



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES
TIPO M-N-C (M = Mn, Co, Fe) PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE
CO₂**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

YANIN VALERIA ALVAREZ BRISEÑO

CDMX

2023





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

PRESIDENTE PROF: GUSTAVO TAVIZON ALVARADO

VOCAL PROF: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

SECRETARIO PROF: ORTIZ CERVANTES MARÍA DEL CARMEN

SUPLENTE 1 PROF: TANIA ARIADNA GARCIA MEJIA

SUPLENTE 2 PROF: JOSE MARTIN ENRIQUE CARRETO CORTES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 2, EDIFICIO C, INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

ASESORA DEL TEMA:

DRA. MARÍA DEL CARMEN ORTIZ CERVANTES

SUSTENTANTE:

YANIN VALERIA ALVAREZ BRISEÑO

Agradecimientos

Proyecto PAPIIT IA202023

M. en C. Virginia Gómez Vidales (EPR, IQ), Dra. Isabel Chávez, M. en C. Elizabeth Huerta, Dr. Rubén Gaviño (RMN, IQ), Dra. Adriana Romo (FTIR-ATR, IQ), Q. María de la Paz Orta (AE), M. en C. Mayra León (CG-EM, LANCIC, IQ), M. en C. Carmen Marquéz (CG-EM, IQ), Dra. Ana Sofía Varela Gasque (IQ) y Dra. Erandi Bernabé Pablo (IQ), Dr. Juventino García (CG-EM, Facultad de Química), Fís. Lázaro Huerta (XPS, IIM), Dr. Diego Solis Ibarra (IIM), Dr. Rubén Mendoza (IIM), y Dr. Daniel Bahena (STEM, LANE-CINVESTAV)

Abreviaturas

Abreviatura	Significado
AE	Análisis Elemental
ALD	del inglés, Atomic Layer Deposition
CCS	del inglés, Carbon Capture and Storage
CCU	del inglés, Carbon Capture and Utilisation
CG	Cromatografía de Gases
CG-EM	Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas
CNT	del inglés, Carbon Nanotube
COF	del inglés, Covalent Organic Framework
DAC	del inglés, Direct Air Capture
FTIR-ATR	del inglés, Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared
GEI	Gases de Efecto Invernadero
IPCC	del inglés, Intergovernmental Panel on Climate Change
MOF	del inglés, Metal-Organic Frameworks
MSI	del inglés, Metal-Support Interactions
MWCNT	del inglés, Multi-Walled Carbon Nanotubes
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RRO	Reacción de Reducción de Oxígeno
SAC	del inglés, Single-Atom Catalyst
STEM/TEM/ EDS	del inglés, Scanning Transmission Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
u.a.	unidades arbitrarias
XPS	del inglés, X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	del inglés, X-ray powder Diffraction

Índice

Resumen	8
1. Introducción	10
2. Antecedentes	15
2.1. Dióxido de carbono.....	15
2.2 Reducción catalítica de dióxido de carbono con metales de transición.....	17
2.3. Alternativas de fuentes de hidrógeno para la reducción de CO ₂	22
2.4. Reducción de CO ₂ con SACs	24
2.5. Síntesis de materiales catalíticos a base de carbono.....	26
3. Hipótesis.....	30
4. Objetivos.....	31
5. Sección Experimental	32
5.1. Reactivos y disolventes	32
5.2. Equipos	33
5.3. Síntesis de óxido de magnesio	34
5.4. Síntesis de catalizadores	34
5.5. Caracterización de materiales	37
5.6. Pruebas catalíticas con CO ₂	37
5.7. Identificación y caracterización de productos obtenidos en pruebas catalíticas	39
6. Resultados y Discusión.....	40
6.1 Óxido de magnesio.....	40
6.2 Caracterización de materiales MNC	42
6.2.1. Análisis elemental	42
6.2.2. Difracción de rayos X	44
6.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	46
6.2.4. Microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de energía dispersiva	49
6.3 Pruebas catalíticas de reducción de dióxido de carbono	54
6.3.1. Obtención de metano, monóxido de carbono e hidrógeno con cada catalizador	55
6.3.2. Comparación entre actividad catalítica de aminas solas y catalizadores tipo MNC	65

6.3.2 Obtención de formiato	67
6.3.3. Obtención de metanol a nivel de trazas	69
6.3.4. Obtención de subproductos de silano	70
7. Conclusiones	73
8. Anexos.....	76
9. Bibliografía.....	90

Índice de figuras

Fig. 2.1. Estructura del dióxido de carbono.	15
Fig. 2.2. Modos de coordinación para CO ₂	17
Fig. 2.3. Productos de reacción derivados del uso de organosilanos en la reducción de CO ₂	23
Fig. 5.4.1. Esquema general de la síntesis de catalizadores.	36
Fig. 5.4.2. Esquema gráfico del procedimiento para la síntesis de catalizadores.	36
Fig. 5.6.1. Esquema general de pruebas catalíticas hechas con fenilsilano o trietilsilano....	38
Fig. 5.6.2. a) Reactor Parr (22 mL) y b) matraz Schlenk con tapa de teflón (25 mL) utilizados para hacer pruebas catalíticas.	39
Fig. 6.1.1. Difractograma obtenido por difracción de Rayos X de polvos para el óxido de magnesio sintetizado y el comercial.....	41
Fig. 6.1.2. Espectros de FTIR-ATR para el óxido de magnesio sintetizado y el comercial. .	41
Fig. 6.1.3. Imagen obtenida por TEM de nanocristal de MgO (escala 100 nm).	42
Fig. 6.2.2.1. Difractograma para el catalizador de cobalto con 5-amino-1,10-fenantrolina (Co- 1).	44
Fig. 6.2.2.2. Difractograma para el catalizador de cobalto con 1,10-fenantrolina (Co-2).....	45
Fig. 6.2.2.3. Difractograma para el catalizador de hierro con 1,10-5-aminofenantrolina (Fe- 1).	45
Fig. 6.2.2.4. Difractograma para el catalizador de manganeso con 1,10-fenantrolina (Mn-1).	46

Fig. 6.2.3.1. Espectros XPS (a) orbital 2p de Co, (b) orbital 1s de N, ambos correspondientes a la muestra hecha con cobalto con 5-amino-1,10-fenantrolina (Co-1). .	47
Fig. 6.2.3.2. Espectros XPS (a) orbital 2p de Co, (b) orbital 1s de N, ambos correspondientes a la muestra hecha con cobalto con 1,10-fenantrolina (Co-2).	48
Fig. 6.2.3.3. Espectros XPS sin alta resolución (a) catalizador de hierro (Fe-1), (b) catalizador de manganeso (Mn-1).....	48
Fig. 6.2.4.1. Imágenes obtenidas por a) y c) HAADF-STEM y b) y d) TEM a 10 y 2 nm para Co-1.....	51
Fig. 6.2.4.2. Imágenes obtenidas por a) y c) HAADF-STEM y b) y d) TEM a 10 y 5 nm para Co-2.....	51
Fig. 6.2.4.3. a), b) y c) Imágenes obtenidas por HAADF-STEM y c) TEM a 200, 20 y 5 nm para Fe-1.	52
Fig. 6.2.4.4. a-d) Imágenes obtenidas por TEM a 200 nm y 5 μ m para Mn-1.	52
Fig. 6.2.4.5. Espectro EDS para el catalizador Fe-1.....	53
Fig. 6.2.4.6. Espectro EDS para el catalizador Mn-1.....	53
Fig. 6.2.4.7. Espectro EDS para el catalizador Co-1.	54
Fig. 6.3.1. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a 300 MHz para la reducción de dióxido de carbono con fenilsilano y $\text{B}(\text{F}_5\text{C}_6)_3$ catalizada por Co-2.	60
Fig. 6.3.2. Comparación en las concentraciones para los productos obtenidos de la reducción catalítica de CO_2 , utilizando KF, Et_3SiH a 80 °C y 15 psi para cada catalizador..	63
Fig. 6.3.3. Hidrógeno formado en el medio de reacción para cada catalizador.	63
Fig.6.3.4. Comparación en las concentraciones para los productos obtenidos de la reducción catalítica de CO_2 , utilizando $\text{B}(\text{F}_5\text{C}_6)_3$, PhSiH_3 a 80 °C y 15 psi para cada catalizador.	64
Fig. 6.3.5. Hidrógeno formado en el medio de reacción para cada catalizador.	64
Fig. 6.3.6. Espectro de RMN de ^1H en D_2O a 300 MHz para el formiato de potasio.	68
Fig. 6.3.7. Espectro de FTIR-ATR para Co-1 con KF a 120 psi y 150 °C.	68
Fig. 6.3.8. Espectro de FTIR-ATR para Co-2 con KF a 120 psi y 150 °C	69

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades moleculares destacables del CO ₂	16
Tabla 6.1. Análisis elemental de catalizadores.....	43
Tabla 6.2. Pruebas catalíticas para el material de cobalto con 5-amino,1,10-fenantrolina y MgO (sintetizado).....	56
Tabla 6.3. Pruebas catalíticas para el material de cobalto con 1,10-fenantrolina y MgO (sintetizado).	58
Tabla 6.4. Pruebas catalíticas entre los catalizadores de cobalto (Co-1-MgO y Co-2-MgO), hierro (Fe-1) y manganeso (Mn-1), utilizando como condición: KF, trietilsilano, 80 °C, presión atmosférica (15 psi),	61
Tabla 6.5. Pruebas catalíticas entre los catalizadores de cobalto (Co-1-MgO y Co-2-MgO), hierro (Fe-1) y manganeso (Mn-1), utilizando como condición: B(F ₅ C ₆) ₃ , fenilsilano, 80 °C, presión atmosférica (15 psi)	62
Tabla 6.6. Comparación de actividad catalítica, cuando se utiliza la amina sola (5-amino-1,10-fenantrolina) y el material de cobalto Co-1. Utilizando trietilsilano en el medio, KF y MeCN. A 150 °C y 120 psi (presión inicial).....	66
Tabla 6.7. Comparación de actividad catalítica, cuando se utiliza la amina sola (1,10-fenantrolina) y el material de cobalto Co-2. Utilizando trietilsilano en el medio, KF y MeCN. A 150 °C y 120 psi (presión inicial).....	67
Tabla 6.8. Identificación de metanol por GC, para algunas pruebas catalíticas a 80 °C y 15 psi.	70
Tabla 6.9. Subproductos mayoritarios para las reacciones en las que se utilizó trietilsilano.	71

Resumen

La presente tesis abarca la síntesis, caracterización y evaluación de cuatro catalizadores tipo MNC, empleando sales orgánicas de metales no nobles: cobalto (Co), hierro (Fe) y manganeso (Mn). Estos catalizadores, denominados **Co-1**, **Co-2**, **Fe-1** y **Mn-1**, se sintetizaron utilizando dos ligantes nitrogenados, 1,10-fenantrolina y 5-amino-1,10-fenantrolina, y se empleó MgO como plantilla para el anclaje de los átomos. Se utilizó óxido de magnesio comercial con tamaño de partícula < 50 nm, para la síntesis de los catalizadores de cobalto, hierro y manganeso. Además, los catalizadores de cobalto también fueron sintetizados con óxido de magnesio sintetizado en el laboratorio, libre de impurezas de hidróxido de magnesio. En la sección experimental se describe la metodología para la obtención de óxido de magnesio puro, por el método sol-gel.

La caracterización de los materiales se llevó a cabo por técnicas, como XRD, XPS, TEM y análisis elemental. La evaluación catalítica se realizó bajo distintas condiciones de presión y temperatura (80 °C, 15 psi y 150 °C, 120 psi (presión inicial)), utilizando dos silanos como fuentes seguras de hidrógeno: fenilsilano y trietilsilano. Se exploraron condiciones de reacción adicionales empleando promotores para analizar la variación en la formación de productos. Durante el proceso de reducción del dióxido de carbono, se obtuvieron mezclas de monóxido de carbono, metano e hidrógeno como productos principales, así como la presencia de metanol en la mezcla de reacción y formiato para algunas reacciones.

Las condiciones de reacción más eficaces incluyeron el empleo de KF/trietilsilano y $B(F_5C_6)_3/PhSiH_3$, demostrando una mayor conversión del dióxido de carbono. Además, se detallan los subproductos formados durante las reacciones con trietilsilano, destacando la presencia predominante de hexaetildisiloxano.

1. Introducción

Los gases de efecto invernadero (GEI) constituyen elementos gaseosos presentes en la atmósfera, tanto de origen natural como producto de actividades humanas. Estos gases tienen la capacidad de absorber y emitir radiación infrarroja. Según la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, se identifican seis tipos principales de GEI: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF_6) [1]. El incremento significativo en las concentraciones de CO_2 en la atmósfera en los últimos años se atribuye principalmente a actividades antropogénicas como la deforestación y la quema de combustibles fósiles. Estas acciones han provocado un crecimiento anual aproximado del 1 % en la liberación de CO_2 de origen humano [2]. Se cree que el dióxido de carbono es el responsable de aproximadamente de tres cuartas partes de las emisiones de los gases de efecto invernadero por actividades antropogénicas, sin contar que su vida útil no está bien definida, debido a que el CO_2 se mueve a diferentes partes entre el océano, la atmósfera y la tierra, parte de este dióxido de carbono se puede absorber rápidamente por la superficie del océano, pero el resto puede quedar en la atmósfera durante miles de años [3], según el informe publicado en el 2021 por parte del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) con resultados del año 2019, el dióxido de carbono se encontró en una proporción de 410 ppm (alrededor del 0.04 % en la atmósfera), el metano en 1866 ppb, y el óxido nitroso en 332 ppb en la atmósfera, con incrementos de 19 ppm para CO_2 , 63 ppb para CH_4 y 8 ppb para el N_2O desde el año 2011 [4].

Este aumento constante ha generado preocupaciones sobre el cambio climático, los registros de la temperatura promedio de la superficie de la tierra iniciaron en 1850 con la revolución industrial, desde este año y hasta el reporte del 2023 la temperatura global ha aumentado alrededor de 1.36 °C [5], y se proyecta un aumento de temperatura significativo para fines de siglo, con un incremento de hasta 4 °C, lo cual tendría consecuencias insostenibles para la vida en la Tierra [6].

El bajo ritmo de la descarbonización es debido a la estabilidad del CO₂, con una energía de disociación de enlace de 525.9 kJ mol⁻¹ y un potencial de ionización de 13.777 eV, es decir, una energía de activación costosa, para poder aprovechar el dióxido de carbono es necesario activarlo por medio de algún mecanismo, ya sea de forma térmica, foto o electrocatalítica [7]. Han surgido rutas de todo tipo, para el aprovechamiento y la mitigación de dióxido de carbono, desde el empleo eficaz de energía fósil, la captura y almacenamiento de CO₂ (CCS) y la captura y utilización de CO₂ (CCU), ya que el dióxido de carbono puede almacenarse en el suelo de forma permanente o utilizarse para fabricar productos como combustibles, hormigón, bebidas, fertilizantes de urea, etc. Sin embargo, resulta indispensable la creación de materiales que sean afines al dióxido de carbono para su descarbonización y más aún es necesario la fabricación de materiales de bajo costo que operen a escala masiva para la captura de CO₂, entre algunos de los materiales investigados para la capturar el dióxido de carbono, se encuentran el carbón activado, sorbentes sólidos y líquidos, sorbentes soportados en aminas, estructuras organometálicas, zeolitas, geles de sílice, membranas, celulosa, nanotubos de carbono y líquidos iónicos, incluso la captura directa de aire en bajas concentraciones de corriente de gas (DAC) [8].

El área de la catálisis ofrece la posibilidad de crear un material catalizador que pueda acelerar los tiempos de reacción, con alta selectividad. Dentro de la catálisis se encuentran la síntesis de catalizadores heterogéneos y homogéneos, ambos cuentan con ventajas y desventajas, dentro de los catalizadores homogéneos estos han demostrado que presentan una alta selectividad por la homogeneidad que existe en sus sitios activos (ya que tanto el catalizador como los reactivos y a veces los productos se encuentran en la misma fase), pero tienen una mala estabilidad térmica y es difícil su reciclaje, lo que limita su uso en las reacciones a nivel industrial. Los catalizadores heterogéneos por su parte muestran una forma más compleja, ya que su formación depende de varios factores que afectan por ejemplo la variedad de tamaño de las especies activas, el material de depósito y en gran medida la transferencia de masa, por lo tanto, cuentan con una baja selectividad, sin embargo, hasta el momento los catalizadores heterogéneos creados con metales nobles son los que han mostrado una alta eficiencia, estabilidad y reciclabilidad. Pero también han mostrado desventajas como la baja utilización de átomos activos y la baja selectividad, además de su costo [9].

Existen varios factores que afectan la selectividad y actividad de las reacciones de reducción de CO_2 , como la estructura de la superficie del catalizador, su morfología, la composición. La perspectiva actual busca la reducción del dióxido de carbono a productos de alto valor energético y comercial, que permitan funcionalizar y utilizar el dióxido de carbono en productos de valor agregado, ya sean provenientes de un solo átomo de carbono como el monóxido de carbono (CO), el metano (CH_4), el ácido fórmico (HCOOH), el metanol (CH_3OH), formiato o bien con dos átomos de carbono como el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), el etileno (C_2H_4) y el etano (C_2H_6). En consecuencia, los

productos con dos átomos de carbono son energética y económicamente más deseables, sin embargo, lograr el acoplamiento C-C es difícil, ya que requiere la llegada y adsorción de varias moléculas de CO₂ a la superficie, una transformación gradual y un posicionamiento espacial [10].

Sin embargo, productos como el monóxido de carbono, se pueden hidrogenar como se hace a nivel industrial con la síntesis Fischer-Tropsch para obtener hidrocarburos mayores o alcoholes [11].

Hasta el momento el cobre es el único metal de transición capaz de reducir CO₂ a productos de hidrocarburos (moléculas con átomos con más de un carbono), como etileno, etano, etanol de forma exitosa, sin la necesidad de pasar por algún otro método de forma electrocatalítica [12]. Es por eso por lo que los catalizadores de cobre han sido explorados por años, dentro de la cantidad de trabajos publicados para catalizadores de Cu, se encuentran Cu plano, Cu nanoestructurado y Cu modificado por elementos externos, como lo son los sistemas bimetálicos; Cu-Ag, CuO-CeO₂ o trimetálicos; CuO-ZnO-CeO₂ CuO-ZnO-Al₂O₃ [11], [13].

Ante la perspectiva actual, surge la síntesis de catalizadores de átomos individuales (SAC), los cuales pretenden tener una mayor actividad catalítica por la interacción directa de los centros metálicos con el dióxido de carbono, los SACs también mejoran considerablemente la cantidad y el costo del metal utilizado, lo cual es importante cuando se trabaja con metales preciosos, poseen ventajas de estabilidad y buena reutilización. Se pretende integrar a otro tipo de metales que sean de bajo costo y fácil acceso para su síntesis, como promesa para reemplazar a los catalizadores convencionales.

Debido a las ventanas que presentan los catalizadores de un solo átomo se busca sus aplicaciones a nivel industrial, para ello hay que tener en cuenta mecanismos que actúan desde la termoquímica, para los procesos industriales.

2. Antecedentes

2.1. Dióxido de carbono

El dióxido de carbono es un gas inodoro, incoloro, ligeramente ácido y no inflamable. Es soluble en agua a presión constante y es una molécula con geometría lineal, sin momento dipolar, compuesta por dos átomos de oxígeno unidos cada uno con doble enlace al átomo de carbono central como se muestra en la **Fig. 2.1** [14].

La molécula de dióxido de carbono es en sí misma inerte, sin embargo, debido a los enlaces CO puede absorber luz por los movimientos de flexión y estiramiento. Las propiedades más destacables del CO₂ se muestran en la **Tabla 1**. En cuanto a la activación de la molécula de CO₂ se puede lograr a través de tres mecanismos diferentes: *i*) flexión de ángulo OCO desde 180°, *ii*) alargamiento de uno (o dos) enlaces OC, *iii*) polarización de la carga en C y O, incluyendo la transferencia de carga de adentro hacía afuera o viceversa. Estos tres mecanismos para la activación de CO₂ a menudo se encuentran acoplados.



Fig. 2.1. Estructura del dióxido de carbono.

Tabla 1. *Propiedades moleculares destacables del CO₂ [14].*

Masa molar	44.0098 g/mol
Densidad	1.976 g/L (gas a 0 °C y 760 mm Hg) 0.914 g/L (líquido a 0 °C y 34.3 atm) 1.512 g/L (sólido a -56 °C)
Grupo puntual	D _{∞h}
Momento dipolar	0 D
Constante dieléctrica	1.000922 (gas)
Punto de sublimación	-78.4 °C
Punto de fusión	-56.56 °C (punto triple)
Presión de vapor	760 mm Hg a -78.2 °C
Viscosidad	0.0147 mN•s/m ² (gas)
Solubilidad en agua	0.614X10 ⁻³ fracción mol a 25 °C y 100 kPa de presión parcial de CO ₂
pKa (H₂CO₃)	pKa ₁ = 6.35, pKa ₂ =10.33 a 25 °C
Entalpía	-393.522 kJ/mol
Capacidad calorífica	37.129 J/K•mol
Entropía	213.795 J/K•mol

Para el primer tipo de mecanismo, flexión, D.H. Gibson menciona 9 tipos de coordinación para el dióxido de carbono como se muestra en la **Fig. 2.2** [15]. Los modos de unión con diferentes centros metálicos dependen de su naturaleza y sus propiedades. Por ejemplo, cuando se trata de especies ricas en electrones; nucleófilos, como hidruros metálicos, metales con bajo estado de oxidación, bases, la interacción con el dióxido de carbono se da en el carbono central. En cambio, cuando las especies son deficientes en electrones; electrófilos, como metales con altos estados de oxidación, protones, la unión será con los átomos de oxígeno.



Fig. 2.2. Modos de coordinación para CO₂ [16].

En cuanto al alargamiento del enlace CO, se puede ser inducido mediante el ambiente en el que se encuentre, como el disolvente, las cargas de los átomos se modifican por la polaridad del disolvente [17].

Recientemente se sabe que para muchas reacciones sencillas de CO₂ se necesita de sistemas bifuncionales para su activación (sistemas ácido-base), por ejemplo, con el par TMP/B(C₆F₅)₃ activan el dióxido de carbono, y producen el ion par boratocarbamato-TMPH. Un comportamiento parecido sigue el par tBu₃P/B(C₆F₅)₃ formando el par (C₆H₂Me₃)₂PCH₂CH₂B(C₆F₅)₃ [16].

2.2 Reducción catalítica de dióxido de carbono con metales de transición

La conversión de productos de valor a partir de la reducción catalítica del CO₂ representa un enfoque central en el ámbito de la energía renovable y la química sostenible, explorado a través de la foto, electro y termo-catálisis. Aunque la

electrocatalisis ha ganado prominencia recientemente por su potencial para generar productos C_{2+} bajo condiciones de presión y temperatura ambiente, aún no ha alcanzado una viabilidad a nivel industrial. En contraste, la termo-catalisis busca ser una vía más eficiente desde el punto de vista energético; las temperaturas elevadas facilitan la activación del CO_2 , lo que la hace una alternativa deseable para su escalabilidad industrial, con equipos más económicos y un menor consumo energético para iniciar la reacción. No obstante, se han propuesto estrategias que combinan ambas técnicas con el fin de lograr una transformación selectiva del CO_2 en productos deseados.

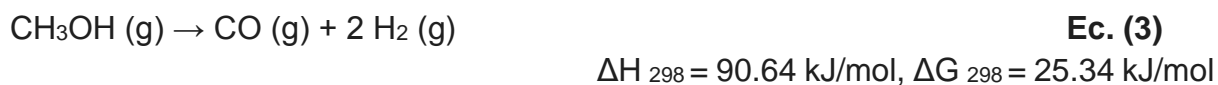
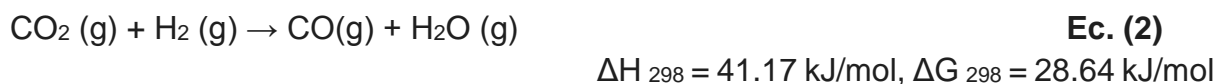
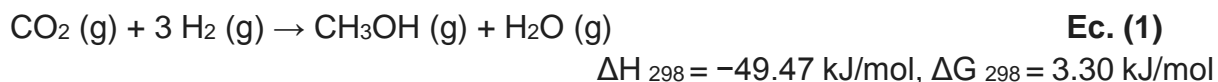
Durante el proceso de reducción del dióxido de carbono, se busca convertirlo en compuestos con mayor riqueza electrónica, tales como metano, formiato, metanol, formaldehído, entre otros. Este proceso implica la presencia de hidrógeno en el medio y el empleo de un catalizador específico para acelerar la velocidad de reacción. El tipo de producto obtenido dependerá de la naturaleza del catalizador empleado y de las condiciones particulares en las que se realice la reacción.

En la reducción catalítica del CO_2 , la selectividad del proceso resulta crucial. En condiciones óptimas, se considera que la obtención de metanol a partir de la conversión del CO_2 atmosférico es una de las formas más económicas para mitigar el efecto invernadero [18]. Aunque la reacción directa de dióxido de carbono a metanol es termodinámicamente factible a alta presión y bajas temperaturas, la cinética de la reacción obliga a suministrar temperatura debido a que el CO_2 necesita activarse. Siendo así las condiciones para activar el CO_2 a metanol son presiones altas (1 MPa) y temperaturas por arriba de 413 K [19].

Sin embargo, bajo esas condiciones, también es posible generar monóxido de carbono (CO) mediante catalizadores con sitios activos y tiempos de reacción prolongados, lo que enfatiza la necesidad continua de catalizadores más selectivos y condiciones específicas para evitar la formación de productos no deseados.

Hasta el momento, la hidrogenación del dióxido de carbono ha empleado predominantemente catalizadores de metales preciosos como platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), plata (Ag), iridio (Ir) y oro (Au) debido a sus notables propiedades catalíticas, que ofrecen transformaciones químicas selectivas y eficientes en varios procesos industriales. A pesar de las excepcionales capacidades catalíticas de estos metales preciosos, su desventaja principal radica en su costo elevado. Para mitigar este inconveniente, se han propuesto alternativas que buscan minimizar la cantidad de metal utilizado, tales como nanopartículas, catalizadores de átomos individuales (SACs) y agrupaciones moleculares (cúmulos) [20].

