP	CdN/Pt-IHI	CdN/Pd

4.2. Nanoestructuras tubulares Pt/C

4.2.1. Caracterización de nanoestructuras tubulares Pt/C

Los carbones preparados fueron analizados por análisis químico elemental, obteniéndose los valores que pueden verse en la Tabla IV-16. Los resultados muestran que el material carbonoso que se preparó sin agente dopante de nitrógeno, presenta un contenido de nitrógeno de 0,1 % en peso, probablemente debido a algunos aditivos incluidos en la formulación de la resina comercial. En el caso del carbón preparado añadiendo 1,10-fenantrolina como agente dopante (CdN-SBA), se alcanzó un contenido de N de 0,7 % en peso, presentando una relación de N/C de 0,009 (p/p). Por lo tanto, se puede afirmar que se obtuvieron dos soportes carbonosos, uno dopado y otro no dopado, adecuados para el estudio de la influencia del dopaje sobre la actividad catalítica.

En la preparación de los catalizadores de platino por síntesis coloidal *in situ* se produce una incorporación de PVP al catalizador. A pesar de someterse a los catalizadores a un tratamiento hidrotermal para eliminar la PVP, se produce un aumento del contenido de nitrógeno en el catalizador C-SBA/Pt-NP de 0,1 a 0,6 % peso. Esto puede deberse a los fragmentos de PVP o a que la PVP no se elimina por completo de los catalizadores. Los valores obtenidos muestran que la incorporación de nitrógeno proveniente de la PVP se favorece más para el soporte no dopado, ya que el aumento del contenido de nitrógeno en el caso de CdN-SBA es poco significativo.

Los espectros XPS (Figura IV-19) de la región N 1s muestran diferentes entornos químicos para el N sobre la superficie del catalizador. Para CdN-SBA/Pt-NP es posible distinguir hasta tres aportaciones de nitrógeno centradas alrededor de 400,3–400,5, 399,6–399,7 y 398,4–398,6 eV, que se pueden atribuir al nitrógeno pirrólico (N-5), imina, amida o amina (N-X) y nitrógeno piridínico (N-6), respectivamente. Los grupos pirrólico e imina, amida o amina también

se pueden apreciar en los espectros de C-SBA/Pt-NP, y es posible atribuirlos a la PVP utilizada en la síntesis de las nanopartículas de platino. Para el catalizador CdN-SBA/Pt-IHI, la contribución de especies de nitrógeno procede del dopaje del carbón, siendo las funcionalidades observadas piridínico, óxido piridínico y pirrólico (Figura IV-20).

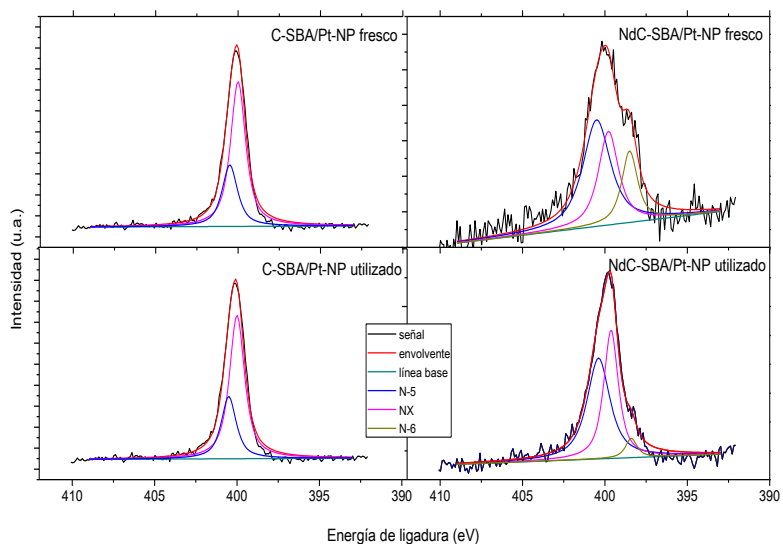


Figura IV-19. Espectros XPS de la señal N 1s de los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP antes y después de reacción.

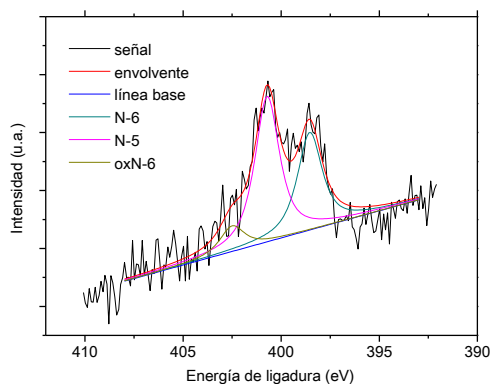


Figura IV-20. Espectros XPS de la señal N 1s del catalizador CdN-SBA/Pt-IHI antes de la reacción.

Tabla IV-16. Análisis elemental total y superficial de carbones y catalizadores de Pt.

		Análisis químico elemental total				Análisis superficial (XPS)				
		C	H % p	N	N/C p/p	C	O	N	Pt	N/C
Sin usar en reacción	C-SBA	86,5	2,1	0,1	0,001					
	CdN-SBA	84,6	2,1	0,7	0,009					
	C-SBA/Pt-NP	68,8	1,7	0,6	0,009	83,7	7,3	2,2	2,2	0,026
	CdN-SBA/Pt-NP	72,4	2,1	0,8	0,011	78,4	14,1	0,7	2,1	0,009
	C-SBA/Pt-IHI	-	-	-	-	93,8	3,0	0,3	2,8	0,003
	CdN-SBA/Pt-IHI	-	-	-	-	86,7	6,0	0,5	4,7	0,006
Usados en reacción	C-SBA/Pt-NP	-	-	-	-	80,8	9,2	2,6	1,6	0,032
	CdN-SBA/Pt-NP	-	-	-	-	78,7	7,8	1,4	1,5	0,018

La morfología de los carbones se puede deducir de las micrografías de TEM ilustradas en la Figura IV-21. Se observa la formación de varillas de carbono debido al llenado de poros cilíndricos de la SBA-15 de partida por la resina. El alto rendimiento de pirólisis que presenta la resina utilizada (> 70%), contribuye a la formación de barras bien definidas (Saini *et al.*, 2010).

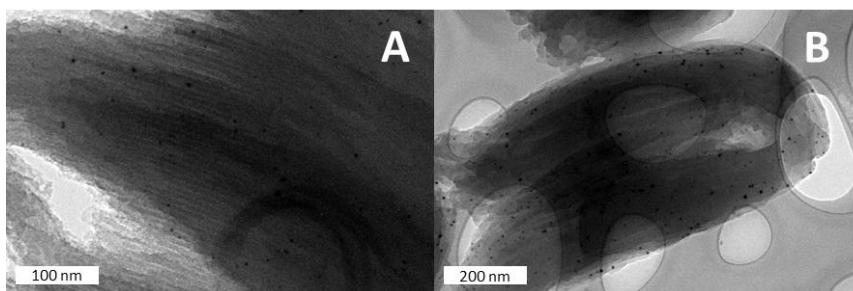


Figura IV-21. Micrografía TEM de los catalizadores A) CdN/Pt-NP y B) C/Pt-NP que muestra la morfología tubular del soporte carbonoso.

Tras la eliminación de la sílice, los espacios vacíos generados entre las varillas son responsables del volumen de poro de los carbones obtenidos por el uso de plantillas. Es posible observar conjuntos de varillas cilíndricas que se asemejan a la forma de las partículas SBA-15 de partida (apartado #III-1.2). De las isoterma de adsorción-desorción de 77 K de nitrógeno (Figura IV-22) se deduce que estas corresponden al tipo IV y el ciclo de histéresis observado parece ser del tipo H1, para ambos carbones según la clasificación IUPAC (Rouquerol *et al.*, 2013). Este bucle de histéresis se presenta bastante estrecho, con ramas de adsorción y desorción casi paralelas. Los materiales de carbono sintetizados en este trabajo muestran una alta contribución de la mesoporosidad debido a los nuevos canales formados entre grupos de tres y cuatro barras de carbono adyacentes (Saini *et al.*, 2010). Por otra parte, la contribución de los microporos podría estar relacionada con la eliminación de los heteroátomos del precursor tras la carbonización, lo cual es particularmente evidente en el caso del CdN-SBA debido al mayor contenido de nitrógeno de la mezcla precursora.

La contribución de microporos para C-SBA es mayor que para la resina carbonizada, lo que puede deberse a una mayor accesibilidad del nitrógeno a la matriz de carbono durante la caracterización por adsorción-desorción. La superficie externa mostró valores equivalentes para ambos carbones, siendo valores bastante importantes, de 720–730 m²/g. El tamaño medio de los poros aparece en el mismo intervalo para el carbón dopado y el no dopado, centrado alrededor de 3,4 nm.

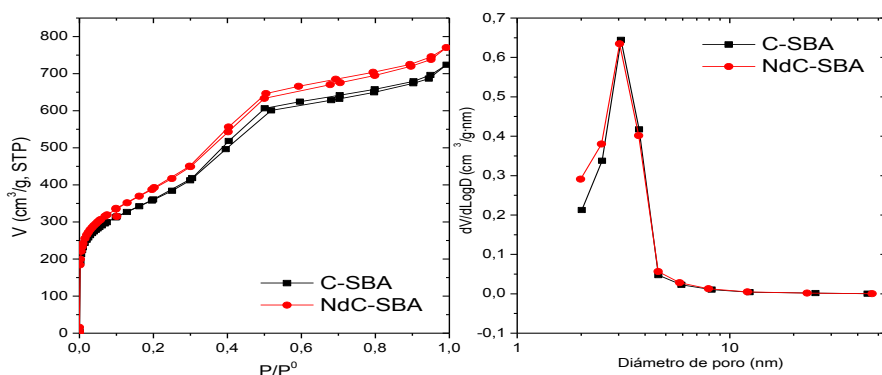


Figura IV-22. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y distribución de tamaño de poro para los carbones CdN-SBA y C-SBA.

Por lo tanto, los materiales obtenidos son carbones con una morfología equivalente y textura de poro principalmente en el rango de los mesoporos (Tabla IV-17), diferenciándose solamente en la composición química de la matriz de carbono.

Tabla IV-17. Propiedades texturales de los carbones obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂.

	S _{BET}	S _{EXT}	V _{meso}	V _{micro}	\bar{d}_{poro} BJH
	(m ² /g)		(cm ³ /g)		(nm)
C-SBA	1273	730	0,65	0,40	3,44
CdN-SBA	1390	722	0,65	0,47	3,34

Por lo que se refiere a la fase activa, en la Figura IV-23 se muestran imágenes de TEM representativas de los catalizadores preparados sintetizados con nanopartículas de platino mediante síntesis coloidal *in situ*. Las nanopartículas de platino tienen una distribución homogénea sobre el soporte, mostrando una morfología y un tamaño similar. Esta última afirmación se comprueba en los histogramas presentados en la Figura IV-23, a partir de los cuales se obtiene un valor de tamaño medio alrededor de $3,9 \pm 1,5$ y $3,6 \pm 1,1$ para C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP. Esto indica que el método de síntesis de nanopartículas de platino y el ensamblaje en diferentes carbonos (no dopado y dopado) conduce a una dispersión metálica reproducible.

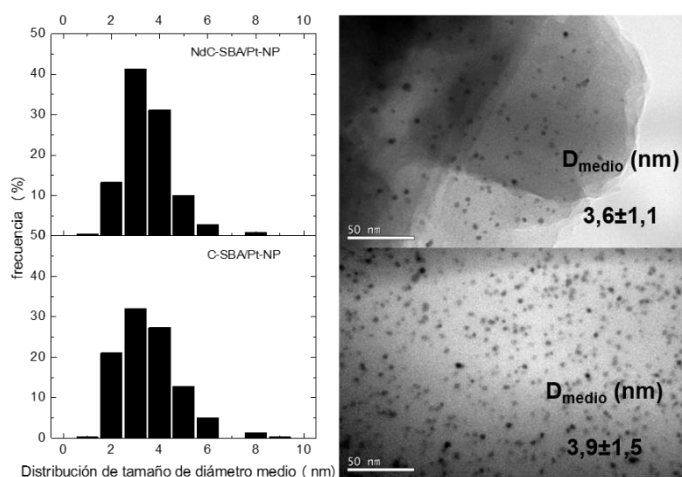


Figura IV-23. Distribución de tamaños de nanopartículas de platino (izquierda) obtenidas a partir de las medidas realizadas sobre las imágenes de TEM (derecha) de los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP.

Los resultados sobre la equivalencia en la estructura de la fase de platino en los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP se encuentran de acuerdo con los espectros XPS de la región Pt 4f, que muestran la distribución equivalente también de especies Pt, con relaciones $Pt^{n+}/Pt^0 \sim 1$ en ambos catalizadores (Figura IV-24). Es importante observar que la cantidad de platino disponible en la superficie del catalizador es la misma independientemente del carbón,

tal como se puede comprobar en la Tabla IV-16. Así se puede afirmar que la estructura, tamaño, estado electrónico y distribución de la fase metálica es equivalente en ambos catalizadores.

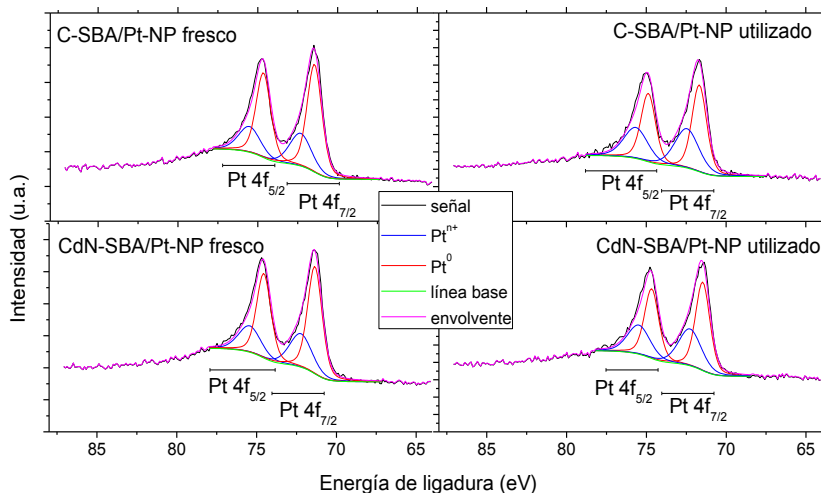


Figura IV-24. Espectros XPS de la señal Pt 4f de los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP antes y después de reacción.

No sucede lo mismo con los catalizadores preparados mediante impregnación a humedad incipiente, donde la relación Pt^{n+}/Pt^0 es de $\sim 0,5$ para C-SBA/Pt-IHI, creciendo hasta $\sim 1,2$ para el catalizador dopado CdN-SBA/Pt-IHI, tal como se obtuvo a partir de los espectros de XPS mostrados en la Figura IV-25.

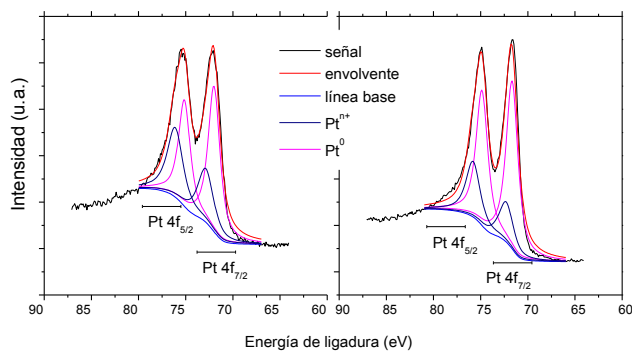


Figura IV-25. Espectros XPS de la señal Pt 4f de los catalizadores C-SBA/Pt-IHI y CdN-SBA/Pt-IHI antes y después de reacción.

La fase activa de los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente fue estudiada también mediante TEM (Figura IV-26). En este caso el tamaño y la dispersión de la fase activa no se controlan de forma activa como en el caso de la síntesis coloidal. Sin embargo, los resultados alcanzados por en la preparación de la fase activa mediante impregnación a humedad incipiente, similares a los obtenidos por síntesis coloidal. Tal y como se puede deducir de las micrografías las partículas metálicas se presentan de forma homogénea, distribuidas por toda la superficie del carbón utilizado como soporte, siendo todas ellas muy similares en cuanto a la forma y el tamaño medio. En el caso del material Cd/Pt-NP, se obtienen partículas metálicas de pequeño tamaño, entre 2 y 4 nm principalmente, siendo su tamaño medio de 4,6 nm. En el caso del CdN/Pt-NP, se determina al estudiar el histograma, que los tamaños de partícula se desplazan a menores valores de diámetro, disminuyendo el tamaño de partícula y la desviación estándar. Esto se encuentra en acuerdo con diversos estudios que afirman que la presencia de N en la superficie del carbón contribuye de forma positiva a la dispersión de la fase metálica (Xu *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2016; He *et al.*, 2016).

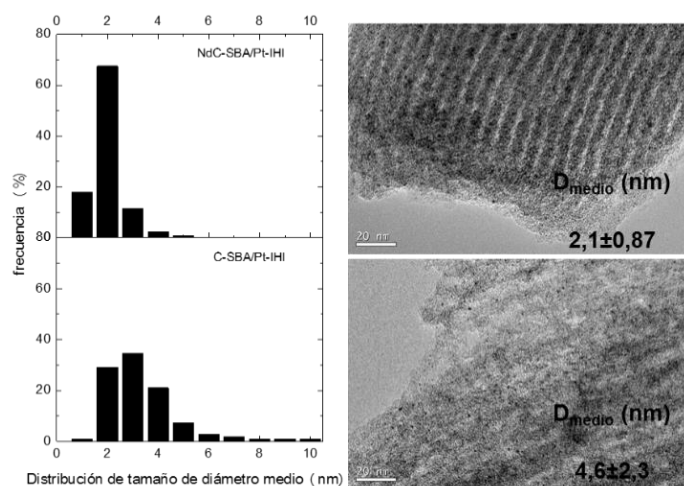


Figura IV-26. Distribución de tamaños de nanopartículas de Pt (izquierda) obtenidas a partir de las medidas realizadas sobre las imágenes de TEM (derecha) de los catalizadores C-SBA/Pt-IHI y CdN-SBA/Pt-IHI.

4.2.2. Aplicaciones en procesos de hidrodecloración

❖ Catalizadores C/Pt preparados por síntesis coloidal

Los catalizadores con nanopartículas de platino preparadas por síntesis coloidal se ensayaron en la reacción de hidrodecloración. Para asegurar que las reacciones se llevan a cabo estrictamente bajo control químico, se realizaron experimentos preliminares usando diferentes concentraciones de catalizador en el medio de reacción (2,4–10,0 mg Pt/L). La evolución de la concentración de 4-clorofenol y los productos de reacción se puede ver en la Figura IV-27.

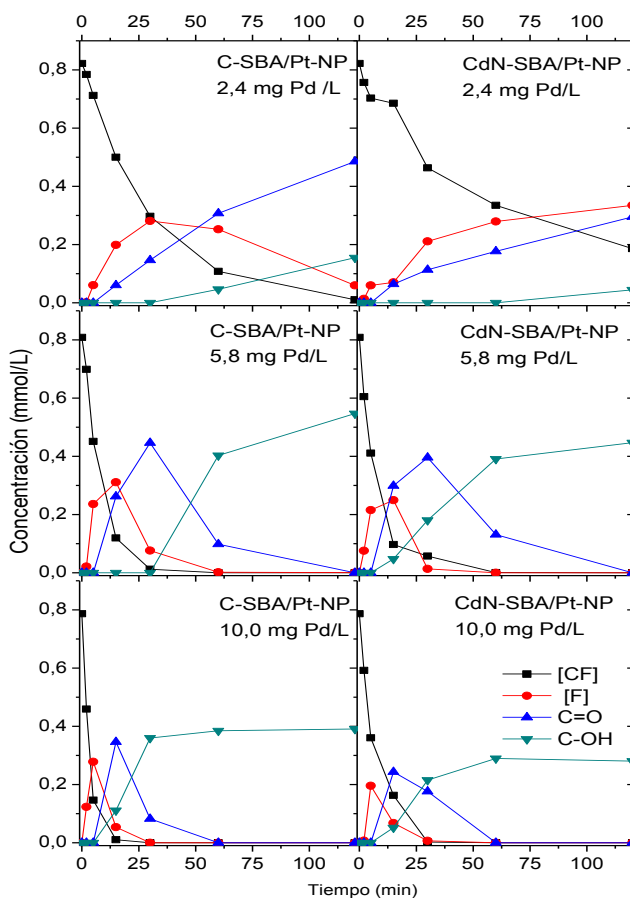


Figura IV-27. Perfiles de concentración de la reacción de hidrodecloración con los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP (2,4–10,0 mg Pt/L).

Se obtuvo la constante cinética de desaparición del 4-clorofenol mediante ajuste a un modelo de pseudo-primer orden. Esta constante cinética además se utilizó para calcular los valores de actividad de cada catalizador (Tabla IV-18). Se obtuvieron valores similares de actividad (normalizada con la masa de platino) para una concentración de metal de 5,8 y 10,0 mg Pt/L en el caso de CdN-SBA/Pt-NP, mientras que se observó un descenso, aunque poco acusado, para C-SBA/Pt y a concentraciones bajas de metal, como puede observarse en la Figura IV-28. Por lo tanto, hasta una concentración de metal de 10,0 mg Pt/L no se observaron limitaciones de transferencia de materia y la velocidad global del proceso puede estar controlada por la reacción química. En todos los casos, es decir para todas las concentraciones de catalizador evaluadas, y tanto para catalizadores con soporte dopado como sin dopar se detecta que la reacción de hidrodecloración se produce generando fenol y sus productos de hidrogenación: ciclohexanona y ciclohexanol. Los perfiles de concentración corresponden a un esquema típico de reacciones consecutivas, en la que el producto de hidrodecloración del 4-clorofenol es el fenol, el cual se hidrogena a ciclohexanona, y esta última a ciclohexanol.

En los experimentos con una alta concentración de metal, entre 5,8 y 10 mg Pt/L, la velocidad de reacción es mayor para ambos catalizadores, y ciclohexanol es el único producto en el medio de reacción después de 60–120 minutos. Los valores de selectividad de la reacción a tiempo final, mostrados en la Tabla IV-18, muestran que la selectividad a ciclohexanol es menor en el caso de las reacciones que se han llevado con la menor concentración de catalizador. Aunque parece haber algunas diferencias entre los valores de selectividad detectados para los dos catalizadores evaluados, éstas no parecen ser de especial relevancia, ya que el único producto en el medio de reacción fue ciclohexanol en los dos casos. La mayor diferencia entre los dos catalizadores puede observarse la concentración menor de catalizador, donde como ya se ha comentado la actividad en la hidrogenación es menor para CdN-SBA/Pt-NP.

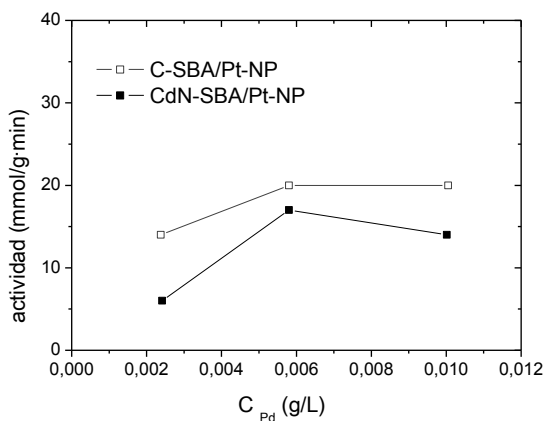


Figura IV-28. Variación de la actividad de los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP con la concentración de metal (50 °C).

El platino es un metal que no ha recibido el mismo interés que otros metales preciosos como el paladio o rodio en hidrodecloración, principalmente debido a que presenta una menor estabilidad y actividad. Los trabajos previos sobre el uso de platino soportado sobre arcillas pilareadas mostraron la aparición de fenol como el único producto en la hidrodecloración de 4-clorofenol, y una baja actividad en comparación con el paladio (Molina *et al.*, 2009a; Pizarro *et al.*, 2016). Se obtuvieron resultados similares para catalizadores de nanopartículas de platino sin soportar (Munoz *et al.*, 2016b). También se observó una conversión e hidrogenación de 4-clorofenol más baja para los catalizadores de Pt-Al₂O₃ (Díaz *et al.*, 2008). Sin embargo, se ha conseguido mejorar la actividad en la hidrodecloración de 4-clorofenol e hidrogenación de fenol usando catalizadores bimetalicos PtCe y PtNi. Los resultados del presente capítulo son relevantes, pues la bibliografía no describe otros catalizadores de platino capaces de llegar a la hidrodecloración total de 4-clorofenol y la hidrogenación total de los productos de reacción a ciclohexanol.

IV. Nanoestructuras de C dopadas y su aplicación como soporte de catalizadores en hidrodecloración

Tabla IV-18. Constantes cinéticas y actividades de la reacción de hidrodecloración con los catalizadores C/Pt-NP y CdN/Pt-NP a 50 °C, 800 rpm y en el intervalo de concentración 2,4–10,0 mg Pt/L.

