

Catálisis en el Instituto Tecnológico de Celaya

Juan C. Fierro-González*

RESUMEN: En este trabajo se presenta de manera general la investigación que lleva a cabo el Grupo de Catálisis Heterogénea del Departamento de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Celaya (ITC). Se describen brevemente algunos proyectos realizados recientemente y se hace énfasis en la aproximación que el grupo utiliza para avanzar hacia la comprensión del funcionamiento de catalizadores de metales soportados. Se discuten también las perspectivas del grupo y su intención de aprovechar las oportunidades de colaboración dentro y fuera del Departamento de Ingeniería Química del ITC.

PALABRAS CLAVE: ITC, catálisis heterogénea, metales soportados, espectroscopía.

ABSTRACT: This paper describes the research conducted by the Heterogeneous Catalysis Research group of the Department of Chemical Engineering at the Instituto Tecnológico de Celaya (ITC). Recent examples of some research projects are discussed, with emphasis on the scientific approach that the group uses to advance on the understanding of supported metal catalysts. The outlook of the research group is also explained, including the opportunities to collaborate with other research groups.

KEYWORDS: ITC, heterogeneous catalysis, supported metals, spectroscopy.

Introducción

El Instituto Tecnológico de Celaya (ITC) fue fundado en 1958 como una institución federal adscrita a la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST). A partir del 2014, por decreto presidencial, la DGEST se reconfiguró como un órgano desconcentrado de la Secretaría de Educación Pública y se creó el Tecnológico Nacional de México (TecNM), que en conjunto reúne a 266 instituciones en el país. El ITC cuenta con 10 departamentos académicos, que imparten 11 licenciaturas y 10 programas de posgrado. Específicamente, el Departamento de Ingeniería Química imparte los programas de licenciatura, maestría en ciencias y doctorado en ciencias en ingeniería química.

Los programas de posgrado en ciencias en ingeniería química surgieron en la década de 1980 y desde entonces han formado profesionistas altamente capacitados que laboran en la industria y en diversas instituciones de educación superior. En general, los grupos de investigación que constituyen

Recibido: 13 de febrero de 2017. Aceptado: 17 de abril de 2017.

*Departamento de Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Celaya. Av. Tecnológico y Antonio García Cubas S/N, Celaya, Gto, México. Tel. +52 (461) 611 7575.
Correspondencia: (jcfierro@iqcelaya.itc.mx).

el Departamento de Ingeniería Química del ITC están asociados a tres líneas de investigación y generación de conocimiento: a) ciencia básica en ingeniería química; b) diseño de procesos, y, c) nuevas tecnologías para el desarrollo sustentable. Actualmente, 20 profesores-investigadores son miembros del consejo de posgrado del departamento, de los cuales el 70% pertenece al Sistema Nacional de Investigadores.

La investigación en el área de catálisis en el ITC es relativamente reciente, pues el Grupo de Catálisis Heterogénea (GCH) se estableció a partir de 2006. En ese momento, un objetivo del posgrado en ciencias en ingeniería química fue el de iniciar actividades de investigación en materiales avanzados. Así, en 2007 y 2008, respectivamente, se establecieron los grupos de Polímeros Nanocompuestos y Biopolímeros. En 2009 se formó el Cuerpo Académico de Química de Nanomateriales, y en 2013 el de Ciencia, Innovación y Tecnología de Polímeros. Recientemente, mediante la convocatoria de Cátedras para Jóvenes Investigadores se logró la adición de una nueva investigadora, encargada del Grupo de Nanomateriales. En paralelo con la incorporación de investigadores en el área de materiales se creó un Módulo de Especialidad en Materiales, el cual se ofrece a estudiantes de licenciatura en ingeniería química. Una de las asignaturas de dicho módulo es catálisis.

Aproximación filosófica del Grupo de Catálisis del ITC

El Grupo de Catálisis Heterogénea del ITC está interesado en la comprensión del funcionamiento de catalizadores de metales soportados en reacciones químicas con relevancia ambiental y/o tecnológica. Este interés se basa en la hipótesis de que el potencial de desarrollar mejores catalizadores para reacciones específicas está fuertemente asociado con la comprensión de su funcionamiento. Es decir, para diseñar mejores catalizadores se requiere entender primero el modo en que operan.