Durante la reducción de CO₂ a metanol, **Ec. (1)** también se pueden generar reacciones secundarias como la reacción inversa de desplazamiento de agua-gas, usualmente abreviada como RWGS, **Ec. (2)**, o la reacción secundaria mostrada en la **Ec. (3)**, en la que se produce CO como intermediario e hidrógeno.



La reacción RWGS, usualmente es destructiva para los sitios activos de los catalizadores por el agua generada, sin embargo, los catalizadores de metales nobles han mostrado una resistencia alta a la corrosión y una dispersión superior de hidrógeno en el medio [20]. Actualmente hay esfuerzos por mejorar la selectividad de la reacción RWGS, de modo que se busca la selectividad para obtener CO, como intermediario, para posteriormente llevarlo a metanación o a metanol.

La formación de metanol en presencia de catalizadores ácidos sólidos se puede llegar a deshidratar para la formación de dimetil éter (DME) [21]. Algunas de las aplicaciones de estos productos son, para el metanol el uso como disolvente y combustible en autos y pilas de combustible [22]. En el caso del DME, puede ocuparse para equilibrar la oferta y la demanda de diésel con una eficiencia excepcional y bajas emisiones de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre [23].

Metales como el platino (Pt) se han estudiado ampliamente, los catalizadores de Pt se dispersan fácilmente en óxidos metálicos, por las vacantes que existen de oxígeno, ayudando a la adsorción y activación del dióxido de carbono. Tal es el caso de caso de los materiales: Pt/CeO₂ (selectividad máxima de CO al 98 %, a 200-450 °C), Pt/SiO₂, Pt-Re/SiO₂, Pt/mullita, Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt atómico único en SrTiO₃ (con selectividad del 100 % a CO). Los catalizadores a base de paladio (Pd) se han estudiado desde MOFs, nanopartículas, nanocristales, catalizadores de un solo átomo con Pd (con selectividad >98 % hacia CO), y Pd sobre soportes como, Pd/TiO₂. Incluso nanocables de bronce hidrogenados con Pd (Pd/H y WO_{3-x}), y átomos de cobre recubiertos de Pd (Cu/Pd/H. y WO_{3-x}). Los catalizadores a base de Pd destacan por su buen rendimiento y alta selectividad para formar

, dependiendo de los soportes utilizados. Como lo fue el caso del equipo de J. Xu *et al.*, 2016, quienes consiguieron un catalizador de Pd soportado en el óxido binario ZnO-Al₂O₃, para tener una alta selectividad hacia el metanol [20]. En cuanto al rodio (Rh), también se ha estudiado a profundidad la selectividad hacia CO, por medio de nanopartículas y SACs con soportes como CeO₂, MgO, Al₂O₃, SiO₂, zeolitas, ZrO₂, Fe₂O₃. Sin embargo, metales como el rodio y el rutenio (Ru) han mostrado actividades catalíticas para la metanación de CO₂, por lo que, aunque en su mayoría tienden a formar CO, todavía no se han logrado aplicar a nivel industrial por el riesgo de metanación [20], [24].

Alguno de los catalizadores más empleados para la hidrogenación de CO₂ son basados en cobre (Cu) y zinc (Zn), modificados con algunos óxidos metálicos provenientes de Ti, Zr, Si, Ga, Al, Cr, B, V y Ce. El catalizador que convencionalmente se utiliza para el proceso de transformación de CO₂ a Cu, pero con la formación de CO por la reacción de RWGS es CuO/ZnO/Al₂O₃ a presión elevada (50 – 80 bar) y temperatura (200 – 280 °C) [25]. Le Valant *et al.*, 2015 se encargaron de formular el catalizador Cu-ZnO, preparado través de dos métodos experimentales diferentes y notaron que con el catalizador sintetizado por el método núcleo-coraza (Core-shell) mostraba una selectividad del 100 % hacia la transformación de metanol, debido a la formación de iones metálicos que permitían la formación de sitios activos ZnOx. Sin embargo, el catalizador preparado por el método de coprecipitación era selectivo a la formación de CO por la reacción de RWGS. [26] En la actualidad, las estrategias para mejorar los catalizadores a base de Cu se centran en aumentar la dispersión de las nanopartículas, variar el método de preparación y/o precursor metálico y en agregar diferentes promotores. Los catalizadores modificados con Mn, Y, Ga, Zr, Si, Ti y Mg

tienen efectos en su actividad catalítica debido a los efectos interfaces entre las fases metálicas de los múltiples componentes. Por otra parte, también hay trabajos que describen que agregar componentes básicos en los soportes del catalizador en el caso del Cu, ayudan a la reducción del CO₂, porque aumentan la adsorción y activación del CO₂.

2.3. Alternativas de fuentes de hidrógeno para la reducción de CO₂

El hidrógeno gas (H₂) necesario para llevar a cabo una reducción catalítica o una hidrogenación puede provenir de alternativas ecológicas, y puede ser generado de manera sustentable, sin embargo, su manipulación es complicada si no se tienen las medidas, equipo y las condiciones necesarias, ya que su carácter altamente inflamable y su estado gaseoso dificultan su aplicación y uso. Se han propuesto alternativas más fáciles y seguras de llevar a cabo, para obtener hidrógeno en el medio de reacción:

1) Organosilanos (R₃SiH)

Los organosilanos con agentes reductores de silicio unido a hidrógeno (Si-H) pueden ser fuentes de hidruros dentro de una reacción, han recibido especial atención debido a que la hidrosililación de CO₂ es un proceso favorecido termodinámicamente por la formación del enlace silicio-oxígeno (Si-O), un enlace altamente fuerte con una energía de enlace de 452 kJ/mol. El empleo de organosilano puede ser útil para reacciones orgánicas e inorgánicas cuando se trata de la reducción de alguna sal inorgánica, la formación de H₂ cuando se agrega algún ácido de Brønsted al medio

de reacción, o la hidrogenación de compuestos orgánicos [27]. El primer antecedente utilizando la hidrosililación en dióxido de carbono surgió en 1981, Koinuma *et al.* informaron sobre catalizadores de rutenio y paladio con dietilmetilsilano, teniendo como producto principal el formiato de dietilmetilsililo [28]. Este método se utiliza generalmente para obtener formiatos de sililo, importantes para la síntesis de polímeros u otras moléculas orgánicas. La Fig. 2.3 muestra los productos que se pueden obtener con el empleo de organosilanos para la reducción de CO₂, si bien la selectividad de uno o más productos, dependen del tipo de silano que se utilice, la temperatura y el tiempo de reacción, así como la naturaleza del catalizador. Los formiatos de sililo pueden ser intermediarios en los procesos de formación de los silanoles, o bien también pueden llegar a descomponerse formando monóxido de carbono y agua [29].

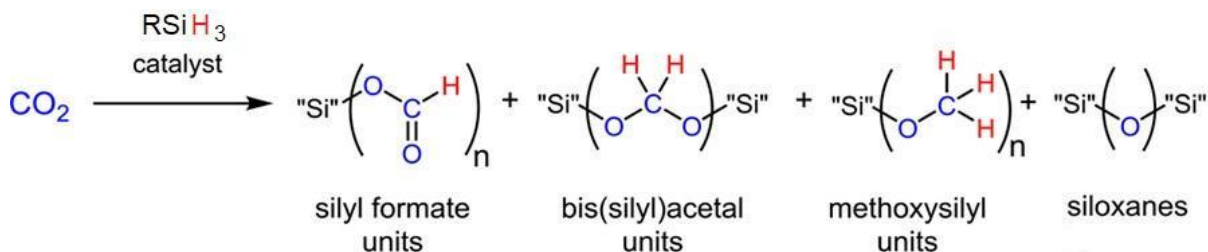


Fig. 2.3. Productos de reacción derivados del uso de organosilanos en la reducción de CO₂ [29].

La formación de dióxido de carbono a metano, también se informó por Jiawei y su equipo de trabajo en el 2016 [30] utilizando el catalizadores mixto de Al/B y en la mayoría de los casos utilizando B(F₅C₆)₃ como cocatalizador.

2) Derivados de borano

Se utilizan derivados de borano (que funcionan como donadores de hidrógeno), junto con sistemas de pares de Lewis frustrados, los cuales son una mezcla entre un ácido y una base de Lewis, que debido a su impedimento estérico no pueden formar un aducto, la función principal de un par frustrado de Lewis es tener acidez y basicidad de Lewis disponibles para interactuar con una tercera molécula, en este caso los pares de Lewis son los encargados de activar el dióxido de carbono, mientras que la fuente de borano contiene el hidrógeno para su reducción. Entre los derivados de borano que destacan se encuentra el borano amoniacal como fuente de hidrógeno en el seno de reacción (H_3NB_3), hidroboranos, catecolborano, pinacolborano, y sistemas de Lewis frustrados como AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$ o Br) y PMes_3 ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$) la mayoría en condiciones suaves para la reducción de CO_2 a metanol [27].

3) Hidruro doble de litio y aluminio (LiAlH_4)

Es uno de los métodos antiguos que existe para la producción de metanol a partir de dióxido de carbono, utilizando un exceso de CO_2 en comparación de la cantidad de LiAlH_4 en una cantidad 4:3, con dimetilcarbitol como disolvente. Para este método es necesario la adición de butil carbitol para eliminar el exceso de hidruro doble. La reacción tiene una selectividad del 81 % hacia el metanol y siempre se ha descrito la presencia de trazas de formiato [27], [31].

2.4. Reducción de CO_2 con SACs

Los catalizadores MNC (Metal-Nitrógeno-Carbono), también conocidos como catalizadores de un solo átomo (SACs), como su nombre lo indica, son centros de

metales de transición coordinados con átomos de nitrógeno y anclados a átomos de carbono. Los catalizadores de un solo átomo pretenden maximizar la concentración de sitios activos para mejorar la eficiencia de las reacciones y minimizar los residuos metálicos [32]. El término SAC fue introducido por primera vez en 2011 con el estudio del catalizador de átomos de Pt dispersos individualmente sobre FeOx (Pt₁/FeOx) obtenido por coprecipitación, el cual contaba con gran actividad catalítica para la oxidación de CO [33].

Actualmente son una alternativa atractiva en la reacción de reducción de oxígeno (RRO), debido a los sitios activos que se pueden formar en los catalizadores, debido a la forma en la que se incorporan los átomos de nitrógeno a la estructura de carbono, se pueden formar una serie de funcionalidades químicas diferentes como, la pirrólica, la grafitica y la pirídica, con las que los centros metálicos se coordinan y forman los centros activos catalíticamente (MN_x) como se puede ilustrar en la **Fig. 2.4**. Es importante destacar que las diferentes formas en las que el nitrógeno puede unirse en el catalizador ocurren de forma no uniforme, y en más de un sitio dependiendo de las características particulares del catalizador, así mismo sigue siendo un desafío correlacionar qué estructuras proveen la actividad catalítica a un catalizador [34].

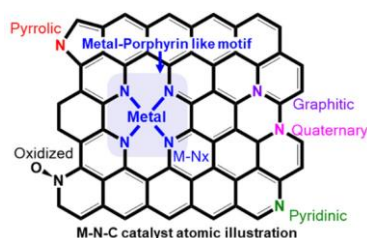


Fig. 2.4. Diferentes formas en las que se puede incorporar el nitrógeno en SACs [34].

La síntesis de catalizadores es crucial cuando se habla de SAC, ya que la ruta sintética elegida, afecta directamente las propiedades del catalizador por su morfología, la composición, la estructura de los poros y los estados de valencia. Dentro de los enfoques sintéticos se suelen utilizar estímulos externos como calor, ondas de choque o radiación UV-vis para producir directamente catalizadores de un sólo átomo. Actualmente, existen diversas metodologías para conseguir catalizadores de un solo átomo, tanto en rutas de química húmeda como rutas de química seca.

Dentro de las rutas de química seca que más destacan se encuentran: método de deposición de capas atómicas (ALD), método de síntesis de pirólisis, método de captura de átomos, método de dopaje en dos pasos, método de molienda de bolas. Por otro lado, en las rutas de química húmeda destacan: los métodos que aprovechan la adsorción entre el precursor de un solo átomo y el soporte, los métodos que aprovechan las propiedades fotoquímicas y electroquímicas de precursores/soportes de un solo átomo (como la fotoreducción, sustitución galvánica, voltametría cíclica). Los métodos como el intercambio iónico, el método hidrotermal, de lixiviación de metales y pirólisis por pulverización de llama, también son métodos de química húmeda [35].

2.5. Síntesis de materiales catalíticos a base de carbono

Su uso de los materiales hechos a base de carbono es versátil, se utilizan ya sea para generar y almacenar energía, la eliminación de colorantes, metales pesados y

contaminantes orgánicos en el tratamiento del agua, la eliminación de NO_x, la ingeniería biomédica y la catálisis, entre otros.

Los materiales a base de carbono emergen como una alternativa económica y ambiental para la preparación de compuestos de gran valor. Gracias al desarrollo de la tecnología, cada vez se innova en la síntesis de materiales para mejorar sus propiedades físicas y químicas. Los materiales a base de carbono han sido estudiados durante años, como el estudio en las propiedades del carbón activado, grafeno, los nanotubos de carbono, y más recientemente materiales con gran área superficial, grandes volúmenes de poro, como estructuras metal-orgánicas (MOF), estructuras de polímero covalente (COF), y materiales de un sólo átomo (SACs) [36].

2.5.1. Materiales de carbono en el área de catálisis

Los materiales de carbono se caracterizan por su porosidad ajustable, gran estabilidad química y térmica, carácter hidrófobo, ya sea que se encuentren dentro de las reacciones químicas como soportes del catalizador o como catalizadores mismos. La actividad de un catalizador depende de diferentes variantes, sin embargo, algo que es bien conocido es que el tamaño de éste influye directamente en su rendimiento catalítico. En este sentido los SACs, han cobrado importancia porque se espera visualizar a los átomos fácilmente, su propósito es incrementar la interacción entre el metal y el soporte para evitar la formación de agregados durante o después de la síntesis. La presencia de defectos en los materiales de carbono es clave dentro de la catálisis, éstos pueden activarse física o químicamente.

En específico para síntesis de SACs, tanto los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) y el grafeno con pocas capas son los soportes preferidos, ambos

presentan diferentes propiedades de adsorción, aunque ambos materiales presentan hibridación sp^2 , que a menudo es una superficie homogénea, los nanotubos de carbono (CNT) debido a su curvatura de superficie, puede tener diferentes defectos en el borde del material.

Los carbonos dopados de nitrógeno también forman parte de materiales para la síntesis de SACs, ya que son altamente porosos, con cargas de N considerablemente altas.

Los átomos de carbono dentro de los SACs provienen de compuestos aromáticos policíclicos que se unen para formar una red tridimensional, pueden considerarse como fragmentos de láminas de grafeno con diferentes tamaños, sin ser perfectos unidos entre sí. Esta unión aleatoria de compuestos policíclicos con átomos de carbono lineales crea defectos, se dice que un material de carbono gana porosidad cuando es activado y posteriormente tiene espacios, huecos, poros. En este caso, se le denomina espacio a la ausencia de átomos de carbono o heteroátomos, es decir, porosidad. Si los poros del material son menores a 2 nm, se le conoce como microporosidad, mesoporosidad si van de los 2-50 nm y macroporosidad si son superiores a los 50 nm [37].

Los métodos experimentales en los que se activan los materiales de carbono implican la carbonización o pirólisis, y la cocarbonización (ya sea física o química). La carbonización comprende eliminar las materias volátiles, y aumentar el carbono fijo con temperaturas de 400-800 °C. El siguiente paso puede ser químico, utilizando ácidos, bases o sales alcalinas o de forma física, con agentes gasificantes.

Los óxidos metálicos se han utilizado ampliamente para el diseño de catalizadores heterogéneos, ya que proporcionan varios sitios de anclaje (cationes, aniones y vacantes) que pueden ser útiles para el desarrollo de catalizadores de átomo único. Sin embargo, debido a que existen estas variedades de anclaje, la interacción entre el metal en el SAC y los óxidos es irregular, dando así diferentes puntos para que el metal y el soporte interactúen.

El cambio de tamaño de especies nanométricas a átomos dispersos provoca que los parámetros de geometría y estructura electrónica cambien, es decir, la interacción entre las especies metálicas y la densidad de carga cambia. Existe un proceso de transferencia de carga debido a la interacción del metal con el ligante (MSI). Es así como la actividad catalítica de un catalizador está dada entre muchas variantes antes descritas, también por la naturaleza del soporte que se utilice, debido a la transferencia de carga y cómo se estabilice el metal [38].

En lo referente al óxido de magnesio (MgO), es un material cerámico de gran importancia. MgO ha recibido gran interés debido a sus posibles aplicaciones químicas y electrónicas por poseer propiedades magnéticas, ópticas, electrónicas, térmicas, mecánicas y químicas únicas. Las aplicaciones de polvo de MgO son directas a productos farmacéuticos, semiconductores y recubrimientos antirreflectantes y aplicaciones en catálisis. Debido a su alta reactividad y versatilidad, el MgO ha sido seleccionado como uno de los soportes catalizadores prometedores y reducibles. De hecho, la basicidad del MgO se cuenta como un beneficio cuando se compara con un soporte neutro o ácido. En comparación con otros soportes de óxidos de metales alcalinos, los medios de MgO se pueden eliminar disolviendo en una solución ácida sin problemas. El objetivo de la síntesis del catalizador de metal de

soporte de MgO es diseñar y organizar nanocatalizadores en estructuras funcionales complejas, lo que conduce a propiedades físicas y químicas únicas.

3. Hipótesis

La hipótesis de este trabajo consiste en estudiar la hidrogenación catalítica de dióxido de carbono, desde el punto de vista de la termo-catálisis, utilizando una fuente de hidrógeno segura, en este caso, silanos. Con catalizadores tipo MNC con tres metales diferentes del mismo periodo (Fe, Mn, Co), la actividad catalítica de los catalizadores aumentará a medida que aumenten sus centros activos (MN_x) y entre menor sea el tamaño de partícula dentro del catalizador. Se espera lograr una mejor activación en la molécula de CO₂, cuando se utilicen promotores en el medio (KF y B(C₆F₅)₃) e incrementando la presión de dióxido de carbono y a mayor temperatura. Esperando así productos con un mayor número de hidrógenos, metano, formiato, formaldehído.

4. Objetivos

Objetivo general: Sintetizar y caracterizar materiales catalíticos del tipo MNC (M = Mn, Fe y Co) para la reducción catalítica de dióxido de carbono.

Objetivos específicos:

- Sintetizar materiales catalíticos con manganeso, hierro y cobalto tipo MNC.
- Caracterizar los materiales sintetizados con diferentes técnicas (análisis elemental, XPS, TEM, DRX)
- Evaluar los materiales de manganeso, hierro y cobalto para la reducción catalítica de CO₂.

5. Sección Experimental

5.1. Reactivos y disolventes

Reactivos: alcohol polivinílico (87-90 %), nitrato de magnesio tetrahidratado (99 %), hidróxido de amonio (28-30 %), óxido de magnesio (≤ 50 nm), acetilacetonato de cobalto (II) (97 %), acetato de cobalto (II) tetrahidratado (≥ 98 %), acetato de hierro (II) (≥ 99.99 %), acetato de manganeso (III) dihidratado (97 %), 1,10-fenantrolina (≥ 99 %), 5-amino-1,10-fenantrolina (≥ 99 %), trietilsilano (99 %), fenilsilano (99 %), fluoruro de potasio, *tris*(pentafluorofenil) borano (95 %), acetonitrilo seco grado ACS, etanol absoluto grado ACS, metanol absoluto grado ACS, obtenidos en Merck.

Gases: Dióxido de carbono, 99.997 %, hidrógeno 99.998 %, argón cromatográfico, aire ultra seco, monóxido de carbono, helio 99.999 % de la marcas Praxair e Infra.

5.2. Equipos

Técnica	Equipo
Cromatografía de gases	Cromatógrafo marca Shimadzu con detector de conductividad térmica y de ionización de flama, IQ.
Resonancia Magnética Nuclear	Espectrómetro Bruker Avance III, 400 MHz Espectrómetro Bruker Avance III, 300 MHz IQ.
Microscopía electrónica de transmisión	Microscopio Jeol ARM-200F Cs-correctada, operado a 200 keV, LANE Cinvestav.
Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	Cromatógrafo de la marca Agilent 7890A/5975C equipado con columna capilar DB-5 ms, 30 m x 0.32 mm, He 99.999 como gas acarreador. FQ-UNAM.
Cromatografía de gases	Cromatógrafo marca Agilent 6890 con detector de conductividad térmica y de ionización de flama, IQ.
Espectroscopía infrarroja	FT-IR NICOLET 1S-50, Thermo Fisher Scientific, IQ.
Difracción de Rayos X de polvos	Difractómetro de polvos Siemens modelo D5000, ánodo de cobalto, monocromador secundario de grafito y detector de centelleo. 2. Difractómetro de polvos Bruker AXS modelo D8 Advance, ánodo de cobre y detector de centelleo. Con software Diffrac Plus (2005) y base de datos PDF-2 2004 ICDD. IIM.
Espectroscopía de fotoelectrones emitida por Rayos X	Equipo de Análisis de Superficies PHI5000 Versa Probe II, Scanning XPS Microprobe, Physical Electronics. IIM
Pirólisis/calcinación	Mufla de la marca ARSA 12X19X11 cm, análoga con indicador 1,100 °C, sens. 2 °C, 120 voltios, IQ.
Reacción a presiones altas (120 psi) de CO ₂	Reactor Parr de acero inoxidable de 22 mL equipado con agitador magnético, IQ
Reacciones a presión atmosférica (15 psi) de CO ₂	Matraz Schlenk de 25 mL equipado con agitador magnético, IQ.

5.3. Síntesis de óxido de magnesio

Se utilizó alcohol polivinílico (87-90 %) en proporción 1:3 en una disolución con agua caliente. Se agregó nitrato de magnesio tetrahidratado (99 %, 59.16 mmol) a temperatura ambiente, y posteriormente se mezcló lentamente con hidróxido de amonio (28-30 %, 0.22 mol) hasta pH 10. La mezcla se calentó a 80 °C por 24 h, se filtró y lavó con agua caliente y se colocó en la mufla a 700 °C por 2 h.

5.4. Síntesis de catalizadores

Se prepararon catalizadores con tres tipos diferentes de metales: hierro, manganeso y cobalto. A continuación, se mencionan los precursores utilizados para cada catalizador y el método general utilizado para la síntesis de todos.

Catalizador de hierro con MgO industrial (Fe-1)

Acetato de hierro (II) (0.25 mmol), 5-amino-1,10-fenantrolina (0.75 mmol) en proporción 1:3. Óxido de magnesio comercial (39.31 mmol) como material de soporte, y etanol absoluto (25 mL) como disolvente.

Catalizador de manganeso con MgO industrial (Mn-1)

Acetato de manganeso (III) dihidratado (0.25 mmol), 1,10-fenantrolina (0.75 mmol) en proporción 1:2. Óxido de magnesio comercial (39.31 mmol.) como material de soporte, y etanol absoluto (25 mL) como disolvente.

Catalizadores de cobalto con MgO industrial

(Co-1)

Acetato de cobalto (II) tetrahidratado (0.25 mmol), 1,10-5-aminofenantrolina (0.75 mmol) en proporción 1:3. Óxido de magnesio comercial (39.31 mmol) como material de soporte, y etanol absoluto (25 mL) como disolvente.

(Co-2)

Acetilacetonato de cobalto (II) (0.25 mmol), 1,10-fenantrolina (0.75 mmol) en proporción 1:3. Óxido de magnesio industrial (39.31 mmol) como material de soporte, y etanol absoluto (25 mL) como disolvente.

Catalizadores de cobalto con MgO sintetizado

(Co-1-MgO)

Acetato de cobalto (II) tetrahidratado (0.25 mmol), 5-amino-1,10-fenantrolina (0.75 mmol) en proporción 1:3. Óxido de magnesio sintetizado (39.31 mmol) como material de soporte, y etanol absoluto (25 mL) como disolvente.

(Co-2-MgO)

Acetilacetonato de cobalto (II) (0.25 mmol), 1,10-fenantrolina (0.75 mmol) en proporción 1:3. Óxido de magnesio sintetizado (39.31 mmol) como material de soporte, y etanol absoluto (25 mL) como disolvente.

Procedimiento experimental

Se utilizaron diferentes sales orgánicas, como fuentes precursoras del metal correspondiente, en cada caso se mezcló con 1,10-fenantrolina o 5-amino-1,10-aminofenantrolina, se sonicó por 10 min. Se agregó MgO en una proporción de 39.31 mmol para cada caso, se sonicó por 10 min más. La mezcla de reacción se colocó a 60 °C por 24 h. Se eliminó el disolvente por evaporación y el sólido se dejó secar para posteriormente colocarse en ampolletas cerradas a vacío con 80 mg del material, para cada una. Las ampolletas se llevaron a pirólisis a 600 °C por 2 h. Al sólido negro obtenido se le realizó un tratamiento ácido con H₂SO₄ (97.2 %) para eliminar los restos de MgO, se dejó a reflujo a 80 °C por 24 h. Se filtró y lavó el sólido obtenido hasta pH neutro, y se dejó secar al vacío.

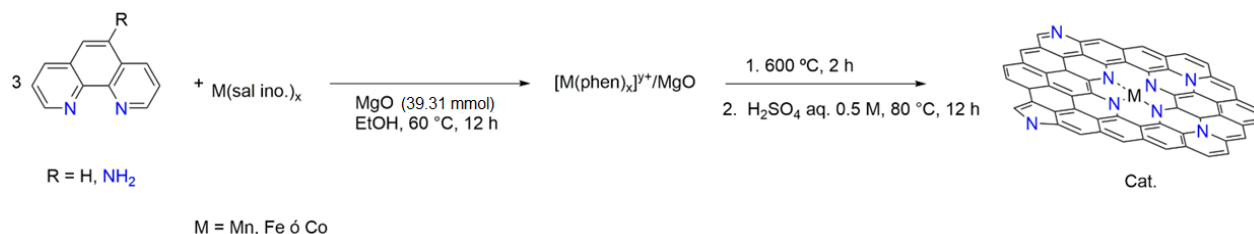


Fig. 5.4.1. Esquema general de la síntesis de catalizadores.