$C_{Pt} \left(\frac{mg}{L}\right)$		$k_{4-CF} (min^{-1})$	R^2	$a \left(\frac{mmol}{g Pt \cdot min}\right)$	B.M. (%)	$S_{C=O} (%)$	$S_{C-OH} (%)$	$S_F (%)$
2,4	C-SBA/Pt-NP	0,0392	0,9998	14	52	34	66	0
	CdN-SBA/Pt-NP	0,0168	0,98	6	80	58	14	28
5,8	C-SBA/Pt-NP	0,1455	0,997	20	73	0	100	0
	CdN -SBA/Pt-NP	0,1198	0,999	17	53	0	100	0
10,0	C-SBA/Pt-NP	0,2577	0,9948	20	59	0	100	0
	CdN -SBA/Pt-NP	0,1805	0,9991	14	36	0	100	

Se evaluaron las posibles limitaciones difusionales en la transferencia de materia externa e interna para comprobar que la actividad de los catalizadores en la reacción de hidrodecloración se estudió bajo control cinético (Tabla IV-19). En relación con la transferencia de materia externa, se estimó el número de Carberry y se evaluó la difusión intrapartícula en los poros de los catalizadores usando el criterio de Weisz-Prater, siguiendo la metodología descrita en el Apéndice B. Los resultados de dicho análisis se muestran en la Tabla IV-19. Los valores calculados para los parámetros característicos mostraron que las posibles limitaciones son insignificantes en todos los casos, ya que ninguno de ellos fue que 0,1. Sin embargo, podrían existir ciertas limitaciones en la transferencia gas-líquido en la reacción llevada a cabo con la cantidad más alta del catalizador C-SBA/Pt-NP. A pesar de ello no se consideró la existencia de limitaciones atendiendo al hecho ya comentado de que la actividad específica de este catalizador no disminuyó al aumentar la concentración de metal. Las limitaciones internas también pueden ser despreciadas si se tiene en cuenta los valores del parámetro de Weisz-Prater, ya que todos ellos son menores a 1.

Tabla IV-19. Valores del número de Carberry y Weisz-Prater en las reacciones llevadas a 50 °C e intervalo de concentración de 2,4–10,0 mg Pt/L.

	C_{Pt}	$Ca_{G-L} \cdot 10^{-2}$	$Ca_{L-S} \cdot 10^{-8}$		$(\phi_s)^2 \cdot 10^{-7}$	
	$\left(\frac{mg}{L}\right)$	H ₂	H ₂	4-CF	H ₂	4-CF
C-SBA/Pt-NP	2,4	1,4	2,2	5,2	1,2	4,3
	5,8	5,3	3,4	8,0	4,4	0,2
	10,0	9,3	3,4	8,2	7,8	28,0
CdN-SBA/Pt-NP	2,4	0,6	9,3	2,2	0,5	1,9
	5,8	4,3	2,8	6,6	3,6	13,0
	10	6,5	2,4	5,7	5,5	20,0

Los catalizadores fueron evaluados también en la hidrodecloración de 4-clorofenol a tres temperaturas diferentes en el intervalo de 30–70 °C,

utilizando una concentración de platino de 5,8 mg/L para estudiar más profundamente la influencia del dopaje del soporte. Los perfiles de evolución de las concentraciones de especies en el medio de reacción se muestran en la Figura IV-29. Las constantes cinéticas de pseudo primer orden para la desaparición de 4-clorofenol aumentaron al hacerlo la temperatura de reacción, como era previsible (Tabla IV-20). En el caso del catalizador dopado con nitrógeno, la constante cinética aumentó especialmente, dando lugar a un aumento de la actividad de más del 60 %. Se calculó la energía de activación y teniendo en cuenta las constantes cinéticas obtenidas, llegándose a valores de 15 ± 2 y 23 ± 5 kJ/mol para los catalizadores CdN-SBA/Pt-NP y C-SBA/Pt-NP respectivamente, lo que indica la relevancia que presentan los soportes catalíticos en el proceso de hidrodecloración. Diaz et. al también reportaron influencia del soporte en la energía de activación para la hidrodecloración de 4-clorofenol con catalizadores de platino, mostrando valores de 26,2 kJ/mol para Al_2O_3 y 58,2 kJ/mol para carbón activado (Diaz *et al.*, 2009). Los valores obtenidos en el trabajo actual están entre los inferiores que se han descrito para la hidrodecloración de 4-clorofenol, donde los valores de energía de activación oscilan entre 24 y 58 kJ/mol. (Felis *et al.*, 1999; Shindler *et al.*, 2001; Yuan y Keane, 2003; Diaz *et al.*, 2009; Molina *et al.*, 2010). Además, se mantienen en el intervalo de los catalizadores de carbono mesocelulares, dopados y con paladio evaluados en el apartado #IV-3.3.

Se evaluaron de nuevo las limitaciones de transferencia de en el intervalo 30–70 °C, obteniéndose los parámetros característicos mostrados en la Tabla IV-21. En este caso se observa que en las reacciones a 70 °C podrían aparecer limitaciones a la transferencia de materia gas-líquido, pudiéndose atribuir probablemente a la disminución de la solubilidad del hidrógeno en el medio acuoso con el aumento de la temperatura. Los catalizadores se caracterizaron después de la reacción por espectroscopia XPS, pudiendo observarse los espectros en la Figura IV-24. La distribución de especies nitrogenadas y la distribución de especies electrónicas del platino no se modificaron de

forma importante durante la reacción, mostrando la estabilidad en este sentido de los catalizadores.

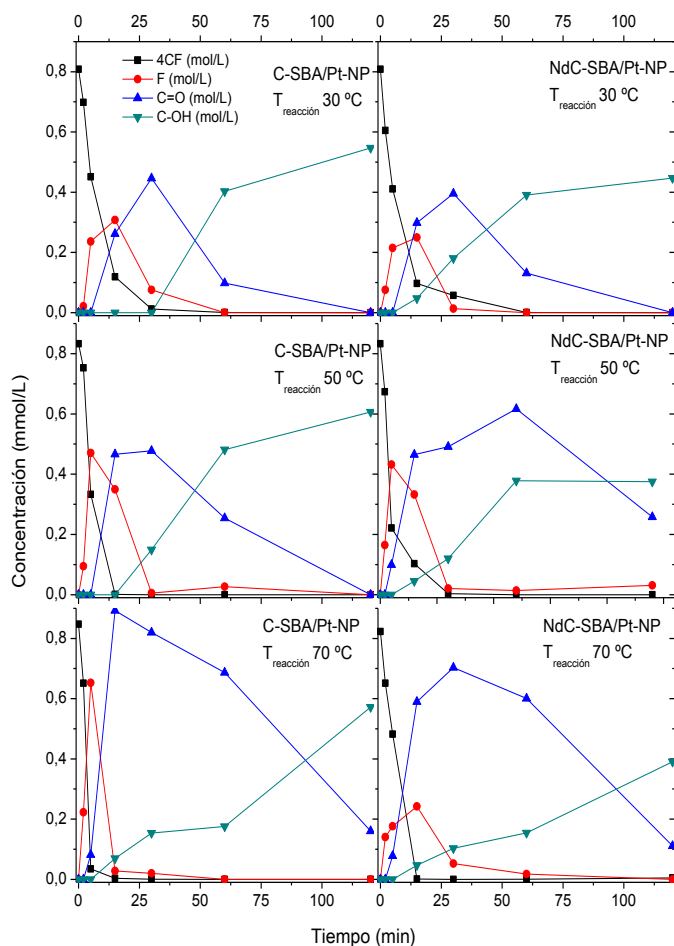


Figura IV-29. Perfiles de concentración de la reacción de hidrodecloración con los catalizadores C-SBA/Pt-NP y CdN-SBA/Pt-NP en el intervalo 30–70 °C (5,8 mg Pd/L).

❖ Catalizadores C/Pt preparados por IHI

Los catalizadores C-SBA/Pt-IHI y CdNSBA/Pt-IHI se prepararon para evaluar el efecto de soporte sobre la formación de la fase metálica de platino. En el caso de los catalizadores C-SBA/Pt-NPs y CdNSBA/Pt-NPs la PVP utilizada en la síntesis coloidal permite minimizar o evitar la influencia del soporte sobre la formación de la fase metálica.

IV. Nanoestructuras de C dopadas y su aplicación como soporte de catalizadores en hidrodechloración

Tabla IV-20. Constantes cinéticas y actividades de la reacción de hidrodechloración con 5,8 mg/L de catalizadores C y CdN/Pt-NP en el rango de concentración 30–70 °C.

T (°C)		k_{4CF} (min^{-1})	R^2	a ($\frac{mmol}{g Pt \cdot min}$)	B.M. (%)	$S_{C=O}$ (%)	S_{C-OH} (%)
30	C-SBA/Pt-NP	0,1455	0,993	20	68	0	100
	CdN-SBA/Pt-NP	0,1198	0,97	17	55	0	100
50	C-SBA/Pt-NP	0,1902	0,9	27	73	0	100
	CdN-SBA/Pt-NP	0,174	0,999	25	81	41	59
70	C-SBA/Pt-NP	0,278	0,93	41	86	22	78
	CdN-SBA/Pt-NP	0,3519	0,95	50	61	22	78

Tabla IV-21. Valores del número de Carberry y Weisz-Pratzer en las reacciones llevadas a 5,8 mg/L, 800 rpm y en el rango de concentración 30–70 °C.

	T (°C)	Ca_{G-L}	Ca_{L-S}			$(\phi_s)^2$	
		H ₂	H ₂	4-CF	H ₂	4-CF	
C-SBA/ Pt-NP	30	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	
	50	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	
	70	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	
CdN-SBA/Pt-NP	30	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	
	50	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
	70	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	

De forma análoga al estudio realizado con los catalizadores preparados por síntesis coloidal, se evaluó la actividad catalítica utilizando una concentración de 3,4 mg/L de platino y a 50 °C. La evolución de la de concentración 4-clorofenol y los productos de reacción puede verse en la Figura IV-30. Pueden observarse los productos de reacción fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, también con un patrón de evolución indicativo de reacciones consecutivas. Los valores de selectividad obtenidos al final del tiempo de reacción se muestran en la Tabla IV-22. A diferencia de los catalizadores preparados por síntesis coloidal, existentes diferencias evidentes entre el catalizador cuyo carbón soporte está dopado y sin dopar. El catalizador CdN-SBA/Pt-IHI logra la total desaparición del 4-clorofenol en poco más de 30 minutos, mientras que con el catalizador C-SBA/Pt-IHI son necesarios al menos 120 minutos para ello.

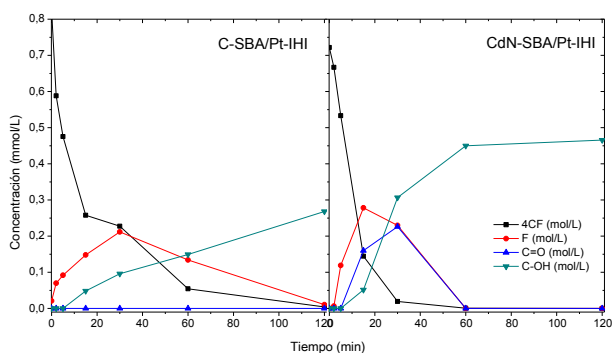


Figura IV-30. Perfiles de concentración de la reacción de hidrodecloración con 3,4 mg/L de catalizadores C y CdN/Pt-NP a 50 °C.

Tabla IV-22. Constantes cinéticas y actividades de la reacción de hidrodecloración con 3,4 mg/L de catalizadores C y CdN/Pt-NP a 50 °C.

	$k_{4\text{-CF}}$ (min^{-1})	R^2	a ($\frac{\text{mmol}}{\text{g Pt}\cdot\text{min}}$)	B.M. (%)	$S_{\text{C=O}}$ (%)	$S_{\text{C-OH}}$ (%)
C-SBA/Pt-IHI	0,0721	0,96	17	34	0	100
CdN-SBA/Pt-IHI	0,1187	0,997	25	65	0	100

El balance de materia presenta un marcado desajuste, pudiendo deberse a una posible adsorción por parte del soporte, así como a la posibilidad de que se dé cierto grado de *stripping*. Como en los casos anteriores, se calculó la actividad de cada catalizador (Tabla IV-22), mostrando una alta actividad en la hidrogenación de los productos de reacción 4-clorofenol.

Todos los catalizadores probados en este apartado y basados en Pt y carbones moldeados con SBA muestran una alta actividad en la hidrodecloración de 4-clorofenol, y destacan en particular por la alta actividad en la hidrogenación de los productos de reacción. Este comportamiento podría estar relacionado con la superficie específica alta, la contribución importante de la mesoporosidad y la buena interconexión de los poros de los soportes. No se descarta, por otra parte que la sílice remanente en el carbón pueda tener una contribución. Finalmente, para verificar la validez de los resultados y la interpretación realizada, se estimaron los números de Carberry y de Weisz-Prater, no apreciándose limitaciones a la transferencia de materia, tal como puede observarse en la Tabla IV-23.

Tabla IV-23 Valores del número de Carberry y Weisz-Prater en las reacciones llevadas a 3,4 mg/L de catalizador y a 50 °C.

	$Ca_{G-L} \cdot 10^{-2}$		$Ca_{L-S} \cdot 10^{-8}$		$(\phi_s)^2 10^{-7}$	
	H ₂	H ₂	H ₂	4-CF	H ₂	4-CF
C-SBA/Pt-IHI	2,6	2,4	5,8	5,8	2,2	7,9
CdN-SBA/Pt-IHI	4,3	2,7	6,5	6,5	3,6	13,0

4.3. Nanoestructuras tubulares Pd/C

4.3.1. Caracterización de las nanoestructuras tubulares Pd/C

Se procedió al análisis químico elemental del lote correspondiente de carbones moldeados con SBA, dopados y sin dopar, obtenidos para preparar catalizadores Pd/C. Las relaciones en peso N/C muestran

valores muy próximos al lote de los carbones descritos en #IV-4.2.1. El carbón dopado llega a alcanzar un contenido de nitrógeno del 1,2 % (peso), como se puede ver en la Tabla IV-24.

Tabla IV-24. Análisis químico elemental total de los carbones.

	C	H (% p)	N	N/C (p/p)
C-SBA	88,69	2,23	0,07	0,0008
CdN-SBA	85,52	2,26	1,16	0,01

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ (Figura IV-31) corresponden a una combinación de tipo I y IV con ciclo de histéresis H1, según la clasificación IUPAC (Saini *et al.*, 2010; Rouquerol *et al.*, 2013). De forma análoga al lote analizado en #IV-4.2.1 este lote de carbones son materiales muy porosos, con alta contribución tanto de mesoporosidad como de microporosidad.

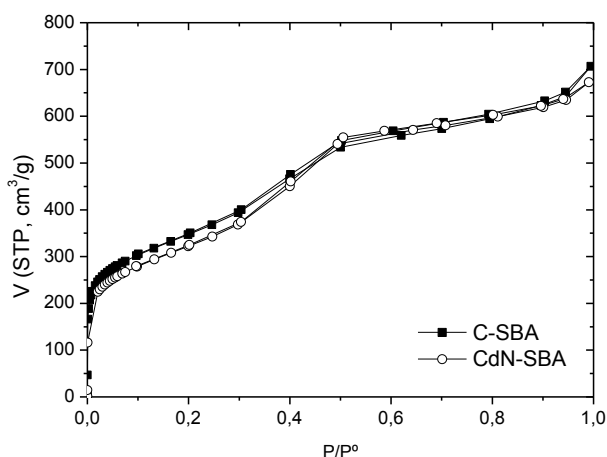


Figura IV-31. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y distribución de tamaño de poro para los carbones C-SBA y CdN-SBA.

Los carbones C-SBA y CdN-SBA fueron molturados en un molino de bolas, para evitar la agregación de partículas y evitar de este modo las posibles limitaciones de la transferencia de materia.

Tabla IV-25. Propiedades texturales de los carbones obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 .

	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	$\bar{d}_{poro\ BJJ}$ (nm)
C-SBA	1226	620	0,58	0,40	3,7
CdN-SBA	1144	671	0,60	0,36	3,5

Como resultado de esta caracterización, se puede indicar que el método utilizado permite la preparación de carbones dopados y sin dopar equivalentes a los utilizados en el apartado #IV-4.2, se muestra así la reproducibilidad de la síntesis por lo que se refiere a las propiedades texturales y al dopaje. Los catalizadores de Pd preparados por impregnación a humedad incipiente fueron observados mediante microscopía TEM, con el fin de confirmar la estructura del soporte y determinar el tamaño de partícula de la fase metálica. Sin embargo, el bajo contraste y el pequeño tamaño de las nanopartículas no permitió realizar un conteo suficientemente significativo como para realizar un estudio estadístico. La Figura IV-32 muestra una micrografía de TEM representativa de CdN-SBA/Pd donde es posible distinguir las NP metálicas indicadas. Estas se encuentran bien dispersas y con un tamaño muy pequeño, con gran prevalencia de aquellas de entre 1 y 2 nm. La imagen TEM de la Figura IV-32 muestra una partícula representativa de CdN-SBA en donde se observa que el tamaño de partícula longitudinal sigue siendo de $\sim 0,6 \mu m$, similar al de la plantilla de partida. Por lo tanto se puede afirmar, teniendo en cuenta las isotermas de adsorción-desorción y el estudio microscópico que los materiales de carbono pudieron ser disgregados pero no se redujo el tamaño de partícula.

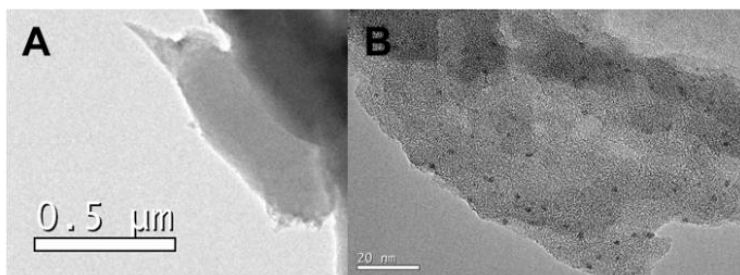


Figura IV-32. Micrografía TEM del catalizador CdN/Pd-NP que muestra la morfología de las partículas carbonosas y de nanopartículas de Pd.

4.3.2. Aplicaciones en procesos de hidrodecloración

Los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente con paladio fueron probados en la reacción de hidrodecloración, según el procedimiento descrito en el apartado #III-3. Con objeto de seleccionar las condiciones óptimas para realizar dicha reacción, se realizó un estudio variando distintos parámetros, tales como concentración del metal y temperatura de reacción, detectando el efecto que tiene cada uno de ellos en la reacción. En todos los casos los datos experimentales de desaparición del 4-clorofenol se ajustaron a una ecuación de velocidad de pseudo-primer orden, obteniéndose los valores de la constante cinética y actividad (Apéndice A).

En general no se aprecian diferencias entre en la selectividad entre los catalizadores dopados y no dopados, obteniéndose en todos los casos selectividad exclusiva a fenol

Es bien conocido, que al aumentar la concentración de un catalizador lo hará también la velocidad de la reacción (Ukisu y Miyadera, 2003). Se estudió tal efecto en la reacción de hidrodecloración, utilizando cantidades variables, entre 0,89 y 5,97 mg Pd/L, de los catalizadores Pd/C preparados, a 30 °C y con una velocidad de agitación de 800 rpm. La Figura IV-33 muestra la evolución de la concentración de los compuestos implicados. El 4-clorofenol desaparece con mayor rapidez cuanto mayor es la cantidad de catalizador presente en el medio, y sucediendo lo mismo con la aparición del fenol, indicativo de que la

desaparición del 4-clorofenol es debida a la reacción de hidrodechloración.

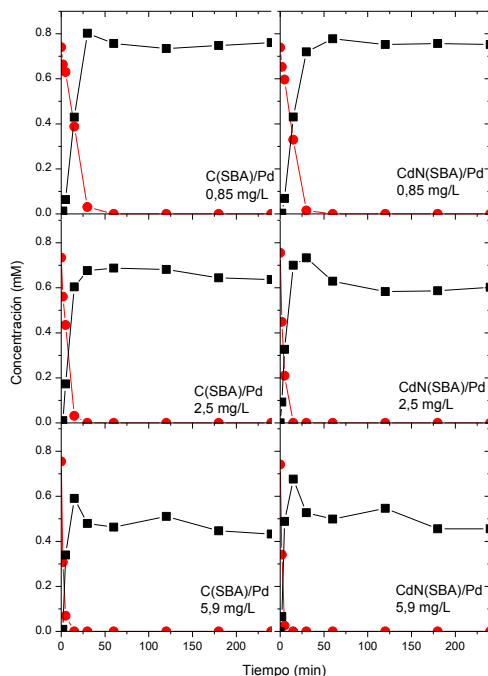


Figura IV-33. Evolución de las concentraciones en la reacción de hidrodechloración de 4-CF (■) a fenol (●) a 30 °C, 800 rpm y 0,85–5,9 mg Pd/L.

Tabla IV-26. Parámetros cinéticos y selectividades obtenidas a partir de la reacción de hidrodechloración con los catalizadores C y CdN/Pd variando la concentración de metal.

	C_{Pd} $\left(\frac{mg}{L}\right)$	B.M. (%)	S_F (%)	k_{4-CF} (min^{-1})	R^2	a $\left(\frac{mmol}{gPd \cdot min}\right)$
C-SBA/Pd CdN-SBA/Pd	0,68	88 77	88 77	0,0428 0,0536	0,98 0,992	37,3 46,6
C-SBA/Pd CdN-SBA/Pd	2,54	87 95	87 95	0,2161 0,2561	0,97 0,9990	62,4 76,1
C-SBA/Pd CdN-SBA/Pd	5,93	87 80	87 80	0,478 0,6932	0,9993 0,96	60,8 80,7

Es llamativo, el aumento de la actividad catalítica específica (normalizada con la masa de paladio) que se muestra en la Figura 57 en el intervalo más bajo de concentración de metal. Sin embargo, a los dos valores de concentración de metal más alta la actividad se mantiene constante, aspecto indicativo de control químico del proceso.

Tal y como se muestra en la Tabla IV-28, las estimaciones de los números y parámetros de Carberry y Weisz Prater sobre posibles limitaciones indican la posibilidad de que a la concentración de catalizador más elevada, es decir a 5,93 mg Pd/L, aparezcan limitaciones de transferencia de materia relacionadas con la difusión gas-líquido. Sin embargo, como se ha comentado en relación a la Figura IV-34, las evidencias experimentales no indican la existencia de estas limitaciones difusionales, pudiendo suceder en todo caso que la contribución de esa limitación es sea muy baja.

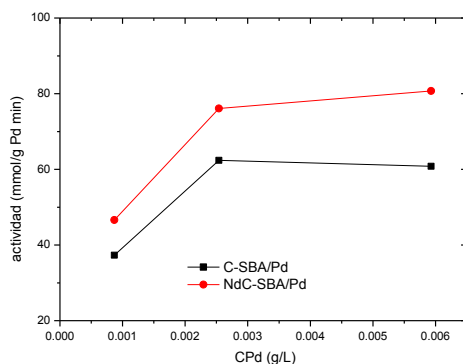


Figura IV-34. Gráfica comparativa entre la concentración de metal y las actividades obtenidas en las reacciones a 30 °C y 800 rpm de ambos catalizadores.

Al igual que en apartados anteriores se procedió a estudiar la influencia de la temperatura en el intervalo 30–70 °C utilizando los catalizadores preparados. Las reacciones se llevaron a cabo seleccionando los parámetros más adecuados obtenidos tras el escrutinio anterior, es decir 0,85 mg Pd/L en CdN-SBA y C-SBA/Pd y en un rango de temperatura de 30–70 °C (Figura IV-35).

IV. Nanoestructuras de C dopadas y su aplicación como soporte de catalizadores en hidrodecloración

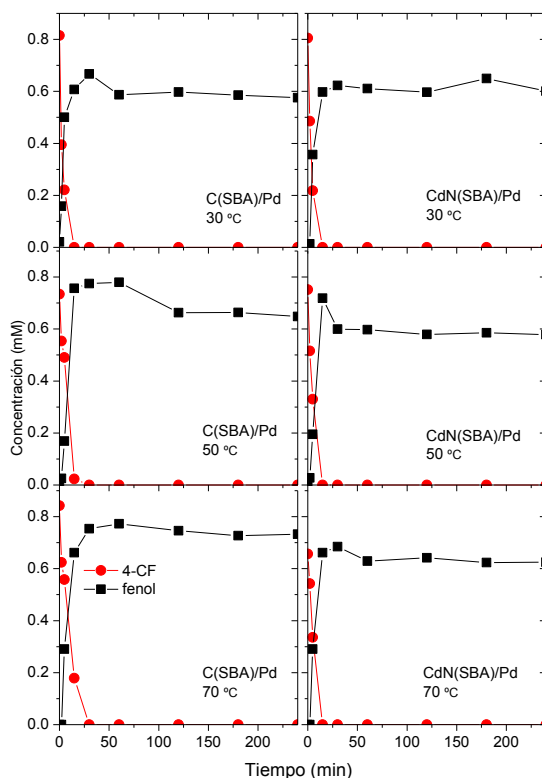


Figura IV-35. Evolución de las concentraciones en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (■) a fenol (●) a 0,85 mg de Pd/L, 800 rpm y 30–70 °C.

Tabla IV-27. Parámetros cinéticos y selectividades obtenidas a partir de la reacción de hidrodecloración con los catalizadores C y CdN/Pd variando la temperatura de reacción.

