

## Síntesis de Catalizadores de Pd/Titanato de Sodio para la HDO del Fenol

### Synthesis of Pd/Sodium Titanate Catalysts for the HDO Reaction of Phenol

J. A. Toledo-Antonio <sup>a</sup>, J. C. Jiménez Rodríguez <sup>a</sup>, J. I. Cervantes Arista <sup>a</sup>, H. G. Chavarría Escamilla <sup>a</sup>,  
M. A. Cortés-Jácome <sup>a</sup>, C. Ángeles-Chávez <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Gerencia de Investigación en catálisis y productos químicos, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Ciudad de México, C.P. 07730, MÉXICO.

#### Resumen

El cambio climático, como consecuencia de la emisión de gases de efecto invernadero, ha deteriorado sustancialmente la calidad de vida en nuestro planeta. Detenerlo o revertirlo, obliga a buscar fuentes alternas de combustibles líquidos eco-amigables y el bioaceite obtenido de la pirólisis de la biomasa lignocelulósica, es una alternativa. Sin embargo, contiene una gran cantidad de heteroátomos de oxígeno que disminuye su poder calorífico. Por lo tanto, diseñar catalizadores altamente eficientes para la hidroxigenación (HDO) de los compuestos oxigenados es de vital importancia. Aquí reportamos, la síntesis de catalizadores de Pd/titanato de sodio nanoestructurado impregnando Pd por intercambio iónico y heteroensamblando Pd con película de nitruros de carbono, para ser evaluados en la reacción de HDO del fenol. El catalizador heteroensamblado reportó alta eficiencia catalítica transformando el 100% de fenol en ciclohexanona y benceno mientras que los catalizadores preparados de manera convencional transformaron el 70% del fenol en ciclohexanol, ciclohexeno y hexano.

#### Palabras Clave:

HDO, Hidroxigenación, Fenol, Catalizadores, Nanoestructura, Nanoláminas, Nanohojas, Titanato, Pd.

#### Abstract

The climate change generated by the emission of greenhouse gases has substantially deteriorated the quality of life on our planet. A condition that duty a look for alternate sources of more eco-friendly liquid fuels to reverse or reduce this effect. An alternative is the bio-oil generated by the pyrolysis of lignocellulosic biomass. However, this bio-oil has a high oxygen heteroatom concentration, which decreases its calorific value. Therefore, removing the oxygenated compounds through the hydrodeoxygenation (HDO) reaction is imperative. This work reports the synthesis of Pd/sodium titanate nanostructured catalysts from Pd impregnation by ionic exchange and Pd hetero assembly with carbon nitride foil to be evaluated in the HDO reaction of phenol. The hetero-assembled catalyst reported high catalytic efficiency, transforming 100% of phenol into cyclohexanone and benzene, unlike the conventionally prepared catalysts that transformed only 70% of phenol into cyclohexanol, cyclohexene, and hexane.

#### Keywords:

HDO, Hydrodeoxygenation, Phenol, Catalysts, Nanostructure, Nanosheet, Titanate, Pd.

## 1. Introducción

Actualmente, el calentamiento global y cambio climático del planeta por gases de efecto invernadero está llevando a la investigación científica a buscar nuevos procesos alternativos para la producción de combustibles líquidos. El bio-aceite obtenido de la pirólisis rápida de la biomasa lignocelulósica es una fuente alternativa con gran potencial para la producción de dichos combustibles (Shomal & Zheng, 2023), (Mäki-Arvela & Murzin, 2017). Sin embargo, contiene una gran cantidad de compuestos oxigenados como fenol, cresol y guayacol que lo reduce a un producto de baja estabilidad química y térmica, y de alta corrosividad que hace que disminuya la densidad energética comparado con el petróleo crudo. Por lo tanto, tratamientos catalíticos adecuados como la hidroxigenación (HDO)

catalítica para la eliminación del oxígeno de los heteroátomos presentes en el bioaceite es tema de investigación de gran interés hoy en día. El objetivo principal de la reacción de HDO es la producción de ciclohexano y compuestos aromáticos (benceno, tolueno y naftaleno) a partir de los heteroátomos (Mo et al., 2018). Debido a la similitud con el proceso de hidrosulfuración, la reacción de HDO se ha llevado a cabo empleando catalizadores comerciales basado en CoMoS o NiMoS, soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quienes han mostrado actividad para diferentes moléculas de base oxigenada (Pinzón-Ramos et al., 2022). Dada la importancia del proceso, otros sistemas catalíticos han estado bajo estudio. Por ejemplo, catalizadores como Pt/SiO<sub>2</sub>, Pd/SiO<sub>2</sub> y Rh/SiO<sub>2</sub>, que favorecen la formación de productos hidrogenados (ciclohexanona y ciclohexanol), mientras que los catalizadores de Co/SiO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> y principalmente Ru/SiO<sub>2</sub> exhiben una

\*Autor para la correspondencia: cangeles@imp.mx

Correo electrónico: cangeles@imp.mx (Carlos Ángeles-Chávez), jtoledo@imp.mx (José Antonio Toledo-Antonio), jjjimenezrod@gmail.com (Juan Carlos Jiménez Rodríguez), jcervantes@imp.mx (Jaime Ignacio Cervantes Arista), poschavarría@imp.mx (Hervey Gamaliel Chavarría), macortes@imp.mx (María Antonia Cortés-Jácome)

formación significativa de productos de hidrogenólisis (hidrocarburos C5-C6 y metano) (Teles et al., 2016).