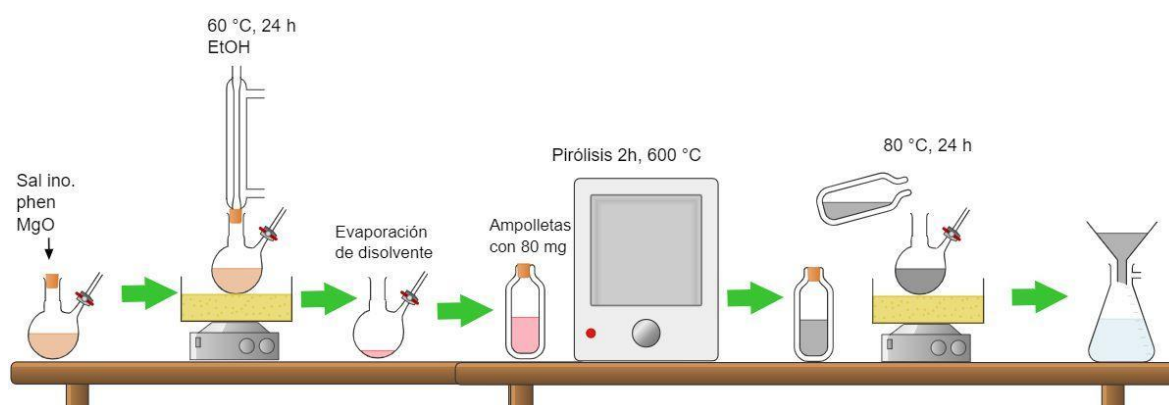


Fig. 5.4.2. Esquema gráfico del procedimiento para la síntesis de catalizadores.

5.5. Caracterización de materiales

Los materiales se caracterizaron por técnicas, como infrarrojo utilizando un espectrómetro

FT-IR Brucker Tensor 27. Así como un análisis elemental por combustión para saber el porcentaje de nitrógeno, carbono e hidrógeno correspondiente en cada catalizador, para llevarlo a cabo se utilizaron un analizador elemental, marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000 (temperatura del horno: 950 °C, microbalanza, marca Mettler Toledo, modelo XP6, calibrada y verificada) con estándares de referencia metionina (Thermo Scientific, certificado: 338962), cistina (Elemental Microanalysis, certificado: 347115), sulfanilamida (Elemental Microanalysis, certificado: 369527) y BBOT (Elemental Microanalysis, certificado: 314878). Se obtuvieron las micrografías de TEM y los espectros de XPS para todos los materiales.

5.6. Pruebas catalíticas con CO₂

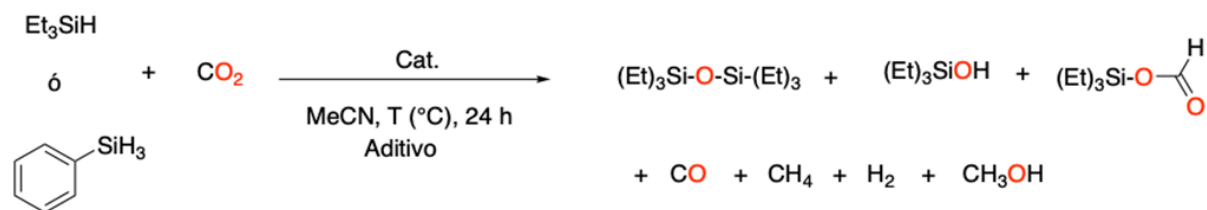
Para evaluar la actividad catalítica, se colocaron pruebas con CO₂ a presión atmosférica (15 psi) y 80 °C (para catalizadores de Fe, Mn y Co) y 120 psi (presión inicial), y 150 °C solo para catalizadores de Co. A 150 °C la presión dentro del reactor correspondió a 220 psi.

Como una fuente segura de hidrógeno se ocuparon silanos, en específico trietilsilano (0.12 mL, 0.75 mmol) y fenilsilano (0.1 mL, 0.80 mmol) además de 20 mg de catalizador, y 5 mL de acetonitrilo como disolvente. El tiempo de reacción para todos los experimentos fue de 24 h. Para saber si la actividad catalítica de los catalizadores provenía únicamente de los centros activos del metal unido a nitrógenos (MN_x), se

colocaron pruebas con las aminas solas (1,10-fenantrolina y 5-amino-1,10-fenantrolina), con trietilsilano, KF en MeCN, a 150 °C y 120 psi (presión inicial) con la finalidad de saber si los átomos de nitrógeno por sí solos podrían reducir el dióxido de carbono.

También se hicieron algunas pruebas con los catalizadores utilizando promotores de reacción: KF y B(C₆F₅)₃, con la finalidad de aumentar la actividad catalítica de estos. En el caso específico de fluoruro de potasio se utilizaron 0.75 mmol de este y 0.75 mmol de trietilsilano a 80 °C. A 150 °C se utilizó la misma proporción de KF, pero 3.75 mmol. de trietilsilano.

Para el caso del trispentafluorofenilborano se ocuparon 0.08 mmol de este, a 80 °C 0.80 mmol fenilsilano y 0.75 mmol de trietilsilano en cada caso. A 150 °C la misma cantidad del borano y 3,75 mmol de trietilsilano y 4.00 mmol de fenilsilano para cada prueba.



Aditivo: KF, B(C₆F₅)₃. pCO₂=15 o 120 psi T= 80 o 150 °C

Fig. 5.6.1. Esquema general de pruebas catalíticas hechas con fenilsilano o trietilsilano.

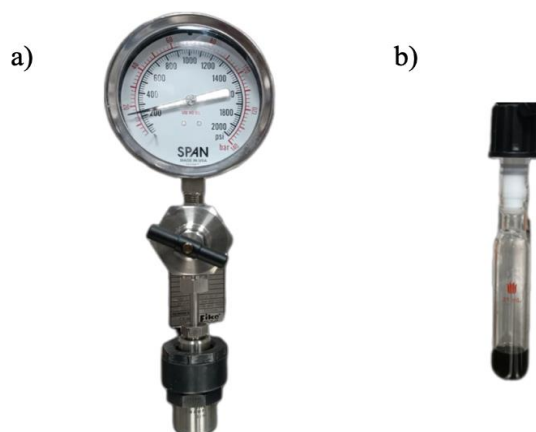


Fig. 5.6.2. a) Reactor Parr (22 mL) y b) matraz Schlenk con tapa de teflón (25 mL) utilizados para hacer pruebas catalíticas.

5.7. Identificación y caracterización de productos obtenidos en pruebas catalíticas

Los productos principales de reacción en forma gaseosa son: metano, monóxido de carbono e hidrógeno, estos fueron identificados por cromatografía de gases (GC) con un cromatógrafo marca Shimadzu con detector de conductividad térmica y de ionización de flama. Las trazas de metanol fueron identificadas por un cromatógrafo marca Agilent 6890 con detector de conductividad térmica y de ionización de flama.

Para el caso de la obtención de formiato en algunas pruebas con KF, el sólido fue caracterizado por RMN, espectrómetro Bruker Avance III, 400 MHz y por FTIR-ATR, equipo NICOLET IS-50, Thermo Fisher Scientific.

Los subproductos derivados de silicio fueron identificados por cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS), cromatógrafo marca Agilent 7890A/5975C.

6. Resultados y Discusión

6.1 Óxido de magnesio

El óxido de magnesio sintetizado se obtuvo por la calcinación directa del hidróxido de magnesio a 700 °C por 2 h, como se muestra en la sección 5.3. El difractograma indexado de la **Fig. 6.1.1.** muestra la comparación entre los planos correspondientes al óxido de magnesio sintetizado y comercial. Los picos agudos indican buena cristalinidad, de acuerdo en la literatura y a los resultados mostrados en el patrón de difracción, los planos (001), (101), (102), (110) forman parte de la estructura hexagonal del hidróxido de magnesio. Mientras que los planos identificados como (111), (200), (220), (311), (222) corresponden a la estructura cúbica del MgO [39]. Como se puede observar el MgO comercial contiene impurezas de Mg(OH)₂, mientras que el MgO sintetizado en el laboratorio no muestra ninguna impureza, factor que podría aumentar la eficiencia catalítica de los materiales.

La ausencia de hidróxido de magnesio fue corroborada también por espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) como se muestra en la **Fig. 6.1.2** donde para el óxido MgO sintetizado no se observa ninguna señal por arriba de 1000 cm⁻¹, mientras que para el MgO comercial se observa tres bandas, la primera en 1500 cm⁻¹ correspondiente a estiramientos de flexión de los grupos OH. La banda cercana 1385 cm⁻¹ corresponde a la señal de CO₃²⁻, debido a que el óxido de magnesio puede adsorber dióxido de carbono del ambiente, formando trazas de CO₃²⁻, por debajo de 1000 cm⁻¹ se observan las bandas correspondientes al enlace Mg-O.

El MgO también fue caracterizado por TEM, de acuerdo con la **Fig. 6.1.3**. El MgO sintetizado se encuentra en forma de nanocristales con intervalos de tamaño entre los 23.5-39.9 nm.

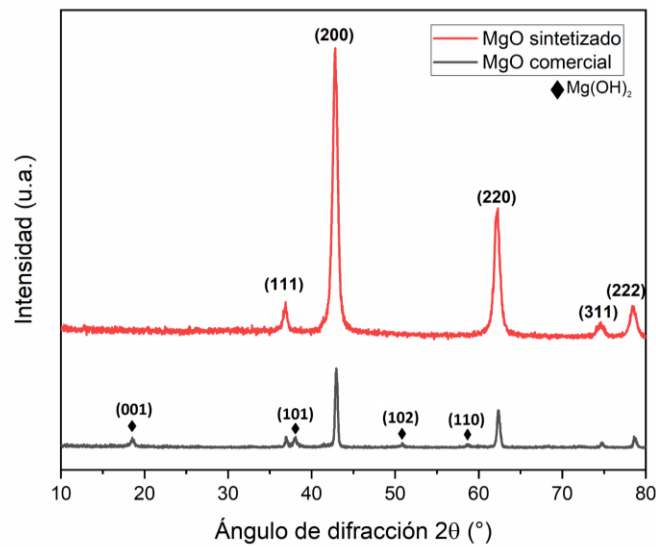


Fig. 6.1.1. Difractograma obtenido por difracción de Rayos X de polvos para el óxido de magnesio sintetizado y el comercial.

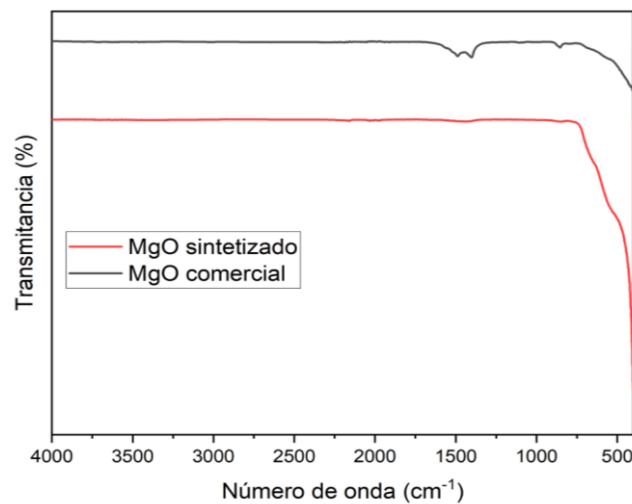


Fig. 6.1.2. Espectros de FTIR-ATR para el óxido de magnesio sintetizado y el comercial.

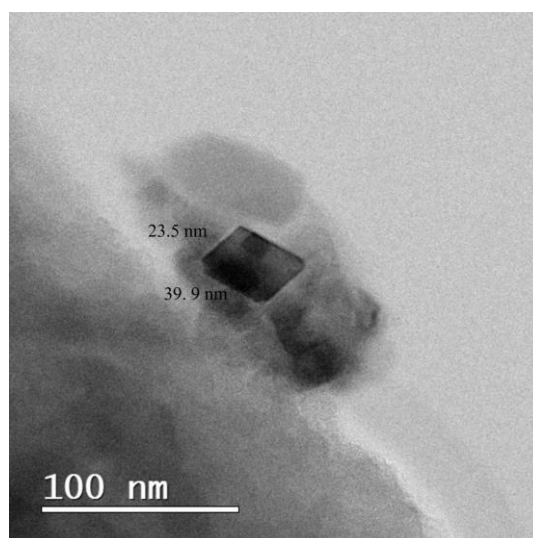


Fig. 6.1.3. Imagen obtenida por TEM de nanocrystal de MgO (escala 100 nm).

6.2 Caracterización de materiales MNC

6.2.1. Análisis elemental

La **Tabla 6.1** muestra el análisis elemental de los catalizadores con el porcentaje de hidrógeno, nitrógeno y carbono. El análisis elemental está limitado a solo mostrar información de contenido de la parte orgánica. De los cuatro catalizadores sintetizados con el óxido de magnesio comercial: **Fe-1**, **Mn-1**, **Co-1** y **Co-2**, los catalizadores con más contenido de nitrógeno y carbono fueron los que contenían 5-amino-1,10-fenantrolina: **Fe-1** y **Co-1**.

Ya que el catalizador **Co-1** tuvo los valores más altos de nitrógeno y carbono, se seleccionaron ambos catalizadores de cobalto hechos con 1,10-fenantrolina y 5-amino-1,10-fenantrolina para sintetizarlos nuevamente con el óxido de magnesio libre de hidróxido de magnesio, con el fin de ver si el MgO sintético tenía repercusiones en

la proporción de N, H y C en la composición del catalizador. Los catalizadores de cobalto con MgO sintético fueron llamados: **Co-1-MgO** y **Co-2-MgO**.

Ambos catalizadores aumentaron su contenido de nitrógeno, sin embargo, el catalizador **Co-1-MgO** tiene un contenido menor de H y C, mientras que el catalizador **Co-2-MgO** aumentó en estos valores. El aumento en los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno se debe a que el MgO sin impurezas no tiene afinidad para adsorber materia orgánica. El hidróxido de magnesio presente en el MgO industrial puede atrapar impurezas orgánicas, del mismo modo la superficie del MgO puede adsorber nitrógeno. La plantilla de MgO en la síntesis de catalizadores es retirada con una disolución de ácido sulfúrico, por lo que utilizando un óxido de magnesio sin impurezas es comparación del comercial mostraría el porcentaje total más alto de materia orgánica dentro del catalizador.

Tabla 6.1. *Análisis elemental de catalizadores, se muestra la cantidad de carbono, hidrógeno y nitrógeno en porcentaje para cada material.*

Cat.	C (%)	H (%)	N (%)
Fe-1	59.46	2.38	10.40
Mn-1	54.78	2.34	8.42
Co-1	60.43	3.14	12.45
Co-2	59.28	3.21	9.14
Co-1-MgO	58.27	2.46	12.62
Co-2-MgO	59.74	2.81	9.55

6.2.2. Difracción de rayos X

Los catalizadores también fueron caracterizados por XRD, las **Fig. 6.2.2.1, 6.2.2.2, 6.2.2.3 y 6.2.2.4** muestran los patrones de difracción de todos los catalizadores. En este caso todos los catalizadores sintetizados son materiales amorfos con señales cercanas a 26° . Gracias al análisis elemental mostrado en la sección de arriba, el contenido de carbono es el más alto dentro del catalizador, las señales mostradas entre 26° y 28° , podrían ser de carbono grafito amorfo, ya que sus dos señales características se encuentran en 26° (002) y 44.5° (101) [40].

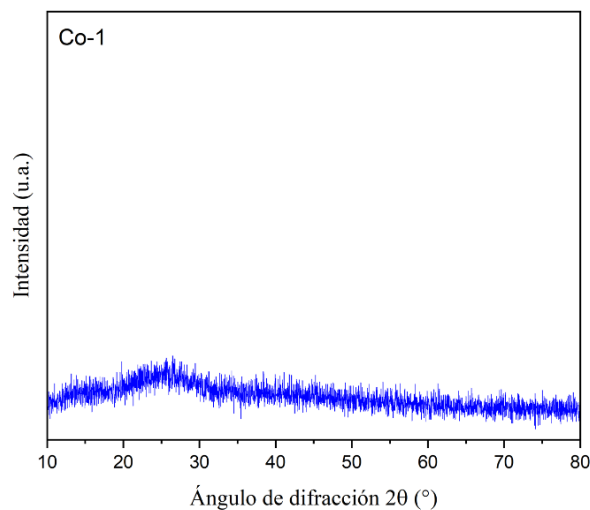


Fig. 6.2.2.1. Diffractograma para el catalizador de cobalto con 5-amino-1,10-fenantrolina (**Co-1**).

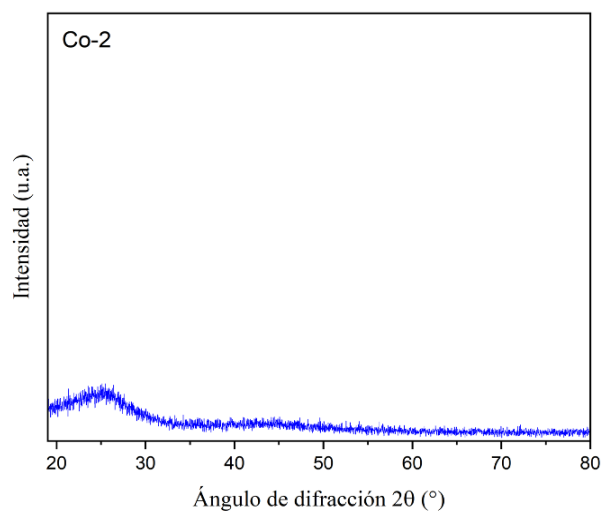


Fig. 6.2.2.2. Difractograma para el catalizador de cobalto con 1,10-fenantrolina (**Co-2**).

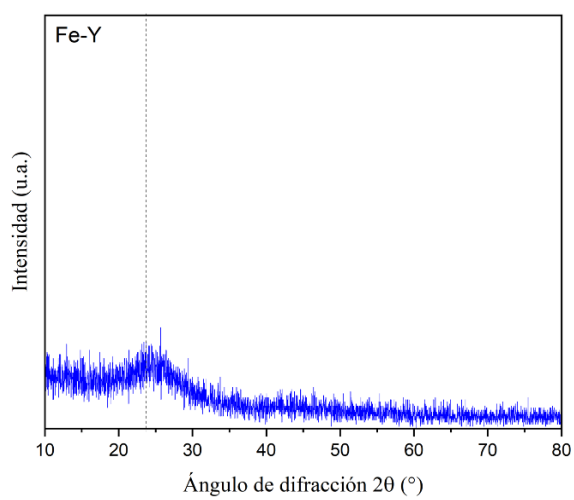


Fig. 6.2.2.3. Difractograma para el catalizador de hierro con 1,10-5-aminofenantrolina (**Fe-1**).

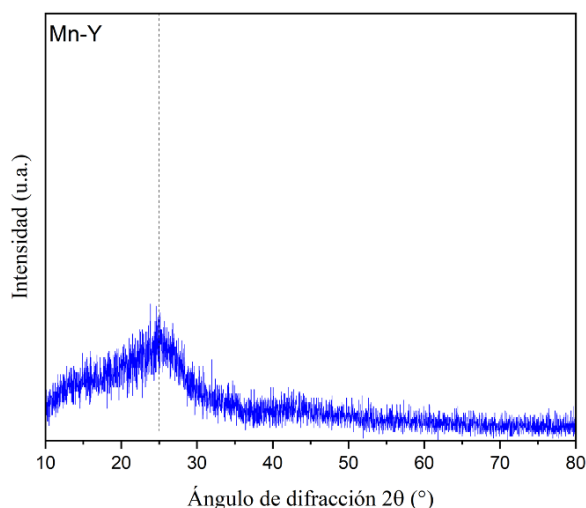


Fig. 6.2.2.4. Difractograma para el catalizador de manganeso con 1,10-fenantrolina (**Mn-1**).

6.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En cuanto a la espectroscopía fotoelectrónica emitida por rayos X, para los materiales de cobalto hay dos picos importantes por el desdoblamiento del orbital 2p, el primero cercano a 781 eV correspondiente a 2p (3/2), el segundo pico cerca de 796 eV para 2p (1/2), además de dos satélites. La **Fig. 6.2.3.1 a)**, muestra los enlaces de energía de Co2p para el cat. **Co-1** (cobalto-aminophen), se observan picos cercanos a 781 eV y 796 eV característicos del Co (II), las señales de 788.5 y 804 eV son atribuidas a satélites. Por otra parte, el entorno de coordinación del metal, y las formas en las que se encuentra el nitrógeno dentro de la muestra lo podemos observar en la **Fig. 6.2.3.2 b)**, siendo el nitrógeno tipo pirrólico el más abundante, seguido del pirídico, y mucha menor proporción el grafínico.

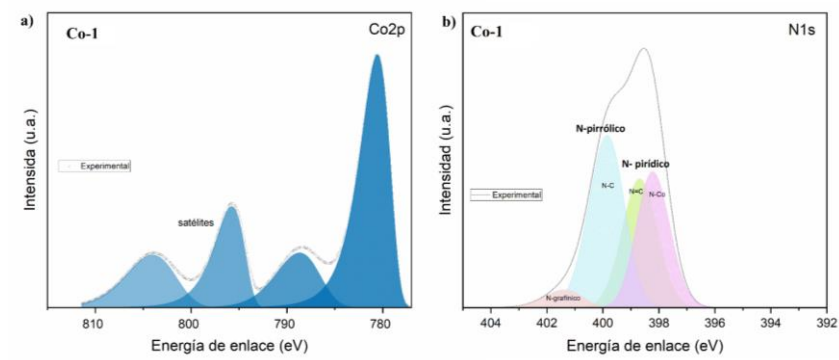


Fig. 6.2.3.1. Espectros XPS (a) orbital 2p de Co, (b) orbital 1s de N, ambos correspondientes a la muestra hecha con cobalto con 5-amino-1,10-fenantrolina (**Co-1**).

Los espectros de XPS para el cat. **Co-2** (cobalto-phen) se muestran en la **Fig. 6.2.3.2. a)** para el caso de las energías de enlace de Co2p, en este caso solo se observa la señal correspondiente a 781 eV para Co 2p(3/2) correspondiente a Co(II), no se observa la señal cercana a 796 eV debido a que faltaron deconvoluciones en el análisis entregado. Sin embargo, aparecen señales cercanas a 786 eV, 787.5 eV y 788 eV parecidas a los espectros de referencia del Co(OH)₂.

En cuanto su entorno electrónico del Co y a los centros activos de nitrógeno se muestran en la **Fig. 6.2.3.2. b)** en donde el tipo de nitrógeno que predomina es el píridico, seguido del pirrólico, en menores proporciones el grafínico y también se muestra un poco de nitrógeno oxidado.

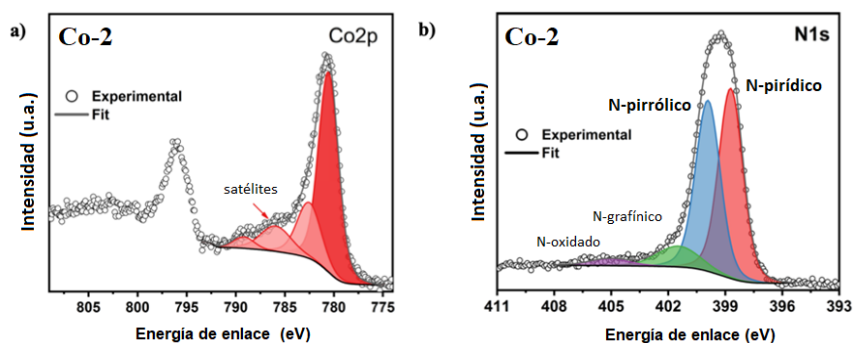


Fig. 6.2.3.2. Espectros XPS (a) orbital 2p de Co, (b) orbital 1s de N, ambos correspondientes a la muestra hecha con cobalto con 1,10-fenantrolina (**Co-2**).

La **Fig. 6.2.3.3.** muestra los espectros de XPS para los catalizadores de hierro y manganeso, para estos catalizadores no fue posible obtener los espectros de alta resolución debido a la cantidad tan pequeña que hay del metal, <0.1 % atómico (el porcentaje teórico de hierro y manganeso dentro del catalizador corresponde a 2.9 % y 1.5 %). Solo se pueden identificar los elementos químicos presentes en el catalizador, en este caso el metal: Fe y Mn (orbitales 2p), nitrógeno, oxígeno y carbono, orbitales 1s en ambos casos.

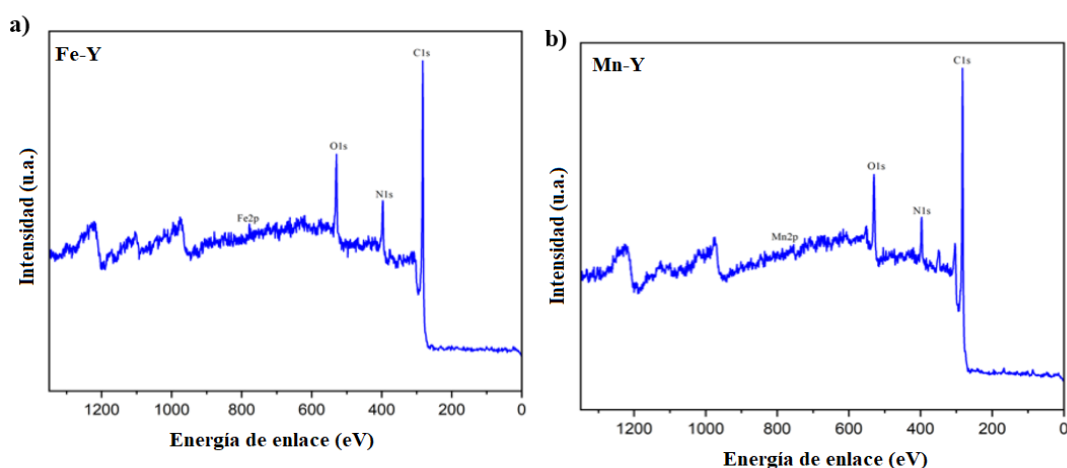


Fig. 6.2.3.3. Espectros XPS sin alta resolución (a) catalizador de hierro (**Fe-1**), (b) catalizador de manganeso (**Mn-1**).