	T (°C)	B.M. (%)	S _F (%)	k _{4-CF} (min ⁻¹)	R ²	a $\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g Pd} \cdot \text{min}}\right)$	E _a $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$
C- SBA/Pd	30	95	95	0,0442	0,995	42,6	53±1
	50	92	92	0,1567	0,94	150,9	
	70	93	93	0,5112	0,98	465,9	
CdN- SBA/Pd	30	99	99	0,068	0,97	65,5	36±6
	50	97	97	0,2063	0,8	185,6	
	70	100	100	0,3598	0,90	321,4	

Al igual que sucedía en el estudio de las reacciones de hidrodecloración con los catalizadores con morfología mesocelular, la constante cinética

a 30 °C para la reacción con el catalizador con soporte dopado es mayor que en el caso del soporte no dopado. Por otra parte, el aumento de la constante cinética y la actividad con la temperatura es más importante para el catalizador con soporte no dopado, como se ve en los valores que aparecen en la Tabla IV-27. Esto implica que la energía de la reacción de hidrodecloración catalizada por CdN-SBA/Pd, disminuye frente a la del catalizador C-SBA/Pd, de 53 a 36 kJ/mol. La energía de activación en el intervalo de temperatura en que se ha trabajado muestra valores cercanos a los descritos en la literatura (Felis *et al.*, 1999; Shindler *et al.*, 2001; Yuan y Keane, 2003; Diaz *et al.*, 2009; Molina *et al.*, 2010). Sin embargo, son bastante más elevados que los obtenidos con los catalizadores de paladio soportados sobre carbones mesocelulares y los de platino soportados sobre carbones tubulares, obtenidos en el desarrollo de este trabajo. La selectividad de la reacción fue dirigida exclusivamente a fenol, obteniendo los mismos valores, independientemente del catalizador usado o de la temperatura de reacción, mientras que los balances de materia cierran a valores de entorno al 95 %, en general mayores que los encontrados en las reacciones con los catalizadores descritos en capítulos anteriores.

Las limitaciones a la transferencia de materia en el intervalo de temperatura alta se evaluaron como en los casos anteriores, teniendo en cuanto los números de Carberry y el criterio de Weisz-Pratzer. En la mayoría de los experimentos, no se predicen posibles limitaciones, como se puede comprobar en los valores mostrados en la Tabla IV-28. Sin embargo, en el caso de las pruebas de reacción realizadas a 70 °C, pueden aparecer limitaciones de la transferencia de materia hidrógeno gas líquido, probablemente debido a la disminución de la solubilidad del hidrógeno en el medio de reacción

IV. Nanoestructuras de C dopadas y su aplicación como soporte de catalizadores en hidrodechloración

Tabla IV-28. Valores del número de Carberry y del parámetro de Weisz-Pratzer en las reacciones llevadas a cabo variando concentración de catalizador y temperatura de reacción.

T (°C)	C_{Pd} ($\frac{mg}{L}$)		Ca_{G-L}	Ca_{L-S}	Ca_{L-S}	$(\phi_s)^2$	$(\phi_s)^2$
			H ₂	H ₂	4-CF	H ₂	4-CF
30	0,68	C-SBA/Pd	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-8}$	$7,05 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$
		CdN-SBA/Pd	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$3,71 \cdot 10^{-8}$	$8,82 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$
	2,54	C-SBA/Pd	$7,83 \cdot 10^{-2}$	$4,99 \cdot 10^{-8}$	$1,19 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
		CdN-SBA/Pd	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$5,92 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
	5,93	C-SBA/Pd	$1,73 \cdot 10^{-1}$	$5,10 \cdot 10^{-8}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
		CdN-SBA/Pd	$2,51 \cdot 10^{-1}$	$7,39 \cdot 10^{-8}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
30		C-SBA/Pd	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-8}$	$7,05 \cdot 10^{-8}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$3,44 \cdot 10^{-4}$
		CdN-SBA/Pd	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$3,71 \cdot 10^{-8}$	$8,82 \cdot 10^{-8}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-4}$
50	0,63	C-SBA/Pd	$3,74 \cdot 10^{-2}$	$6,92 \cdot 10^{-8}$	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$2,77 \cdot 10^{-4}$	$5,28 \cdot 10^{-4}$
		CdN-SBA/Pd	$4,93 \cdot 10^{-2}$	$9,10 \cdot 10^{-8}$	$2,16 \cdot 10^{-7}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$6,06 \cdot 10^{-4}$
70		C-SBA/Pd	$8,77 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-7}$	$3,72 \cdot 10^{-7}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$7,95 \cdot 10^{-4}$
		CdN-SBA/Pd	$6,17 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$2,62 \cdot 10^{-7}$	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$6,67 \cdot 10^{-4}$

4.4. Observaciones finales

Se ha desarrollado un procedimiento de síntesis de materiales de carbono dopados con N y principalmente mesoporosos, con estructura derivada de la estructura silícica SBA-15, mediante la aplicación del método plantilla. Se han obtenido carbones con diferentes contenidos de nitrógeno, entre 0,15 y 1 % aproximadamente en peso, y con morfología y estructura de poro equivalente. Las estructuras carbonosas obtenidas se han utilizado como soporte de catalizadores de platino y paladio, obtenidos por impregnación húmeda incipiente y además por síntesis coloidal para el caso del platino. La distribución de tamaño de las nanopartículas de platino fue muy estrecha en ambas metodologías, aunque mucho más similares entre las muestras preparadas en síntesis *in situ* coloidal. En el caso del paladio se encontró una alta variabilidad en el tamaño, muy dependiente del tipo de soporte utilizado.

Los catalizadores mostraron un claro incremento de actividad en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol gracias al dopaje con nitrógeno. Al igual que sucedió con los catalizadores de paladio soportados sobre carbones mesocelulares, la actividad del catalizador no dopado aumentó más con la temperatura, hasta ser el más activo a 70 °C. El dopaje con nitrógeno de catalizadores es por tanto una estrategia adecuada para aumentar la actividad de los catalizadores a temperatura ambiente, evitando tener que intensificar el proceso mediante aumento de temperatura.

Los catalizadores de platino preparados por síntesis *in situ* coloidal mostraron una menor influencia del dopaje sobre el comportamiento del catalizador. Este hecho puede indicar que la influencia del dopaje se verifica en parte por la interacción del soporte con la nanopartícula metálica durante su formación.

Las bajas energías de activación obtenidas para los catalizadores estudiados, especialmente para los de soporte dopado con nitrógeno,

indican la influencia del dopaje y del propio método de preparación de las estructuras porosas.

No se observó influencia clara debido al dopaje de soporte en la selectividad de la reacción, aunque sí se observó una alta actividad en la hidrogenación de los catalizadores de platino.

CAPÍTULO V.

Catalizadores basados en óxidos de grafeno

-
1. *Consideraciones iniciales*
 2. *Catalizadores basados en óxidos de grafeno* 127
 3. *Caracterización de los catalizadores* 128
 4. *Aplicación en procesos de hidrodecloración*
-

1. Consideraciones iniciales

El óxido de grafeno (GO), obtenido por oxidación y exfoliación del grafito, es la forma más común de obtener grafeno en grandes cantidades. Así, en los últimos años, el GO ha sido ampliamente utilizado para obtener materiales y compuestos a base de grafeno. La importancia que ha adquirido este material en estos últimos años se debe principalmente al descubrimiento de este material y a la investigación que se ha desarrollado en torno a él. Sin embargo, las características que ofrece el GO por sí mismo, tales como su hidrofiliidad lo que facilita que sea fácilmente dispersable en agua, así como que pueda ser fácilmente funcionalizado, han dado lugar a la posibilidad de utilizar el GO como catalizador o soporte de catalizadores metálicos, abriendo un enorme campo relacionado con la ciencia de los materiales y la catálisis (Zhu *et al.*, 2010). Así, los óxidos de grafeno reducidos (rGO), se presentan como una buena aproximación en la obtención de grafeno, aunque mostrando defectos en la estructura, agregaciones de algunas capas de grafeno y la presencia residual de grupos oxigenados u otros heteroátomos que modifican la estructura y las propiedades (Dreyer *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2011).

En el campo de la catálisis, el GO es un buen punto de partida debido a que presenta un alto contenido de grupos oxigenados que pueden ayudar a dispersar el metal sobre su superficie, actuando como puntos de anclaje (Chiou *et al.*, 2013). Además, las partículas metálicas pueden jugar un papel importante evitando, al menos en parte, la interacción fuerte entre las láminas de grafeno, que se intensifican con los tratamientos de reducción, evitando así grandes apilamientos de láminas de grafeno.

Existen muchos métodos de reducción de GO para producir rGO, siendo los métodos más comunes los basados en la reducción a altas temperaturas, por recocido, microondas o fotorreducción, y siendo también muy extendida la reducción química, que puede implicar varios

compuestos tales como hidruro de litio y aluminio, ácido ascórbico, borohidruro sódico o hidracina (Pei y Cheng, 2012).

Como ya se ha comentado anteriormente, en el campo de la catálisis el nitrógeno puede modificar las propiedades electrónicas de los materiales basados en carbono, mejorando la transferencia electrónica, la dispersabilidad en medios acuosos, dispersando la fase metálica y ayudando a estabilizar nanopartículas.

En relación con la eliminación catalítica de compuestos orgánicos clorados, se han descrito también el uso de rGO decorado con nanopartículas de paladio estabilizadas mediante PVP en la reacción de hidrodecloración del 4-clorofenol (Deng *et al.*, 2014). Por otra parte, se ha estudiado también la mejora de la actividad en hidrodecloración de catalizadores de paladio haciendo uso de soportes de carbono dopados con nitrógeno (Baeza *et al.*, 2015a), lo que permite plantear la hipótesis de una sinergia similar para los materiales basados en grafeno dopado.

El objetivo que se persigue en este capítulo consiste en obtener un conjunto de materiales rGO-Pd con diferentes grados de reducción y funcionalidades nitrogenadas, y decorados con nanopartículas de paladio. Estos materiales rGO-Pd se sintetizaron en un proceso simple y en un solo paso, en el que es posible incluso obtener de forma simultánea la reducción del GO, el dopaje con nitrógeno de los materiales basados en GO, y la reducción, anclaje y dispersión de la fase activa metálica. Los materiales se aplicaron como catalizadores en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol para establecer relaciones entre sus características y el comportamiento catalítico.

2. Preparación de catalizadores basados en óxidos de grafeno

Para la obtención de los materiales rGO-Pd, se preparó GO a partir de grafito como se ha descrito en el apartado #III-2.3 y se redujo con los distintos tratamientos químicos que se indicaron. Cada tratamiento químico consiste en el uso de un reductor diferente, lo que confiere al

material unas características distintas. La nomenclatura correspondiente a los materiales rGO-Pd se muestra en la Tabla V-1.

Tabla V-1. Nomenclatura de los materiales rGO-Pd.

	Reductor	Temperatura de preparación (°C)
rGOEt/Pd	Etanol	25
rGONH25/Pd	Hidracina	25
rGONH60/Pd	Hidracina	60
rGOBHBH/Pd	Borohidruro sódico	25

3. Caracterización de los catalizadores

Los materiales rGO-Pd preparados fueron analizados, en primer lugar, mediante análisis químico elemental. Los resultados muestran que los distintos tratamientos aplicados sobre el GO dieron lugar a diferentes contenidos de nitrógeno y oxígeno, como se muestra en la Tabla V-2. El material rGOEt/Pd sufre sólo una ligera reducción durante su preparación, tal como se puede deducir del ligeramente menor contenido en C del material de partida GO respecto del sometido a tratamiento químico con etanol. Este enriquecimiento en C se asocia a la eliminación de los grupos oxigenados, como se comentará posteriormente a partir de los análisis por XPS. Se puede observar que las muestras reducidas con hidracina muestran un mayor contenido de nitrógeno, el cual disminuye al aumentar la temperatura durante el tratamiento. Los resultados muestran también un enriquecimiento en carbono, siendo particularmente acentuado en el caso de muestras reducidas con hidracina a 60 °C. El aumento del contenido en carbono es también importante en el caso de la reducción con NaBH₄.

De forma complementaria al análisis químico elemental, se obtuvo información sobre la composición superficial de los materiales a partir de los espectros XPS (Tabla V-3). Así, las medidas del contenido de carbono y nitrógeno muestran valores muy similares a los obtenidos mediante análisis elemental total, lo que significa que dichos heteroátomos se encuentran distribuidos de forma bastante homogénea en los materiales.

Tabla V-2. Análisis químico elemental total de los materiales rGO-Pd.

	C	H	N	S	C/N
	(% p)				(p/p)
GO	36,5	3,1	0,02	4,9	1825
rGOEtOH/Pd	42,7	3	0	2,7	-
rGO25NH/Pd	52,1	2,4	4,7	5	11,1
rGO60NH/Pd	78,3	1,0	2,6	0	30,1
rGOBH/Pd	72,3	1,1	0,04	0,01	1807,5

Tabla V-3. Composición químico superficial de los materiales rGO-Pd obtenido a partir de XPS

	C	N	S	Pd	O	C/O	C/N
	(%, p)					(p/p)	
rGOEt/Pd	57,8	0,7	4,3	1,7	32,4	1,8	82,6
rGO25NH/Pd	67,1	3,4	2,7	1,7	21,1	3,2	19,7
rGO60NH/Pd	85,4	2,7	0	0,9	10,2	8,4	31,6
rGOBH/Pd	80,4	0,3	0	2,3	14,3	5,6	267,9

La contribución del carbono y el oxígeno son de especial relevancia, siendo llamativo el alto contenido de oxígeno incluso tras de la eliminación de los grupos oxigenados superficiales durante la reducción del material. El espectro de XPS también permite detectar nitrógeno en las muestras rGONH25/Pd y rGONH60/Pd, atribuible al dopaje por la hidracina utilizada como agente reductor, siendo los valores especialmente altos a la temperatura más baja. Esta situación podría deberse a que durante la reducción se formasen grupos nitrogenados en la superficie, que podrían serían eliminados al elevar la temperatura (Peng-Gang et al., 2011), aunque también se debería tener en cuenta que la hidracina a 60 °C podría descomponer a mayor velocidad a hidrógeno y amoníaco, no favoreciéndose esa situación el dopaje. La relación C/O indica el grado de oxidación de cada material, siendo el material rGOEt/Pd, es decir el reducido sólo con etanol, el más oxidado. El material más reducido es el reducido con hidracina a 60 °C,

GONH60/Pd, que presenta hasta 3,5 veces menos oxígeno en su estructura que rGOEt/Pd. La señal de oxígeno muestra varias contribuciones (Figura V-1), que se pueden relacionar con los enlaces COOH, C=O, C-OH y C-O-C (Oh et al., 2014).

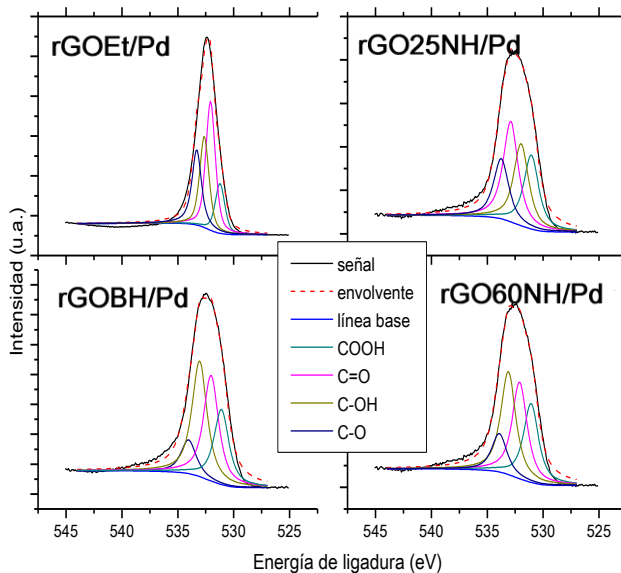


Figura V-1. Espectros XPS de O1s de materiales rGO-Pd deconvolucionados en sus correspondientes grupos funcionales.

La contribución de cada uno de estos grupos oxigenados cambia según el grado de reducción, tal y como se puede ver en la Figura V-2. El material rGOEt/Pd muestra una elevada cantidad del grupo funcional C=O. La aportación de este grupo disminuye sensiblemente con el grado de oxidación, tal como se deduce de la comparación con el material rGONH25/Pd. Así mismo, el rGOEt/Pd presenta grupos oxigenados tipo OH y C-O-C, cuya cantidad disminuye proporcionalmente con el conjunto de especies oxidadas, lo que puede indicar que estos son los grupos funcionales oxigenados que se eliminan más fácilmente.

Tabla V-4. Contenido atómico de los grupos químicos O 1s para materiales rGO-Pd.

	CO-OH	C=O	OH	C-O-C
	(% atómico)			
rGOEt/Pd	4,0	10,3	7,3	6,7
rGO25NH/Pd	4,2	4,6	5,7	3,4
rGO60NH/Pd	2,0	2,4	2,6	1,0
rGOBH/Pd	2,6	3,7	4,0	1,2

Aun así, existe un límite en la eliminación, como se observa en los materiales más reducidos rGOBH/Pd y rGONH60/Pd, para los que el valor de la contribución de los grupos oxigenados COOH y COH apenas muestra una disminución adicional con el grado de reducción (Tabla V-4).

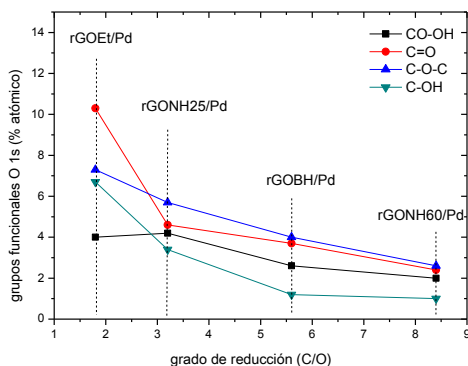


Figura V-2. Contribución de los grupos funcionales según el grado de oxidación de los materiales rGO-Pd.

En cuanto a las especies de nitrógeno, que pueden ser identificadas por deconvolución de los espectros (Figura V-2), destacan los grupos nitrogenados (N-5), imina, amida o amina (N-X) y nitrógeno cuaternario (N-q), todos ellos en una proporción similar aunque también se pueden detectar señales correspondientes a óxidos de piridina (oxN-6) y de nitrógeno (N-ox). La distribución de estos grupos funcionales mostró valores muy similares en la región del espectro N 1s para los materiales rGONH25/Pd y rGONH60/Pd, (Tabla V-5).

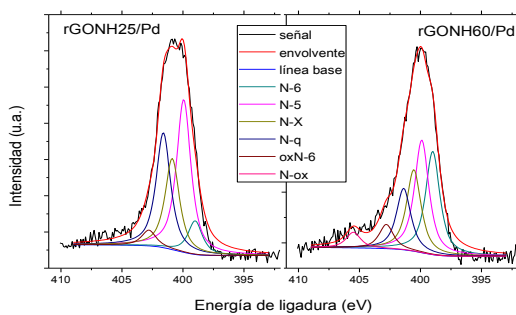


Figura V-3. Espectros XPS de N 1s de materiales rGO-Pd deconvolucionados en sus correspondientes grupos funcionales.

Tabla V-5. Contenido atómico de los grupos químicos de N 1s para materiales rGO-Pd.

	N-6	N-5	N-X	N-q	oxN-6	N-ox
	(%)					
rGO25NH/Pd	0,8	0,9	0,7	0,5	0,2	0,1
rGO60NH/Pd	0,6	0,7	0,5	0,4	0,1	0,1

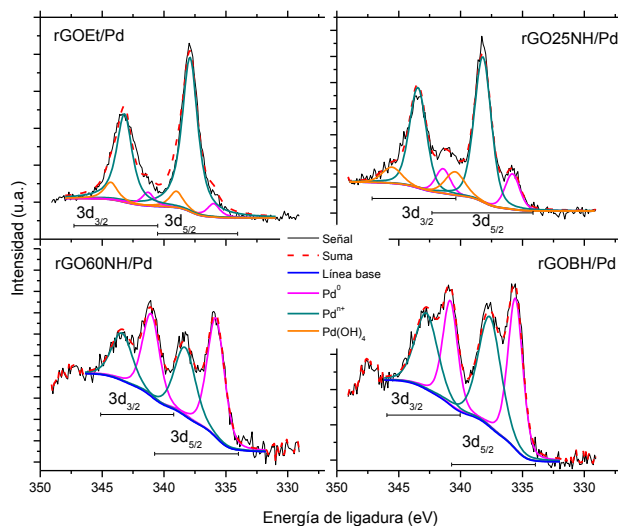


Figura V-4. Contribuciones de la señal Pd 3d en los materiales rGO-Pd.

Los espectros XPS correspondientes a Pd 3d (Figura V-4), muestran los estados electrónicos de la fase metálica de los catalizadores. A partir de ellos se puede calcular la distribución de las especies de paladio. Los materiales rGO-Pd más reducidos en cuando al propio GO, fueron también los que mostraron mayor proporción de fase metálica reducida. La relación $\text{Pd}^{n+}/\text{Pd}^0$, va disminuyendo conforme el grado de reducción aumenta, por lo que las especies Pd^0 predominan en la muestra. La relación $\text{Pd}^{n+}/\text{Pd}^0$ para rGONH60/Pd y rGOBH/Pd es en ambos casos de aproximadamente 0,7, valor que aumenta para el rGONH25/Pd, hasta 1,4 y siendo de 5,8 para el más oxidado, es decir para rGOEt/Pd. Al deconvolucionar las señales correspondientes a las transiciones Pd $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, se obtienen para cada una dos o tres picos, dependiendo del grado de oxidación del metal. Los materiales rGONH60/Pd así como rGOBH/Pd muestran dos señales correspondientes a Pd^0 y Pd^{n+} , sugiriéndose que el paladio oxidado se corresponda posiblemente con PdO y PdO_2 (Rahul *et al.*, 2015). Así, la distribución de las señales de los materiales que corresponden con el mayor grado de oxidación, rGOEt/Pd y GONH25/Pd, integran el pico $3d_{3/2}$ y se puede atribuir a la mezcla PdO-PdO₂ y al Pd(OH)₄, siendo esta ultima la especie hidratada (Rahul *et al.*, 2015).

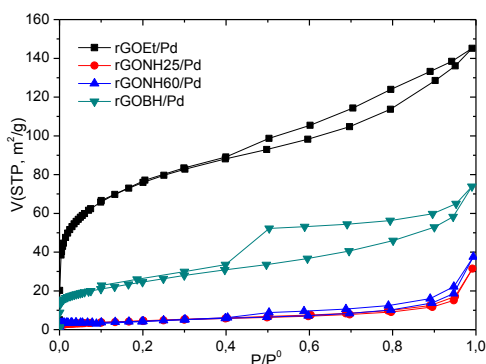


Figura V-5. Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los materiales rGO-Pd.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (Figura V-5) indican que los materiales rGO-Pd tienen, en general, una baja

superficie específica. No obstante, los materiales menos reducidos, rGOEt/Pd y rGO25NH/Pd, presentan distinto tipo de porosidad, incluyendo micro y mesoporos. La forma de la isoterma del material rGOEt/Pd puede considerarse de tipo I a baja presión relativa, patrón que está relacionado con la microporosidad; y tipo II a mayor presión relativa, presentando un ciclo de histéresis H3 que puede asignarse a agregados de apilamientos de láminas (Rouquerol *et al.*, 2013). Todos los materiales preparados por reducción con hidracina presentaron propiedades texturales similares, con pérdida prácticamente total de la microporosidad y una reducción sustancial de la porosidad en el intervalo mesoporoso. Los datos de la Tabla V-6, obtenidos de las isotermas confirman estas tendencias, con un área BET de 267 m²/g para rGOEt/Pd que disminuye drásticamente hasta 16 m²/g para los materiales reducidos. La superficie específica teórica del grafeno es de alrededor de 2600 m²/g, pero los valores obtenidos de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ muestran valores muy inferiores, que pueden deberse a la aglomeración de láminas de grafeno en el proceso de reducción (Dreyer *et al.*, 2010; Gadipelli y Guo, 2015). Este resultado está de acuerdo con los obtenidos por DRX y espectroscopía Raman, como se comprobará a continuación.

Tabla V-6. Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂.

	S _{BET} (m ² /g)	S _{EXT}	V _{micro}	V _{meso estr} (cm ³ /g)	V _{meso}
rGOEt/Pd	267	127	0,064	0,055	0,21
rGO25NH/Pd	16	17	0	0,0060	0,019
rGO60NH/Pd	16	22	0	0,010	0,025
rGOBH/Pd	88	76	0,0035	0,036	0,089

En la Figura V-6 se muestran los difractogramas de rayos X de rGOEt/Pd, rGO25NH/Pd, rGO60NH/Pd y rGOBH/Pd. La señal correspondiente a la reflexión 002 del GO, que se corresponde con el

plano cristalino de las láminas gráficas, aparece a 0,90 nm ($9,8^\circ$ de 2θ) para el rGOEt/Pd. Esta señal aparece a menores distancias para los materiales rGO-Pd reducidos, con valores en torno a 0,37 nm. El desplazamiento de la señal 002 puede indicar que los grupos oxigenados han sido eliminados, al menos en parte, y que la distancia entre capas es menor. El número de láminas gráficas apiladas puede calcularse aplicando la ecuación de Scherrer y la Ley de Bragg a la reflexión 002. Con este procedimiento se obtuvieron valores de apilamientos correspondientes a 3 a 4 láminas. La señal que aparece en las muestras rGO60NH/Pd y rGO25NH/Pd a 0,21 nm ($43,2^\circ$ 2θ), correspondiente a las reflexiones 100 y 101, y agrupadas ambas con la nomenclatura 10, indica un orden de corto alcance y a partir de ellas se puede calcular el tamaño aproximado del dominio cristalino (L_a) utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación III-3) (Zickler *et al.*, 2006; Stobinski *et al.*, 2014), siendo de valores muy próximos para ambas. En cuanto a la reflexión 002, se detecta que tras la reducción del GO la anchura de la señal se incrementa considerablemente, lo que puede estar directamente relacionado con una pérdida de cristalinidad. Si tomamos como referencia la intensidad del pico de difracción del material GO como máximo y referimos las demás a esta, se observa que las intensidades relativas (I/I_{\max}) disminuyen considerablemente para los materiales reducidos con N_2H_4 , coincidiendo con las reflexiones que presentan mayor ensanchamiento, por lo que parece lógico atribuir a estas muestras una pérdida de cristalinidad, a diferencia de las muestras GOEt/Pd y GOBH/Pd (Li *et al.*, 2007; Faraldos y Goberna, 2011). Esta posible disminución de la calidad del cristal pudiera deberse a la inserción de los grupos nitrogenados en la red. Además, también aparecen hombros de baja intensidad a mayores distancias, pudiendo deberse a dominios cristalinos en los que no se han eliminado grupos oxigenados eficazmente. Las reflexiones correspondientes a paladio también se detectan a las distancias de 0,22, 0,39 y 0,27 nm. En este caso, es posible también aplicar la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño medio cristalino de las partículas de paladio. Los resultados basados en la reflexión 111, 200 y 220 se muestran en la Tabla V-7.