Debido a las diversas respuestas de actividad catalítica de los sistemas reportados surge la necesidad de seguir investigando nuevas rutas de síntesis de catalizadores utilizando soportes nanoestructurados como nanotubos, nanobarras, nanocables y nanoláminas preparados con óxidos metálicos, como el  $\text{TiO}_2$  (Lin et al., 2014), (Pavasupree et al., 2007). Recientemente, nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  han recibido una considerable atención debido a sus propiedades únicas y aplicaciones novedosas en la energía fotovoltaica, la fotocatalisis, los sensores y las baterías de iones de litio. En particular, las nanoláminas de óxido de titanio han sido utilizadas como soportes de catalizadores para diferentes propósitos catalíticos debido a su gran capacidad de intercambio catiónico. Por ejemplo, Chang et al., 2011, dispersó Pd sobre nanoláminas y nanotubos de óxido de titanio. Los resultados evidenciaron una mejor dispersión del Pd y una mayor actividad en la oxidación de CO comparado con los nanotubos a pesar de presentar una superficie específica menor. Entonces, con base en las características reportadas para el Pd, que favorece la formación de ciclohexanona y ciclohexanol en la reacción de HDO cuando se dispersa en  $\text{SiO}_2$ , y la capacidad de intercambio catiónico junto con la mejora en la dispersión de Pd y el buen desempeño catalítico en la oxidación de  $\text{CO}_2$  de las nanoláminas de titanato de sodio, se preparó un catalizador nanoestructurado impregnando Pd, por el método de intercambio iónico, sobre las nanoláminas de titanato de sodio sintetizado vía exfoliación convencional (Leng et al., 2014) para evaluar su respuesta a la reacción de HDO de fenol. Y con el propósito de mejorar el catalizador, las nanopartículas de Pd se heteroensambló con una película de nitruros de carbono mediante la impregnación de urea, para inhibir la fuerte interacción del Pd con el soporte. Esta arquitectura de heteroensamblaje TiO-Pd-NC se espera que minimice la desactivación e incremente la actividad catalítica comparado con la preparación convencional de acuerdo con lo reportado por (Ament et al., 2021).

## 2. Procedimiento Experimental

Nanoláminas de titanato de sodio fueron sintetizados por el método hidrotérmal utilizando dióxido de titanio fase anatasa e hidróxido de sodio (Toledo-Antonio et al., 2007). Ambos, grado reactivo. Para un lote, 45g de polvo de anatasa con tamaño de cristalita de 8 nm se dispersó en 3L de una solución acuosa 10M de NaOH. La solución resultante se vertió al reactor autoclave de 4L para llevar a cabo la reacción bajo agitación de 200 rpm durante 8h a una temperatura de 100°C. Terminado la reacción, las partículas blancas suspendidas en la solución se filtraron y lavaron por 5 veces con abundante agua desionizada para lograr la mayor eliminación del sodio. Finalmente, el material se secó a una temperatura de 110°C durante toda una noche en una estufa de secado. El producto se identificó como TSF. Paralelo a este proceso, se preparó una solución 0.01M de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  para impregnar Pd sobre el soporte nanoestructurado de óxido de titanio por el método de intercambio iónico. En la impregnación se empleó 15g de TSF que se dispersó en 150 mL de la solución anterior permaneciendo bajo agitación magnética durante 1h. Terminado el proceso de intercambio iónico, los sólidos suspendidos se filtraron y lavaron con abundante agua desionizada para eliminar el exceso de iones no intercambiados. El sólido final se secó en una estufa a 110°C. Posteriormente, 5g de este catalizador se separó e identificó como TSFPd. Otra porción de 5g, se calcinó a 400°C durante 4h a una velocidad de calcinación de 2°C/min en flujo de  $\text{N}_2$  de 60  $\text{cm}^3/\text{min}$  quedando identificado como TSPdc. La última porción de catalizador fue impregnada por

el método del estado sólido con urea o carbamida, compuesto químico de fórmula  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . La impregnación se realizó mediante molienda mecánica de 30 min. Los 5g de catalizador se mezclaron con 2.5g de urea en un mortero de ágata. Transcurrido el tiempo de molienda, la mezcla se calcinó bajo las mismas condiciones que el catalizador TSPdc. El catalizador se identificó como TSPdUc.

La caracterización química elemental y morfológica se llevó a cabo por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDERX) y microscopía electrónica de transmisión (MET), utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Nova Lab Dualbeam que tiene incorporado un espectroscopio de dispersión de energía de rayos-X NORAN System 7 Thermo Scientific, y un microscopio electrónico de transmisión JEM2200FS para MET, respectivamente. La estructura cristalina se investigó por difracción de rayos-X (DRX) utilizando un difractómetro Siemens D-5000. Las bandas de vibración de enlaces se resolvieron por espectroscopía infrarroja (IR) en un espectroscopio Perkin Elmer series 100 y el análisis de los estados de oxidación superficial se realizó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (FERX) utilizando un espectroscopio Escalab 250 Thermo Fisher Scientific.

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor Parr mediante la reacción de HDO del fenol. En el vaso del reactor Parr se vertieron 0.22g de fenol, 100 mL de dodecano, 450  $\mu\text{L}$  de decano y 100mg de catalizador previamente reducido a 400°C durante 1h en un reactor de cuarzo con flujo de  $\text{H}_2$  de 60 $\text{cm}^3/\text{min}$  y una rampa de calentamiento de 4h para alcanzar los 400°C. La adición del catalizador al reactor se realizó en una caja de guantes con atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ . La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 320°C, una presión 800psi y una agitación de 1000rpm. El transcurso de la reacción fue monitoreado mediante muestreo de los productos de reacción cada 20min. La identificación y cuantificación de los productos de reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama de Agilent Technologies 7890A. El análisis cuantitativo de los cromatogramas permitió calcular la cantidad de reactivos y productos en la reacción, así como la conversión, el rendimiento y selectividad de los productos. La conversión se determinó con la ecuación:  $XA=(\Sigma AB)/(\Sigma (AB+AA))$

Donde AA corresponde al área bajo la curva del reactivo (fenol) y AB es el área bajo la curva del producto B. La selectividad fue calculada de acuerdo con la siguiente ecuación  $Si=(AB \times 100)/(\Sigma A_{\text{productos}})$

## 3. Resultados y discusión

La investigación de la estructura cristalina correspondiente al soporte TSF se llevó a cabo por DRX y el resultado obtenido se encuentra ilustrado en el patrón de DRX de la Fig. 1a. Todas las reflexiones localizadas en  $2\theta$  en 10.23, 24.37, 28.15, 33.05, 48.05 y 61.35° ajustaron muy cercanamente con las reflexiones de los planos (100), (110), (111), ( $2\bar{0}3$ ), (020) y (321) reportadas en la tarjeta ICDD numero 04-015-7486 del titanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) con estructura cristalina monoclinica. El resultado indica que el soporte está formado principalmente por la fase de titanato de sodio de composición química elemental de 47% At. de Ti, 14% At. de Na y 39% At. de O, de acuerdo con los resultados del análisis químico elemental obtenido por EDERX y reportado en la Tabla 1. La imagen de MET de la Fig. 2a exhibe la estructuración morfológica del arreglo cristalino del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  en nano-hojas generada por la exfoliación de los octaedros de Ti-O de la anatasa conduciendo a un arreglo de estructuras jerárquicas tridimensional parecido a flores de múltiples pétalos. Una lámina compuesta de capas delgadas de octaedros de Ti y O