6.2.4. Microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de energía dispersiva

La morfología de los catalizadores fue estudiada por TEM y STEM, las **Fig. 6.2.4.1, 6.2.4.2, 6.2.4.3. y 6.2.4.4.**, muestran las micrografías de todos los catalizadores. En el caso del catalizador denominado como **Co-1**, se muestran imágenes con resolución de 10 y 2 nm, en las imágenes obtenidas a 2 nm se señalan algunos puntos brillantes señalados con círculos amarillos, los puntos brillantes están asociados a átomos de cobalto dentro del catalizador. Para el catalizador denominado como **Co-2**, se muestran imágenes con resolución de 100 y 5 nm, dentro de la imagen de 5 nm, también se observan puntos brillantes, asociados a átomos de cobalto.

Para el caso del catalizador de hierro **Fe-1**, y el catalizador de manganeso **Mn-1**, mostrados en **Fig. 6.2.4.3 y Fig. 6.2.4.4.** corresponden a 200, 20 y 5 nm, en donde se observan cúmulos.

Por otra parte, el análisis proveniente de la espectroscopía de energía dispersiva (EDS) mostró la aparición de magnesio, oxígeno y carbono, para los catalizadores de hierro y manganeso, como se muestra en las **Fig. 6.2.4.5. y Fig. 6.2.4.5.**, por lo que los cúmulos mostrados por TEM podrían ser indicativos de MgO que no fue removido por completo, en la síntesis de los materiales, esta información confirmada por los espectros de EDS.

Para el caso del catalizador **Co-1**, el análisis de EDS, no muestra la presencia de más elementos, más que carbono, oxígeno y cobalto. A través de este análisis, también se cuantificó el contenido de cobalto presente en el catalizador; 0.3 % (7.82 μmol). Para los catalizadores de hierro y manganeso no se pudo obtener el contenido de

metal, debido a que no los detectaba el equipo, por lo cual su contenido debe de ser menor al 0.1 %.

El catalizador **Co-2** no se analizó por EDS, sin embargo, fue analizado por ICP-MS, por el cual se obtuvo un contenido de cobalto de 12.27 μmol . Ambos contenidos de cobalto en los catalizadores solo sirven para tener una idea del porcentaje en el catalizador, ya que no son comparables, debido a que fueron obtenidos por técnicas distintas.

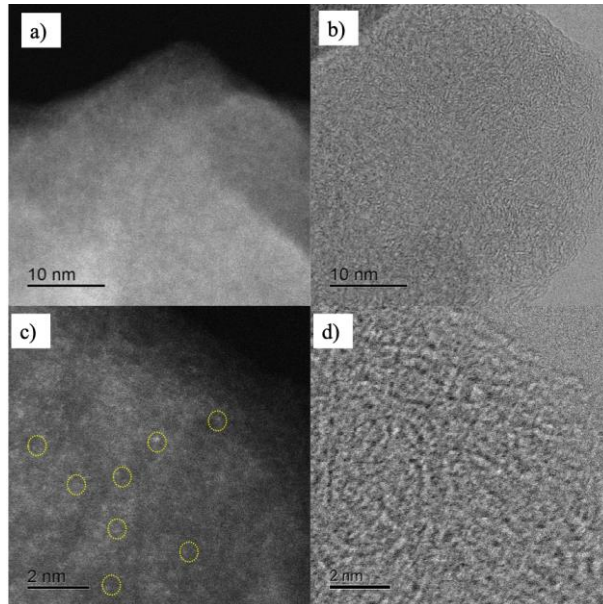


Fig. 6.2.4.1. Imágenes obtenidas por a) y c) HAADF-STEM y b) y d) TEM a 10 y 2 nm para **Co-1**.

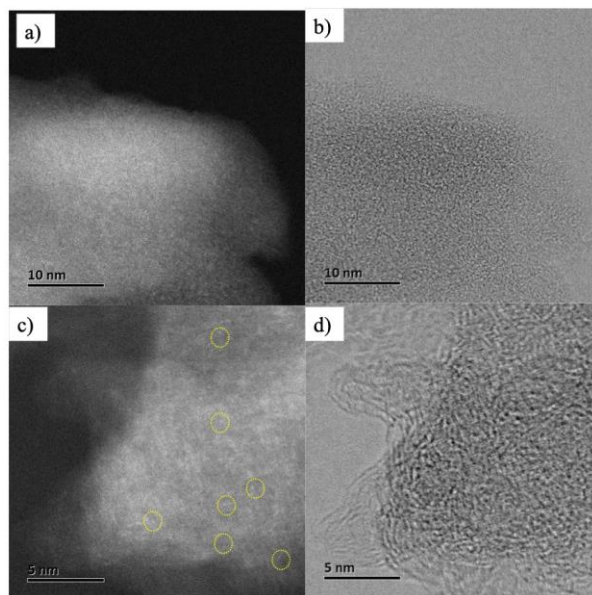


Fig. 6.2.4.2. Imágenes obtenidas por a) y c) HAADF-STEM y b) y d) TEM a 10 y 5 nm para **Co-2**.

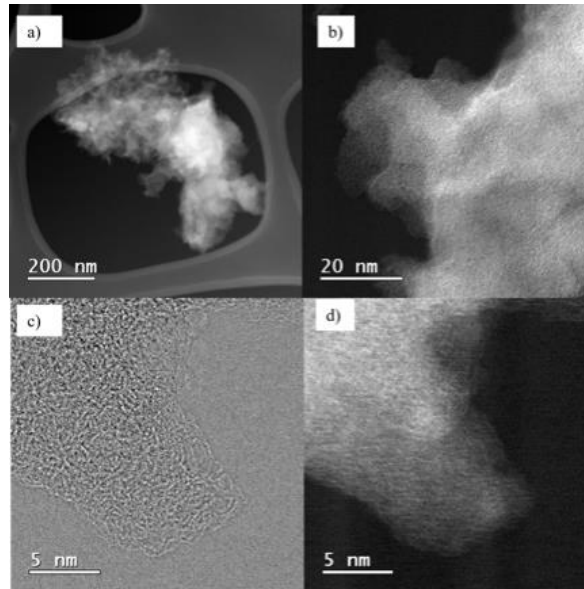


Fig. 6.2.4.3. a), b) y c) Imágenes obtenidas por HAADF-STEM y c) TEM a 200, 20 y 5 nm para **Fe-1**.

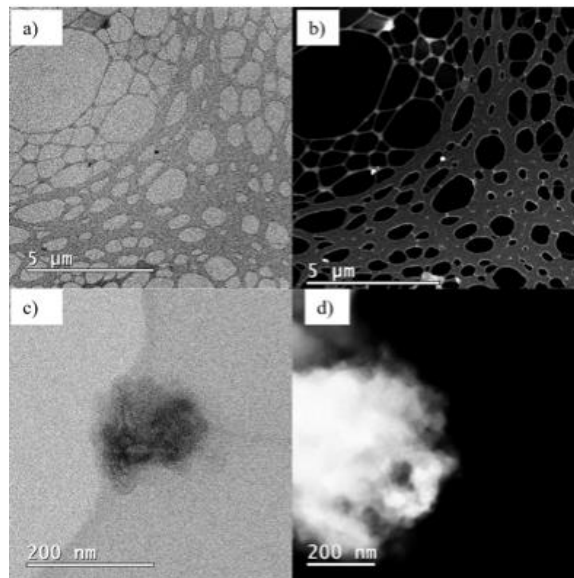


Fig. 6.2.4.4. a-d) Imágenes obtenidas por TEM a 200 nm y 5 μm para **Mn-1**.

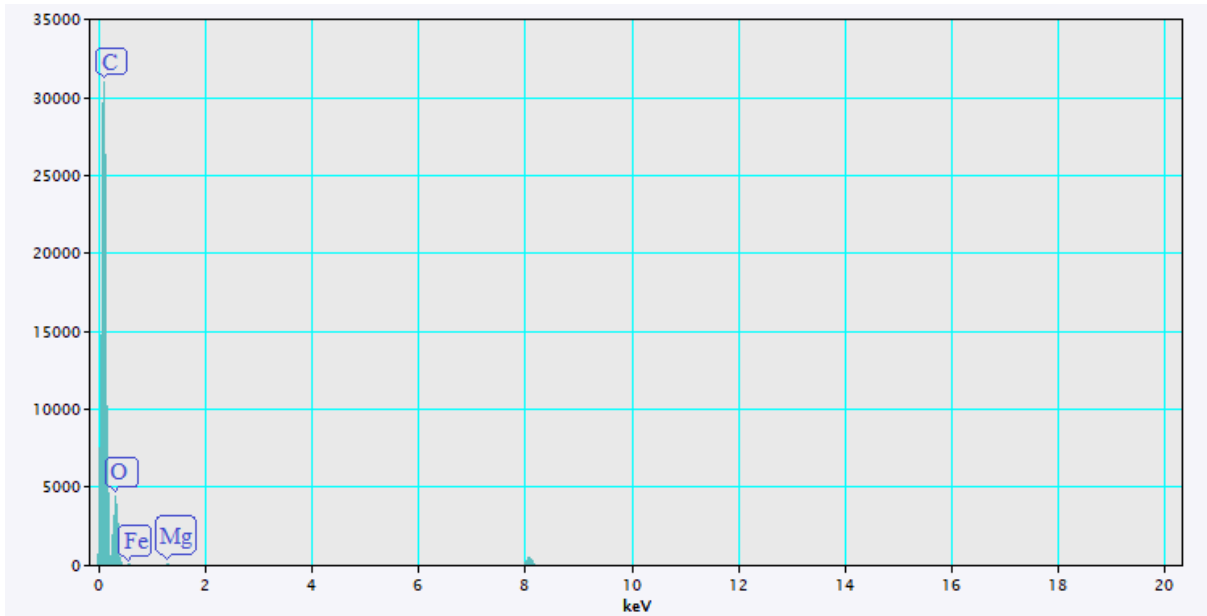


Fig. 6.2.4.5. Espectro EDS para el catalizador **Fe-1**. La señal de 8.040 keV corresponde a la rejilla de Cu utilizada como portamuestras.

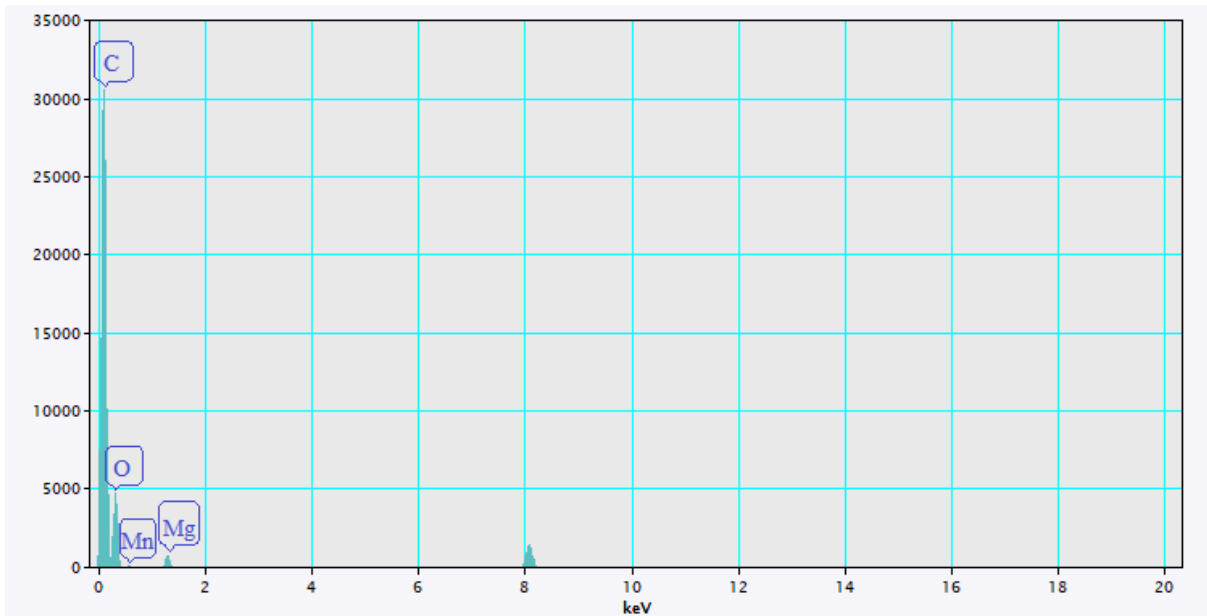


Fig. 6.2.4.6. Espectro EDS para el catalizador **Mn-1**. La señal de 8.040 keV corresponde a la rejilla de Cu utilizada como portamuestras.

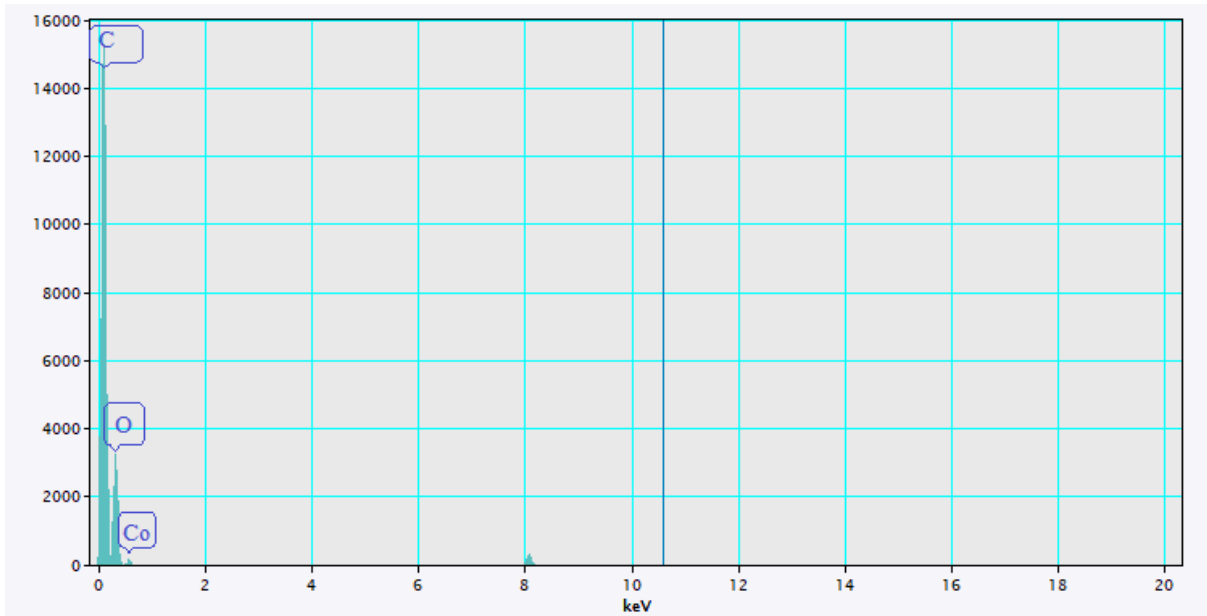


Fig. 6.2.4.7. Espectro EDS para el catalizador **Co-1**. La señal de 8.040 keV corresponde a la rejilla de Cu utilizada como portamuestras.

6.3 Pruebas catalíticas de reducción de dióxido de carbono

El propósito de las pruebas catalíticas fue evaluar la capacidad de los catalizadores para reducir el CO₂. Se seleccionaron dos tipos de silanos: fenilsilano y trietilsilano, con distintos números de equivalentes de hidrógeno para observar la variación en los tipos de productos generados. Además, se emplearon el fluoruro de potasio y el trispentafluorofenilborano como promotores de reacción para estudiar sus efectos en los procesos catalíticos. También se hicieron dos pruebas solo con las aminas, trietilsilano y KF, para saber si las aminas por sí solas podrían reducir el dióxido de carbono.

Inicialmente, se planteó evaluar todos los catalizadores bajo diversas condiciones de reacción, incluyendo distintas presiones y temperaturas. No obstante, debido a

limitaciones de presupuesto y disponibilidad de reactivos, no fue factible llevar a cabo todas las pruebas planificadas.

6.3.1. Obtención de metano, monóxido de carbono e hidrógeno con cada catalizador

Los productos principales de las evaluaciones catalíticas fueron gases: metano, monóxido de carbono, junto con la formación de hidrógeno molecular. A continuación, se muestra el resumen de las pruebas catalíticas hechas para cada catalizador.

Los resultados y condiciones de reacción detalladas para el catalizador de cobalto y 5-amino-1,10-fenantrolina con MgO sintetizado, denominado como **Co-1-MgO**, se muestran en la **Tabla 6.2**. El catalizador **Co-1-MgO** contiene una mayor proporción de nitrógeno en comparación a todos los demás (12.62 %), además de contener un contenido de cobalto de 7.82 μmol . Las pruebas realizadas a 80 °C y 15 psi, en presencia de promotores como KF y $\text{B}(\text{F}_5\text{C}_6)_3$ cuando se utiliza el trietilsilano mostraron una mayor formación de hidrógeno en comparación al a cuando solo se utiliza trietilsilano solo. La presencia de los promotores cuando se utiliza trietilsilano, como fuente de hidrógeno, también mejora la selectividad del proceso, hacía la formación de monóxido de carbono, ya que cuándo se utiliza trietilsilano solo en el medio y el catalizador, las proporciones entre el metano y el CO son muy parecidas (163 ppm y 159 ppm), en el caso de cuando se agrega KF en el medio las proporciones cambian a 503 ppm para CH_4 y 1217 ppm para CO. En el caso de la combinación trietilsilano junto con $\text{B}(\text{F}_5\text{C}_6)_3$ las proporciones son de 19 ppm para CH_4 y 163 ppm para CO.

Tabla 6.2. Pruebas catalíticas para el material de cobalto con 5-amino,1,10-fenantrolina y MgO (sintetizado). Todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte con MeCN como disolvente (5 mL, 95 mmol). 20 mg de cat **Co-1**=7.82 μmol de Co. Las reacciones a 80 °C y presión atm (15 psi). KF y B(F₅C₆)₃ son promotores de reacción.

Co-1-MgO			
80 °C, presión atmosférica de CO ₂			
Condiciones de reacción	Conc. gas (ppm)		
	H ₂	CH ₄	CO
Co-1 (7.82 μmol), Et ₃ SiH (0.75 mmol)	31378	163	159
Co-1 (7.82 μmol), Et ₃ SiH (0.75 mmol), KF (0.75 mmol)	67391	503	1217
Co-1 (7.82 μmol), Et ₃ SiH (0.75 mmol), B(F ₅ C ₆) ₃ (0.07 mmol)	38693	19	163
Co-1 (7.82 μmol), PhSiH ₃ (0.80 mmol), B(F ₅ C ₆) ₃ (0.07 mmol)	308360	45175	3043
150 °C, 120 psi de CO ₂			
Condiciones de reacción	Conc. gas (ppm)		
	H ₂	CH ₄	CO
Co-1 (7.82 μmol), Et ₃ SiH (3.75 mmol)	64778	34	1078
Co-1 (7.82 μmol), Et ₃ SiH (3.75 mmol), KF (0.75 mmol)	177364	64	13493
Co-1 (7.82 μmol), Et ₃ SiH (3.75 mmol), B(F ₅ C ₆) ₃ (0.07 mmol)	4960	46	82
Co-1 (7.82 μmol), PhSiH ₃ (4.00 mmol), B(F ₅ C ₆) ₃ (0.07 mmol)	196981	184	34405

En el caso de cuando se utiliza fenilsilano como fuente de hidrógeno con el promotor $B(F_5C_6)_3$, el producto mayoritario es el metano y la formación de hidrógeno en el medio también es la más alta (308360 ppm). La propuesta por la que se lleva a cabo esta reacción es por la formación de la especie $[HB(F_5C_6)_3]^-$ (formada por la interacción del borano y el trietilsilano del medio), interactuando directamente con el dióxido de carbono adsorbido en el catalizador.

Para las condiciones en las que la temperatura y presión fueron mayores (150 °C, 120 psi presión inicial), la tendencia que se observó para todos los casos fue una mayor formación de CO. La cantidad de hidrógeno producida también fue mayor con el uso de promotores, a excepción de la condición; $Et_3SiH/ B(F_5C_6)_3$, en la que se considera que hubo fuga en el reactor.

Los resultados de las pruebas catalíticas hechas con el catalizador de cobalto con 1,10-fenantrolina y MgO sintetizado, **Co-2-MgO**, se muestran en la **Tabla 6.3**. El catalizador tuvo un contenido de cobalto mayor (12.27 μmol) en comparación con **Co-1**, pero un contenido de nitrógeno menor (9.55 %). Si se observan las proporciones de metano y monóxido de carbono obtenidas para este catalizador, se verá que el catalizador **Co-2** es menos selectivo que **Co-1**. En el caso del uso de trietilsilano a 80 °C y 15 psi, junto con KF o el borano utilizado, la proporción de metano aumenta en comparación de cuando se utiliza trietilsilano solo en el medio. Para el caso específico del KF, la reducción de CO_2 está favorecida por la aparición del enlace Si-F (565 kJ/mol, 160 pm), el cual tiene una energía mayor y es aún más corto que el enlace Si-O (452 kJ/mol, 163 pm).

Tabla 6.3. Pruebas catalíticas para el material de cobalto con 1,10-fenantrolina y MgO (sintetizado). Todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte utilizando MeCN como disolvente (5 mL, 95 mmol), 20 mg de cat **Co-2** = 12.27 μ mol de Co. Las reacciones a 80 °C y presión atm. KF y B(F₅C₆)₃ son promotores de reacción.

Co-2-MgO			
80 °C, presión atmosférica (15 psi) de CO ₂			
Condición de reacción	Conc. gas (ppm)		
	H ₂	CH ₄	CO
Co-2 (12.27 μ mol), Et ₃ SiH (0.75 mmol)	6209	101	111
Co-2 (12.27 μ mol), Et ₃ SiH (0.75 mmol), KF (0.75 mmol)	35336	382	184
Co-2 (12.27 μ mol), Et ₃ SiH (0.75 mmol), B(F ₅ C ₆) ₃ (0.07 mmol)	260	190	184
Co-2 (12.27 μ mol), PhSiH ₃ (0.80 mmol), B(F ₅ C ₆) ₃ (0.07 mmol)	15917	799	13410
150 °C, 120 psi de CO ₂			
Condición de reacción	Conc. gas (ppm)		
	H ₂	CH ₄	CO
Co-2 (12.27 μ mol), Et ₃ SiH (3.75 mmol), KF (0.75 mmol)	120625	59	6967
Co-2 (12.27 μ mol), Et ₃ SiH (3.75 mmol), B(F ₅ C ₆) ₃ (0.07 mmol)	175347	3059	14945

La adición de borano no resulta en un aumento significativo cuando se combina con trietilsilano para la producción de metano y monóxido de carbono a 80 °C y 15 psi, esto se debe a la limitada generación de hidrógeno en el medio, debido a la cantidad

de equivalentes de H presentes en la molécula de trietilsilano. En contraste, la combinación de fenilsilano y borano muestra un aumento considerable en la cantidad de hidrógeno, promoviendo así la formación de monóxido de carbono. El hidrógeno molecular obtenido como producto no fue determinado sólo por cromatografía de gases, sino que también por RMN, en la **Fig. 6.3.1**, se puede observar un espectro de RMN para los gases burbujeados después de la reacción con fenilsilano y el catalizador **Co-2** resaltando la formación de hidrógeno en 4.62 ppm. Las demás señales mostradas en el espectro en 1.56 ppm corresponde a los hidrógenos del agua, en 2.10 ppm a los H del acetonitrilo, 2.17 ppm los H de la acetona y la señal mostrada en 7.26 ppm es del disolvente deuterado utilizado, en este caso cloroformo deuterado.

A 150 °C y 120 psi (presión inicial), el producto mayoritario fue el monóxido de carbono, a pesar de haber un aumento considerable de hidrógeno en el medio, 120625 ppm cuando se utiliza trietilsilano/KF y 175347 ppm con la mezcla trietilsilano/borano, el dióxido de carbono no se reduce por completo. Además, en estas condiciones, para la mezcla trietilsilano/KF se observó formiato de potasio sólido.

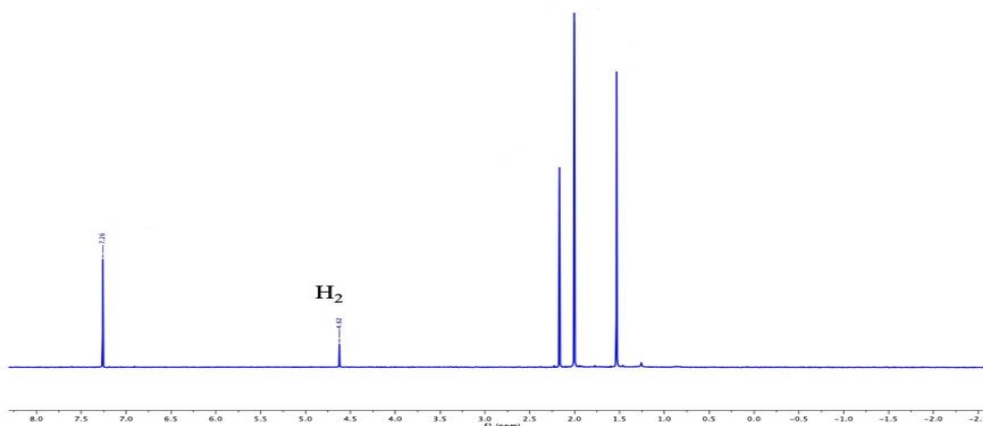


Fig. 6.3.1. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a 300 MHz para la reducción de dióxido de carbono con fenilsilano y $\text{B}(\text{F}_5\text{C}_6)_3$ catalizada por **Co-2**.

Los catalizadores de hierro y manganeso solo fueron probados en las condiciones de reacción donde se mostró una mayor concentración de productos, es decir, aquellas en las que se usó KF y fenilsilano/borano.