La estrategia utilizada para estudiar catalizadores en el grupo está enfocada en tres ejes: a) sintetizar catalizadores con estructuras lo suficientemente simples y uniformes para ser caracterizadas a detalle; b) investigar la estructura de los catalizadores en condiciones de reacción (i.e., caracterización *in situ*), y, c) estudiar reacciones que involucren moléculas estructuralmente simples.

Síntesis de catalizadores con estructuras simples

La síntesis de estructuras catalíticas simples y uniformes se refiere al uso de métodos que den lugar a la formación de nanopartículas y complejos de metales de transición dispersos de manera uniforme sobre la superficie de óxidos metálicos. Para alcanzar ese objetivo, el grupo ha utilizado compuestos organometálicos como precursores del metal a soportar [1-3]. Una ventaja de utilizar estos precursores (con respecto a sales inorgánicas normalmente em-

pleadas) radica en que sus moléculas contienen enlaces covalentes metal-carbono, relativamente fáciles de romper a bajas temperaturas. De ese modo, es posible evitar la agregación excesiva del metal soportado (sinterización) y favorecer la presencia de nanopartículas del metal con diámetros promedio (en algunos casos) menores a 3 nm. Mediante esta estrategia, el grupo ha sido capaz de sintetizar catalizadores de nanopartículas de varios metales (e.g., Au, Rh, Ru, Ni, Pt) soportadas en óxidos metálicos (e.g., TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2). Además, la química en solución de muchos compuestos organometálicos es bien conocida. Particularmente, debido a que las reacciones que experimentan en medio ácido o básico han sido establecidas, pueden aprovecharse las propiedades ácido/base de algunos óxidos metálicos para favorecer de manera selectiva el modo en que compuestos organometálicos reaccionan en sus superficies. Esta aproximación le ha permitido al grupo trasladar la química de algunos complejos organometálicos en solución a química de superficies. En algunos casos ha sido incluso posible preparar catalizadores sólidos que contienen complejos organometálicos mononucleares bien dispersos en las superficies de óxidos metálicos. Estos materiales pueden concebirse como estructuras cuasimoleculares análogas a las de complejos organometálicos catalíticamente activos en solución. Una potencial implicación de esta analogía es que estos materiales proporcionan la oportunidad de realizar de manera heterogénea reacciones que hasta el momento únicamente se han estudiado en procesos homogéneos [1, 2].

Caracterización de catalizadores en condiciones de reacción

Comprender el funcionamiento de un catalizador implica contar con evidencia de los sitios en los que los reactivos se “activan” y se transforman en productos. Implica también tener información sobre la estructura de los intermediarios que participan en el mecanismo de reacción. Así pues, al estudiar la estructura de catalizadores de metales soportados no únicamente debe considerarse el tamaño de las partículas del metal o su estado de oxidación, sino que deben también incluirse detalles sobre la interface entre el metal y el soporte, la naturaleza de las especies adsorbidas derivadas de reactivos y los lugares específicos en los que estas especies se encuentran. Una aproximación para obtener esta información consiste en utilizar técnicas espectroscópicas que permitan estudiar los catalizadores en condiciones reactivas. El Grupo de Catálisis Heterogénea del ITC está especialmente enfocado en utilizar espectroscopías de absorción infrarrojo (IR), ultravioleta-visible (UV-vis) y rayos-X (XAFS, por su acrónimo en inglés) *in situ*. Cada una de las técnicas proporciona información estructural específica (tabla 1) que puede complementarse para entender el funcionamiento de los catalizadores. Es importante resaltar que todas esas técnicas proporcionan información sobre el promedio de la estructura de los catalizadores. Por ello, entre más uniforme sea un catalizador, más incisivos serán los datos espectroscópicos que lo caractericen. Como consecuencia, es sumamente relevante contar con catali-