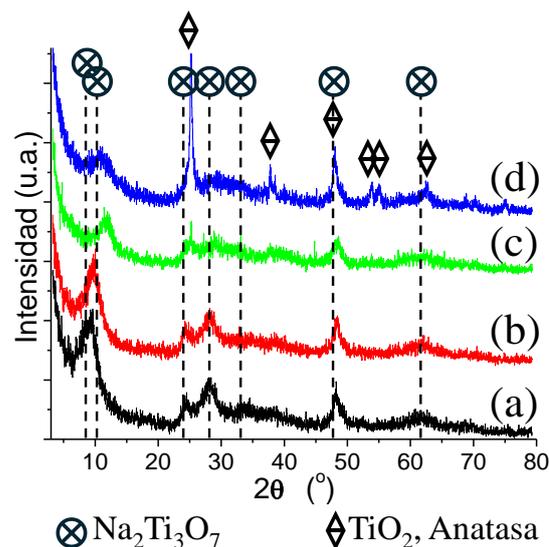
exponiendo grandes áreas superficiales sobre el plano (011) a lo largo de los ejes *b* y *c*. Gráficamente ilustrado en el modelo atómico de la Fig. 2b, visto a lo largo de la dirección *c*, es decir, la dirección [001]. Dirección cristalográfica que permite la observación del intercalamiento de los iones sodio entre las capas octaédricas de Ti-O. Luego entonces, la superficie *bc* es apta para la dispersión metálica como en el caso de este estudio con el Pd, cuya presencia en el soporte impregnado no fue observable en el patrón de DRX de la Fig. 1b debido a la baja carga metálica intercambiada y/o la alta dispersión del Pd en partículas de tamaño nanométrico. Aún bajo los diferentes tratamientos proporcionados previo a la reducción como la calcinación en la Fig. 1c e impregnación de urea seguida de calcinación en la Fig. 1d no se logró detectar. Sin embargo, EDERX evidenció su presencia en las muestras en alrededor del 0.5%At., lo que indica factibilidad de impregnación de Pd sobre el titanato de sodio nanoestructurado por intercambio iónico, ver Tabla 1. En cuanto a la composición química elemental de Ti y Na en las muestras impregnadas, la TSFPd y TSPdUc permanecieron sin grandes cambios, alrededor de 48 y 14% At., respectivamente. Solo la TSPdc mostró un alto contenido de O, 47% At., lo que sugiere una excesiva oxidación de la morfología nanoestructurada causada por la calcinación.

**Tabla 1:** Composición química elemental obtenida por EDERX

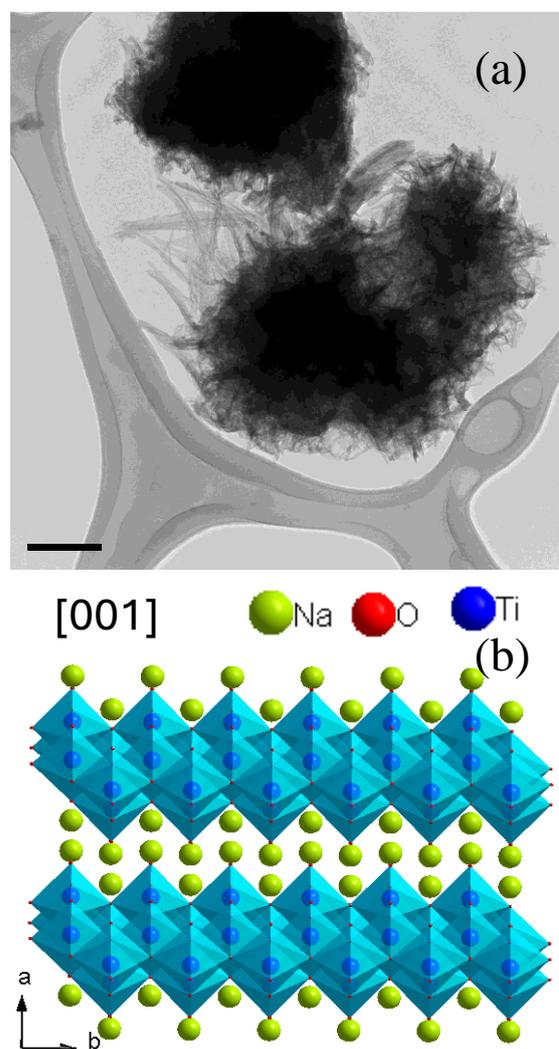
Muestra	Ti(%At.)	Na(%At.)	O(%At.)	Pd(%At.)
TSF	46.8	14.2	39.0	0
TSFPd	49.5	15.1	34.8	0.6
TSPdc	41.8	10.4	47.4	0.4
TSPdUc	47.4	12.8	39.3	0.5

De acuerdo con los patrones de DRX, las variaciones en composición química no cambiaron fuertemente la estructura del compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  en las muestras TSFPd y TSPdc, permaneciendo el titanato de sodio como única fase. Solo se detectó un pequeño corrimiento del máximo del pico ancho localizado en  $9.88^\circ$  que se desplazó a ángulos mayores, es decir  $10.23^\circ$ , indicando una contracción de los parámetros de la celda *a* y *c* debido a su relación con los planos (100) y (001). Dada la fuerte intensidad del pico (100), la cuantificación del parámetro *a* es mayormente apreciable puesto que pasó de 8.94 a 8.63 Å, sugiriendo segregación de los iones sodio entre las placas de octaedros de Ti-O, ver Fig. 2b, produciendo un compactamiento entre placas. Como el corrimiento del pico es todo el ancho de la reflexión, es muy probable que el desplazamiento del pico correspondiente al plano (001), traslapado por la intensidad de la reflexión (100), sugiera una ligera contracción del parámetro de red *c*, también. Con la impregnación de la urea y su posterior calcinación, nuevas reflexiones aparecieron en el patrón de DRX de TSPdUc en la Fig. 1d, además de las reflexiones correspondientes al titanato de sodio. Estos nuevos picos localizados en  $2\theta$  en  $25.21, 37.68, 48.05, 53.93, 55.05$  y  $62.47^\circ$  se ajustaron perfectamente con los planos (101), (004), (200), (105), (211) y (204) reportados en la tarjeta ICDD 21-1272 de la fase anatasa con estructura cristalina tetragonal, lo que indica que TSPdUc está compuesta por dos estructuras cristalinas: titanato de sodio y óxido de titanio fase anatasa. Aquí es claro observar que la impregnación de la urea sobre la superficie del titanato de sodio produce, después de la calcinación, una fuerte contracción del parámetro *a* del titanato de sodio que colapsa la estructura como lo indica el desplazamiento del pico localizado en  $10.79^\circ$  en  $2\theta$ . Cuantitativamente, el parámetro de celda *a* pasó de 8.94 a 8.19 Å de TSF a TSPdUc, seguido de una fuerte disminución de la intensidad y un mayor ensanchamiento del pico. Este comportamiento sugiere segregación de los iones sodio entre las