La comparación de resultados para el caso del KF se muestra en la **Tabla 6.4**, el catalizador que tuvo una actividad catalítica mayor fue el que contenía cobalto con 5-amino-1,10-fenantrolina, la mayor conversión de monóxido de carbono que se formó fue de 1217 ppm, a pesar de haber 67391 ppm de H_2 , el CO_2 no se redujo por completo a metano. El segundo catalizador con buena actividad catalítica fue el de hierro con 5-amino-1,10-fenantrolina, con un porcentaje de nitrógeno del 10.40 %, formando 543 ppm de CO y solo 26 ppm de metano. El catalizador **Co-2** mostró un contenido alto de hidrógeno en el medio, 35336 ppm, sin embargo, sólo 382 ppm de metano fueron convertidas y 184 de CO, el catalizador **Co-2** es menos selectivo que **Co-1** a pesar de tener un contenido más alto de cobalto en su estructura. Por otro

lado, el catalizador de manganeso fue el menos efectivo, aunque formó una mayor cantidad de hidrógeno en el medio, 32710 ppm en comparación al catalizador de hierro, solo logró obtener 314 ppm de CO y 23 ppm de metano.

Tabla 6.4. Pruebas catalíticas entre los catalizadores de cobalto (**Co-1-MgO** y **Co-2-MgO**), hierro (**Fe-1**) y manganeso (**Mn-1**), utilizando como condición: KF (43.6 mg, 0.75 mmol), trietilsilano (0.12 mL, 0.75 mmol), 80 °C, presión atmosférica (15 psi), MeCN como disolvente (5 mL, 95 mmol) en atmósfera inerte.

Pruebas con KF, 80 °C, presión atmosférica (15 psi) de CO ₂			
Cat.	conc. gases (ppm)		
	H ₂	CH ₄	CO
Co-1-MgO	67391	503	1217
Co-2-MgO	35336	382	184
Fe-1	24765	26	543
Mn-1	32710	23	314

La **Tabla 6.5** muestra los resultados para todos los catalizadores cuando se utiliza fenilsilano y borano a 80 °C, algo que salta a la vista es el contenido de hidrógeno formado en el medio para el catalizador de manganeso, bastante alto como en el caso del **Co-1**, sin embargo, en el caso del manganeso, pese a que hay mucho hidrógeno en el medio, la cantidad de productos formados tienen los valores más bajos de 854 ppm para metano y 4231 ppm para el CO, siendo el catalizador menos efectivo y el **Co-1** por su parte el más activo con una formación de metano de 45175

ppm y 3043 ppm de CO. Mientras que los catalizadores **Co-2** y **Fe-1** formaron la mayor cantidad de monóxido de carbono a estas condiciones.

Tabla 6.5. Pruebas catalíticas entre los catalizadores de cobalto (**Co-1-MgO** y **Co-2-MgO**), hierro (**Fe-1**) y manganeso (**Mn-1**), utilizando como condición: $B(F_5C_6)_3$ (36 mg, 0.07 mmol), fenilsilano (0.1 mL, 0.80 mmol), 80 °C, presión atmosférica (15 psi), MeCN como disolvente (5 mL, 95 mmol) en atmósfera inerte.

Pruebas con $PhSiH_3 / B(F_5C_6)_3$, 80 °C, presión atmosférica (15 psi)			
Cat.	conc. gases (ppm)		
	H ₂	CH ₄	CO
Co-1-MgO	308360	45175	3043
Co-2-MgO	15917	799	13401
Fe-1	56854	2154	12346
Mn-1	220607	854	4231

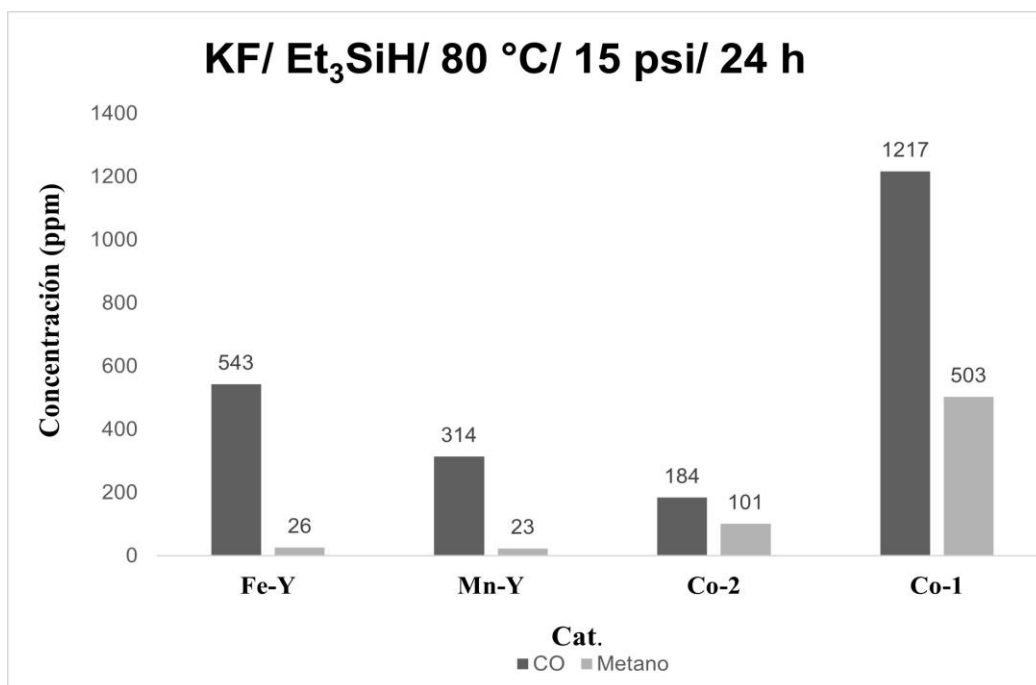


Fig. 6.3.2. Comparación en las concentraciones para los productos obtenidos de la reducción catalítica de CO₂, utilizando KF, Et₃SiH a 80 °C y 15 psi para cada catalizador.

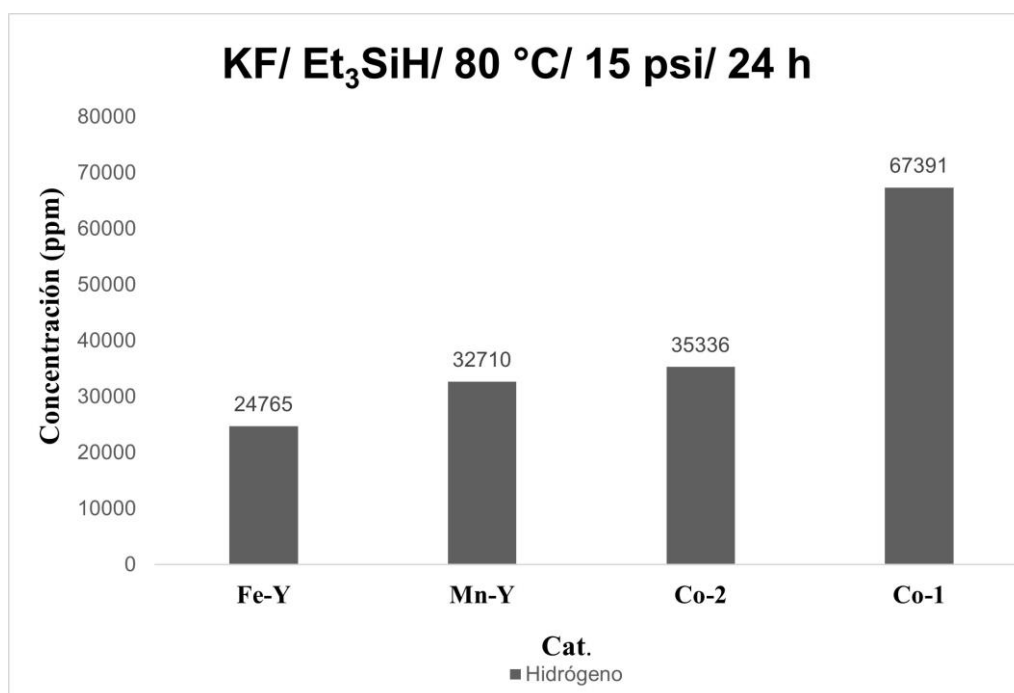


Fig. 6.3.3. Hidrógeno formado en el medio de reacción para cada catalizador.

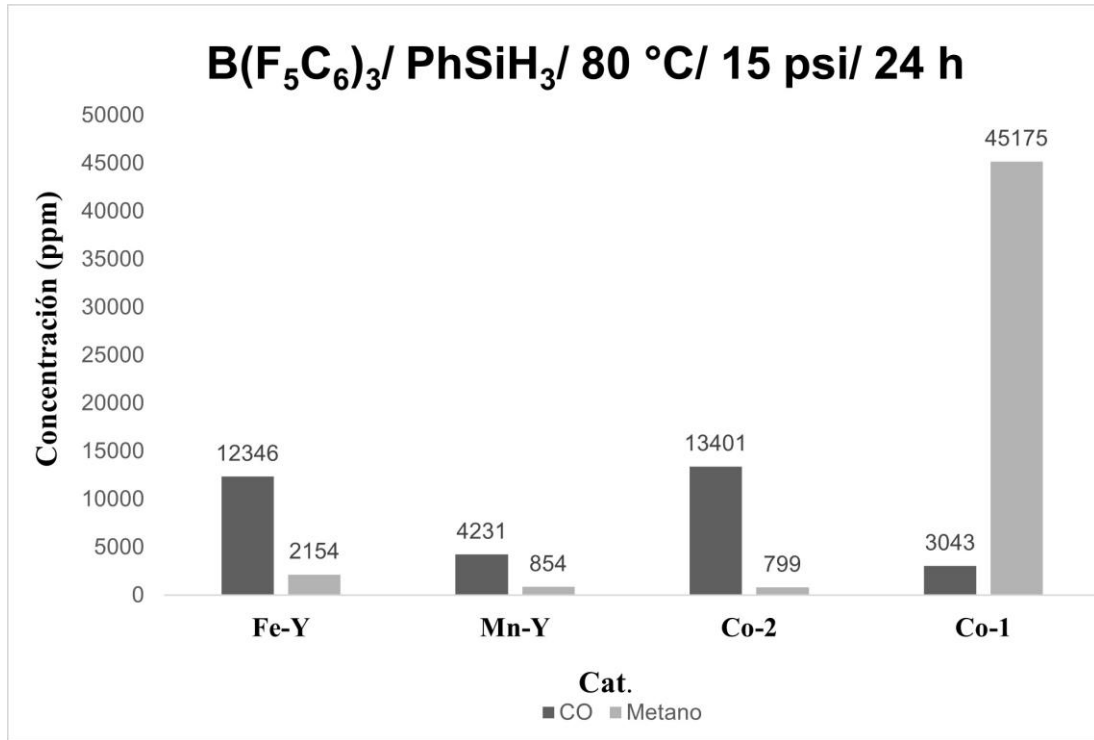


Fig.6.3.4. Comparación en las concentraciones para los productos obtenidos de la reducción catalítica de CO₂, utilizando B(F₅C₆)₃, PhSiH₃ a 80 °C y 15 psi para cada catalizador.

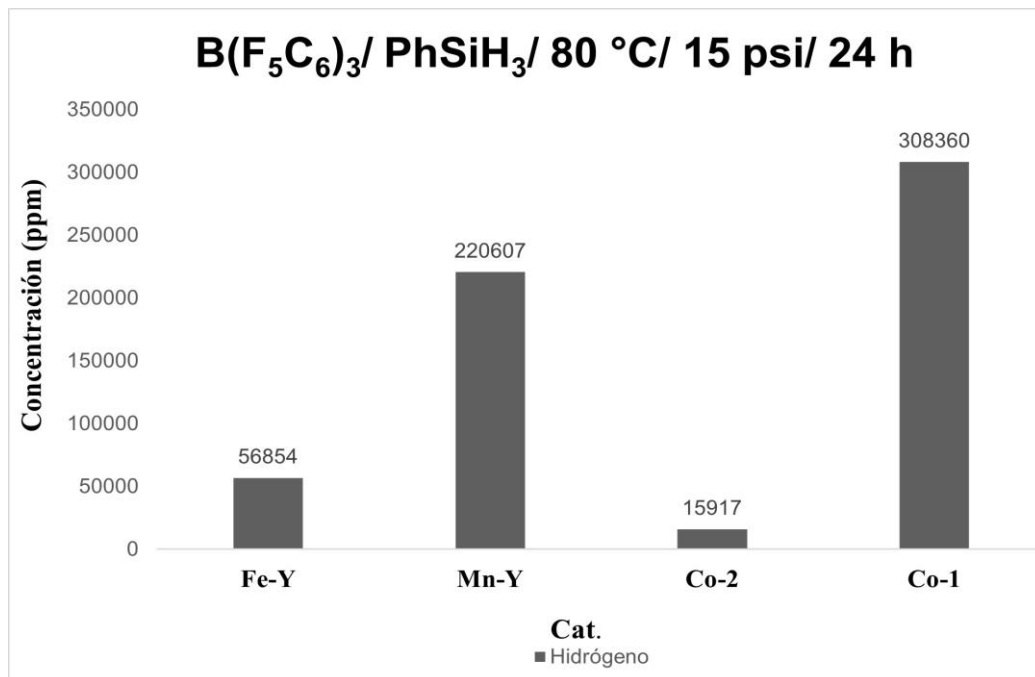


Fig. 6.3.5. Hidrógeno formado en el medio de reacción para cada catalizador.

6.3.2. Comparación entre actividad catalítica de aminas solas y catalizadores tipo MNC

Con la finalidad de saber más acerca de actividad catalítica de los catalizadores, se propuso hacer pruebas catalíticas con la amina sola, en lugar del catalizador y comparar los resultados de modo que podamos saber si las fuentes de nitrógeno (1,10-fenantrolina y 5-amino-1,10-fenantrolina) bajo las condiciones de presión y temperatura elevada, tenían la capacidad para reducir dióxido de carbono por sí solas, o saber si la cantidad de nitrógeno dentro de los catalizadores influía en la actividad catalítica de los materiales.

La condición experimental que se eligió para hacer la comparación entre la amina y el material MNC, fue utilizar trietilsilano como fuente de hidrógeno, KF, en MeCN a 150 °C y 120 psi (presión inicial).

La **Tabla 6.6.** muestra la comparación de los resultados obtenidos por cromatografía de gases, para la reacción en la que solo se colocó la 5-amino-1,10-fenantrolina, hubo una producción de hidrógeno de 49785 ppm, y el dióxido de carbono se redujo a metano con 943 ppm, no se obtuvo ninguna señal para el CO. En comparación con el material de cobalto **Co-1**, hecho con acetilacetonato de cobalto (II) y 5-amino-1,10-fenantrolina, en las mismas condiciones la producción de hidrógeno en el medio fue mayor, de 177364 ppm, el dióxido de carbono se redujo en menor cantidad a metano con 64 ppm y la mayor cantidad se redujo a monóxido de carbono con 13493 ppm.

Algo similar pasó en el caso de las reacciones llevadas a cabo con 1,10-fenantrolina en comparación con las reacciones del catalizador **Co-2**, hecho con acetato de cobalto (II) tetrahidratado y 1,10-fenantrolina. Los resultados se muestran en la **Tabla 6.7.** Para el caso de la amina sola, la producción del hidrógeno fue mayor de 184393

ppm, pero de igual forma el dióxido de carbono se redujo solo a metano con 146 ppm. Cuando se utilizó el material de cobalto **Co-2**, en las mismas condiciones se obtuvieron 120625 ppm de hidrógeno, 64 ppm de metano y 6967 ppm de CO.

Los resultados mostrados indican que a esas condiciones y usando KF como promotor las aminas pueden reducir dióxido de carbono a metano, a pesar de que en el medio no haya metales que propicien la transferencia de electrones, creemos que la reducción está relacionada con el uso del promotor, ya que como subproductos identificamos la presencia del enlace Si-F, la reacción es favorecida por la formación de hidruros en el medio que pueden reducir el CO₂. O bien una transferencia de electrones en forma radical por los productos de silano en el medio.

Así mismo, la cantidad de nitrógeno en la estructura del catalizador sí podría mejorar su actividad catalítica, para estabilizar los átomos metálicos y dispersarlos de mejor manera, mejorar la adsorción del CO₂, y facilitar la transferencia de los electrones.

Tabla 6.6. Comparación de actividad catalítica, cuando se utiliza la amina sola (5-amino-1,10-fenantrolina) y el material de cobalto **Co-1**. Utilizando trietilsilano en el medio, KF y MeCN. A 150 °C y 120 psi (presión inicial).

Pruebas con Et ₃ SiH/ KF, 150 °C, 120 psi (presión inicial)			
amina/cat.	conc. gases (ppm)		
	H ₂	CH ₄	CO
5-amino-1,10-fenantrolina	49785	943	0
Co-1	177364	64	13493

Tabla 6.7. Comparación de actividad catalítica, cuando se utiliza la amina sola (1,10-fenantrolina) y el material de cobalto **Co-2**. Utilizando trietilsilano en el medio, KF y MeCN. A 150 °C y 120 psi (presión inicial).

Pruebas con Et ₃ SiH/ KF, 150 °C, 120 psi (presión inicial)			
amina/cat.	conc. gases (ppm)		
	H ₂	CH ₄	CO
1,10-fenantrolina	184393	146	0
Co-2	120625	59	6967

6.3.2 Obtención de formiato

A 150 °C y 120 psi (presión inicial), utilizando KF en el medio y trietilsilano con los catalizadores de cobalto **Co-1** y **Co-2**, se observó la presencia de formiato de potasio en forma de sólido caracterizado por RMN de protón, con una señal en 8.48 ppm, como se muestra en la **Fig. 6.2.6**.

El formiato de potasio también fue caracterizado por medio de infrarrojo como se muestra en la **Fig. 6.2.7.** y **Fig. 6.2.8.**, la señal correspondiente al grupo carbonilo C=O se encontró en 1658.36 cm⁻¹ para el caso de **Co-1** y 1635.54 cm⁻¹ para **Co-2**, la señal característica del enlace C-O se observa en 1338.72 cm⁻¹ para **Co-1** y 1334.35 cm⁻¹ para **Co-2**.

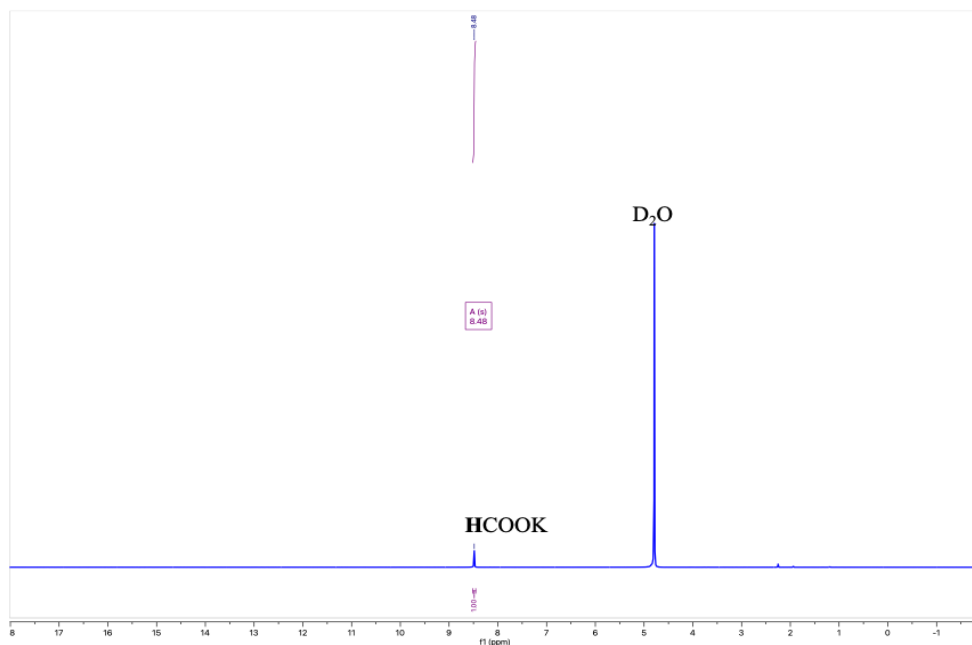


Fig. 6.3.6. Espectro de RMN de ¹H en D₂O a 300 MHz para el formiato de potasio.

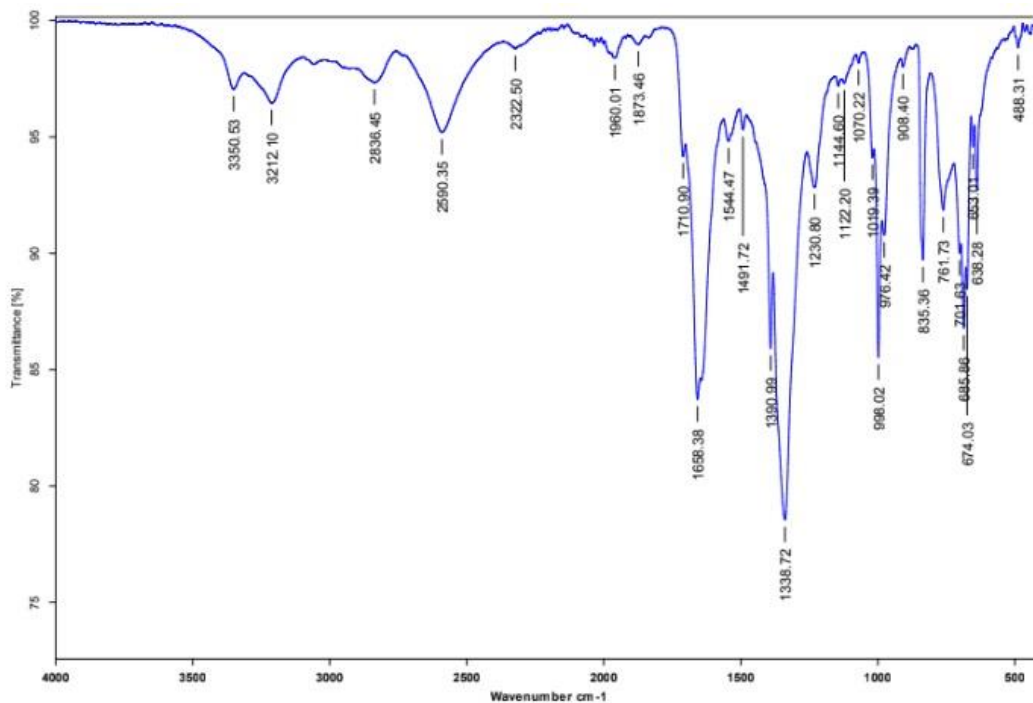


Fig. 6.3.7. Espectro de FTIR-ATR para Co-1 con KF a 120 psi y 150 °C.

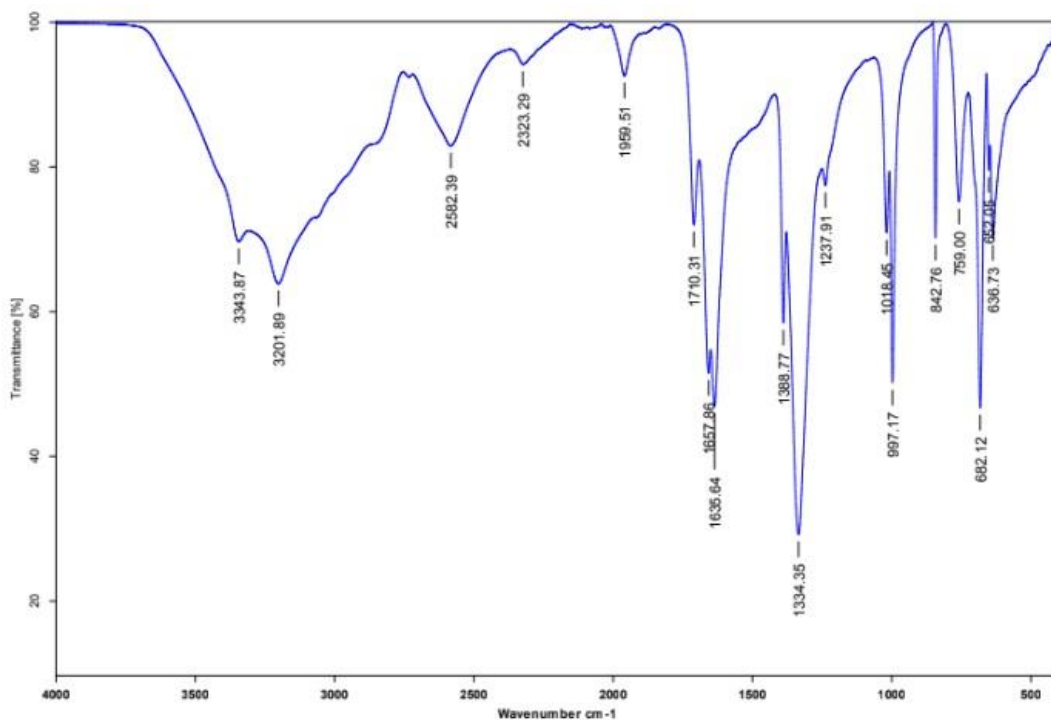


Fig. 6.3.8. Espectro de FTIR-ATR para **Co-2** con KF a 120 psi y 150 °C

6.3.3. Obtención de metanol a nivel de trazas

Se identificó por cromatografía de gases, la presencia de metanol a nivel de trazas en algunas pruebas catalíticas, todas ellas hechas a 80 °C y presión atmosférica (15 psi). La **Tabla 6.8.** muestra las concentraciones en ppm junto con las condiciones correspondientes en cada prueba. El metanol se determinó inyectando primero un estándar en acetonitrilo, el tiempo de retención de este fue de 1.764 min. El catalizador que mostró un mayor contenido de metanol fue **Fe-1**, utilizando trietilsilano y fluoruro de potasio. Las pruebas mostraron un mayor contenido de metanol, cuando se utiliza trietilsilano en lugar de fenilsilano.

Tabla 6.8. Identificación de metanol por GC, para algunas pruebas catalíticas a 80 °C y 15 psi.

Muestra/condición de reacción	Tiempo de retención (min)	Concentración (ppm)
Estándar MeOH, MeCN	1.764	7912
cat: Co-1 , Et ₃ SiH, MeCN	1.752	202
cat: Co-1 , PhSiH ₃ , B(F ₅ C ₆) ₃ MeCN	1.743	96
cat: Co-2 , Et ₃ SiH, B(F ₅ C ₆) ₃ MeCN	1.757	308
cat: Fe-1 , KF, Et ₃ SiH, MeCN	1.754	629
cat: Mn-1 , KF, Et ₃ SiH, MeCN	1.755	242

6.3.4. Obtención de subproductos de silano

El propósito de utilizar silanos en el medio de reacción no solo es para tener una fuente de hidrógeno segura y fácil de manejar, sino que la formación de los enlaces Si-O favorecen la reacción de reducción de dióxido de carbono. La formación y caracterización de subproductos de silano son indicadores indirectos de la reducción de CO₂. Las concentraciones relevantes de subproductos de silano se observaron con el empleo de trietilsilano como se muestra en la **Tabla 6.9**, siendo el producto mayoritario (Et)₃SiOSi (Et)₃.