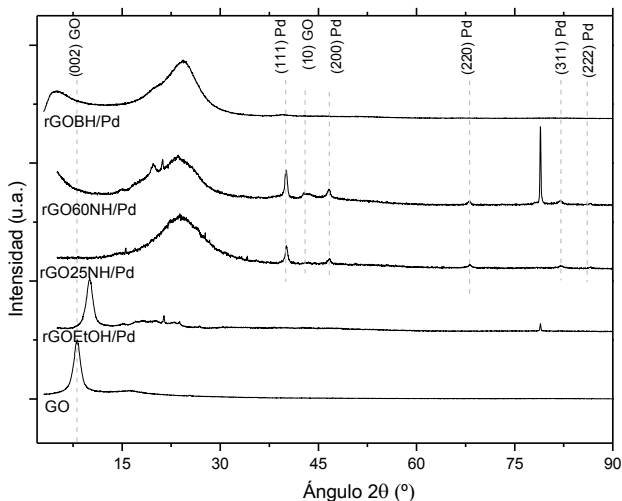


Figura V-6. Difractogramas de rayos X correspondientes a los materiales rGO-Pd normalizados a la intensidad de la reflexión 002.

Tabla V-7. Comparación de los parámetros estructurales resultantes de los difractogramas de rayos X de los materiales rGO-Pd.

	Altura (nm)	d (nm)	GO N° láminas	La (nm)	$\frac{I}{I_{max}}$	Pd La (nm)
GO	5,49	1,09	5	-	1	-
rGOEt/Pd	7,97	0,90	9	-	0,7	-
rGO25NH/Pd	0,99	0,37	3	13,3 4	0,2	20; 13; 15
rGO60NH/Pd	1,01	0,37	3	9,70	0,3	16; 22; 17
rGOBH/Pd	1,31	0,36	4	-	0,7	-

* El tamaño de las nanopartículas de paladio se calculó basándose en la reflexión 111; 200; 222

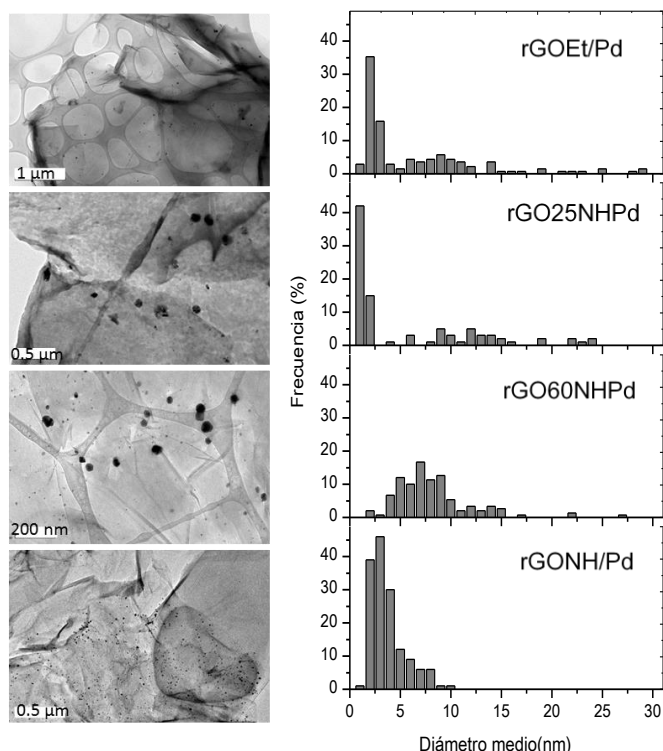


Figura V-7. Micrografías de TEM e histogramas obtenidos de los valores abstraídos a partir de dichas imágenes

Las imágenes de TEM (Figura V-7) muestran la presencia de láminas relativamente transparentes que se corresponden con el rGO. Es posible identificar también las nanopartículas de paladio, que en todos los casos se distribuyen por todo el material cubriéndolo homogéneamente, pero con un diámetro medio (\bar{d}) bastante variable, como puede verse en los histogramas de la Figura V-7. En ningún caso se utilizaron agentes protectores durante la reducción, por lo que la elevada desviación estándar del tamaño de partícula (Tabla V-8) observada en las muestras rGOEt/Pd, rGO25NH/Pd y rGO60NH/Pd es un resultado previsible. Sin embargo, las nanopartículas preparadas mediante reducción con NaBH_4 muestran una distribución de tamaños muy estrecha. La moda es muy similar para rGO/Pd, rGO25NH/Pd y rGOBH/Pd, pero notablemente diferente para el rGO60NH/Pd. Estas diferencias pueden atribuirse a los diferentes reductores utilizados.

Asimismo, en el caso de la hidracina, una temperatura de reducción mayor condujo un tamaño medio de nanopartícula menor, debido a una menor contribución de las partículas de gran tamaño.

En el presente estudio se demuestra que la síntesis en un solo paso, según se ha descrito, permite preparar rGO reducido decorado con nanopartículas de paladio con una distribución de tamaño ajustable mediante las condiciones de reducción utilizadas. Los materiales con nanopartículas de paladio de mayor tamaño de medio se caracterizan también por una alta proporción de tamaños pequeños.

Tabla V-8. Diámetro medio de las nanopartículas de paladio en los materiales rGO-Pd medidas por TEM

	\bar{d} (nm)	Moda (nm)
rGO/Pd	$19,0 \pm 14,4$	2
rGO25NH/Pd	$64,8 \pm 58,1$	1
rGO60NH/Pd	$31,6 \pm 23,6$	8
rGOBH/Pd	$5,2 \pm 2,6$	2

El estudio de las micrografías TEM permite observar diferentes morfologías de las nanopartículas de paladio. Las más frecuentes son las partículas esféricas, pero también se detectan, especialmente en el caso de los materiales GO reducidos con hidracina, otras estructuras. Esta observación se encuentra en acuerdo con los resultados obtenidos en los difractogramas de Rayos X, donde se detectan diversas facetas correspondientes a formas octaédricas, cúbicas o rómbicas (Ruditskiy *et al.*, 2014). Cada una de estas geometrías tiene una energía libre superficial característica, y esta característica está íntimamente relacionada con el comportamiento catalítico en reacciones sensibles a la estructura (Baeza *et al.*, 2012; Ruditskiy *et al.*, 2014). Por ejemplo, Kim *et al.* (Kim *et al.*, 2013a) mostraron que las nanopartículas con estructura cúbica son más activas en la hidrogenación de acetileno que aquellas con estructura octaédrica. Otros estudios mostraron una menor actividad en la hidrogenación de ciclohexeno cuando las nanopartículas de paladio tienen morfología esférica (Hu *et al.*, 2010).

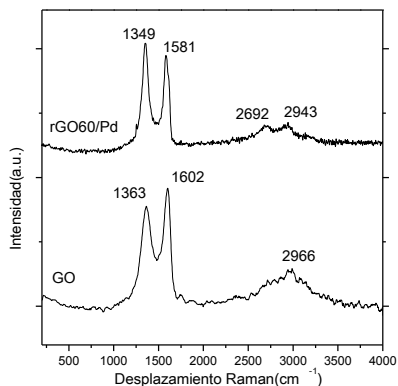


Figura V-8. Espectro Raman de GO y de una muestra reducida representativa (rGO60NH/Pd).

Los espectros de Raman (Figura V-8) muestran dos señales principales, que se corresponden con las bandas D y G con valores entre 1349–1363 y 1581–1602 cm^{-1} , respectivamente. La muestra reducida rGO60NH/Pd es desplazada a menores números de onda que la oxidada GO, lo que puede indicar interacción entre un menor número de capas (Bokobza *et al.*, 2014). Los valores obtenidos de la relación de intensidad G/D para GO60NH/Pd y GO son de 0,9 y 1,2 respectivamente y sugieren un tamaño medio similar en los dominios sp^2 . El tamaño medio en dichos dominios se calculó usando la Ecuación III-2, propuesta por Ferrari (Ferrari, 2007). Los valores de L_a obtenidos fueron 3,7 y 3,9 nm para rGO60NH/Pd y GO, respectivamente.

Los análisis termogravimétricos realizados en aire (Figura V-9), y más concretamente las curvas dTG, muestran una señal alrededor de 111 °C atribuida al agua adsorbida y debido al comportamiento higroscópico del material GO. Aparece otra señal importante en torno a 183 °C, que se relaciona con grupos oxigenados que son eliminados como CO y CO₂ por calentamiento en atmósfera de aire. La muestra rGO60NH/Pd no muestra estas dos señales debido a que la mayoría de los grupos oxigenados se han eliminado en la reducción con hidracina. La señal que corresponde a la pérdida de masa principal se encuentra entre 500 y 600 °C y se atribuye en ambos materiales con la descomposición del esqueleto de carbono por oxidación. La temperatura de oxidación es

ligeramente inferior para el material rGO60NH/Pd, en comparación con GO, lo que puede atribuirse a la presencia de grupos nitrogenados de menor estabilidad en las láminas de grafeno.

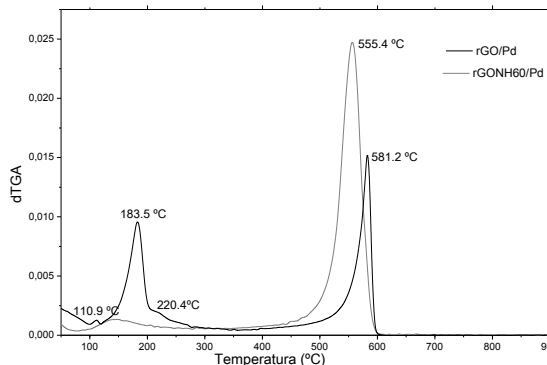


Figura V-9. Curvas de termogravimetría diferencial de GO y de una muestra reducida representativa (rGO60NH/Pd).

4. Aplicación en procesos de hidrodecloración

Los materiales de rGO-Pd fueron probados como catalizadores en la reacción de hidrodecloración en fase acuosa de 4-clorofenol a 30 y 70 °C.

La evolución de la concentración de especies químicas en el medio de reacción se puede observar en la Figura V-10. Todos los materiales catalizaron la hidrodecloración del 4-clorofenol, aunque cada catalizador mostró una actividad diferente. Sin embargo, en todos los casos la selectividad final fue muy similar, observándose principalmente fenol como producto de hidrodecloración, y detectándose únicamente trazas de ciclohexanol y ciclohexanona. El catalizador rGOEt/Pd fue el más activo a 30 °C, mostrando a los 60 min de reacción la desaparición completa del 4-clorofenol y una actividad de 11 mmol/g Pd·min. La actividad aumentó sólo escasamente, hasta 13 mmol/g Pd·min, cuando se aumentó la temperatura de reacción. La desaparición del 4-clorofenol se puede atribuir esencialmente a la hidrodecloración, con contribución despreciable de la adsorción, ya que el cierre del balance

de materia es muy cercano al 100 %. Los valores de actividad calculados se recogen en la Tabla V-9.

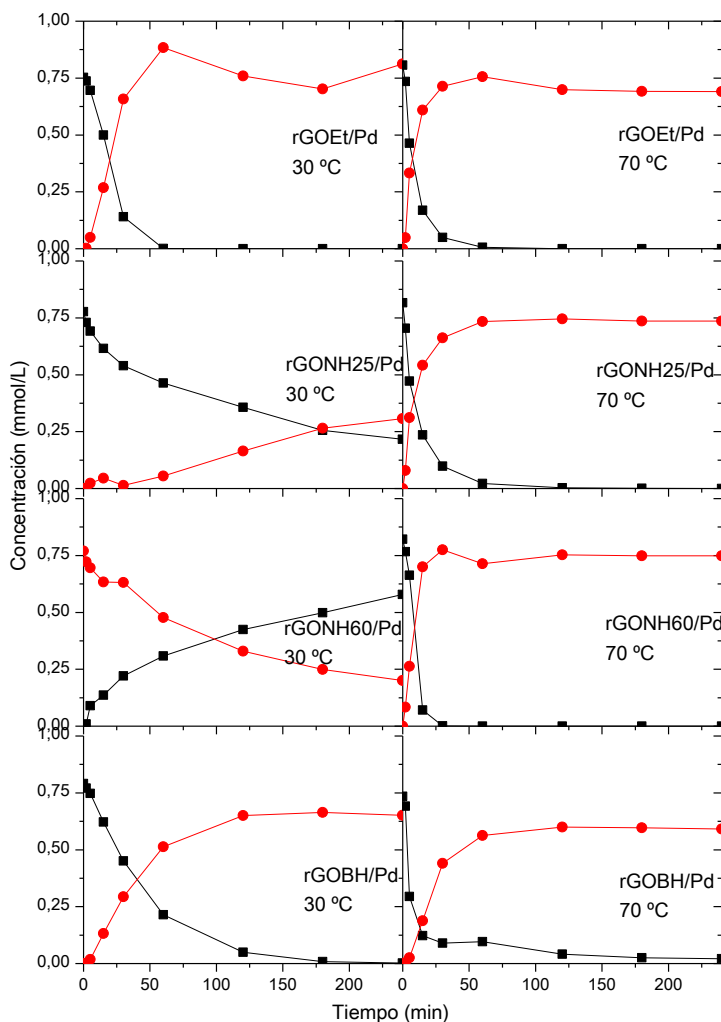


Figura V-10. Perfiles de concentración de los productos y reactivos de la reacción de hidrodecloración catalítica, utilizando varios materiales rGO-Pd a 30 y 70 °C.

El comportamiento de los catalizadores basados en rGO (rGO25NH/Pd, rGO60NH/Pd y rGOBH/Pd) es muy diferente al del material rGO/Pd, pero muy similar entre ellos. Los materiales reducidos presentan baja actividad a 30 °C (entre 2 y 4 mmol/g Pd·min), y al final del tiempo de

reacción alrededor del 25 % del 4-clorofenol está todavía presente en el medio de reacción.

Los cierres de los balances de materia están entre 67 y 100 %, mostrando una mayor interacción y adsorción del 4-clorofenol y del fenol. Además, se ha detectado, que la capacidad de adsorción de los materiales pueden jugar un papel importante, ya que en el ensayo de adsorción llevado a cabo con el material rGO25NH/Pd, se obtuvieron unos valores de adsorción del 35 % de 4-clorofenol y menos de 5 % de fenol (Figura V-11).

En las reacciones a 70 °C la actividad de los catalizadores basados en GO reducido aumenta considerablemente, especialmente en el caso del catalizador rGO60NH/Pd, que fue el más activo dentro del conjunto probado y alcanzó la conversión completa del 4-clorofenol en 30 min de reacción. El valor de actividad obtenido para rGO60NH/Pd (36 mmol/g Pd·min) es muy interesante teniendo en cuenta la baja superficie específica del catalizador y el elevado tamaño medio de las nanopartículas de paladio, que implica una menor superficie de metal expuesta pues dicho tamaño implica una menor superficie de metal expuesta. Baeza y colaboradores (Baeza *et al.*, 2015b) han mostrado que las nanopartículas de paladio de elevado tamaño pueden presentar una alta actividad cuando se encuentran soportadas sobre un soporte adecuado.

Tabla V-9. Valores de actividad calculados para la reacción de hidrodecloración catalizada por rGO-Pd a 30 y 70 °C.

T (°C)	30 °C	70 °C	30 °C	70 °C
	a ($\frac{\text{mmol}}{\text{g Pd}\cdot\text{min}}$)		TOF (min^{-1})	
rGOEt/Pd	8	9	15,0	15,7
rGO25NH/Pd	2	11	11,0	69,9
rGO60NH/Pd	2	36	5,5	108,4
rGOBH/Pd	3	15	1,3	7,3

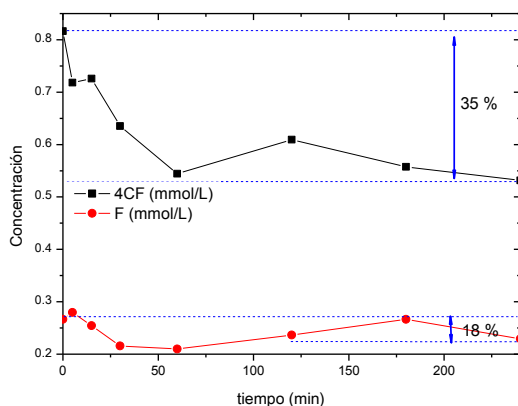


Figura V-11. Evolución de la concentración de 4-clorofenol y fenol en un ensayo de adsorción con rGO25NH/Pd.

En cuanto a los valores de TOF calculados se aprecian valores mucho más altos como efecto directo para los rGO dopados con nitrógeno, y muy especialmente para el que además, presenta un tamaño de partícula de paladio más grande (Figura V-12). Este aumento del TOF en soportes carbonosos dopados con nitrógeno se encuentra en consonancia con los resultados obtenidos utilizando como catalizadores las esferas de carbono, donde el TOF aumentaba en los catalizadores dopados.

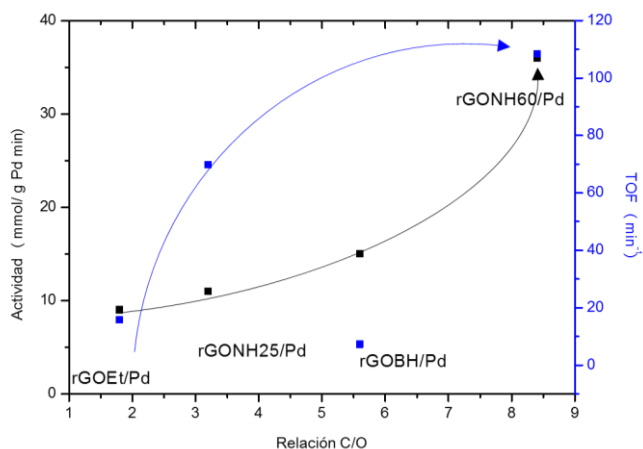


Figura V-12. Representación de la relación entre actividad catalítica en hidrodechloración a 70 °C y grado de reducción del GO.

En estudios anteriores (Capítulo IV) se ha observado que el dopaje con nitrógeno de los soportes carbonosos provoca una disminución de la energía de activación de la reacción de hidrodecloración, lo que justifica un menor aumento de la actividad con la temperatura. Sin embargo, los resultados alcanzados con el material rGOBH/Pd, que no provoca dopaje con nitrógeno durante la reducción, muestran que el grado de reducción del soporte también juega un papel relevante en la actividad catalítica.

En el caso que nos ocupa, las diferencias que existen entre los cuatro materiales sintetizados son el grado de reducción de los materiales rGO-Pd, la contribución de grupos de nitrógeno en el rGO y el tamaño de nanopartícula metálica. Los valores de actividad obtenidos para estos catalizadores no muestran una relación clara con el procedimiento de preparación, aunque en las reacciones a temperatura ambiente, el mayor carácter hidrofílico del catalizador basado en rGO podría ser relevante. Sin embargo, al aumentar la temperatura, sí se observa que el incremento de la actividad es más acusado cuanto mayor es el grado de reducción, como se observa en la Figura V-12. De igual forma, si se relaciona la actividad del catalizador tanto con los diámetros de las nanopartículas como con la relación $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ (Figura V-13), se observa que la actividad aumenta cuanto menor es $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$, especialmente al aproximarnos al valor de 0,69. Gomez-Sainero ya había demostrado la relevancia de esta relación y el valor de 0,7 se postula como óptimo para alcanzar una mayor actividad (Gómez-Sainero *et al.*, 2002). Sin embargo, sería posible también relacionar la actividad con el tamaño de las nanopartículas de paladio, porque como ya se ha comentado anteriormente, parece posible atribuir a nanopartículas de tamaños elevados una mayor actividad, dependiendo siempre del soporte donde se encuentren soportadas.

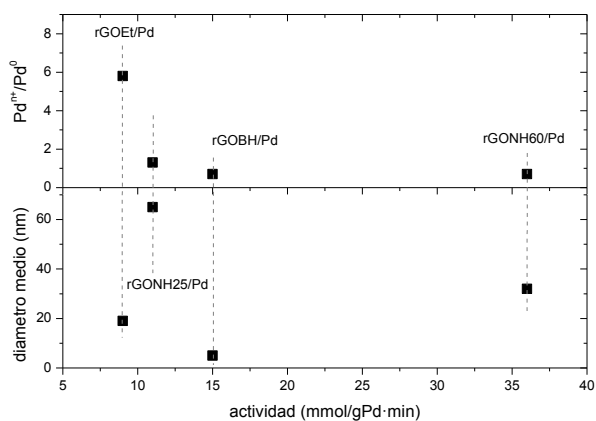


Figura V-13. Relación entre la actividad de los catalizadores rGO-Pd y las características propias de las nanopartículas de paladio.

5. Observaciones finales

En este capítulo se ha mostrado la obtención de materiales basados en GO reducido, con diferentes niveles de reducción, y decorados con nanopartículas de paladio en una síntesis de un solo paso, utilizando óxido de grafeno obtenido a partir de grafito como material de partida. Estos materiales presentan una baja superficie específica y escaso volumen de poro, particularmente después de la reducción con hidracina. Precisamente, los materiales rGO-Pd tratados con este compuesto incorporaron nitrógeno en su estructura, tal y como se deduce del análisis químico. La presencia de nitrógeno en las láminas gráficas da lugar además defectos cristalinos. El análisis XPS mostró que el estado de oxidación del metal depende también del tratamiento químico. La distribución de los tamaños medios de las nanopartículas de paladio fue relativamente estrecha, teniendo en cuenta que no se hizo uso de agente protectores.

Los materiales rGO-Pd fueron probados como catalizadores en la reacción de hidrodechloración. El material rGO-Pd más oxidado fue el más activo a temperatura ambiente. Sin embargo, la actividad de los

materiales rGO-Pd más reducidos aumentó notablemente a temperaturas altas de reacción, independiente del grado de reducción.

CAPÍTULO VI.

Materiales compuestos C/arcilla-Pd y su empleo como catalizadores

-
- 1. Consideraciones iniciales*
 - 2. Preparación de materiales compuestos C/arcilla-Pd*
 - 3. Caracterización de los catalizadores*
 - 4. Aplicación de los materiales C/arcilla-Pd en procesos de hidrodecloración*
 - 5. Conclusiones*
-

1. Consideraciones iniciales

A lo largo de este trabajo, se han estudiados diversos tipos de materiales basados en C, y se ha tratado de recalcar la diversa naturaleza de estos y como dependen de ella sus propiedades y características. Además de los carbones moldeados, de los dopados y/o de los derivados de otras estructuras también basadas en carbono, existen otro tipo de materiales que pueden presentar base carbonosa, conocidos como materiales compuestos o composites y que tienen gran interés. Dentro de este tipo de materiales, se encuentran los nanocomposites arcilla-polímero, que a su vez pueden utilizarse como intermedio de la síntesis de compuestos carbonosos (Kyotani *et al.*, 1988; Darder y Ruiz-Hitzky, 2005; Fernandez-Saavedra *et al.*, 2008). Existen muchos trabajos en los que se describe la preparación de materiales carbonosos nanoestructurados por silicatos (Kyotani *et al.*, 1988; Kyotani *et al.*, 1994). Posteriormente se han descrito otros métodos, en los que se empleó otro tipo de arcilla microfibrosa de elevada superficie específica y porosidad, conocida como sepiolita, utilizando precursores de carbono muy variados, como sacarosa (Bakandritsos *et al.*, 2004; Darder y Ruiz-Hitzky, 2005; Ruiz-Hitzky *et al.*, 2011), gelatina (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2011) o caramelo (Ruiz-Garcia *et al.*, 2013; Ruiz-Garcia *et al.*, 2014). La arcilla sepiolita muestra la particularidad de presentar grupos silanol superficiales, lo que representa una importante ventaja, al poder utilizarse para funcionalizar los sistemas formados, por lo que este tipo de mineral de la arcilla resulta muy atractivo en comparación con arcillas convencionales bidimensionales.