capas octaédricas de Ti-O y colapsamiento de la estructura del titanato de sodio conduciendo la transformación hacia la estructura cristalina  $\text{TiO}_2$  anatasa.

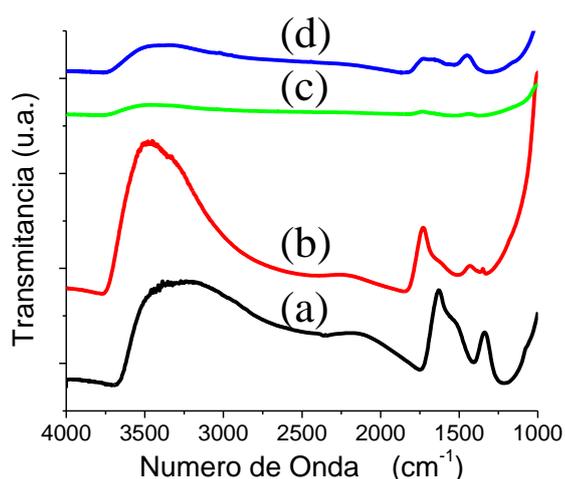


**Figura 1:** Patrones de DRX de a)TSF, b)TSFPd, c)TSPdc y d)TSPdUc.



**Figura 2:** a) Imagen de MET de campo claro ilustrando la morfología del titanato de sodio de la muestra fresca y b) modelo atómico del titanato de sodio mostrando los iones Na intercalada entre las capas laminares de Ti-O visto a lo largo del eje *c*.

Espectroscopía IR de la muestra fresca e impregnadas se encuentran desplegadas en la Fig. 3. En la Fig. 3a, se pueden observar los grupos hidroxilo del titanato de sodio debido a las vibraciones de flexión localizados a la frecuencia de  $1630\text{ cm}^{-1}$  de los enlaces O-H-O y la fuerte vibración de estiramiento de grupo O-H a  $3400\text{ cm}^{-1}$  (Toledo-Antonio et al., 2007), (Lim, et al., 2010). La intensidad relativa alta de los picos asociados con los grupos hidroxilos sugiere que una cantidad importante de estos grupos están localizados sobre la superficie y en las capas del titanato de sodio. Mismas características fueron observadas en la muestra impregnada fresca, ver Fig. 3b. Con la calcinación, la intensidad relativa de los picos en la Fig. 3c y 3d de las muestras TSPdc y TSPdUc, disminuyeron fuertemente. Una indicación de la eliminación de los grupos hidroxilos durante el tratamiento térmico sin una fuerte afectación de la estructura cristalina (Cortés-Jácome et al., 2007), es decir, su eliminación durante la calcinación evitó la descomposición de la estructura cristalina como lo constató los resultados de DRX.