En el caso del uso de fenilsilano, no se observaron subproductos mayores al 2 % como muestran en los cromatogramas mostrados en el anexo de esta tesis. También se observó la formación del enlace Si-F, cuando se utilizó trietilsilano/KF en el medio.

Creemos que el primer paso para que se lleve a cabo la reducción de dióxido de carbono es el adsorción del CO₂ en el catalizador por sus centros activos (MN_x), el carbono del CO₂ al ser deficiente en densidad electrónica es propenso a ataques nucleofílicos por parte de los silanos en el medio, formándose también el enlace entre el oxígeno y el silicio en el medio.

Tabla 6.9. Subproductos mayoritarios para las reacciones en las que se utilizó trietilsilano.

Cat.	Condición de reacción	Trietilsilano (%)	(Et) ₃ SiOH (%)	(Et) ₃ SiCO ₂ H (%)	(Et) ₃ SiOSi (Et) ₃ (%)	(Et) ₃ Si-F (%)
Co-1-MgO	Et ₃ SiH (0.75 mmol) 80 °C, CO ₂ presión atm (15 psi)	57.280	42.720	0	0	-
Co-1-MgO	Et ₃ SiH 0.75 mmol), KF 80 °C, CO ₂ presión atm (15 psi)	3.84	1.505	0	47.305	-
Co-1-MgO	Et ₃ SiH (0.75 mmol) B(F ₅ C ₆) ₃ 80 °C, CO ₂ presión atm (15 psi)	0.216	0	0	49.892	-
Co-1-MgO	Et ₃ SiH (3.75 mmol) 150 °C, CO ₂ 120 psi	27.105	2.970	5.470	35.585	-
Co-1-MgO	Et ₃ SiH (3.75 mmol), KF 150 °C, CO ₂ 120 psi	0.609	0	5.430	46.644	0.672
Co-1-MgO	Et ₃ SiH (3.75 mmol), KF 150 °C, CO 120 psi	0.969	0	0	49.516	-

Co-1-MgO	Et ₃ SiH (3.75 mmol) B(F ₅ C ₆) ₃ 150 °C, CO ₂ 120 psi	0.713	1.313	0	46.706	-
Co-2-MgO	Et ₃ SiH (0.75 mmol) 80 °C, CO ₂ presión atm (15 psi)	54.771	45.229	0	0	-
Co-2-MgO	Et ₃ SiH (0.75 mmol), KF 80 °C, CO ₂ presión atm (15 psi)	3.774	0	0	27.565	41.096
Co-2-MgO	Et ₃ SiH (0.75 mmol) B(F ₅ C ₆) ₃ 80 °C, CO ₂ presión atm (15 psi)	0	0	0	50.000	-
Co-2-MgO	Et ₃ SiH (0.75 mmol), KF 150 °C, CO ₂ 120 psi	0.470	0.611	2.463	47.383	1.691
Co-2-MgO	Et ₃ SiH (3.75 mmol) B(F ₅ C ₆) ₃ 150 °C, CO ₂ 120 psi	3.844	0	0	47.957	-
Fe-1	Et ₃ SiH (0.75 mmol), KF 80 °C, CO ₂ presión atm (15 psi)	92.926	0	0	0	7.074
Mn-1	Et ₃ SiH (0.75 mmol), KF 80 °C, CO ₂ presión atm (15 psi)	100	0	0	0	-

7. Conclusiones

Se obtuvieron mezclas de metano, monóxido de carbono e hidrógeno como productos principales, provenientes de la reducción catalítica del dióxido de carbono en todas las pruebas catalíticas hechas con los materiales de cobalto, hierro y manganeso. El análisis de XRD mostró que todos los catalizadores sintetizados son materiales de carbono amorfo, las micrografías obtenidas por TEM, con resolución de 2 nm y 5 nm mostraron la presencia de puntos brillosos, atribuidos a átomos de cobalto para **Co-1** y **Co-2**. Los catalizadores de hierro y manganeso mostraron cúmulos de MgO proveniente de la síntesis del material, esta información fue confirmada por el análisis EDS.

La evaluación catalítica mostró que el catalizador con una mayor actividad catalítica para la reducción del dióxido de carbono fue el sintetizado con cobalto y 5-amino-1,10-fenantrolina, con un contenido de 7.82 μmol de Co, con estado de oxidación de (II), mostrado por el análisis de XPS. Con MgO sintetizado en el laboratorio el catalizador **Co-1**, tuvo un aumento de 0.17 % en el contenido de nitrógeno, en comparación de cuando se utilizó MgO comercial para su síntesis. Se mostró a través de reacciones con 1,10-fenantrolina y 5-amino-1,10-fenantrolina, que las aminas solas usando KF, trietilsilano y MeCN a 120 psi y 150 °C podían reducir el CO₂ a metano, debido a que la reacción está favorecida por el uso de KF. Creemos que el contenido de nitrógeno también puede favorecer la actividad catalítica de los catalizadores, debido a que puede mejorar la estabilidad y la dispersión de los átomos metálicos en el catalizador.

Las condiciones de reacción que mostraron una mayor conversión de CO₂ fueron aquellas en las que se usó un promotor (KF o B(F₅C₆)₃), dichas condiciones fueron usadas con todos los catalizadores a 80 °C y 15 psi. Para el caso del KF, se utilizó únicamente con trietilsilano, el CO₂ se redujo en mayor proporción a CO con los catalizadores; **Co-1**, **Fe-1** y **Mn-1**, sin embargo, el uso del catalizador **Co-2** mostró una mayor reducción a metano. En cuanto a la proporción de hidrógeno, el catalizador **Co-1** fue el que logró una mayor cantidad, seguido de **Co-2**. A 80 °C y 15 psi, la formación del enlace Si-F, en los subproductos de reacción solo se mostró con el uso de **Co-2**.

En el caso del uso del fenilsilano/borano a 80 °C y 15 psi, promovió la formación de monóxido de carbono en la mayoría de los casos a excepción de cuando se utilizó **Co-1** formando un mayor contenido de metano en el medio por el contenido de hidrógeno formado. Durante el proceso de evaluación, se determinó que el catalizador de manganeso con 1,10-fenantrolina exhibió la menor actividad para reducir el CO₂ en las pruebas hechas con promotores, en comparación con los otros catalizadores analizados. Por su parte, el catalizador de hierro se posicionó como el segundo en contenido de nitrógeno, lo que sugiere una mejora en su actividad catalítica. Sin embargo, el óxido de magnesio presente en el catalizador podría limitar su actividad catalítica para la reducción de CO₂. Además, se observó una cantidad mínima de metal anclado al material, lo que también podría influir en su capacidad catalítica.

Las reacciones hechas a 150 °C y 120 psi mostraron preferencia hacia la formación de CO en todos los casos, para los catalizadores de cobalto. Además, para la

condición de reacción en la que se utilizó KF, trietilsilano en MeCN a 150 °C y 120 psi, se observó un sólido blanco, identificado como formiato por RMN y FTIR-ATR.

También se identificaron trazas de metanol para algunas pruebas catalíticas a 80 °C y 15 psi, la concentración mayor de metanol obtenida (629 ppm) fue por el catalizador de hierro **Fe-1**, utilizando trietilsilano, KF en MeCN.

Para las reacciones en las que se utilizó trietilsilano, los subproductos fueron identificados por cromatografía de gases acoplada a masas, y los principales subproductos fueron el siloxano y el silanol, mientras que la formación de sililformiato solo se evidenció en condiciones de 150 °C y 120 psi, los subproductos obtenidos son clave para proponer mecanismos de reacción para la reducción de CO₂.

8. Anexos

Sample Information
Acquired by : USER
Sample Name : Mn-KF-Et3SiH-CO2-MATRAZ
Sample ID :
Vial# : 1
Injection Volume : 1
Data File : Mn-KF-Et3SiH-CO2-MATRAZ.gcd
Method File : FuelCell LowGas (capacitacion) 19102023.gcm
Batch File :
Report Format File : DEFAULT.lsr
Date Acquired : 11/3/2023 3:24:28 PM
Date Processed : 11/3/2023 3:49:32 PM

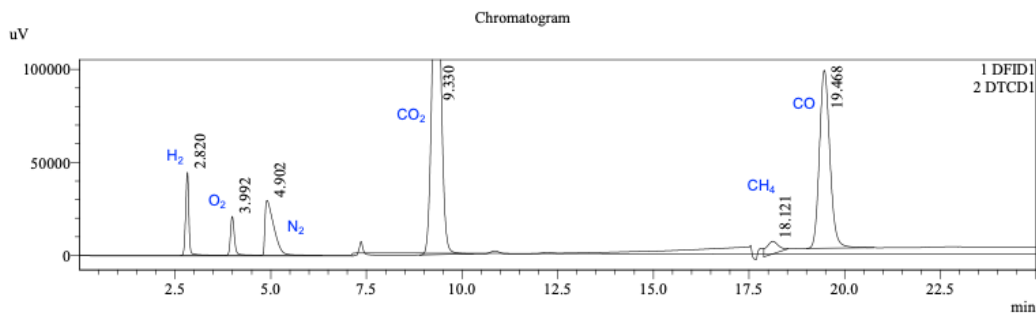


Fig. 8.1.1 Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por Mn. Utilizando KF, trietilsilano en MeCN, 80 °C y 15 psi.

Sample Information
Acquired by : USER
Sample Name : Fe-KF-Et3SiH-CO2-MATRAZ
Sample ID :
Vial# : 1
Injection Volume : 1
Data File : Fe-KF-Et3SiH-CO2-MATRAZ.gcd
Method File : FuelCell LowGas (capacitacion) 19102023.gcm
Batch File :
Report Format File : DEFAULT.lsr
Date Acquired : 11/3/2023 2:55:52 PM
Date Processed : 11/3/2023 3:20:56 PM

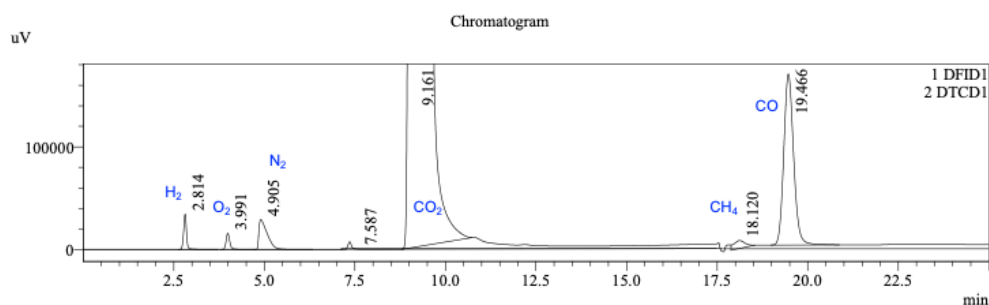


Fig. 8.1.2. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por hierro **Fe-1** utilizando KF, trietilsilano en MeCN, 80 °C y 15 psi.

Sample Information

Acquired by : USER
 Sample Name : Co-1-MgO-KF-REPETICION
 Sample ID : Co-1-MgO-KF-REPETICION
 Vial# : 1
 Injection Volume : 1
 Data File : Co-1-MgO-KF-REPETICION.gcd
 Method File : FuelCell LowGas (capacitacion) 19102023.gcm
 Batch File : batchpreuba19102023-Co-1MgO-B.gcb
 Report Format File : Informe CO2 reduction.lsr
 Date Acquired : 10/4/2023 3:29:48 PM
 Date Processed : 10/19/2023 2:05:37 PM

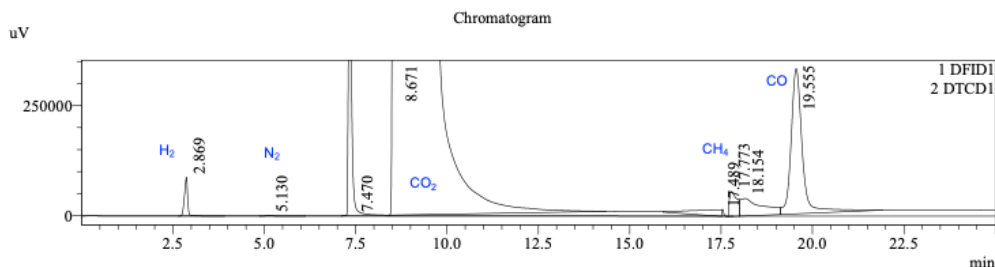


Fig. 8.1.3. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-1**. Utilizando KF, trietilsilano en MeCN, 80 °C y 15 psi.

Sample Information

Acquired by : USER
 Sample Name : DME-6-KF-Et3SiH-CO2 matraz
 Sample ID : DME-6-KF-Et3SiH-CO2 matraz
 Vial# : 1
 Injection Volume : 1
 Data File : DME-6-KF-Et3SiH-CO2 matraz.gcd
 Method File : FuelCell LowGas (capacitacion) 19102023.gcm
 Batch File :
 Report Format File : DEFAULT.lsr
 Date Acquired : 10/30/2023 1:31:09 PM
 Date Processed : 10/30/2023 1:56:11 PM

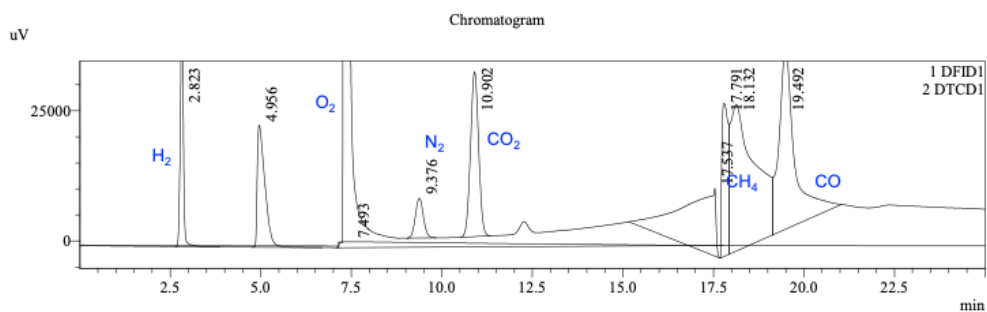


Fig. 8.1.4. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-2**. Utilizando KF, trietilsilano en MeCN, 80 °C y 15 psi.

Productos obtenidos de la reacción con 5-amino-1,10-fenantrolina

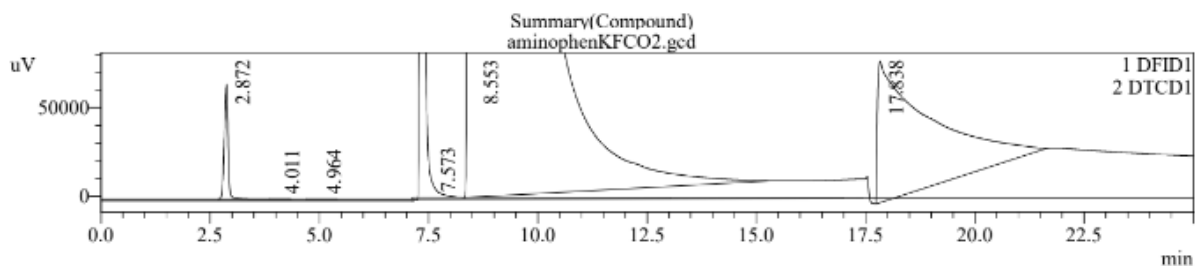


Fig. 8.1.5. Cromatograma para la reducción de CO₂. Utilizando 5-amino-1,10-fenantrolina, KF, trietilsilano en MeCN, 150 °C y 120 psi.

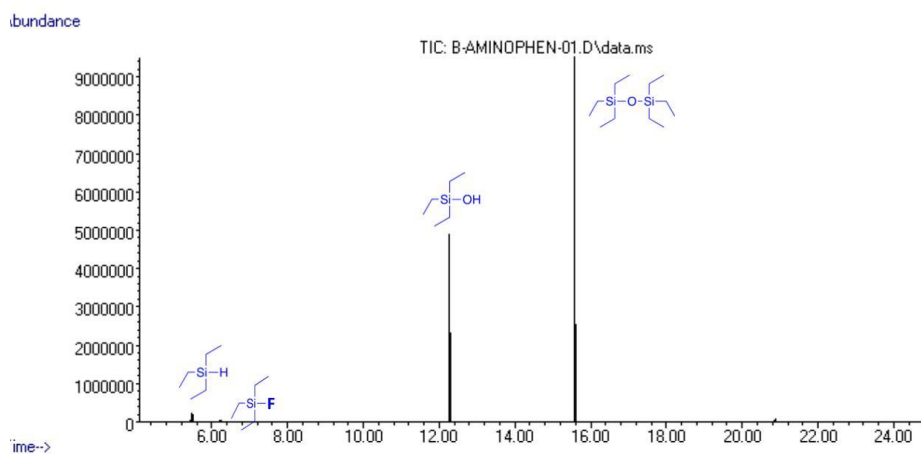


Fig. 8.1.6. Subproductos de la reducción de CO₂. Utilizando 5-amino-1,10-fenantrolina, KF, trietilsilano en MeCN, 150 °C y 120 psi.

Productos obtenidos de la reacción con 1,10-fenantrolina

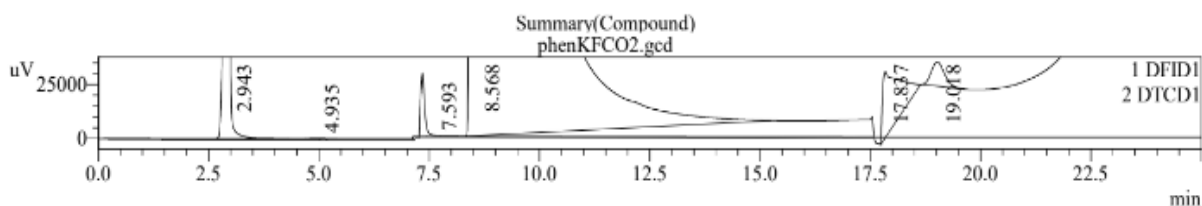


Fig. 8.1.7. Cromatograma para la reducción de CO₂. Utilizando 1,10-fenantrolina, KF, trietilsilano en MeCN, 150 °C y 120 psi.

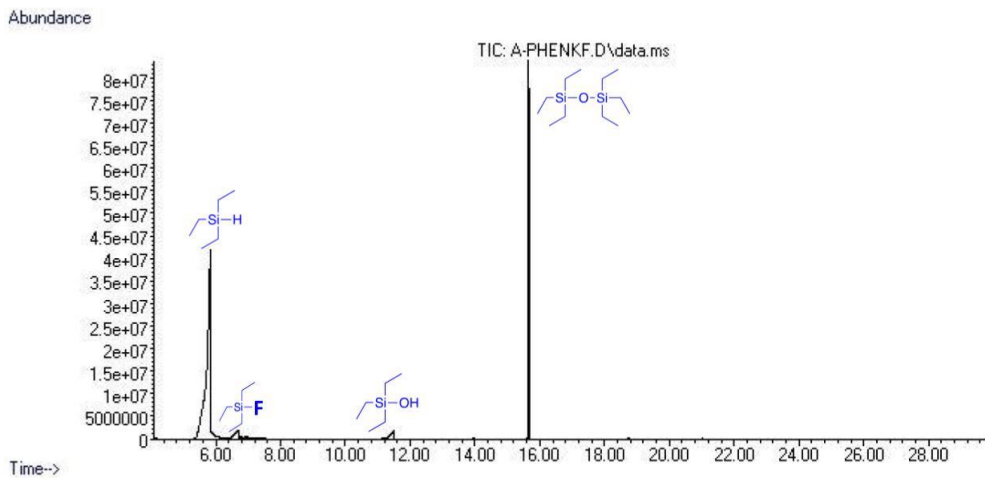


Fig. 8.1.8. Subproductos de la reducción de CO₂. Utilizando 1,10-fenantrolina, KF, trietilsilano en MeCN, 150 °C y 120 psi.

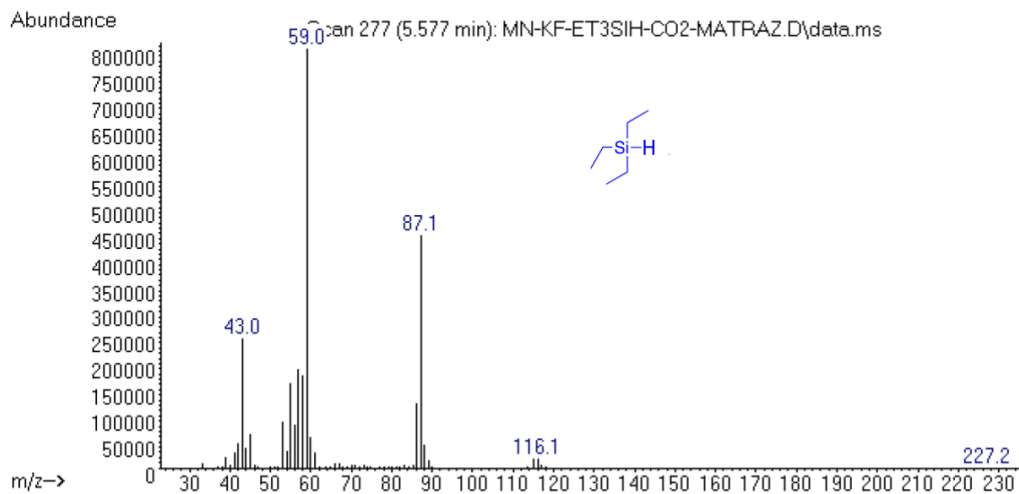


Fig. 8.1.9. Espectro de masas para el trietilsilano, tiempo de retención alrededor de 5.57 min, masa molar 116.1 g/mol.

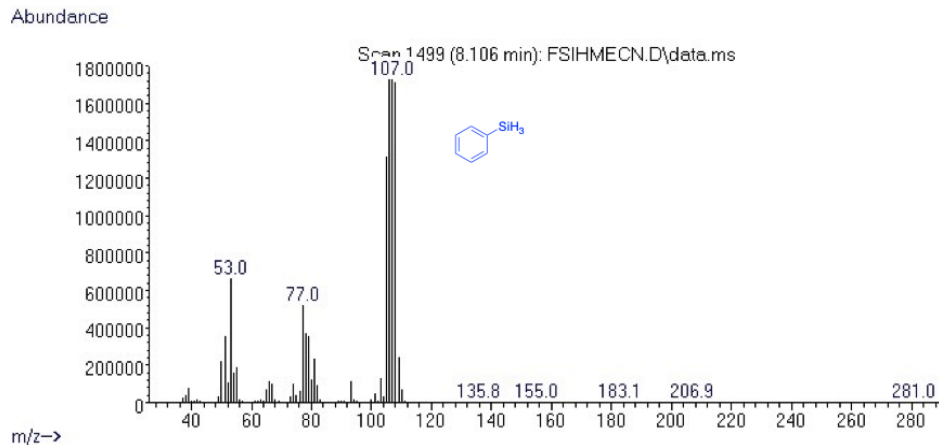


Fig. 8.2.1 Espectro de masas para el fenilsilano, tiempo de retención alrededor de 8.02 min, masa molar 107.0 g/mol.

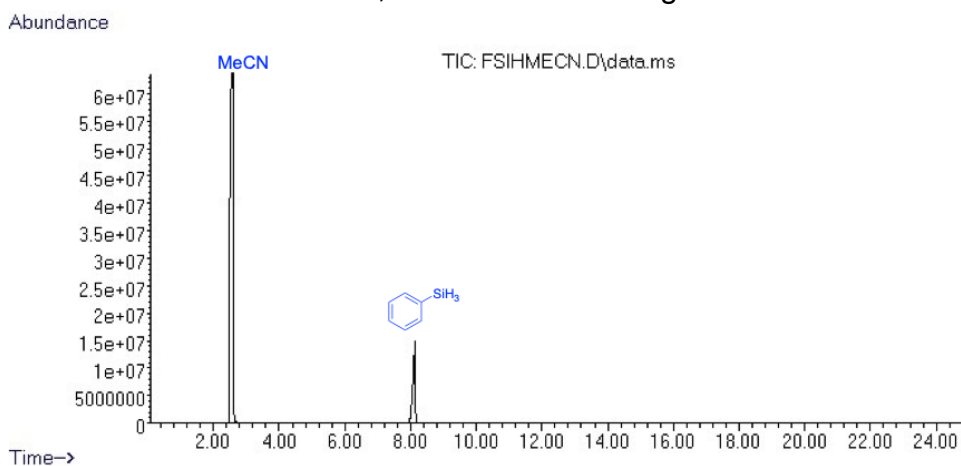


Fig. 8.2.2. Cromatograma para el fenilsilano en acetonitrilo.

Reducciones catalizadas por el catalizador Co-1

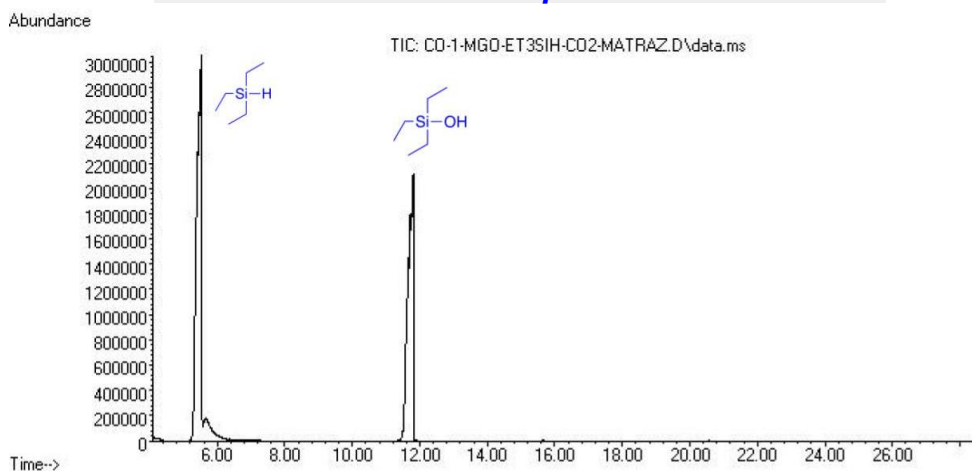


Fig. 8.2.3. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-1**, 0.75 mmol trietilsilano 80 °C, 15 psi.