En relación con estos materiales compuestos, se ha descrito en la bibliografía la posibilidad de combinar de forma directa arcillas y materiales a base de grafeno, tanto óxido de grafeno como óxido de grafeno reducido, disperso en agua (Yoo *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015; Ruiz-Hitzky *et al.*, 2016). Se han llegado a reducir los óxidos de grafeno en presencia de nanoláminas de montmorillonita (Narayanan *et al.*), y se han formado dispersiones estables de materiales de carbono,

tales como nanotubos de carbono (Fernandes y Ruiz-Hitzky, 2014) o nanoláminas de grafeno (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2016). Estos sistemas preparados con nanoláminas de grafito pueden producir dispersiones acuosas estables de gran interés para diversas aplicaciones, como por ejemplo pinturas conductoras y materiales flexibles provistos de conductividad eléctrica (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2016).

Como ya se ha comentado, la arcilla sepiolita presenta un alto número de grupos silanol en la superficie, lo que favorecerá la posible formación y anclaje de nanopartículas, principalmente metálicas (Pecharroman *et al.*, 2006; Aranda *et al.*, 2008; Letaief *et al.*, 2011). Así, la posibilidad de combinación de las nanoláminas de grafeno y/o nanotubos de carbono con la arcilla sepiolita, facilitando la funcionalización del material con nanopartículas de paladio, y presentando además propiedades conductoras, permiten plantear la posibilidad de su uso como catalizadores en la reacción de hidrodecloración.

2. Preparación de materiales compuestos C/arcilla-Pd

La obtención de los materiales de C/arcilla-Pd, se realizó en base a trabajos previos (Ruiz-Hitzky, 2016), como se ha descrito en el apartado #III-2.4. El procedimiento se basó en una sencilla dispersión ultrasónica de los distintos componentes que forman los materiales. Con ello se obtuvieron unas dispersiones formadas por componentes carbonosos, siendo estos las nanoláminas de grafito (GNP) y/o nanotubos de carbono multipared (NTC), un componente de naturaleza silícica como lo es el mineral de la arcilla sepiolita (SEP), y una sal metálica, como el PdCl₂. Los materiales se prepararon con una concentración nominal constante de paladio de 1,2 % en peso, respecto del peso total del material compuesto, variándose la contribución de GNP y NTC. La nomenclatura correspondiente a los materiales C/arcilla-Pd se muestra en la Tabla VI-1, donde se indica las proporciones de cada componente.

Tabla VI-1. Nomenclatura y proporción de componentes en los materiales compuestos C/arcilla-Pd.

	SEP	GNP	NTC	PdCl ₂
	(p/p, base sepiolita)			(p/p, base mezcla total)
S:2G:0.02N/Pd	1	2	0,02	2
S:2G/Pd	1	2	0,00	2
S:0.2G:0.02N/Pd	1	0,2	0,02	2
S:0.02N/Pd	1	0	0,02	2
S/Pd	1	0	0,00	2

3. Caracterización de los catalizadores

Se realizó análisis químico elemental de los materiales C/arcilla-Pd para conocer la cantidad de carbono que presentan, recogiendo los resultados en la Tabla VI-2. Se observa que, tal y como se esperaba, el contenido de C disminuye al hacerlo la cantidad de GNP y NTC añadidos a la dispersión. Las muestras 1S:2G:0.02N/Pd-S:2G/Pd y S:0.02N/Pd-S/Pd muestran valores próximos entre ellos. Por tanto, las proporciones en la mezcla inicial permiten controlar bien la composición de los materiales híbridos.

Tabla VI-2. Composición química elemental de los materiales compuestos C/arcilla-Pd.

	C	H	N	S	SEP *
	(% p.)				
1S:2G:0.02N/Pd	56,13	0,93	0,047	0,01	42
1S:2G/Pd	60,24	0,83	0,037	0,030	38
1S:0.2G:0.02N/Pd	21,12	1,62	0,070	0,000	76
1S:0.02N/Pd	1,910	1,740	0,035	0,015	95
1S/Pd	0,25	1,78	0,040	0,020	97

*: estimado por diferencia, teniendo en cuenta que la carga de paladio nominal es de 1,2 % peso para todas las muestras.

Del estudio de las isothermas de adsorción-desorción que se muestran en la Figura VI-1, se pudieron deducir las propiedades texturales de los materiales C/arcilla-Pd. La superficie y porosidad de la arcilla de partida, que tiene alta contribución de micro y mesoporosidad (S_{BET} y S_{EXT} 344 y 221 m²/g, respectivamente; $V_{poro} \sim 0,577$ cm³/g), confiere

una porosidad relativamente alta a las muestras donde la carga de la sepiolita es mayor que la de los materiales de C. Tras combinar la arcilla con los GNP y los NTC, obteniendo los materiales S:2G:0,02N/Pd y S:2G/Pd, tanto el volumen como las áreas disminuyen (S_{BET} y S_{EXT} 41 y 40 m^2/g respectivamente; $V_{poro} \sim 0,125 \text{ cm}^3/g$), debido a la dilución de la arcilla con el GNP, que es el componente mayoritario en esos materiales. Los valores de los parámetros texturales se encuentran recogidos en la Tabla VI-3.

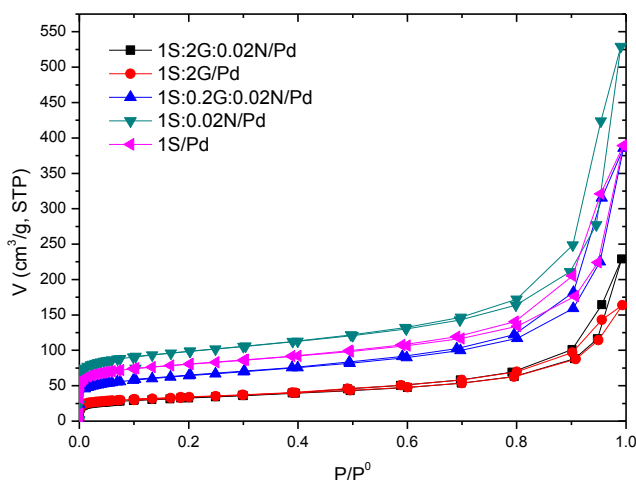


Figura VI-1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los materiales C/arcilla-Pd.

Tabla VI-3. Propiedades texturales obtenidas a partir de los datos de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K.

	S_{BET}	S_{EXT}	V_{micro}	$V_{meso \text{ estr}}$	V_{meso}
	(m^2/g)		(cm^3/g)		
SEP	334	221			
1S:2G:0.02N/Pd	113	119	0	0,045	0,15
1S:2G/Pd	116	113	0	0,045	0,15
1S:0.2G:0.02N/Pd	221	208	0	0,071	0,28
1S:0.02N/Pd	333	258	0,022	0,096	0,30
1S/Pd	272	210	0,018	0,074	0,30

Los materiales presentan isotermas tipo I/II con bucles de histéresis tipo H3 según la clasificación de la IUPAC. La presencia de microporos

se atribuye principalmente a la naturaleza microporosa de la sepiolita, patente principalmente en los materiales que tienen como componente principal la sepiolita (1S:0,02N/Pd; 1S/Pd).

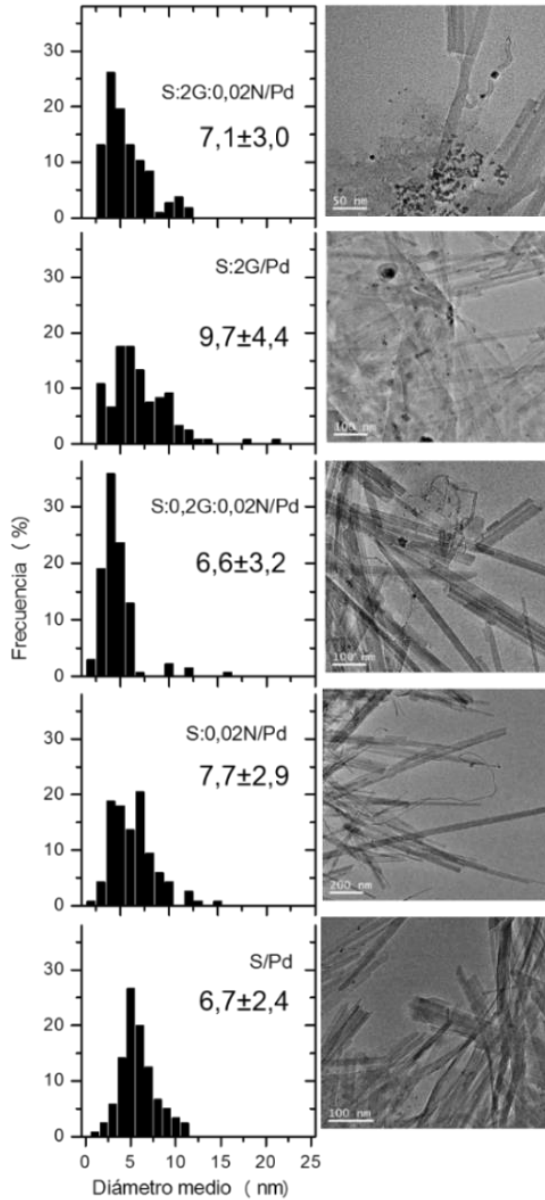


Figura VI-2. Micrografías TEM de los materiales C/arcilla-Pd e histogramas de las nanopartículas de paladio obtenidos a partir de estos

En las imágenes obtenidas mediante TEM (Figura VI-2) se puede observar, en todas ellas, la presencia de la sepiolita, identificable por su aspecto fibroso. Así mismo, se distinguen entre las fibras de la arcilla los nanotubos de carbono en las muestras que lo contienen. Aunque el material laminar GNP es más difícil de intuir, debido a las pocas láminas que lo forman y su apariencia casi transparente en TEM, se puede identificar en las muestras 1S:2G:0,02N/Pd, 1S:2G:/Pd y 1S:0,2G;0,02N/Pd.

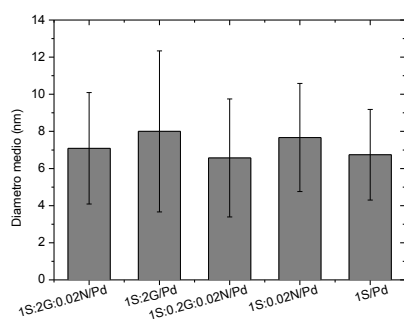


Figura VI-3. Diámetro medio calculado para cada catalizador C/arcilla-Pd.

El paladio se encuentra en forma de nanopartículas, disperso por toda la muestra, pero mayoritariamente sobre la sepiolita, anclándose probablemente a los grupos silanol que presenta la arcilla en superficie. En todos los casos el tamaño de partícula obtenido fue equivalente, como se puede apreciar en la Figura VI-3, pero en el caso de los materiales que contienen una proporción mucho mayor de GNP, como lo son 1S:2G:0,02N/Pd y 1S:2G/Pd, se encontraron algunos agregados de estas nanopartículas. El hecho de que se formen nanopartículas de un tamaño medio determinado, no se encuentra descrito anteriormente en la bibliografía, donde para la síntesis controlada de nanopartículas de Pt, Au o TiO₂ fue necesaria la adición de agentes protectores (Pecharroman *et al.*, 2006; Aranda *et al.*, 2008; Letaief *et al.*, 2011; Ma y Zhang, 2016), lo que supone una mejora en la metodología empleada.

El análisis XPS del espectro del O 1s (Figura VI-4) para tres de las muestras más representativas C/arcilla-Pd, muestra una proporción

similar de enlaces Si-O-Si (~ 532 eV) correspondiente a la estructura de la arcilla, y de los enlaces O-H (~ 533 eV) que corresponden a los grupos silanoles. Además, la muestra 1S:2G:0,02N/Pd, muestra una señal adicional que puede atribuirse a grupos CO, en torno a 536,5 eV, presentes en los bordes y/o posibles defectos de los GNP.

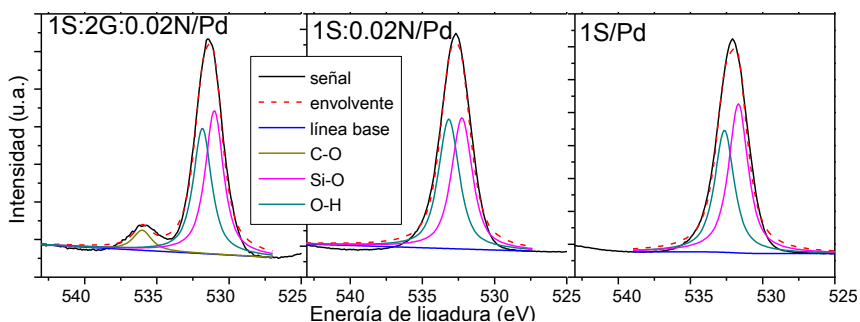


Figura VI-4. Espectros O 1s para las muestras 1S:2G:0,02N/Pd, 1S:0,02N/Pd, 1S/Pd.

La conductividad eléctrica también se vio modificada en función de la cantidad y tipo de material de C presente, obteniendo valores de 0 a 241 S/m, medidos por el método de 4 puntas (Tabla VI-4)

Tabla VI-4. Conductividad eléctrica en el plano para cada material C/arcilla-Pd.

	$\sigma^=$ (S/m)
1S:2G:0.02N/Pd	241
1S:2G/Pd	19
1S:0.2G:0.02N/Pd	1,8
1S:0.02N/Pd	<1
1S/Pd	no detectada

4. Aplicación de los materiales C/arcilla-Pd en procesos de hidrodecloración

Los materiales C/arcilla-Pd fueron evaluados como catalizadores en la reacción de hidrodecloración del 4-clorofenol a 30 °C, conforme al procedimiento descrito en el apartado #III-3. Los perfiles de la evolución de las concentraciones de reactivo y productos pueden verse

en la Figura VI-5, observándose que a los 60 minutos de reacción el 4-clorofenol ha sido completamente eliminado, a excepción de la reacción donde el catalizador fue S/Pd, es decir el material que no contiene carbono. En todos los casos la selectividad de la reacción fue dirigida exclusivamente a fenol. Las actividades que presentan los catalizadores C/arcilla-Pd cambian significativamente en función de su composición. Así, el material S/Pd es el que muestra una menor actividad a 30 °C, de tan solo 16 mmol/g Pd·min, mientras que los materiales 1S:2G:0.02N/Pd y 1S:2G/Pd presentan una actividad ligeramente mayor. Sin embargo, el material 1S:0.2G:0.02N/Pd muestra una actividad mucho más elevada. Este catalizador alcanza a 30 °C una actividad de 56 mmol/g Pd·min, valor que dobla e incluso triplica los valores obtenidos por los otros catalizadores (Tabla VI -5). No existe una tendencia respecto a la concentración de GNP y NTC y la actividad, así el material con mayor contenido de carbono no es el más activo. Sin embargo, la adición de una pequeña cantidad de GNP o NTC mejora sustancialmente el comportamiento catalítico. El aumento de la actividad puede atribuirse en parte a que las propiedades electrónicas del material mejoren, y por tanto lo haga también la transferencia electrónica. En trabajos anteriores se ha descrito que los soportes gráficos, con una elevada conductividad y capacidad para deslocalizar carga, pueden mejorar la actividad de los catalizadores Pd/C en hidrotratamientos gracias a un mayor *spill-over* de hidrógeno (Feng *et al.*, 2015). Sin embargo, tal como se ha comentado anteriormente, el material con mayor proporción de GNP y NTC no es el más activo. La mayor actividad catalítica de la muestra S:0.2G:0.02N/Pd, puede estar relacionada además con sus propiedades texturales del material, pues debido a la baja proporción de GNP y NTC que presenta conserva aún la mayor parte de la porosidad atribuida a la sepiolita.

Los catalizadores se evaluaron también en la reacción de hidrodecloración a 50 y 70 °C. La evolución de la concentración de las especies implicadas se muestra en la Figura VI-6. Al igual que en los ensayos a 30 °C, la hidrodecloración del 4-clorofenol conduce de forma exclusiva a fenol. Los cambios en la velocidad de desaparición del

4-clorofenol con la temperatura de reacción y el tipo de soporte se ven reflejados en las constantes cinéticas y las actividades catalíticas mostradas en la Tabla VI -5.

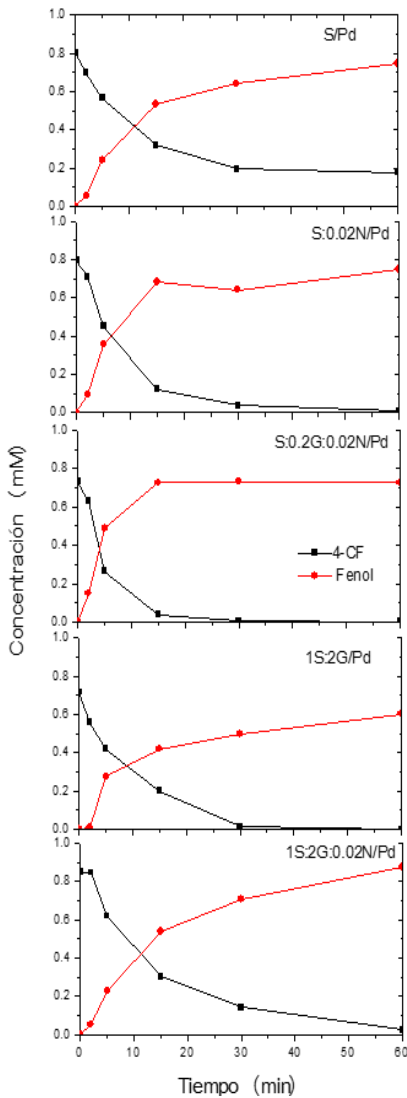


Figura VI-5. Evolución de la concentración de especies en la hidrogenación de 4-clorofenol con materiales C/arcilla-Pd (■: 4-clorofenol, ●) a 30 °C, 800 rpm y 2,4 mg Pd/L.

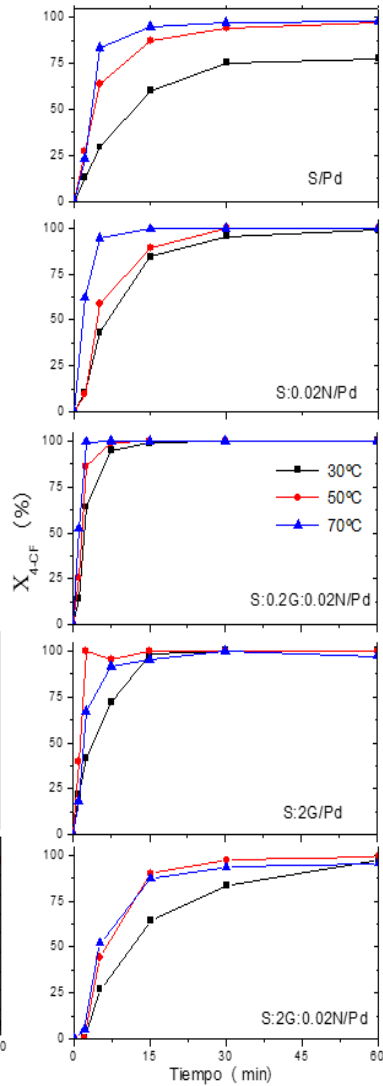


Figura VI-6. Conversiones de la concentración de 4-clorofenol en la reacción de hidrogenación catalizada por C/arcilla-Pd a 30–70 °C, 800 rpm y 2,4 mg Pd/L.

El cambio de la actividad con la temperatura es diferente para cada material evaluado, aunque en el caso de S:2G:0.02N/Pd, S:2G/Pd y S/Pd el comportamiento es similar, tal como se observa en la Figura VI-7. Aun así, el catalizador S/Pd se mantiene como el menos activo, a pesar de que la energía de activación calculada para él (32,9 kJ/mol) sea la más alta. Los catalizadores S:2G:0.02N/Pd y S:2G/Pd presentan energías de activación similares de 15 y 17,6 kJ/mol, respectivamente.

El catalizador 1S:0.02N/Pd destaca por el aumento que experimenta su actividad con la temperatura, pasando de 25 a 108 mmol/g Pd·L, de acuerdo con una energía de activación de 32,8 kJ/mol. Este resultado muestra la sinergia que establece en concreto los NT con la sepiolita, y que se manifiesta de forma más acusada a alta temperatura.

Resulta también destacable el comportamiento del catalizador 1S:0.2G:0.02N/Pd, que aumenta hasta casi 160 mmol/g Pd·L y se mantiene como el más activo en todo el intervalo de temperatura. Se muestra así, el buen balance alcanzado entre la composición del material y las propiedades conductoras y texturales. Cabe comentar que en el caso de los capítulos anteriores se observó que la estrategia estudiada del dopaje con nitrógeno de materiales carbonosos, aumentó de forma general la actividad a temperatura ambiente, pero dicha mejora respecto de los catalizadores no dopados no se mantuvo a altas temperaturas. En el caso de 1S:0.2G:0.02N/Pd se cuenta con un material más flexible en cuanto a la actividad a diferentes temperaturas de operación, si bien no es capaz de hidrogenar el fenol producido en la hidrodecloración del 4-clorofenol como algunos de los materiales Pd/C y Pt/C descritos anteriormente.

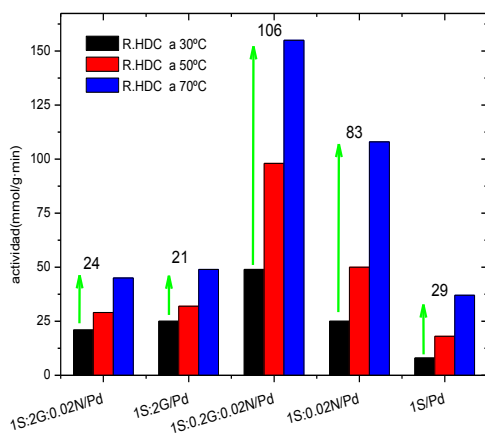


Figura VI-7. Valores de las actividades catalíticas para la reacción de hidrodecloración en el intervalo de temperaturas 30–60 °C para cada material utilizado como catalizador.

Tabla VI -5. Parámetros cinéticos y selectividades obtenidas a partir de la reacción de hidrodechloración con los catalizadores C/arcilla-Pd variando la temperatura de reacción

	T (°C)	B.M. (%)	S _F (%)	k _{4-CF} (min ⁻¹)	R ²	a ($\frac{\text{mmol}}{\text{g Pt}\cdot\text{min}}$)	Ea ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
1S:2G:0.02N/Pd	30	> 99%	100	0,0603	0,996	21	17,6±1
	50	> 99%	100	0,0896	0,94	29	
	70	> 99%	100	0,1364	0,9992	45	
1S:2G/Pd	30	84	100	0,0826	0,98	25	15,0±4
	50	96	100	0,1082	0,95	32	
	70	98	100	0,1667	0,97	45	
1S:0.2G:0.02N/Pd	30	99	100	0,1596	0,97	56	22,8±2
	50	> 99%	100	0,3083	0,97	100	
	70	> 99%	100	0,4767	0,9992	159	
1S:0.02N/Pd	30	95	100	0,0747	0,996	25	32,8±0
	50	93	100	0,1536	0,94	50	
	70	> 99%	100	0,3425	0,9992	108	
1S/Pd	30	> 99%	100	0,0469	0,97	16	32,9±0
	50	98	100	0,0937	0,93	30	
	70	> 99%	100	0,2025	0,90	64	

5. Conclusiones

En este capítulo se ha abordado la preparación de nanocomposites, formados vía ensamblaje de arcilla, GNP, nanotubos de carbono y nanopartículas de paladio. Los materiales C/arcilla-Pd mostraron unas características químicas y eléctricas dependientes de la proporción de cada componente. Se comprobó que la porosidad varía, pero siempre está basada principalmente en la de la arcilla sepiolita de partida. Las nanopartículas de paladio fueron sintetizadas por simple dispersión del precursor, sin necesidad de emplear agentes directores de estructura. A pesar de ello, la dispersión del diámetro medio de estas partículas fue bastante estrecha, sobre todo teniendo en cuenta las condiciones de síntesis. Los tamaños medios fueron equivalentes para todos los materiales, lo que indica la posibilidad de preparar nanopartículas de paladio, sin necesidad de agente protector, de forma reproducible y sobre un soporte de base silícica.

Los materiales fueron probados como catalizadores en la reacción de hidrodecloración catalítica. Todos los catalizadores mostraron selectividad exclusiva a fenol, pero en cuanto a las actividades catalíticas mostraron notables diferencias. Así, la máxima actividad a todas las temperaturas probadas, fue alcanzada por el material 1S:2G:0,02N/Pd, lo que puede ser atribuido a la combinación de las propiedades texturales y eléctricas, pudiendo favorecer así el área de contacto catalizador-reactivo y la transferencia electrónica.

Las energías de activación de la reacción también se vieron influenciadas por la preparación de cada catalizador, siendo bastante evidente el aumento de las mismas cuanto mayor fue el contenido de sepiolita. No obstante, en todos los casos se encuentra dentro del intervalo de energías habitual en el que se encuadra este tipo de reacciones.

CAPÍTULO VII.