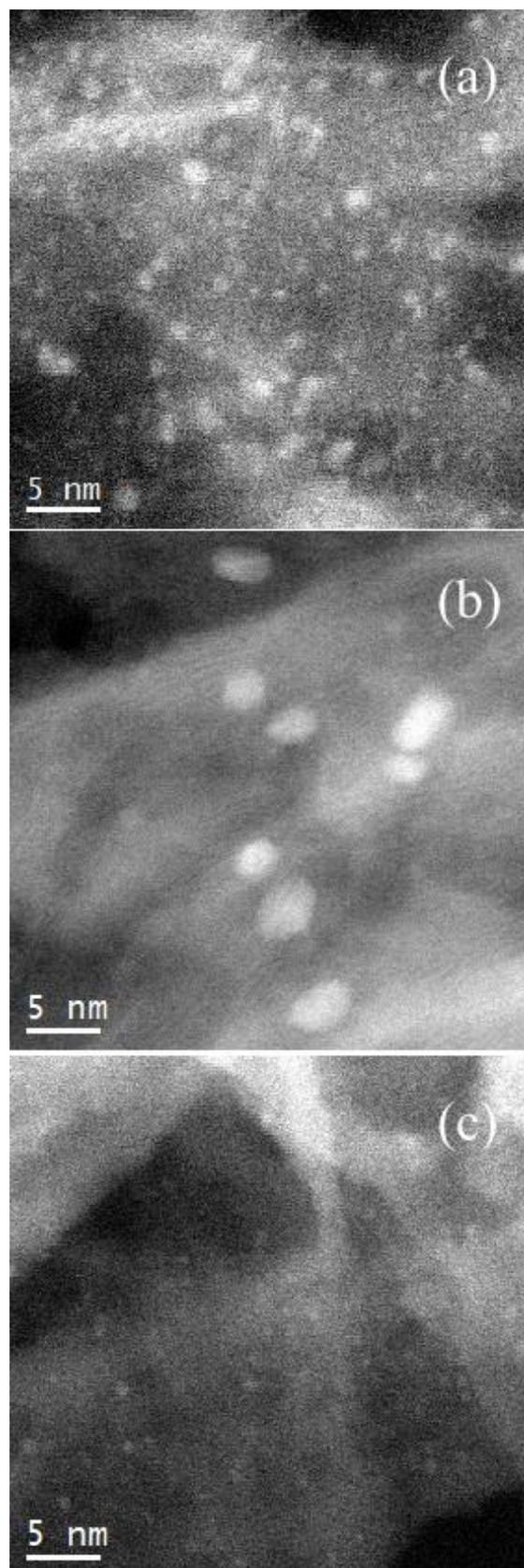


**Figura 3:** Espectros IR de a)TSF, b)TSFPd, c)TSPdc y d)TSPdUc.

Las características superficiales del titanato de sodio afectaron de forma diferente a la cristalización y crecimiento de los cúmulos de átomos de paladio con los posteriores tratamientos expuestos como lo revela la imagen anular de campo oscuro de la Fig. 4. En la TSFPd, los cúmulos o partículas de Pd crecieron en un rango amplio de tamaño sobre la superficie de las hojas del titanato de sodio con un tamaño promedio en alrededor de 2 nm, ver Fig. 4a. Con el tratamiento térmico, TSPdc de la Fig. 4b, los cúmulos atómicos se agruparon hasta alcanzar un tamaño promedio de 4 nm. Mientras que en TSPdUc, la impregnación de la urea y su posterior tratamiento térmico parece inhibir y controlar el tamaño de los cúmulos de átomos de Pd. El amplio rango de tamaños observado en TSFPd fue potencialmente disminuido apreciando en la imagen de la Fig. 4c, cúmulos pequeños de átomos o nanopartículas de paladio con una distribución de tamaño más homogéneo y menor a un 1 nm. Una dispersión y tamaño logrado simplemente con la impregnación de urea después de la impregnación de Pd.

Con la reducción de los catalizadores, los estados de oxidación de cada uno de los elementos químicos que conforman cada una de las muestras fue estudiada por espectroscopía FERX y los resultados obtenidos son desplegados en la Fig. 5. La Fig. 5a-ii, muestra el espectro FERX de TSFPd correspondiente al paladio con picos anchos de los orbitales 3d. La deconvolución de los picos ajustó con diferentes especies de paladio como  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Pd}^{4+}$  (Feng et al., 2021), (Chen et al., 2023), donde las energías de enlace  $\text{Pd}3d_{5/2}$  y  $\text{Pd}3d_{3/2}$  localizado a 334.7 y 340 eV corresponden

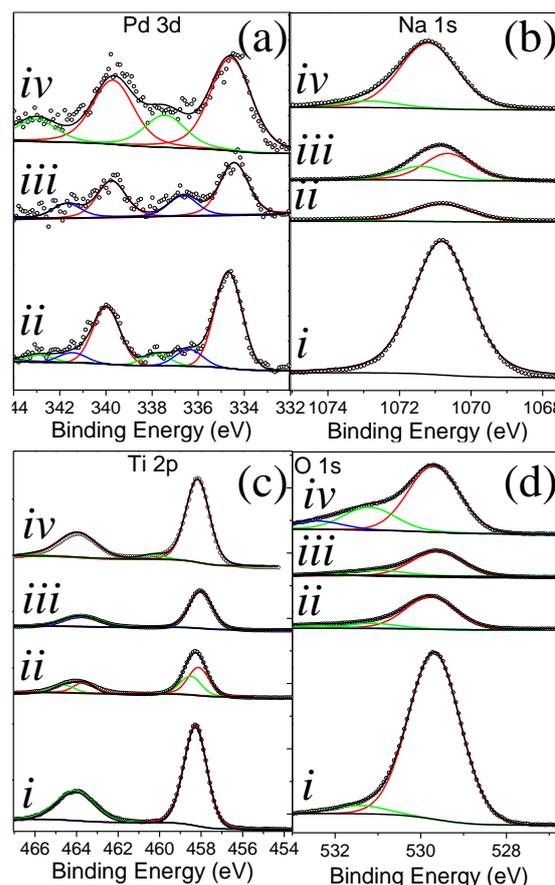
al  $\text{Pd}^0$ , respectivamente. Pequeñas porciones de los niveles  $\text{Pd}3d_{5/2}$  y  $\text{Pd}3d_{3/2}$  a energías de enlace a 336.3 y 341.7 eV están asociados al  $\text{Pd}^{2+}$  en enlace Pd-O y las energías de enlace localizado 337.9 y 342.9 eV se asociaron al  $\text{Pd}^{4+}$ . Por lo tanto, el Pd en la TSFPd está dominada por el paladio metálico coexistiendo con pequeñas cantidades de paladio oxidado en PdO y  $\text{PdO}_2$ .



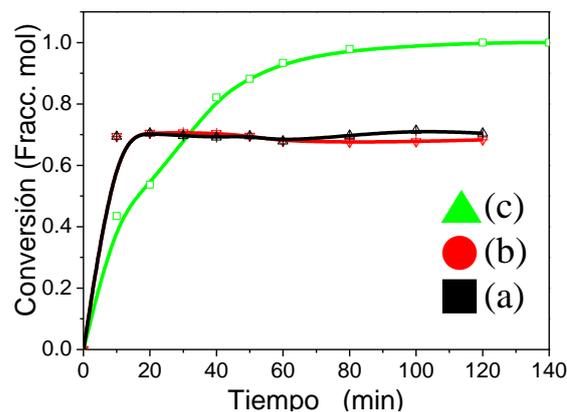
**Figura 4:** Imagen anular de campo oscuro de la a)TSFPd, b)TSPdc y c)TSPdUc.