| TÉCNICA ESPECTROSCÓPICA | TIPO DE INFORMACIÓN | INTERPRETACIÓN ESTRUCTURAL DE LA INFORMACIÓN |
|-------------------------------|--|--|
| Infrarrojo (IR) | <ul style="list-style-type: none"> - Vibraciones de enlaces de grupos orgánicos. | <ul style="list-style-type: none"> - Distinción de especies orgánicas adsorbidas, - Naturaleza de sitios en los que moléculas se encuentran adsorbidas (con moléculas de prueba, como CO, piridina y otros), - Identificación de posibles intermediarios de reacción, |
| Ultravioleta-visible (UV-vis) | <ul style="list-style-type: none"> - Transiciones electrónicas de electrones externos. - Resonancias de plasmones superficiales de nanopartículas. | <ul style="list-style-type: none"> - Tamaño de nanopartículas de algunos metales, - Ligandos de complejos organometálicos soportados, |
| Absorción de rayos-X (XAFS) | <ul style="list-style-type: none"> - Números de coordinación metal-metal y metal-X (X-átomos como O, C, N, etc.) (EXAFS). - Distancias interatómicas (EXAFS). - Ambiente electrónico local de metales soportados (XANES), | <ul style="list-style-type: none"> - Tamaño de nanopartículas soportadas. - Seguimiento de rompimiento y formación de enlaces entre metal y especies adsorbidas. - Seguimiento de agregación y/o fragmentación de nanopartículas soportadas. - Detalles sobre interface metal-soporte. |

TABLA 1. Información estructural obtenida por algunas técnicas espectroscópicas durante la caracterización *in situ* de catalizadores.

zadores estructuralmente simples y uniformes, pues con ellos existe una mayor oportunidad de avanzar hacia su comprensión.

En la figura 1 se muestran imágenes de celdas empleadas por el grupo para la caracterización de catalizadores en condiciones de reacción mediante espectroscopías IR, UV-vis y XAFS.

Estudio de reacciones con moléculas simples

En principio, si una reacción involucra reactivos y productos con moléculas simples, se espera que sus intermediarios también lo sean. Como el grupo estudia la estructura de los catalizadores en condiciones de reacción, se pri-

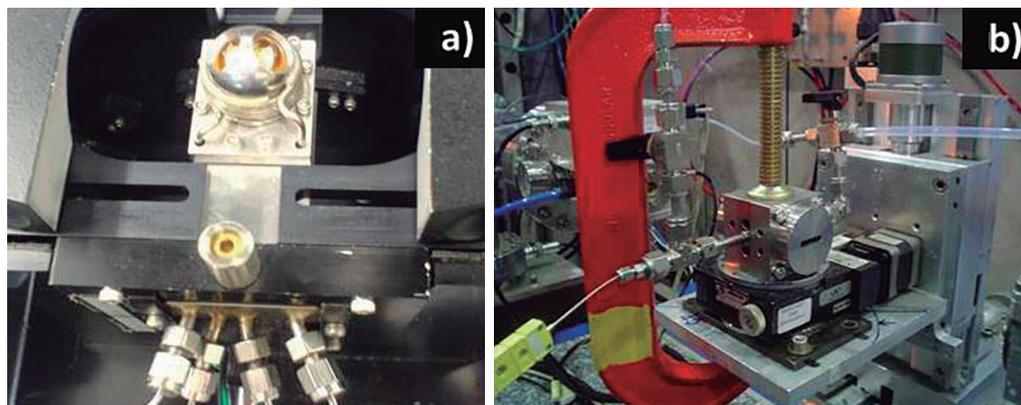


FIGURA 1. a) Celda de reflectancia difusa utilizada para la caracterización de catalizadores en condiciones reactivas mediante espectroscopías IR y UV-vis; b) celda de transmisión usada para la caracterización *in situ* de catalizadores mediante espectroscopía XAFS.

vilegia la investigación de reacciones modelo. Algunas de las reacciones que se han estudiado son la oxidación de monóxido de carbono [4], la deshidrogenación selectiva de alcoholes de bajo peso molecular (e.g., metanol, etanol, 2-propanol) [5–8], las carbonilaciones de metanol y dimetil éter [1,2], y la hidrogenación de dióxido de carbono [9], entre otras [10]. La elección de estas reacciones no obedece únicamente a la simplicidad de las moléculas que involucran, sino que además existen intereses tecnológicos y/o ambientales por desarrollar mejores catalizadores para llevarlas a cabo. Por ejemplo, en las últimas décadas ha aumentado notablemente la investigación orientada a la transformación del dióxido (CO_2) de carbono en productos de valor agregado. Sin embargo, la estabilidad de este compuesto da lugar a retos sustanciales para cuya solución probablemente la catálisis heterogénea jugará un rol preponderante en los próximos años. Por ello, hay una motivación por entender el modo en que catalizadores de nanopartículas y complejos de metales soportados pueden activar el CO_2 y favorecer sus transformaciones.