Modificación de carbones activados y su uso en procesos de hidrotloración

-
- 1. Consideraciones iniciales*
 - 2. Preparación de los catalizadores Pd/CA a partir de carbones activados modificados*
 - 3. Caracterización de los catalizadores Pd/CA*
 - 4. Aplicación de los catalizadores en procesos de hidrotloración*
 - 5. Conclusiones*
-

1. Consideraciones iniciales

La búsqueda de nuevos materiales es uno de los temas centrales en investigación, especialmente en el ámbito de los materiales carbonosos. La investigación para obtener materiales avanzados que mejoren las características de dispositivos electroquímicos o de sistemas catalíticos, como ejemplos comunes de aplicación, lleva y cada vez más a estructuras complejas. En contraposición a este tipo de materiales, se encuentran los carbones activados (CA), sólidos de naturaleza carbonosa con una estructura porosa muy desarrollada. Estos carbones son sencillos de preparar y por tanto presentan un bajo coste. Su uso como soporte de catalizadores metálicos es conocido desde hace muchos años, por lo que parece reunir las características necesarias para trabajar a partir de ellos. Dentro de las posibles modificaciones que se pueden aplicar a los CA, se encuentra la alteración de la composición química, al menos en la superficie del carbón, que puede resultar de elevado interés en diversas aplicaciones. La funcionalización y el dopaje de materiales carbonosos con heteroátomos como nitrógeno o boro, introduce sitios activos en la superficie, modificando sus propiedades ácido-base y favoreciendo la transferencia y reactividad química (Li *et al.*, 2013)

Debido a ello, diversos autores han utilizado carbones activados dopados como catalizadores o como soportes de los mismos (Kim *et al.*, 2013b) utilizaron un carbón comercial que se modificó utilizando NH_3 en fase gas, siendo utilizado en la eliminación de percloratos en aguas. De igual manera también se ha descrito el uso de carbones activados dopados con nitrógeno como catalizadores en reacciones de oxidación (Sousa *et al.*, 2011). Así pues, en el siguiente capítulo se describe la modificación de un carbón activado dopado con diferentes agentes dopantes, temperaturas y tiempos de tratamiento. Los carbones fueron caracterizados y utilizados como material de soporte de partículas de paladio para su uso como catalizadores. La reacción en la que fueron

evaluados fue la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol, en donde se estudió la influencia que la presencia de heteroátomos puede tener en la actividad y la selectividad de la misma. De esta forma, se complementan los capítulos anteriores basados en materiales más complejos.

2. Preparación de los catalizadores Pd/CA a partir de carbones activados modificados

Los materiales utilizados en este capítulo fueron preparados a partir de un carbón activado comercial (Capsuper) tal y como se describe en el apartado #III-2.2. Las variables del proceso de pirólisis fueron los compuestos utilizados para modificar el carbón (piridina y 1,10-fenantrolina), la temperatura (700 y 900 °C) y el tiempo del tratamiento térmico (1 y 3 horas). El resumen de cómo se modificaron los carbones, teniendo en cuenta las variables ya mencionadas se reflejan en la Tabla VII-1.

Tabla VII-1. Condiciones de síntesis y nomenclatura de los carbones activados modificados

Carbón preparado	Agente dopante	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Capsuper	-	-	-
Py700-1	Piridina	700	1
Py700-3			3
Py900-1		900	1
Py900-3			3
Ph700-1	1,10-fenantrolina	700	1
Ph700-3			3
Ph900-1		900	1
Ph900-3			3

Los carbones activados modificados con compuestos nitrogenados fueron utilizados como soporte catalítico de paladio. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación a humedad incipiente, utilizando

una disolución de PdCl₂ en HCl 0,1 M, como se describe en el apartado #III-2.5.1. Los catalizadores obtenidos presentaron una carga nominal de 0,75 % en peso de paladio.

3. Caracterización de los catalizadores Pd/CA

Los materiales preparados a partir de carbón activado Capsuper y las distintas fuentes de nitrógeno seleccionadas, fueron analizados mediante análisis químico elemental. El carbón Capsuper, contiene casi un 80 % en peso de carbono, presenta también nitrógeno de origen desconocido en su composición, y se estima una contribución de oxígeno en el carbón activado utilizado como blanco del 17 % en peso. Se trata de un carbón activado obtenido por activación química con ácido fosfórico, por lo que también presenta este heteroátomo en forma de distintos grupos funcionales.

La cantidad de nitrógeno presente en los carbones preparados, dependerá de tres factores: agente dopante utilizado, temperatura del proceso térmico y tiempo de residencia del mismo. Tal como muestra la Tabla VII-2, los carbones modificados utilizando 1,10-fenantrolina son los que presentan una contribución mayor de nitrógeno, entre 4,2 y 3,2 % en peso, siendo comparativamente iguales cuando a la misma temperatura se mantuvo el tratamiento térmico 1 o 3 horas. Hay que tener en cuenta, que durante el tiempo de tratamiento no se mantiene una alimentación en continuo de 1,10-fenantrolina, sino que el carbón se impregna con una solución de la misma, y éste es el que se somete a tratamiento térmico en atmósfera inerte. Esa es la mayor diferencia respecto del dopaje del carbón con piridina. En este caso, el tiempo de residencia del tratamiento térmico sí que influye de forma directa sobre la cantidad de nitrógeno incorporado sobre el carbón activado, debido a que la piridina es alimentada de forma constante en el reactor, en una corriente de N₂ saturada en dicho compuesto, obteniendo valores medios de 0,5 % para los carbones tratados durante 1 hora y 1,3 % en peso, de nitrógeno cuando el tiempo de residencia se incrementó hasta

las 3 horas. En todos los carbones modificados se observa un claro descenso de la contribución de oxígeno, de entre un 7 y un 10 % en peso aproximadamente. Si se analiza desde la relación O/C, y en comparación con el carbón inicial, dicha relación se reduce a la mitad, de 0,2 a 0,1 %, relacionándose con la pérdida de los grupos superficiales oxigenados característicos de los carbones activados, por evolución térmica y posiblemente por reacción con los agentes dopantes.

Tabla VII-2. Composición de los carbones modificados obtenidos a partir del análisis químico elemental.

	C	H	N	S	O*	N/C	O/C
	(% p.)					(p/p)	
Capsuper	79,95	2,58	0,29	0,01	17	0,00	0,21
Py700-1	87,13	1,70	0,71	0,03	10	0,01	0,12
Py700-3	86,49	1,47	1,22	0,02	11	0,01	0,12
Py900-1	87,72	1,03	0,42	0,03	11	0,00	0,12
Py900-3	89,60	0,92	1,35	0,01	8	0,02	0,09
Ph700-1	85,51	1,95	4,19	0,02	8	0,05	0,10
Ph700-3	86,54	1,58	4,15	0,02	8	0,05	0,09
Ph900-1	85,93	1,02	3,16	0,01	10	0,04	0,12
Ph900-3	88,25	1,09	3,15	0,04	7	0,04	0,08

* el % O fue estimado por diferencia, pudiendo el resultado incorporar otros heteroelementos tales como P. La carga nominal de Pd es de 0,75 %.

Las propiedades texturales de los carbones modificados fueron estudiadas mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. En general, todas las isotermas pueden catalogarse como la combinación de isotermas tipo I y tipo IV, a bajas y altas presiones relativas respectivamente, según la clasificación de la IUPAC. La isoterma tipo I se caracteriza por la subida brusca del volumen de N₂ adsorbido a bajas presiones, que corresponde con el llenado de los microporos, a diferencia de la isoterma tipo IV característica de adsorbentes mesoporosos. El ciclo de histéresis en todos los casos se aproxima al tipo H4, ya que no presentan adsorción limitada a presiones altas,

asociándose a poros con forma de hendidura o laminares. En carbones activados suele atribuirse a los espacios existentes entre las láminas de la estructura turboestrática que los componen.

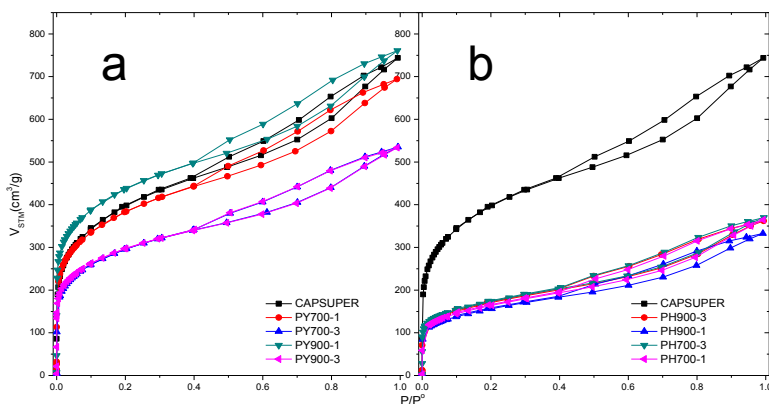


Figura VII-1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de carbones modificados con a) piridina, b) 1,10-fenantrolina.

Los materiales preparados a partir de piridina, mostraron superficies específicas, tanto BET como externa, muy similares a las del carbón comercial de partida, especialmente en el caso de los carbones tratados durante una sola hora. Los que permanecieron a alta temperatura durante 3 horas mostraron un ligero descenso, presentando una pérdida de la superficie BET y del área externa de en torno al 32 %. Esta diferencia puede atribuirse a la constante alimentación en el reactor de piridina en fase gas, que da lugar a la deposición de carbono pirolítico sobre el carbón, produciendo así un taponamiento de poros. Es destacable también que la relación entre el volumen de mesoporos y microporos se mantiene constante. Sin embargo, en el caso de los carbones modificados con 1,10-fenantrolina se obtuvo un cambio mucho más relevante respecto al carbón Capsuper de partida. En primer lugar, la superficie BET se redujo drásticamente, llegando a niveles menores de la mitad de la del carbón inicial, y de entorno la mitad para la superficie externa. Así pues, la impregnación con 1,10-fenantrolina parece conducir tras la pirólisis, al bloqueo de la porosidad del carbón Capsuper. Se detectan pocas diferencias en función de la

temperatura y el tiempo del tratamiento térmico, estando todos los valores de las superficie BET entre 543 y 600 m²/g. Las relaciones entre los volúmenes de mesoporos y microporos son muy similares para todos los carbones modificados con 1,10-fenantrolina, siendo su valor en torno a 5, lo que indica una alta prevalencia de la mesoporosidad. En cambio, el carbón de partida presenta una relación cercana a 2, es decir con una contribución de microporosidad mucho mayor. Ello puede deberse a la sorción preferencial en los microporos del agente dopante y a una mayor facilidad para el bloqueo de los microporos por el carbón piróclítico.

Tabla VII-3. Características texturales de los carbones activados modificados calculadas a partir de las isotermas de N₂ a 77 K.

	S _{BET} (m ² /g)	S _{EXT}	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro}	\bar{d}_{BJH} nm
Capsuper	1600	682	0,72	0,32	3,7
Py700-1	1339	705	0,66	0,32	3,7
Py700-3	1031	485	0,51	0,25	3,7
Py900-1	1514	649	0,68	0,40	3,7
Py900-3	1032	481	0,51	0,25	3,8
Ph700-1	570	398	0,44	0,072	4,5
Ph700-3	600	397	0,43	0,086	4,4
Ph900-1	543	353	0,38	0,081	4,3
Ph900-3	593	394	0,42	0,084	4,3

Los cambios en la estructura del carbón activado también fueron estudiados a partir de micrografías tomadas mediante TEM. Como muestras representativas se estudiaron el carbón inicial, y los modificados con 1,10-fenantrolina y piridina a 900 °C durante 3 h. No se detectan diferencias morfológicas importantes entre el carbón inicial y los modificados. Sin embargo, el carbón dopado con piridina sí que parece mostrar una superficie con contornos más nítidos, pudiéndose

deber a la deposición pirolítica de carbono en su superficie más externa.

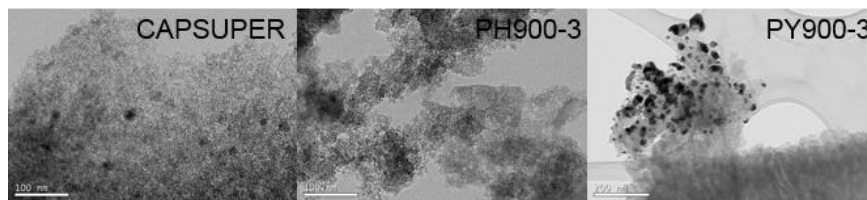


Figura VII-2. Micrografía TEM de tres muestras representativas de catalizadores Pd/CA

La técnica de microscópica TEM fue utilizada también para estudiar la morfología y el tamaño de la fase metálica de los catalizadores preparados con carbones modificados utilizando un tiempo de tratamiento de 3 horas. Las imágenes muestran materiales con partículas metálicas, de forma esférica, de tamaños muy variados y mayores a los esperados en comparación con los catalizadores mostrados en los capítulos anteriores. Los histogramas obtenidos a partir de estas imágenes, muestran una distribución de tamaño de partícula muy similar para los catalizadores basados en el carbón de partida y el modificado a 700 °C , mientras que los catalizadores preparados a partir de carbones modificados a 900 °C muestran un diámetro superior de las partículas de Pd. Así, los valores obtenidos de diámetro promedio resultan elevados, entre 34 y 54 nm, y con una desviación estándar bastante amplia, de hasta 23 nm. La distribución de tamaño obtenida muestra en su mayoría partículas de entre 20 y 40 nm, aunque tanto para los catalizadores preparados a 700 °C, como para el carbón de partida, un 40 % de las partículas metálicas contadas presentan tamaños de partícula de en torno a 20 nm. Las partículas que se prepararon sobre los carbones modificados a 900 °C presentan tamaños desplazados hacia diámetros algo mayores, de 30 y 40 nm. Además, es precisamente en estos catalizadores donde se encuentran mayor cantidad de agregados metálicos de entre 60 y 100 nm. A pesar de ello, las partículas metálicas pueden considerarse equivalentes para todos los catalizadores, independientemente de la fuente de nitrógeno

utilizada y de la temperatura de tratamiento, y por tanto, los catalizadores podrán ser comparados entre sí.

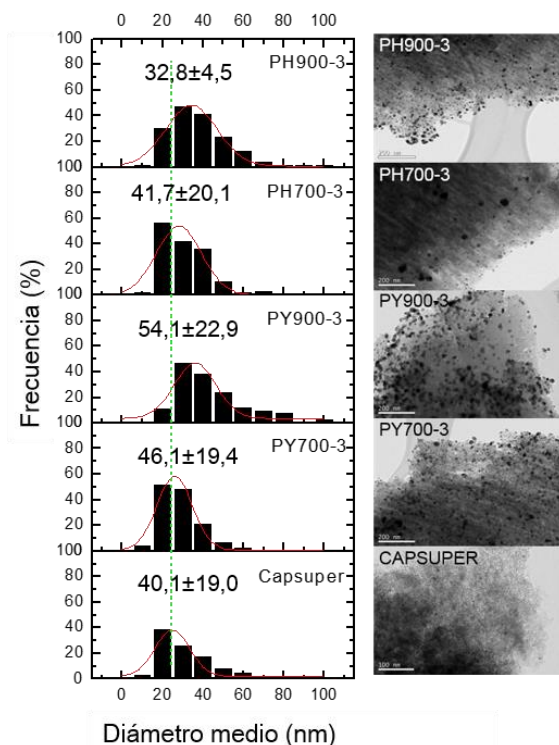


Figura VII-3. Micrografías TEM de algunos catalizadores representativos y los histogramas de las partículas de paladio obtenidos a partir de ellos.

4. Aplicación de los catalizadores en procesos de hidrodecloración

Los materiales preparados fueron probados como catalizadores en la reacción de hidrodecloración catalítica, utilizando 4-clorofenol como contaminante modelo. La instalación experimental y el procedimiento se seguido se han descrito anteriormente en el apartado #III-3, llevándose a cabo en primer lugar un estudio previo de la reacción a 30 °C, tras los que se seleccionaron tres materiales con los que realizar un segundo estudio a 60 °C. El catalizador Capsuper/Pd, utilizado como

blanco, es decir no dopado, muestra un perfil de desaparición de reactivo muy rápido. Se obtiene el 100 % de selectividad a fenol, aunque el balance de materia no cierra completamente (Figura VII-4.). Los distintos catalizadores probados en la reacción de hidrodecloración dieron lugar a una evolución de especies en el medio de reacción muy similar (Figura VII-5). Todos los catalizadores preparados a partir de carbones modificados con nitrógeno convirtieron el 4-clorofenol inicial a fenol y ciclohexanona. En la Figura VII-4 se muestran las selectividades obtenidas para cada compuesto en la reacción con cada catalizador. La selectividad a ciclohexanona fue de entre el 6 y el 13 %, correspondiendo los mayores valores a las reacciones catalizadas por PH700-1/Pd y PH900-1/Pd.

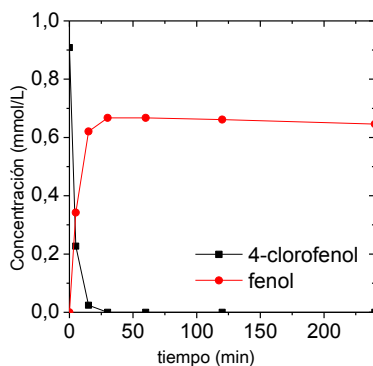


Figura VII-4. Evolución de la concentración de especies en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (■) a 30 °C con el catalizador Capsuper/Pd (● fenol).

En ninguna de las reacciones el balance de materia cierra por completo, debido, probablemente a la alta porosidad de los soportes, y a que se favorece la adsorción de los compuestos presentes en el medio de reacción. Aun así, teniendo en cuenta esta adsorción por parte del soporte, se han podido calcular las constantes cinéticas a partir de los datos de desaparición del 4-clorofenol, ajustando los datos a la ecuación de pseudo-primer orden con buenos coeficientes de regresión, como se muestra en la Tabla VII-4. Las excepciones son los catalizadores CPY700-1/Pd y CPY900-1/Pd ya que la velocidad de reacción fue tan elevada que no se ha podido realizar el ajuste con un

número significativo de datos experimentales, por lo que los valores de constante cinética y de actividad deben considerarse únicamente de forma orientativa, siendo de un orden de magnitud entre 100 y 200 mmol/g Pd·min.

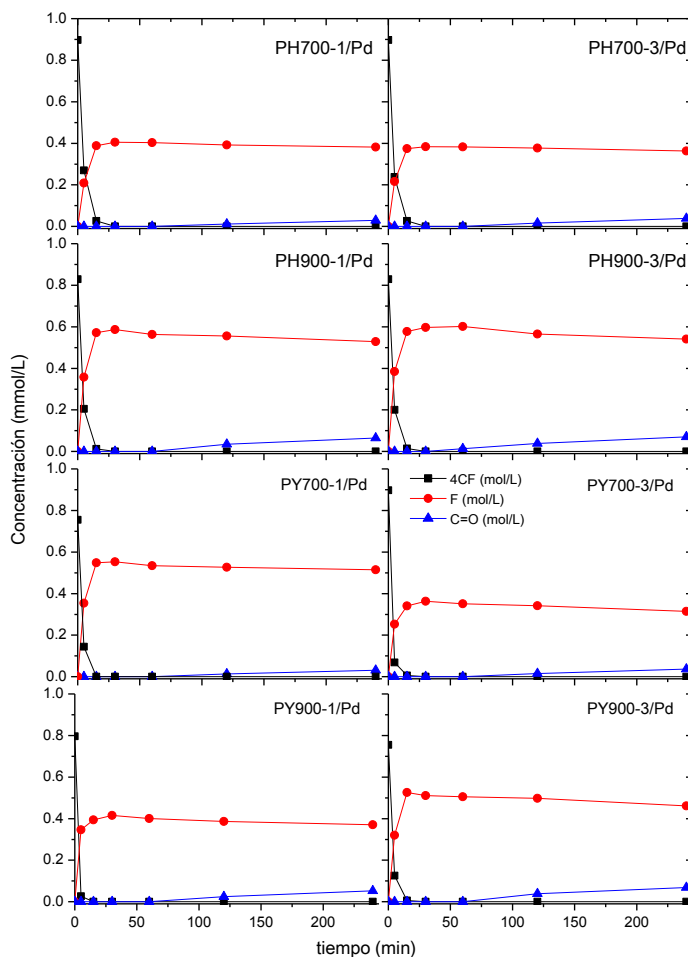


Figura VII-5. Evolución de la concentración de especies en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (■) a 30 °C con el catalizador Cpsuper/Pd (● fenol, ▲ ciclohexanona).

Las actividades calculadas a partir de estas constantes cinéticas mostraron valores altos, siendo en todos los casos superiores a la actividad que presenta el catalizador preparado con el Capsuper/Pd sin

modificar. Además, es muy importante remarcar que, en el caso de este catalizador no modificado previamente, la selectividad es única y exclusiva a fenol, no detectándose productos de hidrogenación del mismo, lo que muestra una clara diferencia en el comportamiento catalítico entre el carbón inicial y los carbones modificados con nitrógeno. El aumento de la actividad con el dopaje es también destacable si se tiene en cuenta la pérdida importante de superficie específica durante la modificación del carbón activado utilizado como soporte. Así mismo, los valores de actividad específica deben contextualizarse teniendo en cuenta que las nanopartículas de Pd tienen un tamaño elevado y baja superficie específica, lo que indicaría que gracias al dopaje se consiguen nanopartículas con una superficie muy reactiva.

Tabla VII-4. Parámetros cinéticos calculados para los catalizadores preparados en la hidrodecloración de 4-clorofenol.

	T (°C)	k (min ⁻¹)	R ²	a ($\frac{mmol}{g Pt \cdot min}$)
Capsuper	30	0,2399	0,997	87
CPH700-1		0,2674	0,995	96
CPH700-3		0,3246	0,97	116
CPH900-1		0,2817	0,99997	93
CPH900-3		0,2677	0,9996	89
CPY700-1		0,3	-	100*
CPY700-3		0,2715	0,9768	97
CPY900-1		0,6	-	200*
CPY900-3		0,3213	0,9984	97
Capsuper		60	0,3756	0,7
CPH900-3	0,7		-	170*
CPY900-3	0,8		-	200*

*: se puede considerar que el valor está en ese orden de magnitud

Los catalizadores seleccionados para el estudio de la influencia de la temperatura de reacción fueron el Capsuper/Pd como blanco (sin modificar) y dos representativos de los modificados con piridina y 1,10-fenantrolina, los, CPY900-3/Pd y CPHY900-3/Pd, respectivamente.

En la Figura VII-6 se pueden observar los perfiles de las concentraciones del 4-clorofenol y de los productos de reacción. La velocidad de reacción para los tres catalizadores fue extremadamente rápida. Al igual que sucedía en las reacciones a 30 °C, el catalizador sin modificar presenta selectividad exclusiva a fenol, a diferencia de los catalizadores basados en CPH900-3 y CPY900-3, con los cuales aparece no sólo fenol sino también ciclohexanona. La selectividad a ciclohexanona aumentó casi el doble respecto de la obtenida en la reacción a 30 °C. El comportamiento de los dos catalizadores basados en carbones modificados fue muy similar, observándose por tanto, que la selectividad a altas temperaturas parece depender más de la inserción de nitrógeno como agente dopante, que de la estructura porosa de los catalizadores. Una situación similar fue descrita por Calvo y colaboradores (Calvo *et al.*, 2006) quienes utilizaron como soporte de Pd carbones activados oxidados en diferente grado y observaron que la selectividad a los productos cambiaba en función de los grupos oxigenados predominantes en el carbón. De igual forma, otro tipo de carbones, tipo negro de humo dopados igualmente con nitrógeno, mostraron cambios en su selectividad en función de los distintos agentes dopantes utilizados (Baeza *et al.*, 2015).

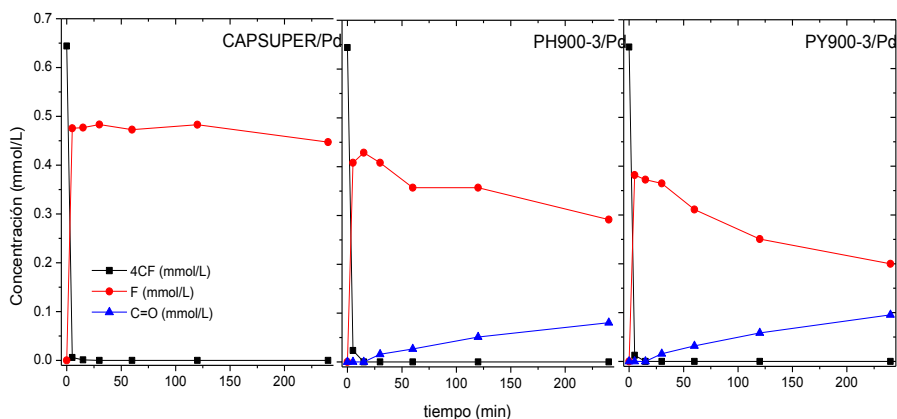


Figura VII-6. Evolución de la concentración de especies en la reacción de hidrodecloración de 4-CF (■) a 60 °C con los catalizadores capsuper/Pd, PH900-3/Pd, y PY900-3/Pd (● fenol, ▲ ciclohexanona)

Tabla VII-5. Balance de materia y selectividades calculadas para cada catalizador en la reacción de hidrodecloración a 60 °C.

	B.M. (%)	S _F (%)	S _{C=O} (%)
Capsuper	69	100	0
CPH900-3	58	78	22
CPY900-3	46	68	32

5. Conclusiones

Se han preparado materiales carbonosos con nitrógeno a partir de carbones activados comerciales y compuestos orgánicos nitrogenados, obteniéndose unos carbones modificados con un porcentaje de nitrógeno mucho mayor cuando se usa 1,10-fenantrolina que con piridina. Se ha detectado también que la presencia de nitrógeno se ve favorecida a menores temperaturas de operación con ambos agentes dopantes, y a un mayor tiempo de residencia en el interior del reactor de dopaje para el caso de la piridina y a menores tiempos de operación con el uso de la 1,10-fenantrolina. La modificación lleva asociada una pérdida importante de superficie específica, en particular de la correspondiente a mesoporos.