Con respecto a la deconvolución de los picos del espectro FERX de la TSPdc reducido, el  $\text{Pd}^{4+}$  no fue detectado, ver Fig. 5a-iii. El espectro ajustó solamente con los estados electrónicos  $\text{Pd}3d_{5/2}$  y  $\text{Pd}3d_{3/2}$  correspondientes al  $\text{Pd}^0$  con energías de enlace a 334.4 y 339.8 eV, y al  $\text{Pd}^{2+}$  con las energías de enlace de 336.8 y 341.6 eV. En la TSPdUc después de la reducción, Fig. 5a-iv, el espectro FERX se deconvolucionó con dos especies de Pd. El primero localizado a 334.5 y 339.8 eV del  $\text{Pd}^0$  y a 337.4 y 342.9 eV del  $\text{Pd}^{4+}$ , ambos correspondientes a los orbitales  $\text{Pd}3d_{5/2}$  and  $\text{Pd}3d_{3/2}$ . En el caso del Na, el espectro FERX de la muestra TSF representado en la Fig. 5b-i, ajustó con un solo pico del orbital  $\text{Na}1s$  localizado a una energía de enlace de 1070.8 eV y asignado al enlace Na-O del titanato de sodio (Yousry & Mussa, 2021), (Ma et al., 2023). Misma respuesta fue detectada para el espectro FERX del Na de TSFPd, ver Fig. 5b-ii. El pico ajustó con la energía de enlace 1070.7 eV, pero con una intensidad relativa menor sugiriendo la presencia de una alta dispersión de átomos o grupos de átomos de Pd sobre la superficie sustituyendo los iones  $\text{Na}^+$  superficiales bastante común en la TSF. El espectro FERX de la TSPdc reducido de la Fig. 5b-iii, el pico  $\text{Na}1s$  se ensanchó ajustándose con dos diferentes estados electrónicos del sodio. Una relacionada con el  $\text{Na}^+$  del titanato de sodio localizado a 1070.6 eV y el correspondiente aumento de la ionicidad del enlace Na-O en 1071.5 eV (Rongchapo et al., 2017) producida por la calcinación de la muestra impregnada resultando en la formación de un compuesto oxidico de sodio (Andrello et al., 2021). Mientras que, en la muestra impregnada con urea, el espectro FERX de la Fig. 5b-iv exhibe un incremento en el ensanchamiento y en la intensidad relativa del pico. La deconvolución del pico ajustó con las energías de enlace de 1071.2 y 1072.9 eV. La primera sugiere la formación de  $\text{Na}_2\text{O}$  por el ligero incremento de energía de enlace a un valor más alto comparado con la energía de enlace Na-O del titanato de sodio, mientras que la segunda podría asociarse al enlace Na-N (Qi et al., 2020) sugiriendo interacción de los iones sodio con la urea depositada sobre la superficie del soporte. En cuanto al Ti, todos los espectros FERX de la Fig. 5c mostraron los picos del orbital 2p del Ti correspondientes a las transiciones  $\text{Ti}2p_{3/2}$  y  $\text{Ti}2p_{1/2}$ . La deconvolución de los picos ajustaron con las contribuciones del  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  (Wu-Chang et al., 2018). En la muestra fresca TSF, Fig. 5c-i, se evidencia solamente la presencia del  $\text{Ti}^{4+}$  a energía de enlace de 458.2 y 464 eV, del  $\text{Ti}2p_{3/2}$  y  $\text{Ti}2p_{1/2}$ , respectivamente, característica del estado de oxidación de  $\text{TiO}_2$  y ha sido mostrado ser análogo del titanato de sodio  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (Yousry & Mussa, 2021). Mientras que, con la impregnación del Pd, el titanio se reduce apareciendo además del  $\text{Ti}^{4+}$  en 458.6 y 464.5 eV,  $\text{Ti}^{3+}$  en 458.1 del  $\text{Ti}2p_{3/2}$  y 463,7 eV del  $\text{Ti}2p_{1/2}$  (Ma et al., 2023) como es desplegado en la Fig. 5c-ii y con una disminución de la intensidad relativa. Cuando se calcina, Fig. 5c-iii, ocurre la oxidación de titanio nuevamente a  $\text{Ti}^{4+}$  apareciendo en 458.2 y 464 eV con una disminución en la intensidad relativa comparado con la muestra fresca pero similar a la muestra impregnada TSFPd. La impregnación de urea, espectro FERX de la Fig. 5c-iv, muestra una similitud con TSF y TSPdc, pero con una recuperación de la intensidad similar a la TSF. Por último, el análisis FERX correspondiente al oxígeno, Fig. 5d, los picos de los espectros FERX ajustaron a oxígenos  $\text{O}1s$  de red  $\text{O}^{2-}$  a 529.7 eV que evidencia el enlace Ti-O, la cual es exhibido abundantemente en la muestra fresca por la gran intensidad relativa del pico y disminuida en forma apreciable en la muestra impregnada con urea Fig. 5d-(i y iv) mientras que en la TSFPd y TSPdc la intensidad fue enormemente disminuida tal como se aprecia en la intensidad relativa de los espectros FERX de la Fig. 5d-(ii y iii). En la Fig. 5d-iv, el espectro FERX del  $\text{O}1s$  de la muestra impregnada con urea revela, además del oxígeno de red  $\text{O}^{2-}$ , cantidades apreciables de  $\text{O}$  vacancias la cual fue

detectado a 531.3 eV y oxígenos adsorbidos en la superficie a 532.4 eV (Ma et al., 2023)



**Figura 5:** Espectros FERX de los orbitales a)Pd 3d, b)Na 1s, c)Ti 2p y d)O 1s. i)TSF, ii)TSFPd, iii)TSPdc y iv)TSPdUc.



**Figura 6:** Curvas de conversión del fenol a)TSFPd, b)TSPdc y c)TSPdUc.

En la Fig. 6 se presenta la actividad catalítica en la HDO del fenol de cada uno de los catalizadores conteniendo Pd. En la gráfica se aprecia los tres catalizadores llevando a cabo la transformación de fenol a través de la disminución de la concentración del fenol en el reactor con el tiempo. La velocidad de transformación es ligeramente más rápida con los catalizadores TSFPd y TSPdc que con el catalizador impregnado con urea, TSPdUc. Sin embargo, este último es más eficiente puesto que alcanza conversión total del fenol mientras que en los otros dos catalizadores la transformación del fenol solo ocurre en alrededor de un 70%. Con respecto a la selectividad, Fig. 7, también la TSPdUc muestra un comportamiento totalmente diferente con

respecto a los catalizadores TSFPd y TSPdc. El TSPdUc conduce a la formación de ciclohexanona en un 80% y benceno en un 17%, evitando la formación de ciclohexanol como lo muestra la gráfica de selectividad de la Fig. 7a, que durante el transcurso de la reacción forma parte de los reactivos para la formación de los dos productos finales. Contrario a los otros dos catalizadores donde se observa que presentan un comportamiento similar en cuanto a la selectividad. Ellos producen ciclohexanol en un 70% y ciclohexeno y hexano en alrededor de un 15 y 10%, respectivamente. También se observa que la formación de estos productos involucra el consumo de ciclohexanona y ciclohexano generado durante el transcurso de la reacción.