Proyectos de investigación recientes

Oxidación de monóxido de carbono

El grupo ha sintetizado exitosamente una familia de catalizadores de nanopartículas de oro soportadas en varios óxidos metálicos, que incluyen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y Fe_2O_3 . Los estudios se han enfocado en la identificación de especies adsorbidas durante la reacción con la intención de distinguir cuáles de ellas son realmente intermediarios y cuáles son espectadores [4]. Específicamente, se ha investigado la naturaleza de los sitios sobre los que el monóxido de carbono (CO) y el oxígeno se activan. Los resultados son consis-

tentes con la idea de que el CO se activa en la superficie de las nanopartículas de oro. En la mayoría de los casos, nuestros datos sugieren que el oro catiónico es más activo que el oro reducido. No obstante, cuando el oro está soportado en TiO_2 , los resultados sugieren que la presencia de Au^0 es indispensable en los catalizadores. Las observaciones de otros autores coinciden con las conclusiones de nuestro grupo [11-13], pero aún existe un debate sobre la razón por la cual la activación de CO aparentemente ocurre en sitios de oro con distintos estados de oxidación dependiendo de la naturaleza del soporte en el que se encuentran las nanopartículas.

De manera similar, nuestros estudios sobre activación de oxígeno sugieren que esta molécula se activa en sitios del soporte sólo cuando el óxido es reducible (e.g., TiO_2 , Fe_2O_3), mientras que en óxidos no reducibles (e.g., $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) la activación ocurre en la interface entre el oro y el soporte [14]. Al igual que con la activación del CO, no se ha conseguido elucidar por qué razón la naturaleza del soporte afecta de tal modo la activación del oxígeno en catalizadores de oro soportado. Sin embargo, el conjunto de resultados indica que existen múltiples maneras en las que la oxidación de CO puede ocurrir sobre estos materiales. Este último aspecto podría explicar, en parte, el intenso debate que existe en la literatura sobre la inesperada actividad catalítica del oro.

Oxidación y deshidrogenación selectiva de alcoholes y aminas

La oxidación selectiva de alcoholes es una ruta para la producción de cetonas y aldehídos. Sin embargo, el uso de agentes oxidantes como permanganato de potasio y dicromato de sodio da lugar a la formación estequiométrica de productos secundarios no deseados, como óxidos de manganeso y cromo, respectivamente. Por ello, desde hace varias décadas ha existido el interés de utilizar oxígeno como agente oxidante de alcoholes, y se ha buscado desarrollar catalizadores que sean lo suficientemente activos y selectivos para obtener aldehídos y cetonas por esta ruta de manera rentable. Aunque existe prácticamente un consenso en la literatura sobre el hecho de que la oxidación de alcoholes ocurre por una ruta deshidrogenativa, en la que el paso determinante de la velocidad de reacción consiste en el rompimiento del enlace $\beta(\text{C-H})$ del alcohol, la naturaleza de los sitios superficiales que participan en la reacción y la identidad de los intermediarios son aún un misterio [15]. El Grupo de Catálisis Heterogénea del ITC ha investigado las reacciones de oxidación y deshidrogenación de etanol y 2-propanol catalizadas por nanopartículas de oro soportadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 [5-8]. Además, recientemente ha comenzado a estudiar la influencia de la morfología del soporte en la actividad de catalizadores de nanopartículas y complejos mononucleares de Pt soportados en TiO_2 y nanotubos de TiO_2 . Los resultados obtenidos por el grupo sugieren que los catalizadores son bifuncionales, con los soportes sirviendo como sitios de activación de los alcoholes y las partículas soportadas proporcionando sitios para recombinación de hidrógeno. Estudios re-

cientes en los que se midieron espectros IR de catalizadores de oro soportado en TiO_2 mientras se trataban en etanol isotópicamente etiquetado (i.e., $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$) permitieron proponer que el transporte de hidrógeno desde especies del alcohol activado en forma de etóxido en el soporte hacia las partículas de oro ocurre por un proceso de *reverse spillover* [8]. Esos resultados podrían ser útiles para elucidar la química de oxidación de alcoholes en catalizadores de metales soportados y sirven como base para explorar si otras moléculas orgánicas se oxidan (o se deshidrogenan) por rutas similares. Por ejemplo, el grupo ha encontrado que la deshidrogenación de dietilamina en catalizadores de oro soportado en TiO_2 ocurre por una ruta similar a la deshidrogenación del etanol, con la amina adsorbiéndose en sitios del soporte y el oro proporcionando sitios para la sustracción y recombinación de H_2 [10]. El uso de espectroscopías IR y XAFS ha ayudado a proponer la presencia de especies que podrían ser consideradas como intermediarias de reacción.