Los experimentos de hidrodecloración muestran claramente que la modificación de los carbones activados mejora la actividad y la selectividad a ciclohexanona de los catalizadores preparados a partir de ellos. La contribución del dopaje o modificación sobre la actividad de la fase metálica podría ser mayor que la observada, pues los soportes dan lugar a catalizadores con superficie específica significativamente menor.

CAPÍTULO VIII.

**Conclusiones
generales**

Las principales conclusiones obtenidas de este estudio y que se han ido describiendo en cada capítulo correspondiente pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Se han obtenido materiales carbonosos, de muy diversa naturaleza, mediante el desarrollo y/o modificación de métodos ya existentes de preparación.

De este modo, se han obtenido carbones mediante nanomoldeo, presentando estos, morfologías predefinidas (esferas, espumas mesocelulares y túbulos), principalmente mesoporosos, y dopados con boro y nitrógeno. Las superficies específicas fueron elevadas con valores entre 700 y 1800 m²/g, dependiendo del molde seleccionado. El contenido de heteroátomos insertados dependió directamente de la cantidad y del agente dopante seleccionado, llegando hasta al 4,5 % (peso) para el nitrógeno y menor al 1 % (peso) para el boro. .

Se han modificado materiales basados en carbono ya existentes, como óxido de grafeno, dando lugar a óxido de grafeno reducido cuyo contenido en oxígeno y características estructurales han dependido del tratamiento reductor seleccionado, pudiendo además ser dopados cuando se utilizó hidracina como agente reductor, introduciendo entre 2,5 y 4,5 % (peso) de nitrógeno. También se modificó un carbón activado utilizando dos compuestos orgánicos nitrogenados que cambiaron la composición química, adicionando entre 0,4 y 4 % de nitrógeno y alterando la estructura porosa del carbón de partida, reduciendo principalmente la contribución del mesoporo.

Mediante el ensamblaje de nanoláminas de grafeno, nanotubos de carbono multipared y arcilla sepiolita, se han podido preparar materiales compuestos, con un contenido de carbono variable, de entre 2 y 60 % (peso). Aunque en general la porosidad estuvo basada en la de la arcilla, en la que prevalece la mesoporosidad, sus características dependieron de la proporción de los componentes que los formaron.

- El óxido de grafeno reducido, así como los materiales compuestos fueron decorados con nanopartículas de paladio en el proceso de preparación del propio material, sin utilizar agentes protectores y obteniéndose a pesar de ello distribuciones de diámetro de partícula relativamente estrechos, especialmente para los materiales compuestos, en el que el

diámetro medio de las nanopartículas fue de $\sim 7,5$ nm, siendo reproducible para todos estos catalizadores.

Los carbones preparados por nanomoldeo, así como los carbones activados modificados fueron utilizados como soporte de nanopartículas metálicas, fundamentalmente de paladio, y preparadas por impregnación a humedad incipiente. Se obtuvieron tamaños de nanopartículas mucho mayor para los carbones activados que para los nanomoldeados, lo que mostró la relevancia del soporte seleccionado y la influencia sobre la formación de la fase activa. También se prepararon nanopartículas de platino por impregnación a humedad incipiente y síntesis coloidal *in situ*, sin que se detectaran grandes diferencias entre ambas metodologías.

- Todos los materiales C/metal fueron probados como catalizadores en la reacción de hidrodecloración, a distintas temperaturas (30–70 °C) y concentraciones de catalizador (0,8–10,0 mg/L).

Los resultados obtenidos utilizando como soporte los materiales nanoestructurados mostraron cambios claros en la actividad catalítica provocados por el dopaje. La actividad a baja temperatura de los catalizadores dopados fue sensiblemente mayor que para los no dopados. El dopaje favoreció por tanto el proceso de hidrodecloración a temperatura ambiente, especialmente en el caso de los carbones mesocelulares. El dopaje de los soportes de los catalizadores dio también lugar a una menor energía de activación, y con ello a un menor aumento de la actividad con la temperatura que para los catalizadores de soporte no dopado.

La influencia del dopaje en la actividad catalítica parece estar relacionada con su participación en la formación de la fase activa o con la interacción con la fase activa.

Los catalizadores preparados con carbones activados modificados con precursores de nitrógeno también mostraron también una mejora en su actividad. Sin embargo, los cambios importantes que se produjeron en su estructura porosa no permitieron hacer una valoración por separado de la influencia de la modificación de la composición química del soporte.

Los óxidos de grafeno reducidos mostraron una mayor actividad en la reacción de hidrodecloración para el material más reducido y con mayor contribución de nitrógeno. Los materiales

compuestos también mostraron comportamientos muy variados, obteniéndose altas actividades, especialmente a temperaturas altas, y mostrando cambios en la energía de activación, en función de la contribución de cada componente en el material final.

En general, las actividades obtenidas para las reacciones a 30 °C oscilan entre 10 y 100 mmol/g·min, destacando especialmente los carbones activados modificados y los moldeados y dopados. Sin embargo, a mayores temperaturas se han obtenido actividades muy elevadas para los catalizadores C/arcilla-Pd de hasta 160 mmol/g·min, y para los Pd/carbones tubulares, que alcanzaron los 400 mmol/g Pd·min. Pueden considerarse como valores muy destacados en comparación con los descritos en la bibliografía.

En general, los productos de la reacción variaron en función de del soporte carbonoso, así como del metal utilizado, favoreciéndose especialmente los productos de hidrogenación cuando la fase activa fue platino. Algunos de los catalizadores preparados con platino y soportados sobre carbones tubulares han permitido alcanzar una selectividad de un 100 % a ciclohexanol, lo que resulta de especial interés con vistas a la reducción de la toxicidad de efluentes contaminados por 4-clorofenol. También se detectaron productos de hidrogenación cuando se utilizaron como soportes catalíticos carbones activados modificados y los carbones con morfología esférica.

Las energías de activación calculadas para el conjunto de catalizadores estudiados (17–53 kJ/mol) se encuentran en el intervalo bajo de los valores descritos en la bibliografía. Resultan especialmente bajos los valores obtenidos en el caso de los soportes mesocelulares (17–32 kJ/mol). El análisis de las posibles limitaciones a la transferencia de materia ha permitido descartar que dichos valores de energía de activación se deban a una contribución de los procesos físicos y muestran la influencia importante del dopaje y de la textura porosa del soporte.

Apéndice A

La reacción de hidrodecloración catalítica del 4-clorofenol puede ajustarse a un modelo de pseudo primer orden, en el que la ecuación de velocidad se expresa en función a la desaparición del 4-clorofenol (C_{4-CF}), siendo:

$$C_{4-CF} = C_{4-CF_0} e^{kt}$$

obteniéndose la constante cinética (aparente), k , que rige la reacción.

La actividad (a), definida como la velocidad de la reacción en función de la concentración de fase activa (C_M), se expresa como:

$$a \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g M} \cdot \text{min}} \right) = k \cdot \frac{C_{4-CF_0}}{C_M}$$

La actividad también puede ser definida como el número de recambio, o más conocida como *turnover frequency* (TOF), indicando la velocidad de la reacción en función de la superficie de fase activa disponible, expresándose:

$$TOF = \frac{[4-CF]_0 k}{C_M} \cdot \frac{N_A \cdot S_M}{SSA_M}$$

Siendo S_M la superficie de un átomo de metal y SSA_M la superficie específica del metal, definida como

$$SSA_M = \frac{6}{d_{Pd} \cdot \rho_{Pd}}$$

La energía de activación (aparente) se calculó utilizando la ecuación de Arrhenius, a partir de datos experimentales obtenidos a diferentes temperaturas.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Apéndice B

Para evaluar la transferencia de materia en las interfases gas-líquido y líquido-sólido se utilizaron los correspondientes números de Carberry, Ca_{G-L} y Ca_{L-S} , teniendo en cuenta que la reacción es de pseudo-primer orden (Díaz *et al.*, 2008; Munoz *et al.*, 2016a).

La transferencia de materia gas-líquido se evaluó utilizando la siguiente ecuación:

$$Ca_{G-L} = \frac{k}{k_L a_v}$$

Para ello, el coeficiente de transferencia de materia ($k_L a_v$) fue calculado utilizando la correlación (Hoffer *et al.*, 2004):

$$k_L a_v = 1.2610^{-5} (D m_{H_2} \mu^{-0.9} \rho^{0.9} \sigma^{0.1} N^{1.7} d_i^{1.4})$$

Siendo d_i el diámetro del agitador (m); N la velocidad de agitación (s^{-1}); μ , ρ , σ corresponde con la viscosidad, la densidad y la tensión superficial de la fase líquida, con valores en el intervalo de temperatura 30–70 °C de: $7,98 \cdot 10^{-4}$ – $4,04 \cdot 10^{-4}$ kg/m·s; 995,71–977,63 kg/m³; y $7,18 \cdot 10^{-2}$ – $6,50 \cdot 10^{-2}$ kg/s² respectivamente.

La difusión externa del 4-clorofenol (transferencia de materia líquido-sólido), fue estudiada a partir de la expresión:

$$Ca_{L-S} = \frac{k}{k_s a_p}$$

Para ello fue necesario calcular previamente el coeficiente líquido-sólido k_s , haciendo uso de los números de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) (Fogler y Scott, 2001), y teniendo en cuenta que a_p es el área volumétrica del catalizador,

$$Re = \frac{\rho N d_I^2}{\mu}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$$

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3}$$

$$Sh = \frac{k_s d_p}{D}$$

y los coeficientes de difusión por la correlación Wilke-Chang (Wilke y Chang, 1955):

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\varphi M)^{1/2} T}{\mu V_i^{0.6}}$$

Teniendo en cuenta que φ es el factor de asociación, considerado 2,6 para el agua; M es el peso molecular, y V_i es el volumen de las especies i en agua en condiciones normales de ebullición, se obtienen los valores que se muestran en la siguiente tabla:

T (K)	D_{H_2} (m ² /s)	D_{4-CF} (m ² /s)	$k_L a_v$ (s ⁻¹)	k_{sH_2} (s ⁻¹)	k_{s4-CF} (s ⁻¹)
303	$3,89 \cdot 10^{-9}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$	$0,46 \cdot 10^{-1}$	13,0	5,8
323	$6,05 \cdot 10^{-9}$	$1,67 \cdot 10^{-9}$	$0,70 \cdot 10^{-1}$	21,1	9,1
343	$8,70 \cdot 10^{-9}$	$2,40 \cdot 10^{-9}$	$0,97 \cdot 10^{-1}$	31,1	12,0

Los números de Carberry obtenidos podrán indicar la posibilidad de la existencia de limitaciones de transferencia de materia si los valores fueran superiores a 0,1. En el caso de que los números calculados fueran menores, las limitaciones de transferencia de materia podrán ser despreciadas.

Para evaluar la transferencia de materia en la difusión interna del líquido, asumiendo que la reacción es de pseudo-primer orden, se aplicó el criterio de Weisz-Prater $(\phi_s)^2$,

$$(\phi_s)^2 = L^2 \frac{k}{D_e}$$

Tomando, el caso de las esferas, L como $\left(\frac{d_p}{6}\right)$ y estimando el coeficiente efectivo de difusión en $\sim 1/10 D$

La limitación de la difusión intrapartícula podrá considerarse irrelevante, siempre que los valores del parámetro de Weisz-Prater sean menores a 1 (Bidabehere *et al.*, 2017).

Bibliografía

Al Bahri, M., Calvo, L., Polo, A. M., Gilarranz, M. A., Mohedano, A. F. y Rodríguez, J. J. (2013). "Identification of by-products and toxicity assessment in aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts." *Chemosphere* **91**(9): 1317-1323.

Alonso-Morales, N., Gilarranz, M. A., Palomar, J., Lemus, J., Heras, F. y Rodríguez, J. J. (2013). "Preparation of hollow submicrocapsules with a mesoporous carbon shell." *Carbon* **59**: 430-438.

Alvarez-Montero, M. A., Gomez-Sainero, L. M., Juan-Juan, J., Linares-Solano, A. y Rodríguez, J. J. (2010a). "Gas-phase hydrodechlorination of dichloromethane with activated carbon-supported metallic catalysts." *Chemical Engineering Journal* **162**(2): 599-608.

Alvarez-Montero, M. A., Gomez-Sainero, L. M., Martin-Martinez, M., Heras, F. y Rodríguez, J. J. (2010b). "Hydrodechlorination of chloromethanes with Pd on activated carbon catalysts for the treatment of residual gas streams." *Applied Catalysis B-Environmental* **96**(1-2): 148-156.

Aranda, P., Darder, M., Fernandez-Saavedra, R., Lopez-Blanco, M. y Ruiz-Hitzky, E. (2006). "Relevance of polymer- and biopolymer-clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications." *Thin Solid Films* **495**(1-2): 104-112.

Aranda, P., Kun, R., Martin-Luengo, M. A., Letaief, S., Dekany, I. y Ruiz-Hitzky, E. (2008). "Titania-Sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route." *Chemistry of Materials* **20**(1): 84-91.

Arevalo-Bastante, A., Alvarez-Montero, M. A., Bedia, J., Gomez-Sainero, L. M. y Rodríguez, J. J. (2015). "Gas-phase hydrodechlorination of mixtures of chloromethanes with activated carbon-supported platinum catalysts." *Applied Catalysis B-Environmental* **179**: 551-557.

Arrigo, R., Schuster, M. E., Xie, Z. L., Yi, Y. M., Wowsnick, G., Sun, L. L., Hermann, K. E., Friedrich, M., Kast, P., Havecker, M., Knop-Gericke, A. y Schlogl, R. (2015). "Nature of the N-Pd Interaction in Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Catalysts." *Acs Catalysis* **5**(5): 2740-2753.

Baeza, J. A., Alonso-Morales, N., Calvo, L., Heras, F., Rodríguez, J. J. y Gilarranz, M. A. (2015a). "Hydrodechlorination activity of catalysts based on nitrogen-doped carbons from low-density polyethylene." *Carbon* **87**: 444-452.

Baeza, J. A., Calvo, L., Gilarranz, M. A., Mohedano, A. F., Casas, J. A. y Rodríguez, J. J. (2012). "Catalytic behavior of size-controlled palladium nanoparticles in the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase." *Journal of Catalysis* **293**: 85-93.

Baeza, J. A., Calvo, L., Gilarranz, M. A. y Rodriguez, J. J. (2014). "Effect of size and oxidation state of size-controlled rhodium nanoparticles on the aqueous-phase hydrodechlorination of 4-chlorophenol." *Chemical Engineering Journal* **240**: 271-280.

Baeza, J. A., Calvo, L., Rodriguez, J. J., Carbo-Argibay, E., Rivas, J. y Gilarranz, M. A. (2015b). "Activity enhancement and selectivity tuneability in aqueous phase hydrodechlorination by use of controlled growth Pd-Rh nanoparticles." *Applied Catalysis B-Environmental* **168**: 283-292.

Bakandritsos, A., Steriotis, T. y Petridis, D. (2004). "High surface area montmorillonite-carbon composites and derived carbons." *Chemistry of Materials* **16**(8): 1551-1559.

Bian, S.-W., Liu, S., Guo, M.-X., Xu, L.-L. y Chang, L. (2015). "Pd nanoparticles partially embedded in the inner wall of nitrogen-doped carbon hollow spheres as nanoreactors for catalytic reduction of 4-nitrophenol." *RSC Advances* **5**(16): 11913-11916.

Bidabehere, C. M., García, J. R. y Sedran, U. (2017). "Transient effectiveness factor in porous catalyst particles. Application to kinetic studies with batch reactors." *Chemical Engineering Research and Design* **118**: 41-50.

Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J. y Swiatkowski, A. (1997). "The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups." *Carbon* **35**(12): 1799-1810.

Bokobza, L., Bruneel, J.-L. y Couzi, M. (2014). "Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites." *Vibrational Spectroscopy* **74**: 57-63.

Calvo, L., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F. y Rodriguez, J. J. (2006). "Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports." *Applied Catalysis B-Environmental* **67**(1-2): 68-76.

Calvo, L., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F. y Rodriguez, J. J. (2008). "Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon." *Applied Catalysis B-Environmental* **78**(3-4): 259-266.

Cano, M., Benito, A. M., Urriolabeitia, E. P., Arenal, R. y Maser, W. K. (2013). "Reduced graphene oxide: firm support for catalytically active palladium nanoparticles and game changer in selective hydrogenation reactions." *Nanoscale* **5**(21): 10189-10193.

Cornelio, B., Saunders, A. R., Solomonsz, W. A., Laronze-Cochard, M., Fontana, A., Sapi, J., Khlobystov, A. N. y Rance, G. A. (2015). "Palladium nanoparticles in catalytic carbon nanoreactors: the effect of confinement on Suzuki-Miyaura reactions." *Journal of Materials Chemistry A* **3**(7): 3918-3927.

Cruz-Silva, E., Cullen, D. A., Gu, L., Romo-Herrera, J. M., Munoz-Sandoval, E., Lopez-Urias, F., Sumpter, B. G., Meunier, V., Charlier, J. C., Smith, D.

J., Terrones, H. y Terrones, M. (2008). "Heterodoped nanotubes: Theory, synthesis, and characterization of phosphorus-nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes." *Acs Nano* **2**(3): 441-448.

Cui, X., Zuo, W., Tian, M., Dong, Z. y Ma, J. (2016). "Highly efficient and recyclable Ni MOF-derived N-doped magnetic mesoporous carbon-supported palladium catalysts for the hydrodechlorination of chlorophenols." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **423**: 386-392.

Chen, L., Wang, H., Liu, C., Liu, X. y Xing, S. (2016). "One-pot achieving well-dispersed copper nanoparticles on N-doped carbon films." *Journal of Alloys and Compounds* **656**: 622-627.

Chen, P., Chew, L. M., Kostka, A., Muhler, M. y Xia, W. (2013). "The structural and electronic promoting effect of nitrogen-doped carbon nanotubes on supported Pd nanoparticles for selective olefin hydrogenation." *Catalysis Science & Technology* **3**(8): 1964.

Chiou, J.-R., Lai, B.-H., Hsu, K.-C. y Chen, D.-H. (2013). "One-pot green synthesis of silver/iron oxide composite nanoparticles for 4-nitrophenol reduction." *Journal of Hazardous Materials* **248-249**: 394-400.

Chizari, K., Vena, A., Laureritius, L. y Sundararaj, U. (2014). "The effect of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes." *Carbon* **68**: 369-379.

Chua, C. K. y Pumera, M. (2015). "Carbocatalysis: The State of "Metal-Free" Catalysis." *Chemistry – A European Journal* **21**(36): 12550-12562.

Darder, M. y Ruiz-Hitzky, E. R. (2005). "Caramel-clay nanocomposites." *Journal of Materials Chemistry* **15**(35-36): 3913-3918.

Deng, H., Fan, G., Wang, C. y Zhang, L. (2014). "Aqueous phase catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol over palladium deposited on reduced graphene oxide." *Catalysis Communications* **46**: 219-223.

Deshmukh, A. A., Ulâ...Islam, R., Witcomb, M. J., vanâ...Otterlo, W. A. â. L. y Coville, N. J. (2010). "Catalytic Activity of Metal Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon Spheres." *ChemCatChem* **2**(1): 51-54.

Diaz, E., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Calvo, L., Gilarranz, M. A. y Rodriguez, J. J. (2009). "Kinetics of 4-Chlorophenol Hydrodechlorination with Alumina and Activated Carbon-Supported Pd and Rh Catalysts." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48**(7): 3351-3358.

Díaz, E., Casas, J. A., Mohedano, Á. F., Calvo, L., Gilarranz, M. A. y Rodríguez, J. J. (2008). "Kinetics of the Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol in Water Using Pd, Pt, and Rh/Al₂O₃ Catalysts." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**(11): 3840-3846.

Dong, Z., Dong, C., Liu, Y., Le, X., Jin, Z. y Ma, J. (2015a). "Hydrodechlorination and further hydrogenation of 4-chlorophenol to cyclohexanone in water over Pd nanoparticles modified N-doped mesoporous carbon microspheres." *Chemical Engineering Journal* **270**: 215-222.

- Dong, Z. P., Dong, C. X., Liu, Y. S., Le, X. D., Jin, Z. C. y Ma, J. T. (2015b). "Hydrodechlorination and further hydrogenation of 4-chlorophenol to cyclohexanone in water over Pd nanoparticles modified N-doped mesoporous carbon microspheres." *Chemical Engineering Journal* **270**: 215-222.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. y Ruoff, R. S. (2010). "The chemistry of graphene oxide." *Chemical Society Reviews* **39**(1): 228-240.
- Duan, X. G., Indrawirawan, S., Sun, H. Q. y Wang, S. B. (2015). "Effects of nitrogen-, boron-, and phosphorus-doping or codoping on metal-free graphene catalysis." *Catalysis Today* **249**: 184-191.
- Fan, G. Y. y Huang, W. J. (2014). "Synthesis of ruthenium/reduced graphene oxide composites and application for the selective hydrogenation of halonitroaromatics." *Chinese Chemical Letters* **25**(2): 359-363.
- Faraldos, M. y Goberna, C. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización*, CSIC.
- Fechler, N., Fellingner, T.-P. y Antonietti, M. (2013). "'Salt Templating': A Simple and Sustainable Pathway toward Highly Porous Functional Carbons from Ionic Liquids." *Advanced Materials* **25**(1): 75-79.
- Felis, V., De Bellefon, C., Fouilloux, P. y Schweich, D. (1999). "Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions." *Applied Catalysis B-Environmental* **20**(2): 91-100.
- Feng, J., He, Y., Liu, Y., Du, Y. y Li, D. (2015). "Supported catalysts based on layered double hydroxides for catalytic oxidation and hydrogenation: general functionality and promising application prospects." *Chemical Society Reviews* **44**(15): 5291-5319.
- Feng, Y. S., Ma, J. J., Kang, Y. M. y Xu, H. J. (2014). "PdCu nanoparticles supported on graphene: an efficient and recyclable catalyst for reduction of nitroarenes." *Tetrahedron* **70**(36): 6100-6105.
- Fernandes, F. M. y Ruiz-Hitzky, E. (2014). "Assembling nanotubes and nanofibres: Cooperativeness in sepiolite-carbon nanotube materials." *Carbon* **72**: 296-303.
- Fernandez-Saavedra, R., Aranda, P., Carrado, K. A., Sandi, G., Seifert, S. y Ruiz-Hitzky, E. (2009). "Template Synthesis of Nanostructured Carbonaceous Materials for Application in Electrochemical Devices." *Current Nanoscience* **5**(4): 506-513.
- Fernandez-Saavedra, R., Aranda, P. y Ruiz-Hitzky, E. (2004). "Templated synthesis of carbon nanofibers from polyacrylonitrile using sepiolite." *Advanced Functional Materials* **14**(1): 77-82.
- Fernandez-Saavedra, R., Darder, M., Gomez-Aviles, A., Aranda, P. y Ruiz-Hitzky, E. (2008). "Polymer-clay nanocomposites as precursors of nanostructured carbon materials for electrochemical devices: Templating

effect of clays." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **8**(4): 1741-1750.

Ferrari, A. C. (2007). "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects." *Solid State Communications* **143**(1-2): 47-57.

Fogler y Scott, H. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México, Prentice Hall.

Franklin, R. E. (1951). "LES CARBONES GRAPHITISABLES ET NON-GRAPHITISABLES." *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* **232**(3): 232-234.

Fuertes, A. B. y Alvarez, S. (2004). "Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates." *Carbon* **42**(15): 3049-3055.

Fulvio, P. F., Mayes, R. T., Bauer, J. C., Wang, X., Mahurin, S. M., Veith, G. M. y Dai, S. (2012). "'One-pot' synthesis of phosphorylated mesoporous carbon heterogeneous catalysts with tailored surface acidity." *Catalysis Today* **186**(1): 12-19.

Gadipelli, S. y Guo, Z. X. (2015). "Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation." *Progress in Materials Science* **69**: 1-60.

Gao, X., Jang, J. y Nagase, S. (2010). "Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design." *The Journal of Physical Chemistry C* **114**(2): 832-842.

Gomez-Quero, S., Cardenas-Lizana, F. y Keane, M. A. (2012). "Nano-scale Au supported on Fe₃O₄: characterization and application in the catalytic treatment of 2,4-dichlorophenol." *Nanotechnology* **23**(29): 294002.

Gómez-Sainero, L. M., Seoane, X. L., Fierro, J. L. G. y Arcoya, A. (2002). "Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/Carbon Catalysts: Nature and Role of Pd Active Species." *Journal of Catalysis* **209**(2): 279-288.

Gottwald, B. A. (1970). *Comparison of monolayer capacities from BET and Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) isotherms*. Surface Area Determination, Butterworth-Heinemann: 59-61.

He, L., Weniger, F., Neumann, H. y Beller, M. (2016). "Synthesis, Characterization, and Application of Metal Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon: Catalysis beyond Electrochemistry." *Angewandte Chemie International Edition* **55**(41): 12582-12594.

Heimann, R. B., Esvukov, S. E. y Koga, Y. (1997). "Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization." *Carbon* **35**(10): 1654-1658.

Hoffer, B. W., Schoenmakers, P. H. J., Mooijman, P. R. M., Hamminga, G. M., Berger, R. J., van Langeveld, A. D. and Moulijn, J. A. (2004). "Mass transfer and kinetics of the three-phase hydrogenation of a dinitrile over a Raney-type nickel catalyst." *Chemical Engineering Science* **59**(2): 259-269.