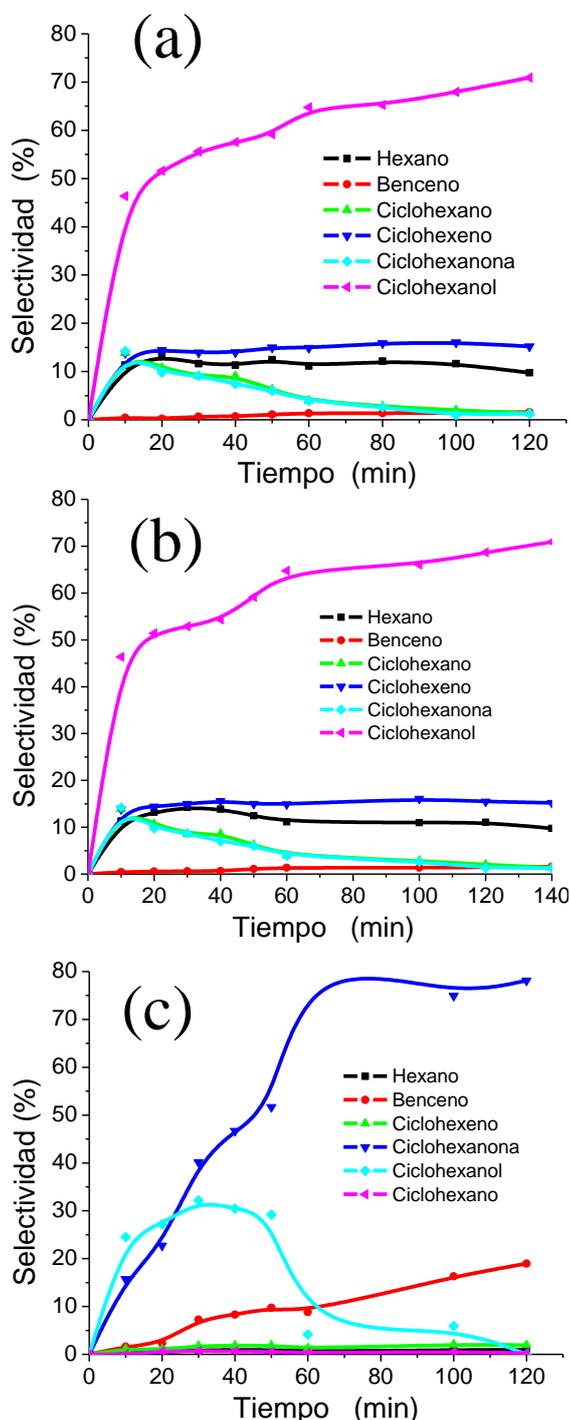


Figura 7: Curvas de selectividad a)TSFPd, b)TSPdc y c)TSPdUc.

De acuerdo con los resultados de caracterización descritos previamente, la impregnación de la urea afecta tanto la eficiencia de la reacción como la selectividad de los productos en la reacción de HDO del fenol. La formación de la fase anatasa en conjunto con la reducción del tamaño de nanopartícula de paladio sobre la superficie de las hojas de titanato de sodio y la modificación química superficial con la presencia de Pd<sup>4+</sup>, enlaces del tipo Na-O, Na-N y presencia de vacancias de oxígeno parecen ser las responsables de la generación de la ciclohexanona y el benceno, mientras que las características superficiales de los catalizadores TSFPd y TSPdc que tienen la misma estructura cristalina del soporte, titanato de sodio, diferente tamaño de partícula de Pd, diferentes estados de oxidación de Pd, Na y Ti y ausencia de oxígenos vacancias, ambas conducen a la formación de principalmente de ciclohexanol y como subproductos ciclohexeno y hexano. Por lo tanto, la conversión y productos de reacción indican que el heteroensamblaje de las nanopartículas de Pd con una película de nitruros de carbono, mediante la impregnación de urea, incrementó la actividad catalítica del catalizador TSPdUc conduciendo la conversión del fenol al 100%. Sin embargo, al igual que los catalizadores TSFPd y TSPdc, no desoxigena completamente el fenol. Hidrogena mayoritariamente el anillo aromático produciendo ciclohexanona y solo una porción es desoxigenada en benceno, mientras que en los otros catalizadores hidrogenan el anillo aromático, también, pero convirtiéndolo principalmente en ciclohexanol y pequeñas porciones de compuestos totalmente desoxigenados como ciclohexeno y hexano, solo que sin lograr la conversión total del fenol.

Con el fin de contribuir hacia un futuro energético más limpio y sostenible, aún se requiere mejorar los catalizadores para lograr una desoxigenación total de compuestos hetero aromáticos, lo cual es un requerimiento esencial en la producción de bio-combustibles ecológicos altamente eficiente.

#### 4. Conclusiones

Tres catalizadores fueron sintetizados a partir de la impregnación de Pd en las nanoláminas de titanato de sodio utilizando el método de intercambio iónico en alrededor de 5%At. de carga metálica. Dos de los tres catalizadores fueron expuestos a tratamiento de calcinación con y sin impregnación de urea. Los catalizadores frescos y calcinados estuvieron compuestos de la fase de titanato de sodio mientras que el catalizador impregnado con urea estuvo compuesto por titanato de sodio y anatasa. El Pd se dispersó completamente sobre la superficie de las nanoláminas, sin embargo, el tamaño de partícula fue diferente para cada uno de los catalizadores. El ambiente químico superficial resaltó en el catalizador impregnado con urea por la presencia de oxígenos vacancia y enlaces altamente ionizado del sodio en las fases cristalinas que lo conforman. Por lo tanto, presentó el mejor desempeño catalítico transformando el 100% del fenol en ciclohexanona como producto principal y como subproducto benceno mientras que los otros dos catalizadores solo transformaron el 70% del fenol a ciclohexanol como producto principal y como subproductos el ciclohexeno y hexano. Ambos catalizadores tuvieron el mismo desempeño catalítico, tanto en la eficiencia como en la selectividad, a pesar de las diferencias en la dispersión, el tamaño de nanopartícula de Pd y en los estados de oxidación del Ti, Pd y Na. Los tres catalizadores mostraron un fuerte desempeño catalítico en la hidrogenación del anillo aromático y un bajo desempeño en la desoxigenación, generando como producto principal ciclohexanol y ciclohexanona en la reacción de HDO del fenol.

## Agradecimientos

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el financiamiento al proyecto D-61048.

## Conflicto de intereses

Los autores declaran que no tienen conflicto de intereses financieros ni personales que puedan influir inapropiadamente en el desarrollo de esta investigación.