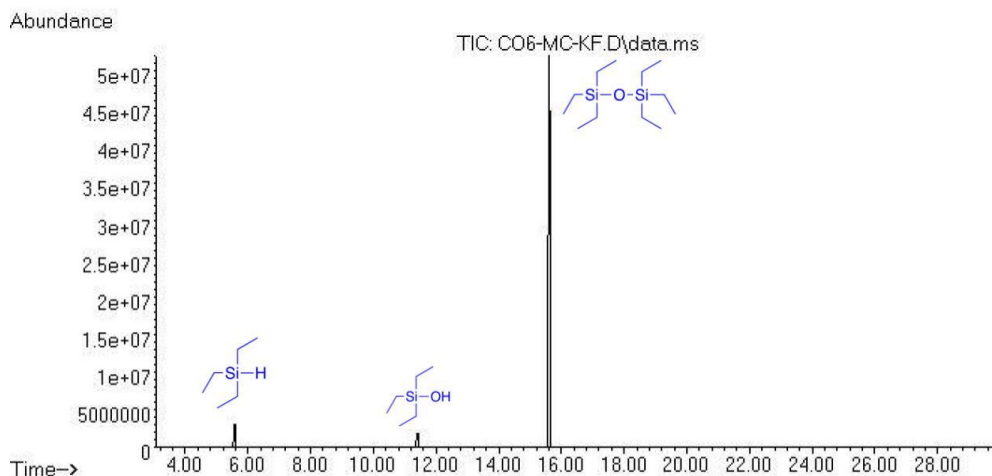


Fig. 8.2.4. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-1**, 0.75 mmol trietilsilano, KF, 80 °C, 15 psi.

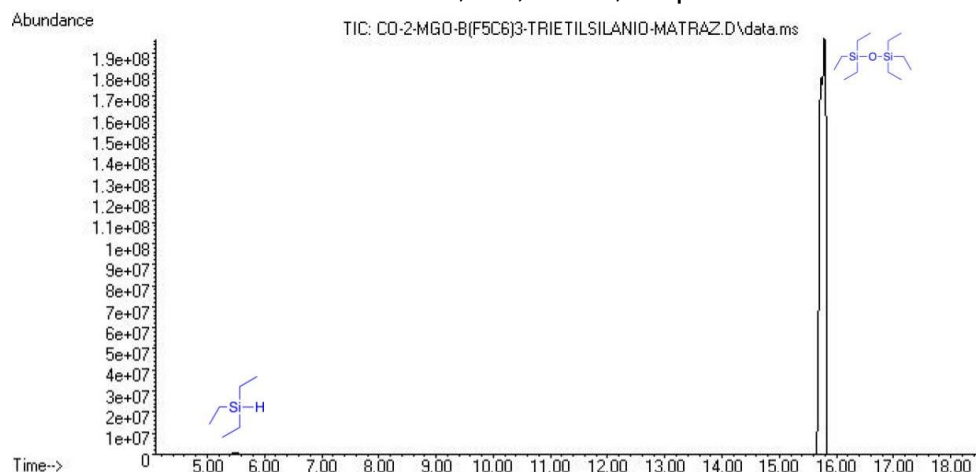


Fig. 8.2.5. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-1**, 0.75 mmol trietilsilano, B(F₅C₆)₃, 80 °C, 15 psi

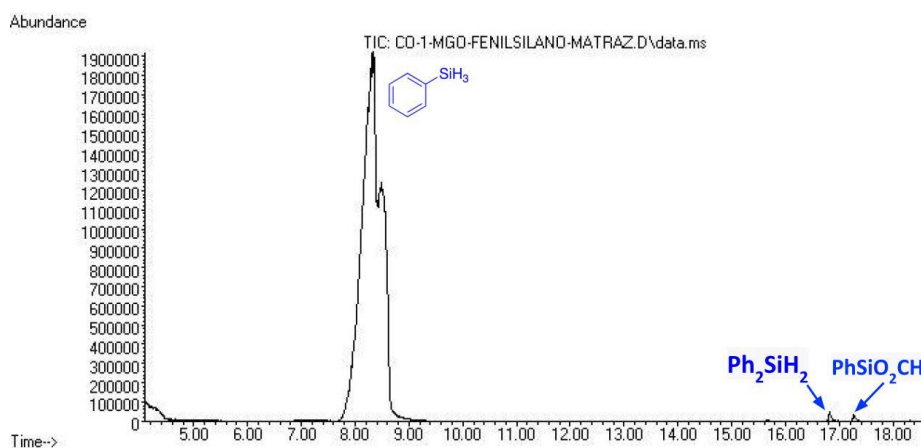


Fig. 8.2.6. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-1**, 0.80 mmol fenilsilano, B(F₅C₆)₃, 80 °C, 15 psi.

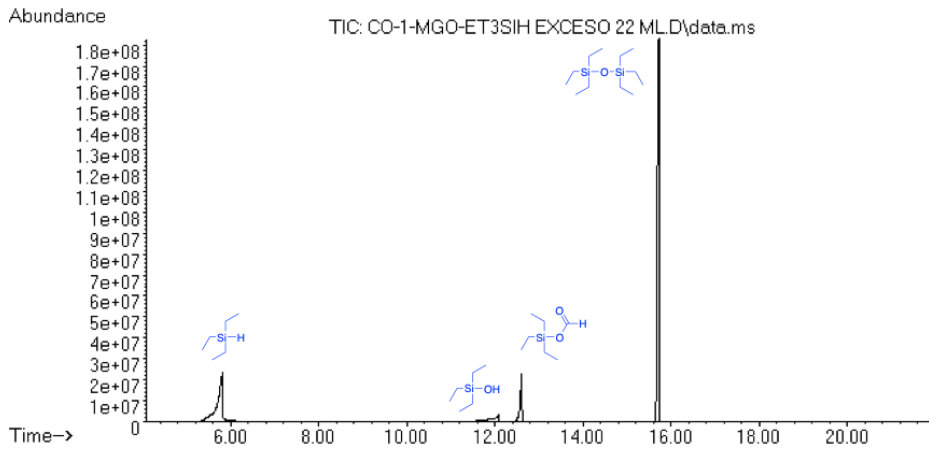


Fig. 8.2.7. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-1**, 3.75 mmol trietilsilano, 150 °C, 120 psi.

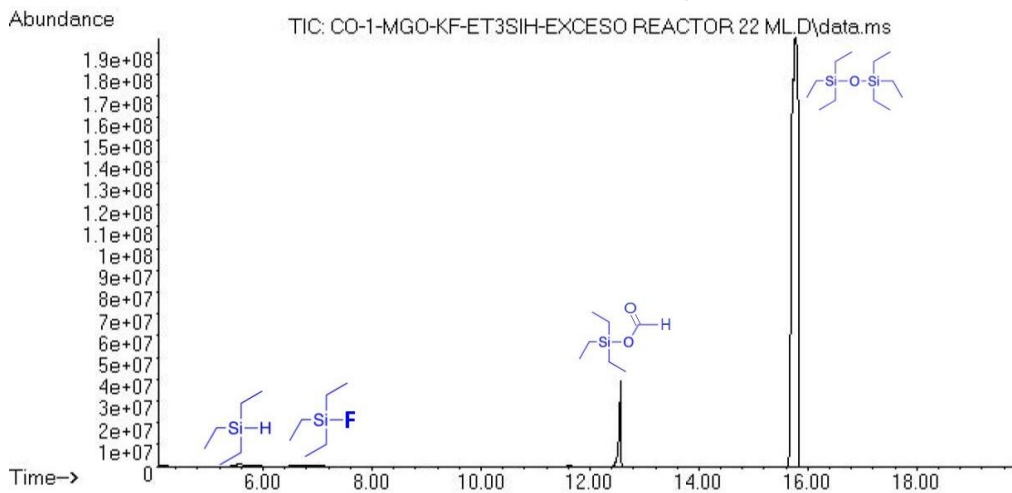


Fig. 8.2.8. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-1**, 3.75 mmol trietilsilano, KF, 150 °C, 120 psi.

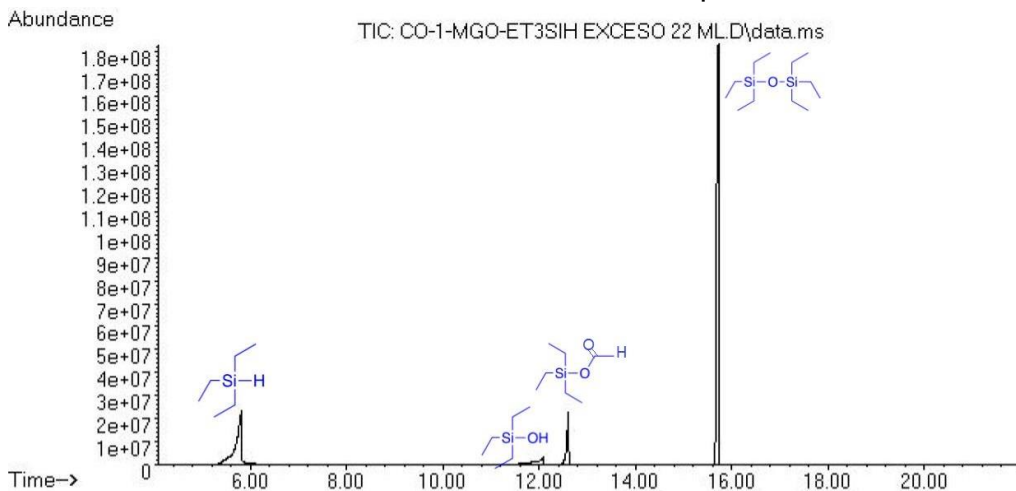


Fig. 8.2.9. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-1**, 3.75 mmol trietilsilano, B(F₅C₆)₃, 150 °C, 120 psi.

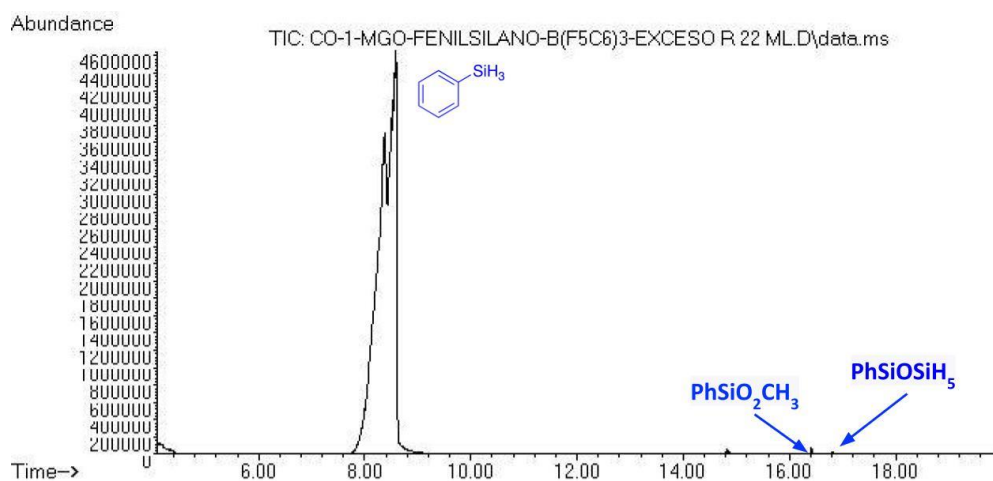


Fig. 8.3.1. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-1**, 4.00 mmol fenilsilano, B(F₅C₆)₃, 150 °C, 120 psi

Reducciones catalizadas por el catalizador Co-2

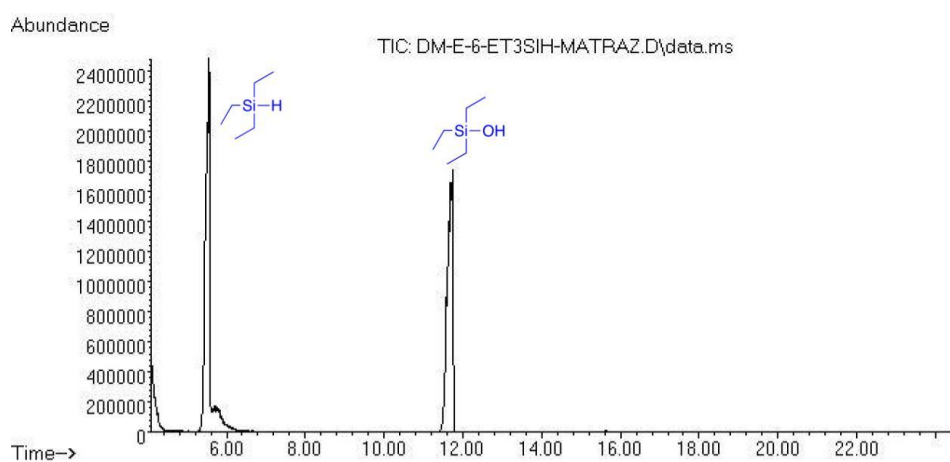


Fig. 8.3.2. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-2**. 0.75 mmol trietilsilano, 80 °C, 15 psi.

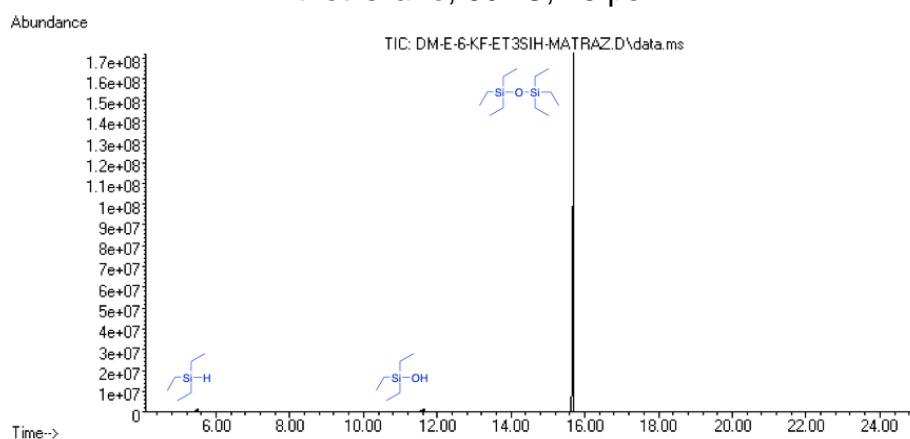


Fig. 8.3.3. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-2**. 0.75 mmol trietilsilano, KF, 80 °C, 15 psi.

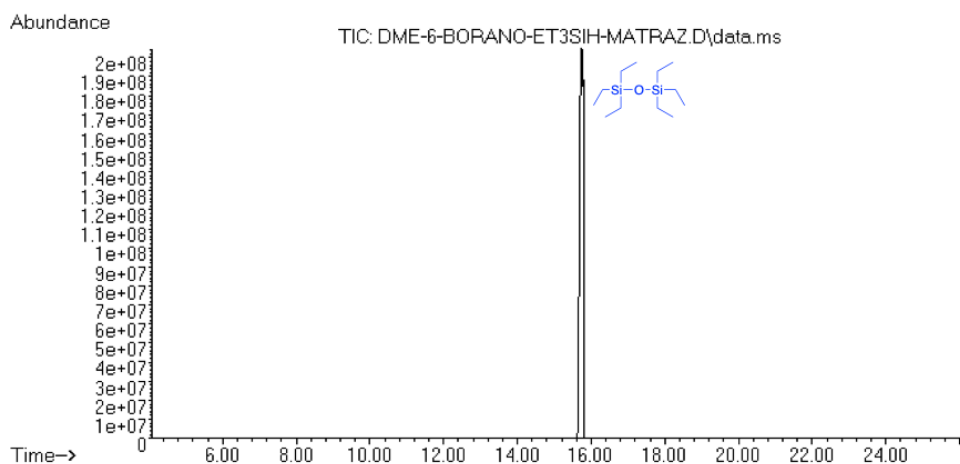


Fig. 8.3.4. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-2**, 0.75 mmol trietilsilano, B(F₅C₆)₃, 80 °C, 15 psi.

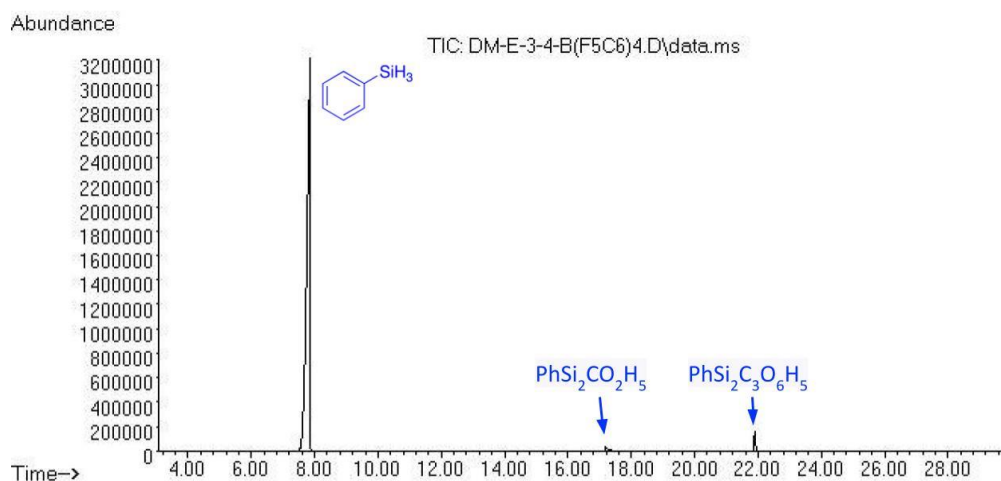


Fig. 8.3.5. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-2**, 0.80 mmol fenilsilano, B(F₅C₆)₃, 80 °C 15 psi.

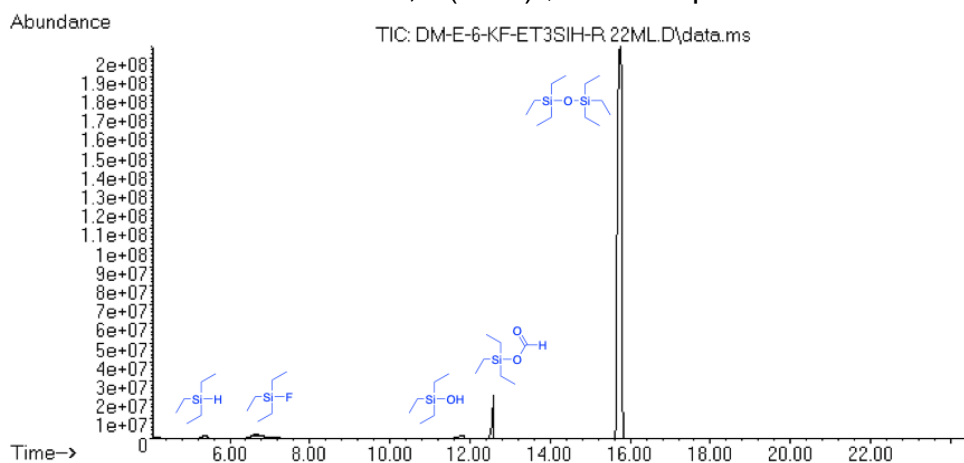


Fig. 8.3.6. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-2**, 3.75 mmol trietilsilano, KF, 150 °C, 120 psi.

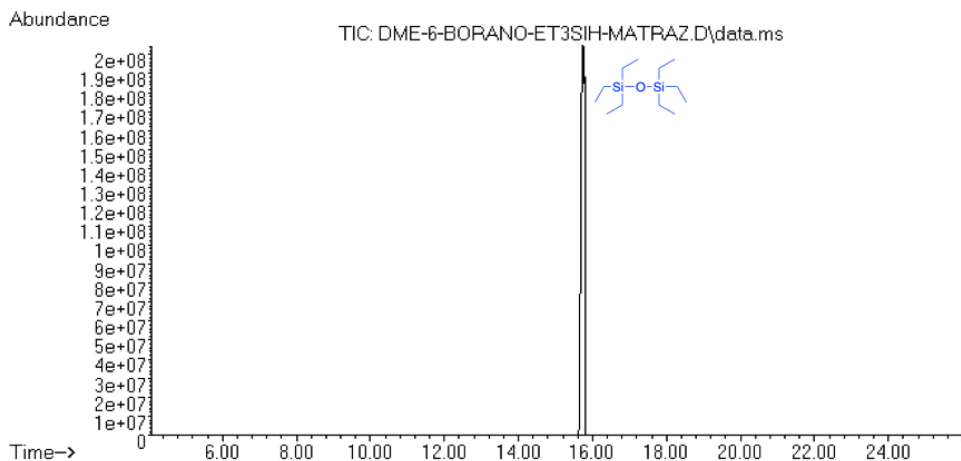


Fig. 8.3.7. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Co-2**, 3.75 mmol trietilsilano, B(F₅C₆)₃, 150 °C, 120 psi

Reducciones catalizadas por el catalizador Fe-1

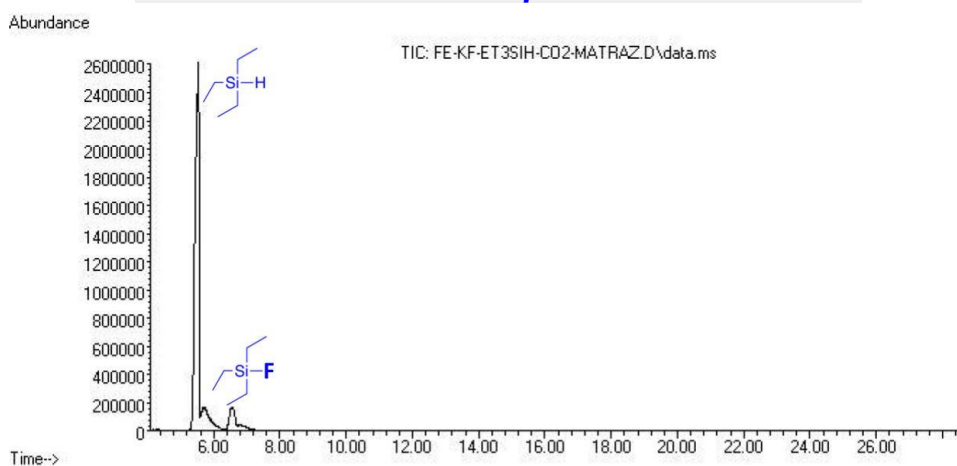


Fig. 8.3.8. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Fe-1**, 0.75 mmol trietilsilanol, KF, 80 °C, 15 psi.

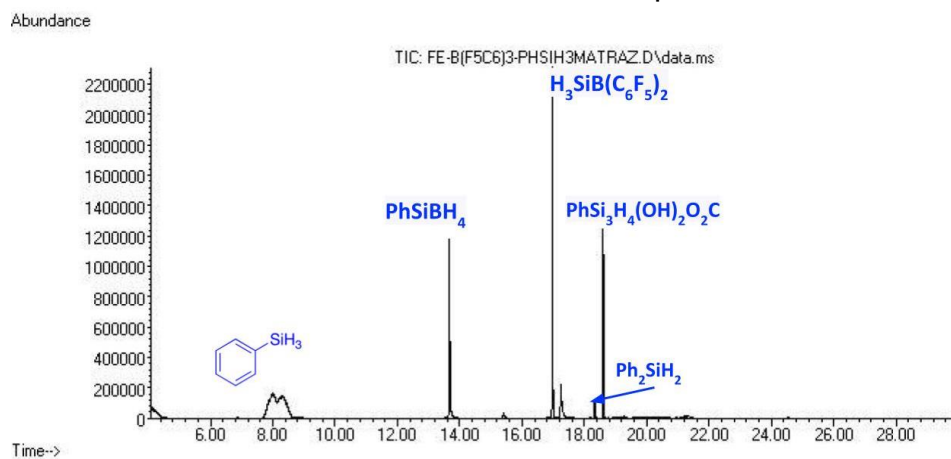


Fig. 8.3.9. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Fe-1**, 0.80 mmol fenilsilano, B(F₅C₆)₃, 80 °C, 15 psi.

Reducciones catalizadas por el catalizador Mn-1

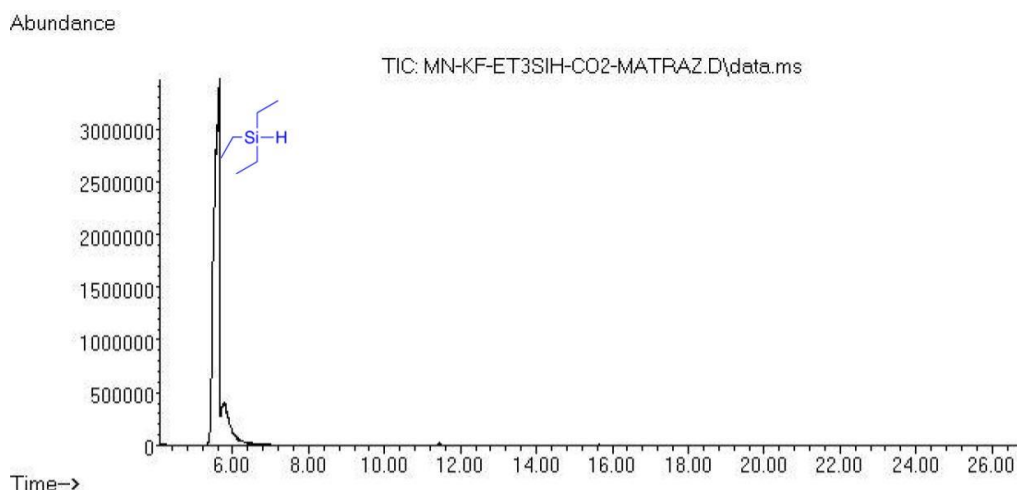


Fig. 8.4.1. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Mn-1**, 0.75 mmol trietilsilano, KF, 80 °C, 15 psi.