Hu, B., Ding, K., Wu, T., Zhou, X., Fan, H., Jiang, T., Wang, Q. y Han, B. (2010). "Shape controlled synthesis of palladium nanocrystals by combination of oleylamine and alkylammonium alkylcarbamate and their catalytic activity." *Chemical Communications* **46**(45): 8552-8554.

Huang, C., Li, C. y Shi, G. (2012). "Graphene based catalysts." *Energy & Environmental Science* **5**(10): 8848-8868.

Huang, Y., Yang, F., Xu, Z. y Shen, J. (2011). "Nitrogen-containing mesoporous carbons prepared from melamine formaldehyde resins with CaCl₂ as a template." *J Colloid Interface Sci* **363**(1): 193-198.

Inagaki, M. (2009). "Pores in carbon materials-importance of their control." *New Carbon Materials* **24**(3): 193-232.

Inagaki, M., Orikasa, H. y Morishita, T. (2011). "Morphology and pore control in carbon materials via templating." *RSC Advances* **1**(9): 1620-1640.

Jacques, S., Guette, A., Bourrat, X., Langlais, F., Guimon, C. y Labrugere, C. (1996). "LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials." *Carbon* **34**(9): 1135-1143.

Jasinski, R. (1964). "New fuel cell cathode catalyst " *Nature* **201**(492): 1212-&.

Jiao, J., Cai, Y., Liu, P. y Liu, P. (2013). "Influence of template on the structure of mesoporous carbon prepared with novalac resin as carbon precursor." *Journal of porous materials* **20**(5): 1247-1255.

Keane, M. A. (2005). "A review of catalytic approaches to waste minimization: case study—liquid-phase catalytic treatment of chlorophenols." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **80**(11): 1211-1222.

Kim, M., Yoon, S. B., Sohn, K., Kim, J. Y., Shin, C. H., Hyeon, T. y Yu, J. S. (2003). "Synthesis and characterization of spherical carbon and polymer capsules with hollow macroporous core and mesoporous shell structures." *Microporous and Mesoporous Materials* **63**(1-3): 1-9.

Kim, S. K., Kim, C., Lee, J. H., Kim, J., Lee, H. y Moon, S. H. (2013a). "Performance of shape-controlled Pd nanoparticles in the selective hydrogenation of acetylene." *Journal of Catalysis* **306**: 146-154.

Kim, S. S. y Pinnavaia, T. J. (2001). "A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves." *Chemical Communications*(23): 2418-2419.

Kim, Y.-N., Lee, Y.-C. y Choi, M. (2013b). "Complete degradation of perchlorate using Pd/N-doped activated carbon with adsorption/catalysis bifunctional roles." *Carbon* **65**: 315-323.

Knox, J. H., Kaur, B. y Millward, G. R. (1986). "Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography." *Journal of Chromatography A* **352**(C): 3-25.

Knox, J. H., Unger, K. K. y Mueller, H. (1983). "Prospects for Carbon as Packing Material in High-Performance Liquid Chromatography." *Journal of Liquid Chromatography* **6**(sup001): 1-36.

Kolthoff, I. M. (1932). "Properties of active charcoal reactivated in oxygen at 400 degrees." *Journal of the American Chemical Society* **54**: 4473-4480.

Krishnankutty, N. y Vannice, M. A. (1995). "The Effect of Pretreatment on Pd/C Catalysts. I. Adsorption and Absorption Properties." *Journal of Catalysis* **155**(2): 312-326.

Kruk, M., Celer, E. B., Matos, J. R., Pikus, S. y Jaroniec, M. (2005). "Synthesis of FDU-1 silica with narrow pore size distribution and tailorable pore entrance size in the presence of sodium chloride." *Journal of Physical Chemistry B* **109**(9): 3838-3843.

Kutzelnigg, A. (1930). "On the knowledge of oxygen-transferring effect of materials with large specific surfaces." *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **63**: 1753-1758.

Kyotani, T., Sonobe, N. y Tomita, A. (1988). "Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae." *Nature* **331**(6154): 331-333.

Kyotani, T., Tsai, L. F. y Tomita, A. (1995). "Formation of ultrafine carbon tubes by using an anodic aluminum-oxide film as a template." *Chemistry of Materials* **7**(8): 1427-1428.

Kyotani, T., Yamada, H., Sonobe, N. y Tomita, A. (1994). "Heat-treatment of polyfurfuryl alcohol prepared between taeniolite lamellae." *Carbon* **32**(4): 627-635.

Lee, J., Kim, J. y Hyeon, T. (2006). "Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials." *Advanced Materials* **18**(16): 2073-2094.

Lee, J., Park, J. C. y Song, H. (2008). "A nanoreactor framework of a Au@SiO₂ yolk/shell structure for catalytic reduction of p-nitrophenol." *Advanced Materials* **20**(8): 1523-+.

Lee, J., Park, Y., Kim, P., Kim, H. y Yi, J. (2004). "Preparation of NaCl-incorporated plugged mesoporous silica using a cost-effective precursor and applications to the hydrodechlorination of chlorinated hydrocarbons." *Journal of Materials Chemistry* **14**(6): 1050-1056.

Lee, J., Sohn, K. y Hyeon, T. (2002). "Low-cost and facile synthesis of mesocellular carbon foams." *Chemical Communications*(22): 2674-2675.

Lee, J., Yoon, S., Oh, S. M., Shin, C. H. y Hyeon, T. (2000). "Development of a new mesoporous carbon using an HMS aluminosilicate template." *Advanced Materials* **12**(5): 359-+.

Lemus, J., Bedia, J., Calvo, L., Simakova, I. L., Murzin, D. Y., Etzold, B. J. M., Rodriguez, J. J. y Gilarranz, M. A. (2016). "Improved synthesis and hydrothermal stability of Pt/C catalysts based on size-controlled nanoparticles." *Catalysis Science & Technology* **6**(13): 5196-5206.

Letaief, S., Grant, S. y Detellier, C. (2011). "Phenol acetylation under mild conditions catalyzed by gold nanoparticles supported on functional pre-acidified sepiolite." *Applied Clay Science* **53**(2): 236-243.

Li, B., Nam, H., Zhao, J., Chang, J., Lingappan, N., Yao, F., Lee, T. H. y Lee, Y. H. (2017). "Nanoreactor of Nickel-Containing Carbon-Shells as Oxygen Reduction Catalyst." *Advanced Materials* **29**(7): 1605083-n/a.

Li, M., Xu, F., Li, H. y Wang, Y. (2016a). "Nitrogen-doped porous carbon materials: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous hydrogenation and oxidation." *Catalysis Science & Technology* **6**(11): 3670-3693.

Li, M., Zhou, Y. y Fang, Y. (2016b). "Functioned carbon nanotube templated hierarchical Silicate-1 synthesis: On the existence of super-micropore." *Microporous and Mesoporous Materials* **225**: 392-398.

Li, Z., Liu, J., Xia, C. y Li, F. (2013). "Nitrogen-Functionalized Ordered Mesoporous Carbons as Multifunctional Supports of Ultrasmall Pd Nanoparticles for Hydrogenation of Phenol." *ACS Catalysis* **3**(11): 2440-2448.

Li, Z. Q., Lu, C. J., Xia, Z. P., Zhou, Y. y Luo, Z. (2007). "X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon." *Carbon* **45**(8): 1686-1695.

Liang, C., Li, Z. y Dai, S. (2008). "Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification." *Angewandte Chemie International Edition* **47**(20): 3696-3717.

Lin, Y., Wu, S., Shi, W., Zhang, B., Wang, J., Kim, Y. A., Endo, M. y Su, D. S. (2015). "Efficient and highly selective boron-doped carbon materials-catalyzed reduction of nitroarenes." *Chemical Communications* **51**(66): 13086-13089.

Lippens, B. C. y Deboer, J. H. (1965). "STUDIES ON PORE SYSTEMS IN CATALYSTS .V. T METHOD." *Journal of Catalysis* **4**(3): 319-&.

Liu, L., Zhu, Y.-P., Su, M. y Yuan, Z.-Y. (2015). "Metal-Free Carbonaceous Materials as Promising Heterogeneous Catalysts." *ChemCatChem* **7**(18): 2765-2787.

Ma, Y. y Zhang, G. (2016). "Sepiolite nanofiber-supported platinum nanoparticle catalysts toward the catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature: Efficient and stable performance and mechanism." *Chemical Engineering Journal* **288**: 70-78.

Ma, Z., Zhang, H., Yang, Z., Zhang, Y., Yu, B. y Liu, Z. (2014). "Highly mesoporous carbons derived from biomass feedstocks templated with eutectic salt ZnCl₂/KCl." *J. Mater. Chem. A* **2**(45): 19324-19329.

Machado, A. E. H., Borges, K. A., Silva, T. A., Santos, L. M., Borges, M. F., Machado, W. A., Caixeta, B. P., França, M. D., Oliveira, S. M., Trovó, A. G. and Patrocínio, A. O. T. (2015). *Applications of Mesoporous Ordered Semiconductor Materials — Case Study of TiO₂*. Solar Radiation Applications. S. R. Bello. Rijeka, InTech: Ch. 05.

Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W. y Tour, J. M. (2010). "Improved Synthesis of Graphene Oxide." *Acs Nano* **4**(8): 4806-4814.

Menéndez-Díaz, J. A. y Martín-Gullón, I. (2006). *Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production*. Interface Science and Technology. J. B. Teresa, Elsevier. **Volume 7**: 1-47.

Meng, B.-C., Sun, Z.-Y., Ma, J.-P., Cao, G.-P. y Yuan, W.-K. (2010). "Selective Liquid-phase Hydrodechlorination of Chlorotrifluoroethylene over Palladium-Supported Catalysts: Activity and Deactivation." *Catalysis Letters* **138**(1): 68-75.

Mitome, T., Hirota, Y., Uchida, Y. y Nishiyama, N. (2016). "Porous structure and pore size control of mesoporous carbons using a combination of a soft-templating method and a solvent evaporation technique." *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **494**: 180-185.

Molina, C. B., Calvo, L., Gilarranz, M. A., Casas, J. A. y Rodriguez, J. J. (2009a). "Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase with Pt-Al pillared clays using formic acid as hydrogen source." *Applied Clay Science* **45**(4): 206-212.

Molina, C. B., Calvo, L., Gilarranz, M. A., Casas, J. A. y Rodriguez, J. J. (2009b). "Pd-Al pillared clays as catalysts for the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase." *Journal of Hazardous Materials* **172**(1): 214-223.

Molina, C. B., Pizarro, A. H., Gilarranz, M. A., Casas, J. A. y Rodriguez, J. J. (2010). "Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Rh-Al pillared clays." *Chemical Engineering Journal* **160**(2): 578-585.

Morishita, T., Tsumura, T., Toyoda, M., Przepiórski, J., Morawski, A. W., Konno, H. y Inagaki, M. (2010). "A review of the control of pore structure in MgO-templated nanoporous carbons." *Carbon* **48**(10): 2690-2707.

Munoz, M., Kaspereit, M. y Etzold, B. J. M. (2016a). "Deducing kinetic constants for the hydrodechlorination of 4-chlorophenol using high adsorption capacity catalysts." *Chemical Engineering Journal* **285**: 228-235.

Munoz, M., Ponce, S., Zhang, G.-R. y Etzold, B. J. M. (2016b). "Size-controlled PtNi nanoparticles as highly efficient catalyst for hydrodechlorination reactions." *Applied Catalysis B: Environmental* **192**: 1-7.

Murena, F. y Gioia, F. (2002). "Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl." *Applied Catalysis B-Environmental* **38**(1): 39-50.

Nabid, M. R., Bide, Y., Shojaipour, M. y Dastar, F. (2016). "Yolk/Shell AuNPs@Polyethyleneimine-Derived Carbon Nanoparticles as Nanoreactor for Catalytic Nitroarenes Reduction." *Catalysis Letters* **146**(1): 229-237.

Narayanan, D. P., Gopalakrishnan, A., Yaakob, Z., Sugunan, S. y Narayanan, B. N. "A facile synthesis of clay - graphene oxide nanocomposite catalysts for solvent free multicomponent Biginelli reaction." *Arabian Journal of Chemistry*.

Nieto-Márquez, A., Toledano, D., Sánchez, P., Romero, A. y Valverde, J. L. (2010). "Impact of nitrogen doping of carbon nanospheres on the nickel-catalyzed hydrogenation of butyronitrile." *Journal of Catalysis* **269**(1): 242-251.

Nishihara, H. y Kyotani, T. (2012). "Templated Nanocarbons for Energy Storage." *Advanced Materials* **24**(33): 4473-4498.

Oh, Y. J., Yoo, J. J., Kim, Y. I., Yoon, J. K., Yoon, H. N., Kim, J. H. y Park, S. B. (2014). "Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor." *Electrochimica Acta* **116**: 118-128.

Oya, A., Yoshida, S., Alcaniz-Monge, J. y Linares-Solano, A. (1995). "Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt." *Carbon* **33**(8): 1085-1090.

Paraknowitsch, J. P. y Thomas, A. (2013). "Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications." *Energy & Environmental Science* **6**(10): 2839-2855.

Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S. y Ruoff, R. S. (2011). "Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide." *Carbon* **49**(9): 3019-3023.

Pecharroman, C., Esteban-Cubillo, A., Montero, I., Moya, J. S., Aguilar, E., Santaren, J. y Alvarez, A. (2006). "Monodisperse and corrosion-resistant metallic nanoparticles embedded into sepiolite particles for optical and magnetic applications." *Journal of the American Ceramic Society* **89**(10): 3043-3049.

Pei, S. y Cheng, H.-M. (2012). "The reduction of graphene oxide." *Carbon* **50**(9): 3210-3228.

Peng-Gang, R., Ding-Xiang, Y., Xu, J., Tao, C. y Zhong-Ming, L. (2011). "Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate." *Nanotechnology* **22**(5): 055705.

Pietrzak, R. (2009). "XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal." *Fuel* **88**(10): 1871-1877.

Pilato, L. (2010). *Phenolic resins: A century of progress*.

Pizarro, A. H., Molina, C. B., Fierro, J. L. G. y Rodriguez, J. J. (2016). "On the effect of Ce incorporation on pillared clay-supported Pt and Ir catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination." *Applied Catalysis B-Environmental* **197**: 236-243.

Radovic, L. R., Mora-Vilches, C. y Salgado-Casanova, A. J. A. (2014). "Catalysis: An old but new challenge for graphene-based materials." *Chinese Journal of Catalysis* **35**(6): 792-797.

Rahul, R., Singh, R. K., Bera, B., Devivaraprasad, R. y Neergat, M. (2015). "The role of surface oxygenated-species and adsorbed hydrogen in the oxygen reduction reaction (ORR) mechanism and product selectivity on Pd-

based catalysts in acid media." *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**(23): 15146-15155.

Rideal, E. K. y Wright, W. M. (1925). "Low temperature oxidation at charcoal surfaces. Part I. The behaviour of charcoal in the absence of promoters." *Journal of the Chemical Society* **127**: 1347-1357.

Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., Radovic, L. R. y Rodriguez, J. J. (1998). "Structural and textural properties of pyrolytic carbon formed within a microporous zeolite template." *Chemistry of Materials* **10**(2): 550-558.

Rodriguez-Reinoso, F. (1989). "Comite internacional para la caracterizacion y la terminologia del carbon." *Carbon* **27**(2): 305-312.

Rodriguez-Reinoso, F. (1998). "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis." *Carbon* **36**(3).

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. y Sing, K. S. W. (2013). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*.

Ruditskiy, A., Choi, S. I., Peng, H. C. y Xia, Y. N. (2014). "Shape-controlled metal nanocrystals for catalytic applications." *Mrs Bulletin* **39**(8): 727-737.

Ruiz-Garcia, C., Jimenez, R., Perez-Carvajal, J., Berenguer-Murcia, A., Darder, M., Aranda, P., Cazorla-Amoros, D. y Ruiz-Hitzky, E. (2014). "Graphene-Clay Based Nanomaterials for Clean Energy Storage." *Science of Advanced Materials* **6**(1): 151-158.

Ruiz-Garcia, C., Perez-Carvajal, J., Berenguer-Murcia, A., Darder, M., Aranda, P., Cazorla-Amoros, D. y Ruiz-Hitzky, E. (2013). "Clay-supported graphene materials: application to hydrogen storage." *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**(42): 18635-18641.

Ruiz-Hitzky, E. (2001). "Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite." *Journal of Materials Chemistry* **11**(1): 86-91.

Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F. M., Zatile, E., Javier Palomares, F. y Aranda, P. (2011). "Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparation and Applications." *Advanced Materials* **23**(44): 5250-5255.

Ruiz-Hitzky, E., Sobral, M. M. C., Gomez-Aviles, A., Nunes, C., Ruiz-Garcia, C., Ferreira, P. y Aranda, P. (2016). "Clay-Graphene Nanoplatelets Functional Conducting Composites." *Advanced Functional Materials* **26**(41): 7394-7405.

Sadjadi, S. (2016). *Organic Nanoreactors: From Molecular to Supramolecular Organic Compounds*.

Saini, V. K., Andrade, M., Pinto, M. L., Carvalho, A. P. y Pires, J. (2010). "How the adsorption properties get changed when going from SBA-15 to its CMK-3 carbon replica." *Separation and Purification Technology* **75**(3): 366-376.

Sanchez-Sanchez, A., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A. y Tascon, J. M. D. (2015). "Synthesis, characterization and dye removal capacities of N-

- doped mesoporous carbons.*" Journal of Colloid and Interface Science **450**: 91-100.
- Santaren, J., Sanz, J. y Ruiz-Hitzky, E. (1990). "*Structural fluorine in sepiolite.*" Clays & Clay Minerals **38**(1): 63-68.
- Schaetz, A., Zeltner, M. y Stark, W. J. (2012). "*Carbon Modifications and Surfaces for Catalytic Organic Transformations.*" ACS Catalysis **2**(6): 1267-1284.
- Schrack, B., Blough, J. L., Jones, A. D. y Mallouk, T. E. (2002). "*Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles.*" Chemistry of Materials **14**(12): 5140-5147.
- Serp, P. y Machado, B. (2015). Nanostructured Carbon Materials for Catalysis, The Royal Society of Chemistry.
- Sheng, X., Daems, N., Geboes, B., Kurttepel, M., Bals, S., Breugelmans, T., Hubin, A., Vankelecom, I. F. J. y Pescarmona, P. P. (2015). "*N-doped ordered mesoporous carbons prepared by a two-step nanocasting strategy as highly active and selective electrocatalysts for the reduction of O-2 to H2O2.*" Applied Catalysis B-Environmental **176**: 212-224.
- Shi, Z.-G., Feng, Y.-Q., Xu, L., Da, S.-L. y Zhang, M. (2003). "*Synthesis of a carbon monolith with trimodal pores.*" Carbon **41**(13): 2677-2679.
- Shindler, Y., Matatov-Meytal, Y. y Sheintuch, M. (2001). "*Wet hydrodechlorination of p-chlorophenol using Pd supported on an activated carbon cloth.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **40**(15): 3301-3308.
- Solomonsz, W. A., Rance, G. A., Harris, B. J. y Khlobystov, A. N. (2013). "*Competitive hydrosilylation in carbon nanoreactors: probing the effect of nanoscale confinement on selectivity.*" Nanoscale **5**(24): 12200-12205.
- Sousa, J. P. S., Pereira, M. F. R. y Figueiredo, J. L. (2011). "*Catalytic oxidation of NO to NO2 on N-doped activated carbons.*" Catalysis Today **176**(1): 383-387.
- Śrębowata, A., Kamińska, I. I., Giziński, D., Wideł, D. y Oszczudłowski, J. (2015). "*Remarkable effect of soft-templating synthesis procedure on catalytic properties of mesoporous carbon supported Ni in hydrodechlorination of trichloroethylene in liquid phase.*" Catalysis Today **251**: 60-65.
- Stein, A., Wang, Z. y Fierke, M. A. (2009). "*Functionalization of Porous Carbon Materials with Designed Pore Architecture.*" Advanced Materials **21**(3): 265-293.
- Stober, W., Fink, A. y Bohn, E. (1968). "*Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range.*" Journal of Colloid and Interface Science **26**(1): 62-8.
- Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P. y Bieloshapka, I. (2014). "*Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy*

methods. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **195**: 145-154.

Su, D. S., Perathoner, S. y Centi, G. (2013). "*Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts.*" Chemical Reviews **113**(8): 5782-5816.

Su, D. S., Wen, G., Wu, S., Peng, F. y Schlögl, R. (2017). "*Carbocatalysis in Liquid-Phase Reactions.*" Angewandte Chemie International Edition **56**(4): 936-964.

Tanabe, Y. y Yasuda, E. (2000). "*Carbon alloys.*" Carbon **38**(2): 329-334.

Ukisu, Y. y Miyadera, T. (2003). "*Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts.*" Applied Catalysis B: Environmental **40**(2): 141-149.

Wang, H. Q., Guo, Q. G., Yang, J. H., Liu, Z. J., Zhao, Y., Li, L., Feng, Z. H. y Liu, L. (2013). "*Microstructural evolution and oxidation resistance of polyacrylonitrile-based carbon fibers doped with boron by the decomposition of B4C.*" Carbon **56**: 296-308.

Wang, Q., Zhang, W., Mu, Y., Zhong, L., Meng, Y. y Sun, Y. (2014). "*Synthesis of ordered mesoporous carbons with tunable pore size by varying carbon precursors via soft-template method.*" Microporous and Mesoporous Materials **197**: 109-115.

Wei, D. C., Liu, Y. Q., Wang, Y., Zhang, H. L., Huang, L. P. y Yu, G. (2009). "*Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties.*" Nano Letters **9**(5): 1752-1758.

Wilke, C. R. y Chang, P. (1955). "*Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions.*" Aiche Journal **1**(2): 264-270.

www.historiacarbono.blogspot.com.es (20 de Junio, 2016)

www.knano.com.cn/En/product.aspx?IntroCateID=1667&Ca# (20 de Junio, 2016)

www.naukas.com/2013/11/18/el-carbon-y-la-ciencia-del-carbon-parte-1 (20 de Junio, 2016)

Xia, Y., Yang, Z. and Mokaya, R. (2010). "*Templated nanoscale porous carbons.*" Nanoscale **2**(5): 639-659.

Xu, B., Peng, L., Wang, G., Cao, G. y Wu, F. (2010). "*Easy synthesis of mesoporous carbon using nano-CaCO₃ as template.*" Carbon **48**(8): 2377-2380.

Xu, J., Zhao, Y., Shen, C. y Guan, L. (2013). "Sulfur- and Nitrogen-Doped, Ferrocene-Derived Mesoporous Carbons with Efficient Electrochemical Reduction of Oxygen." *Acs Applied Materials & Interfaces* **5**(23): 12594-12601.

Xu, X., Li, H. R. y Wang, Y. (2014). "Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone in Water over Pd@N-Doped Carbon Derived from Ionic-Liquid Precursors." *Chemcatchem* **6**(12): 3328-3332.

Xu, X., Li, Y., Gong, Y., Zhang, P., Li, H. y Wang, Y. (2012). "Synthesis of palladium nanoparticles supported on mesoporous n-doped carbon and their catalytic ability for biofuel upgrade." *Journal of the American Chemical Society* **134**(41): 16987-16990.

Yan, Y. B., Miao, J. W., Yang, Z. H., Xiao, F. X., Yang, H. B., Liu, B. y Yang, Y. H. (2015). "Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications." *Chemical Society Reviews* **44**(10): 3295-3346.

Yasuda, E. I., Inagaki, M., Kaneko, K., Endo, M., Oya, A. y Tanabe, Y. (2003). *Carbon Alloys: Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology*.

Yoo, J., Lee, S. B., Lee, C. K., Hwang, S. W., Kim, C., Fujigaya, T., Nakashima, N. y Shim, J. K. (2014). "Graphene oxide and laponite composite films with high oxygen-barrier properties." *Nanoscale* **6**(18): 10824-10830.

Yoon, S. B., Sohn, K., Kim, J. Y., Shin, C. H., Yu, J. S. y Hyeon, T. (2002). "Fabrication of carbon capsules with hollow macroporous core/mesoporous shell structures." *Advanced Materials* **14**(1): 19-21.

Yuan, G. y Keane, M. A. (2003). "Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K." *Catalysis Communications* **4**(4): 195-201.

Zhang, W., Wang, F. S., Li, X. L., Liu, Y. S. y Ma, J. T. (2016a). "Pd nanoparticles modified rod-like nitrogen-doped ordered mesoporous carbons for effective catalytic hydrodechlorination of chlorophenols." *Rsc Advances* **6**(33): 27313-27319.

Zhang, X., Hao, N., Dong, X., Chen, S., Zhou, Z., Zhang, Y. y Wang, K. (2016b). "One-pot hydrothermal synthesis of platinum nanoparticle-decorated three-dimensional nitrogen-doped graphene aerogel as a highly efficient electrocatalyst for methanol oxidation." *RSC Advances* **6**(74): 69973-69976.

Zhang, Z., Luo, H., Jiang, X., Jiang, Z. y Yang, C. (2015). "Synthesis of reduced graphene oxide-montmorillonite nanocomposite and its application in hexavalent chromium removal from aqueous solutions." *RSC Advances* **5**(59): 47408-47417.

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R. y Ruoff, R. S. (2010). "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications." *Advanced Materials* **22**(35): 3906-3924.

Zickler, G. A., Smarsly, B., Gierlinger, N., Peterlik, H. y Paris, O. (2006). "A reconsideration of the relationship between the crystallite size L -a of

carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy." Carbon **44**(15): 3239-3246.