## Referencias

- Ament, K., Wagner, D.R., Götsch, Th., Kikuchi, T., Kröhnert, J., Trunschke, A., Lunkenbein, Th., Sasaki, T., Breu, J., (2021). Enhancing the catalytic activity of palladium nanoparticles via sandwich-like confinement by thin titanate nanosheets. *ACS Catalysis* 11, 2754–2762. <https://dx.doi.org/10.1021/acscatal.1c00031>
- Andrello, C., Gouder, T., Favergeona, L., Desgranges, L., Tereshina-Chitrova, E., Havela, L., Konings, R. J. M., Eloirdi, R., (2021). In-situ high resolution photoelectron spectroscopy study on interaction of sodium with  $UO_{2-x}$  film ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Journal of Nuclear Materials* 545, 152646. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152646>
- Chang, Z., Liu, J., Liu, J., Sun, X., (2011). Titanate nanosheets and nanotubes: alkalinity manipulated synthesis and catalyst support application. *Journal of Material Chemistry* 21, 277. <https://doi.org/10.1039/C0JM01624A>
- Chen, Y., Soler, L., Cazorla, C., Oliveras, J., Bastús, N. G., Puentes, V. F., Llorca, J., (2023). Facet-engineered  $TiO_2$  drives photocatalytic activity and stability of supported noble metal clusters during  $H_2$  evolution. *Nature Communications* 14, 6165. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41976-2>
- Cortés-Jácome, M. A., Ferrat-Torres, G., Flores Ortiz, L.F., Angeles-Chávez, C., López-Salinas, E., Escobar, J., Mosqueira, M.L., Toledo-Antonio, J.A., (2007). In situ thermo-Raman study of titanium oxide nanotubes. *Catalysis Today* 126, 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.02.012>
- Feng, Y., Qi, R., Jiang, L., Huang, Q., Li, T., Liu, G., Li, W., Yan, W., Zhang, Z., Wang, Z., (2021). Chemical modification of  $B_4C$  films and  $B_4C/Pd$  layers stored in different environments. *Materials* 14, 1319. <https://doi.org/10.3390/ma14051319>
- Leng, M., Chena, Y., Xue, J., (2014). Synthesis of  $TiO_2$  nanosheets via an exfoliation route assisted by surfactant. *Nanoscale* 6, 8531–8534. <https://dx.doi.org/10.1039/C4NR00946K>
- Lim, Y. W. L., Tang, Y., Cheng, Y. H., Chen, Z., (2010). Morphology, crystal structure and adsorption performance of hydrothermally synthesized titania and titanate nanostructures. *Nanoscale* 2, 2751–2757. <https://doi.org/10.1039/C0NR00440E>
- Lin, B., Sun, P., Zhou, Y., Jiang, S., Gao, B., Chen, Y., (2014). Interstratified nanohybrid assembled by alternating cationic layered double hydroxide nanosheets and anionic layered titanate nanosheets with superior photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials* 280, 156–163. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.068>
- Ma, X., Liu, Y., Zhang, Y., Gong, Y., (2023). Layered sodium titanate with a matched lattice: a single ion conductor in a solid-state sodium metal battery. *Chemical Science* 14, 13812. <https://dx.doi.org/10.1039/d3sc04355j>
- Mäki-Arvela, P., Murzin, D. Y., (2017). Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols: From fundamental studies towards industrial applications. *Catalysts* 7, 265. <https://dx.doi.org/10.3390/catal7090265>
- Mo, L., Yu, W., Cai, H., Lou, H., Zheng, X., (2018). Hydrodeoxygenation of Bio-derived phenol to cyclohexane fuel catalyzed by bifunctional mesoporous organic–inorganic hybrids. *Frontier in Chemistry* 6, 216. <https://dx.doi.org/10.3389/fchem.2018.00216>
- Pavasupree, S., Ngamsinlapasathian, S., Sazuki, Y., Yoshikawa, S., (2007). Preparation and characterization of high surface area nanosheet titania with mesoporous structure. *Materials Letters* 61, 2973–2977. <https://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.10.056>
- Pinzón-Ramos, I., Castillo-Araiza, C. O., Tavizón-Pozos, J.A., de los Reyes, J.A., (2022). On a response surface analysis: Hydrodeoxygenation of phenol over a CoMoS-Based active phase. *Catalysts* 12, 1139. <https://doi.org/10.3390/catal12101139>
- Qi, Y., Li, Qing-Jie., Wu, Y., Bao, Shu-juan., Li, Ch., Chen, Y., Wang, G., Xu, M., (2021). A  $Fe_3N$ /carbon composite electrocatalyst for effective polysulfides regulation in room-temperature Na-S batterie. *Nature Communications* 12, 6347. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26631-y>
- Rongchapo, W., Keawkumay, C., Osakoo, N., Deekamwong, K., Prayoonpokarach, N. C. S., Wittayakun, J., (2017). Comprehension of paraquat adsorption on faujasite zeolite X and Y in sodium form. *Adsorption Science & Technology* 0, 1–10. <https://doi.org/10.1177/0263617417715394>
- Shomal, R., Zheng, Y., (2023). Development of processes and catalysts for biomass to hydrocarbons at moderate conditions: A comprehensive review. *Nanomaterials* 13, 2845. <https://dx.doi.org/10.3390/nano13212845>
- Teles, C. A., Rabelo-Neto, R. C., de Lima, J. R., Mattos, L. V., Resasco, D.E., Noronha, F. B., (2016). The effect of metal type on hydrodeoxygenation of phenol over silica supported catalysts. *Catalysis Letter* 146, 1848–1857. <https://dx.doi.org/10.1007/s10562-016-1815-5>
- Toledo-Antonio, J.A., Capula, S., Cortes-Jacome, M. A., Angeles-Chavez, C., Lopez-Salinas, E., Ferrat, G., Navarrete, J., Escobar, J., (2007). Low-temperature FTIR study of CO adsorption on titania nanotubes. *The Journal of Physics Chemistry C* 111, 10799–10805. <https://dx.doi.org/10.1021/jp0717443>
- Wu-Chang, P., Yao-Ching, C., Ju-Liang, H., Sin-Liang, O., Ray-Hua, H., Dong-Sing, W., (2018). Tunability of p- and n-channel  $TiO_x$  thin film transistors. *Scientific Reports* 8, 9255. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27598-5>
- Youssry, M., Mussa, A., (2021). Controllable synthesis of sodium titanates using facile ball milling method. *Ceramics International* 47, 14021–14032. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.271>