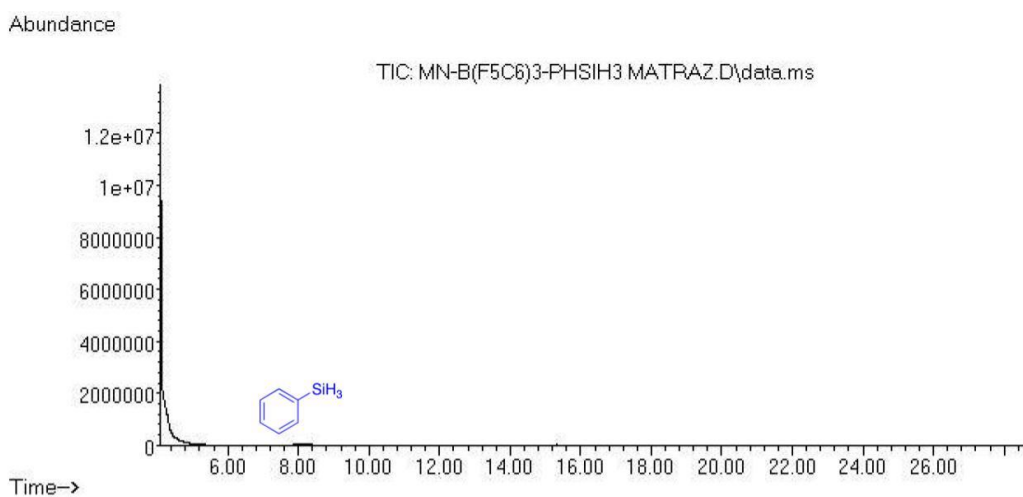


Fig. 8.4.2. Cromatograma para la reducción de CO₂ catalizada por **Mn-1**, 0.80 mmol fenilsilano, B(F₅C₆)₃, 80 °C, 15 psi.

Determinación de MeOH

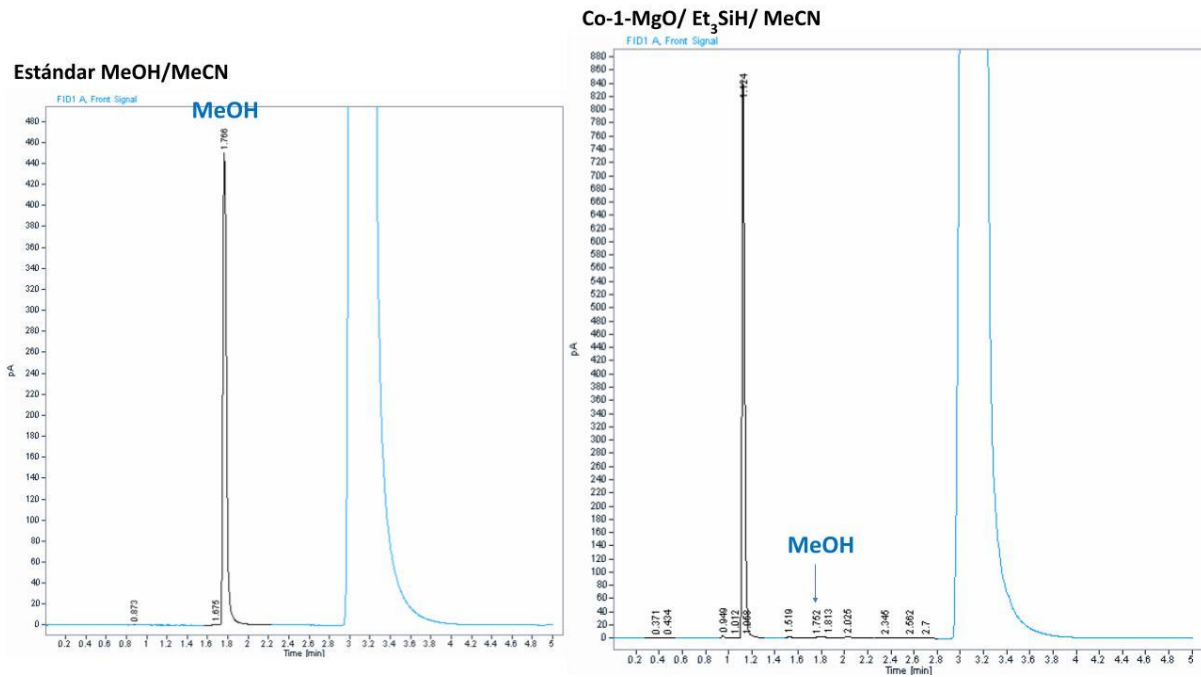


Fig. 8.4.3. Cromatograma para la obtención de metanol en MeCN. Reacción catalizada por **Co-1**, usando 0.75 mmol trietilsilano, 80 °C y 15 psi.

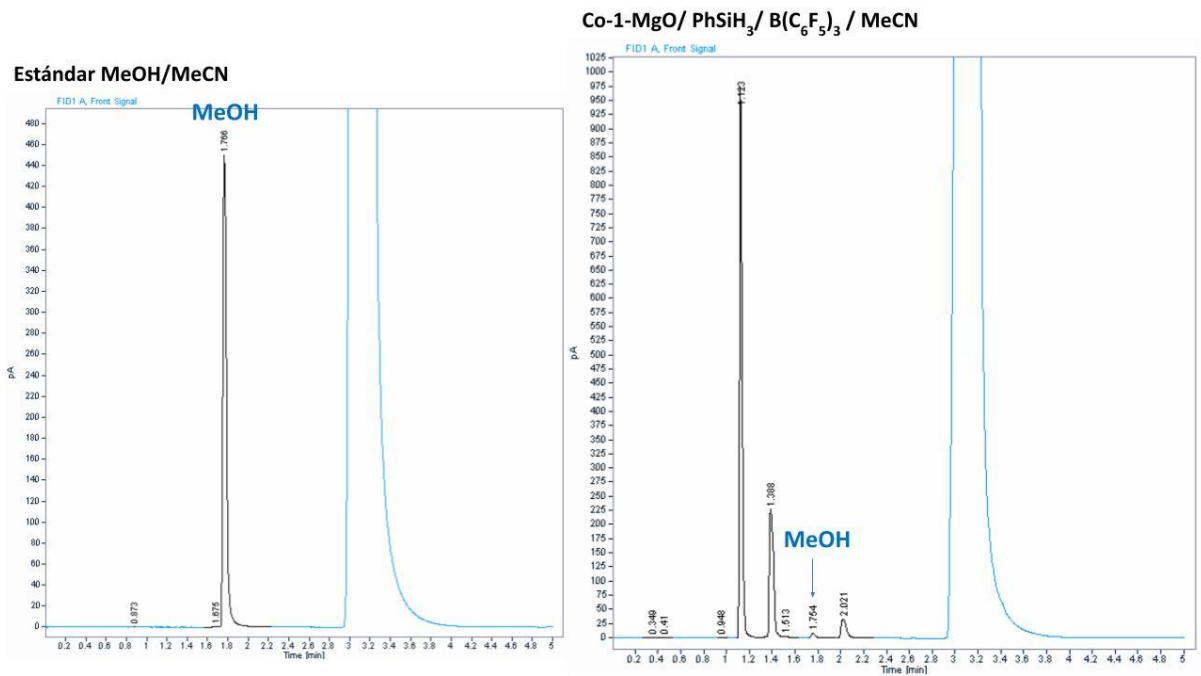


Fig. 8.4.4. Cromatograma para la obtención de metanol en MeCN. Reacción catalizada por **Co-1**, usando 0.80 mmol fenilsilano, B(F₅C₆)₃, 80 °C y 15 psi.

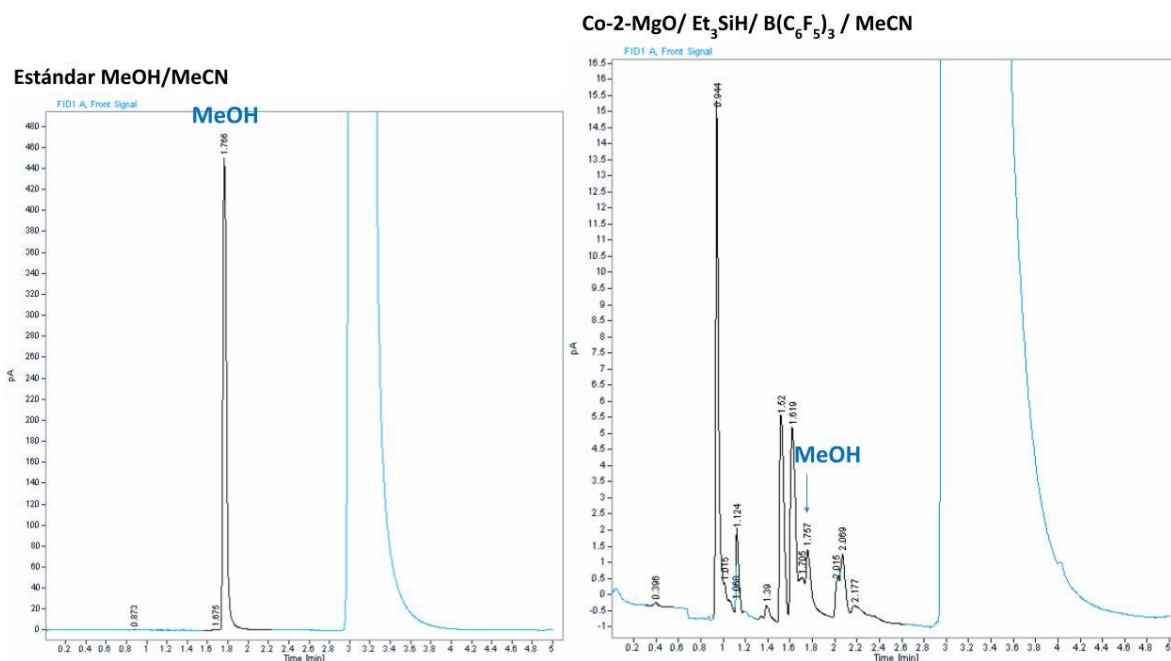


Fig. 8.4.5. Cromatograma para la obtención de metanol en MeCN. Reacción catalizada por **Co-2**, usando 0.75 mmol trietilsilano, B(F₅C₆)₃, 80 °C y 15 psi.

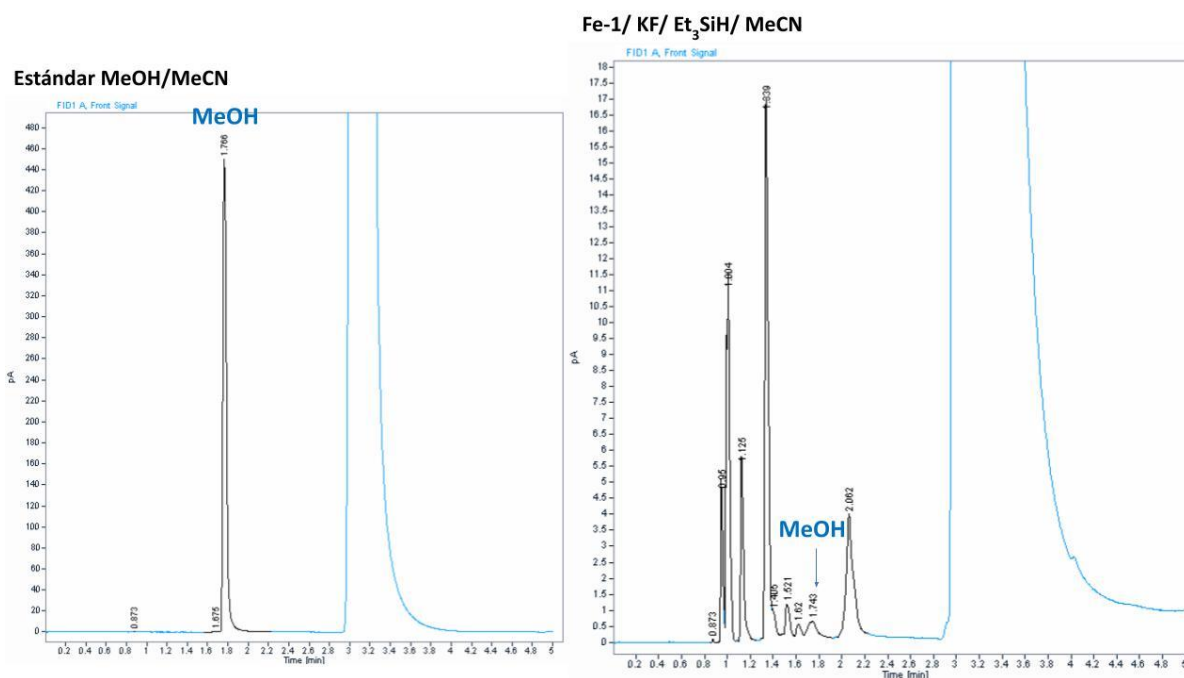


Fig. 8.4.6. Cromatograma para la obtención de metanol en MeCN. Reacción catalizada por **Fe-1**, con KF, 0.75 mmol trietilsilano, B(F₅C₆)₃, 80 °C y 15 psi.

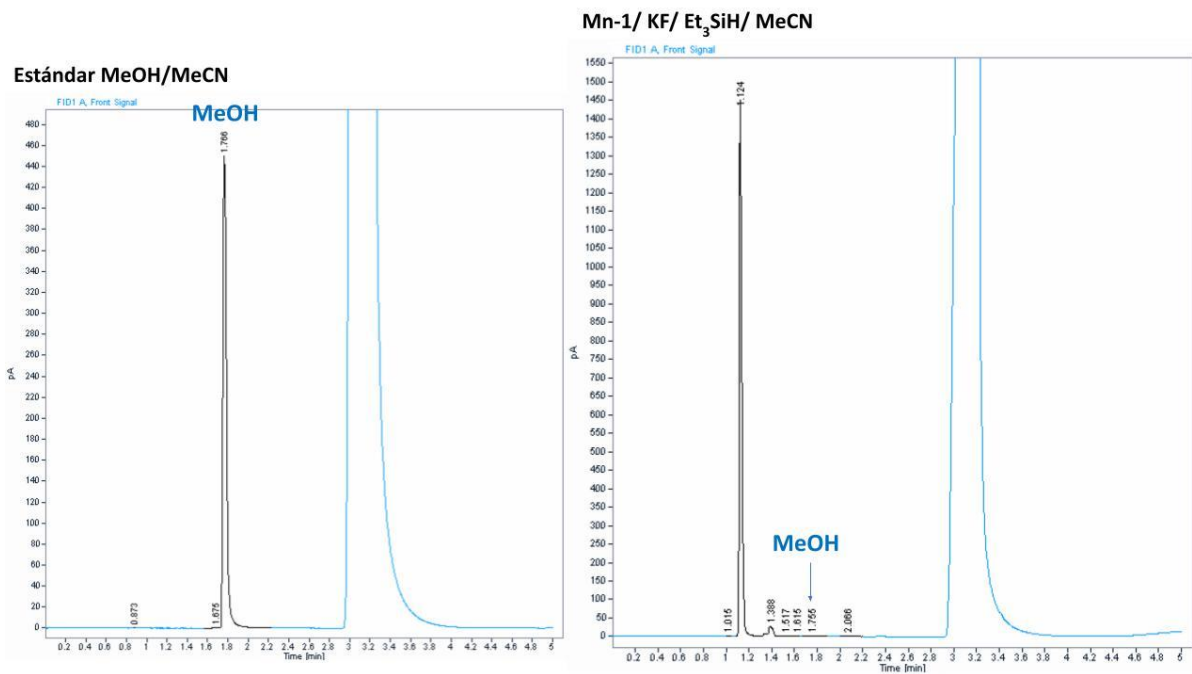


Fig. 8.4.7. Cromatograma para la obtención de metanol en MeCN. Reacción catalizada por **Mn-1**, con KF, 0.75 mmol trietilsilano, 80 °C y 15 psi.

9. Bibliografía

- [1] GASES DE EFECTO INVERNADERO. <http://www.ccpy.gob.mx/cambio-climatico/gases-efecto-invernadero.php> (accessed 2023-10-29).
- [2] Sabine, C. L.; Feely, R. A. CARBON DIOXIDE. In *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*; Holton, J. R., Ed.; Academic Press: Oxford, 2003; pp 335–343. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-227090-8/00095-6>.
- [3] Azevedo, V. G.; Sartori, S.; Campos, L. M. S. CO₂ Emissions: A Quantitative Analysis among the BRICS Nations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 107–115. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.027>.
- [4] Intergovernmental panel on climate change. Working group 1.; Masson-Delmotte, V. (197. Zhai, P. (19); Pirani, A. (19. .-. . . .). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis: Summary for Policymakers: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- [5] NASA. Global Surface Temperature NASA Global Climate Change. *Climate Change: Vital Signs of the Planet*. 2022. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/> (accessed 2024-02-23).
- [6] Natal Echevarria Huaman, R.; Xiu Jun, T. Energy Related CO₂ Emissions and the Progress on CCS Projects: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *31*, 368–385. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.002>.
- [7] Wei, K.; Guan, H.; Luo, Q.; He, J.; Sun, S. Recent Advances in CO₂ Capture and Reduction. *Nanoscale* **2022**, *14* (33), 11869–11891. <https://doi.org/10.1039/D2NR02894H>.

- [8] Ozkan, M.; Custelcean, R. The Status and Prospects of Materials for Carbon Capture Technologies. *MRS Bull* **2022**, *47* (4), 390–394. <https://doi.org/10.1557/s43577-022-00364-9>.
- [9] Shi, Z.; Yang, W.; Gu, Y.; Liao, T.; Sun, Z. Metal-Nitrogen-Doped Carbon Materials as Highly Efficient Catalysts: Progress and Rational Design. *Advanced Science* **2020**, *7* (15), 2001069. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202001069>.
- [10] Bushuyev, O. S.; De Luna, P.; Dinh, C. T.; Tao, L.; Saur, G.; van de Lagemaat, J.; Kelley, S. O.; Sargent, E. H. What Should We Make with CO₂ and How Can We Make It? *Joule*. **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.003>.
- [11] Fan, L.; Xia, C.; Yang, F.; Wang, J.; Wang, H.; Lu, Y. Strategies in Catalysts and Electrolyzer Design for Electrochemical CO₂ Reduction toward C₂+ Products. *Sci Adv* **2020**, *6* (8). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay3111>.
- [12] Wei, X.; Yin, Z.; Lyu, K.; Li, Z.; Gong, J.; Wang, G.; Xiao, L.; Lu, J.; Zhuang, L. Highly Selective Reduction of CO₂ to C₂+ Hydrocarbons at Copper/Polyaniline Interfaces. *ACS Catal* **2020**, *10* (7), 4103–4111. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00049>.
- [13] Allam, D.; Bennici, S.; Limousy, L.; Hocine, S. Improved Cu- and Zn-Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Comptes Rendus Chimie* **2019**, *22* (2), 227–237. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.01.002>.
- [14] CO₂ (Dióxido de Carbono) | PRTR España. <https://prtr-es.es/co2-dioxido-de-carbono,15590,11,2007.html> (accessed 2023-11-03).
- [15] Gibson, D. H. The Organometallic Chemistry of Carbon Dioxide. *Chem Rev* **1996**, *96* (6), 2063–2096. <https://doi.org/10.1021/cr940212c>.

- [16] Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E. CO₂ Coordination to Metal Centres: Modes of Bonding and Reactivity. In *Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion*; Aresta, M., Dibenedetto, A., Quaranta, E., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016; pp 35–69. https://doi.org/10.1007/978-3-662-46831-9_2.
- [17] Nakamura, S.; Hatakeyama, M.; Wang, Y.; Ogata, K.; Fujii, K. A Basic Quantum Chemical Review on the Activation of CO₂. In *Advances in CO₂ Capture, Sequestration, and Conversion*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2015; Vol. 1194, pp 123–134. <https://doi.org/doi:10.1021/bk-2015-1194.ch005>.
- [18] Yang, C.; Ma, Z.; Zhao, N.; Wei, W.; Hu, T.; Sun, Y. Methanol Synthesis from CO₂-Rich Syngas over a ZrO₂ Doped CuZnO Catalyst. *Catal Today* 2006, 115 (1), 222–227. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.077>.
- [19] Alaba, P. A.; Abbas, A.; Daud, W. M. W. Insight into Catalytic Reduction of CO₂: Catalysis and Reactor Design. *J Clean Prod* **2017**, 140, 1298–1312. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.022>.
- [20] Tawalbeh, M.; Javed, R. M. N.; Al-Othman, A.; Almomani, F.; Ajith, S. Unlocking the Potential of CO₂ Hydrogenation into Valuable Products Using Noble Metal Catalysts: A Comprehensive Review. *Environ Technol Innov* 2023, 31, 103217. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103217>.
- [21] Jun, K.-W.; Rama Rao, K. S.; Jung, M.-H.; Lee, K.-W. The CO₂ Hydrogenation toward the Mixture of Methanol and Dimethyl Ether: Investigation of Hybrid Catalysts. *Bull Korean Chem Soc* **1998**, 19 (4), 466–470.
- [22] Tawalbeh, M.; Murtaza, S. Z. M.; Al-Othman, A.; Alami, A. H.; Singh, K.; Olabi, A. G. Ammonia: A Versatile Candidate for the Use in Energy Storage Systems. *Renew*

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.06.015>.

[23] Pathak, S. K.; sood, V.; Singh, Y.; Gupta, S.; Channiwala, S. A. Application of DME 20 Fuel in a Gasoline Passenger Car to Comply with Euro IV Emission Legislation. In *WCX™ 17: SAE World Congress Experience*; SAE International, 2017. <https://doi.org/https://doi.org/10.4271/2017-01-0872>.

[24] Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. A Short Review of Catalysis for CO₂ Conversion. *Catal Today* 2009, 148 (3), 221–231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.015>.

[25] Guil-López, R.; Mota, N.; Llorente, J.; Millán, E.; Pawelec, B.; García, R.; Fierro, J. L. G.; Navarro, R. M. Structure and Activity of Cu/ZnO Catalysts Co-Modified with Aluminium and Gallium for Methanol Synthesis. *Catal Today* 2020, 355, 870–881. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.034>.

[26] Le Valant, A.; Comminges, C.; Tisseraud, C.; Canaff, C.; Pinard, L.; Pouilloux, Y. The Cu-ZnO Synergy in Methanol Synthesis from CO₂, Part 1: Origin of Active Site Explained by Experimental Studies and a Sphere Contact Quantification Model on Cu + ZnO Mechanical Mixtures. *J Catal* 2015, 324, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.01.021>.

[27] Ren, D.; Song, Z.; Fu, J.; Huo, Z. Application of Diverse Hydrogen Sources to Methanol Synthesis from CO₂. In *Advances in CO₂ Capture, Sequestration, and Conversion*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2015; Vol. 1194, pp 109–122. <https://doi.org/doi:10.1021/bk-2015-1194.ch004>.

- [28] Koinuma, H.; Kawakami, F.; Kato, H.; Hirai, H. Hydrosilylation of Carbon Dioxide Catalysed by Ruthenium Complexes. *J Chem Soc Chem Commun* **1981**, No. 5, 213–214. <https://doi.org/10.1039/C39810000213>.
- [29] Bertini, F.; Glatz, M.; Stöger, B.; Peruzzini, M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K.; Gonsalvi, L. Carbon Dioxide Reduction to Methanol Catalyzed by Mn(I) PNP Pincer Complexes under Mild Reaction Conditions. *ACS Catal* **2019**, 9 (1), 632–639. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04106>.
- [30] Chen, J.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y.-X. Selective Reduction of CO₂ to CH₄ by Tandem Hydrosilylation with Mixed Al/B Catalysts. *J Am Chem Soc* **2016**, 138 (16), 5321–5333. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01497>.
- [31] Nystrom, R. F.; Yanko, W. H.; Brown, W. REDUCTION OF CARBON DIOXIDE TO METHANOL BY LITHIUM ALUMINUM HYDRIDE. *J Am Chem Soc* **1948**, 70 (1), 441. <https://doi.org/10.1021/ja01181a536>.
- [32] Single Atom Catalysts Push the Boundaries of Heterogeneous Catalysis. *Nature communications*. 2021. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26130-0>.
- [33] Qiao, B.; Wang, A.; Yang, X.; Allard, L. F.; Jiang, Z.; Cui, Y.; Liu, J.; Li, J.; Zhang, T. Single-Atom Catalysis of CO Oxidation Using Pt₁/FeO_x. *Nat Chem* **2011**, 3 (8), 634–641. <https://doi.org/10.1038/nchem.1095>.
- [34] Varela, A. S.; Ju, W.; Bagger, A.; Franco, P.; Rossmeisl, J.; Strasser, P. Electrochemical Reduction of CO₂ on Metal-Nitrogen-Doped Carbon Catalysts. *ACS Catalysis*. 2019. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01405>.
- [35] Guo, J.; Liu, H.; Li, D.; Wang, J.; Djitcheu, X.; He, D.; Zhang, Q. A Minireview on the Synthesis of Single Atom Catalysts. *RSC Advances*. 2022. <https://doi.org/10.1039/d2ra00657j>.

- [36] Mayoral, E. P.; Matos, I.; Bernardo, M.; Durán-Valle, C.; Fonseca, I. Functional Porous Carbons: Synthetic Strategies and Catalytic Application in Fine Chemical Synthesis. In *Emerging Carbon Materials for Catalysis*; Elsevier, 2020; pp 299–352. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817561-3.00009-3>.
- [37] Kinashi, K.; Kambe, Y.; Misaki, M.; Koshihara, Y.; Ishida, K.; Ueda, Y. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *J Polym Sci A Polym Chem* **2012**, *50* (24).
- [38] Lou, Y.; Xu, J.; Zhang, Y.; Pan, C.; Dong, Y.; Zhu, Y. Metal-Support Interaction for Heterogeneous Catalysis: From Nanoparticles to Single Atoms. *Materials Today Nano*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100093>.
- [39] Yousefi, S.; Ghasemi, B.; Tajally, M.; Asghari, A. Optical Properties of MgO and Mg(OH)₂ Nanostructures Synthesized by a Chemical Precipitation Method Using Impure Brine. *J Alloys Compd* **2017**, *711*, 521–529. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.036>.
- [40] Hossain, M. D.; Zhang, Q.; Cheng, T.; Goddard, W. A.; Luo, Z. Graphitization of Low-Density Amorphous Carbon for Electrocatalysis Electrodes from ReaxFF Reactive Dynamics. *Carbon N Y* **2021**, *183*, 940–947. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.080>.