Reacciones de carbonilación

El grupo ha utilizado complejos mononucleares de rodio soportados en TiO_2 como catalizadores en las carbonilaciones de metanol y dimetil éter [1, 2]. Se sabe que complejos mononucleares de rodio en solución son altamente activos para la producción de ácido acético y acetato de metilo a partir de la carbonilación de metanol (proceso Monsanto). El objetivo del proyecto del Grupo de Catálisis Heterogénea del ITC fue explorar la posibilidad de sintetizar catalizadores sólidos que fueran tan activos y selectivos como las moléculas en solución, pero que además pudieran llevar a cabo la reacción de manera heterogénea (evitando con ello los problemas clásicos de recuperación del catalizador en procesos homogéneos). Utilizando el complejo $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ como precursor, fue posible preparar dicarbonilos de rodio anclados a la superficie del TiO_2 a través de dos enlaces Rh–O [1]. Estructuralmente, estos complejos soportados son similares a los dicarbonilos de Rh usados en el proceso Monsanto. Más aún, el catalizador sólido es activo y selectivo hacia la producción de acetato de metilo a partir de las carbonilaciones de metanol y dimetil éter a presión atmosférica y temperaturas menores a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Estudios de espectroscopía IR *in situ* permitieron además establecer el modo en que los complejos soportados catalizan las carbonilaciones. Particularmente, se encontró evidencia de tres tipos de especies metóxido enlazadas al catalizador durante la adsorción de metanol o de dimetil éter sobre las muestras: especies linealmente, doblemente y triplemente enlazadas a sitios de Ti^{4+} . Sin embargo, los resultados demostraron que únicamente los metóxidos linealmente enlazados participan en las reacciones de carbonilación [1]. Se encontró que el modo en que dichas especies se transforman a acetato de metilo es análogo al observado en complejos en solución. Esos resultados refuerzan la idea de que es posible trasladar la química conocida en soluciones para entender procesos catalíticos superficiales.

Hidrogenación de CO₂

El incremento del uso de combustibles fósiles ha dado lugar a un aumento en las emisiones de CO₂. Debido a que éste es un gas de efecto invernadero (con potencial contribución al cambio climático global), existe un gran interés por impedir su acumulación atmosférica. Una de las estrategias más estudiadas para resolver este problema consiste en buscar la manera de transformar el CO₂ en otros compuestos [16]. Sin embargo, la alta estabilidad del CO₂ impone retos importantes, mismos que podrían ser abordados mediante la búsqueda de catalizadores capaces de convertir el CO₂ en otros compuestos a velocidades de reacción significativas. Entre las reacciones del CO₂, aquellas con H₂ han sido las más estudiadas. Se ha encontrado que a partir de la hidrogenación de CO₂ puede obtenerse una variedad de productos, como metano, metanol y dimetil éter, entre otros. En el GCH del ITC se ha explorado la hidrogenación de CO₂ para producir metano (i.e., metanación de CO₂). Esta reacción ocurre a presión atmosférica y a temperaturas relativamente bajas con respecto a otras hidrogenaciones. También se han preparado nanopartículas de níquel soportadas en ZrO₂ que son altamente activas y selectivas hacia la metanación de CO₂. Estudios de espectroscopía IR *in situ* permitieron establecer que el modo en que el CO₂ es activo es mediante su adsorción en la superficie del soporte como especies formiato. Dichas especies son hidrogenadas para producir grupos metóxido, que pueden ser nuevamente hidrogenados para dar lugar al metano. La caracterización espectroscópica en tiempo real fue útil para hallar evidencia física directa de varias especies que podrían considerarse como intermediarias de reacción [9].

En un estudio paralelo, el grupo también ha investigado la metanación de CO₂ catalizada por complejos de organorrutenio soportados en γ -Al₂O₃. Se consiguió preparar complejos con estructuras cuasimoleculares enlazadas a la superficie del soporte y se encontró que algunas de ellas son activas para la reacción. Mediante la combinación de espectroscopías IR y XAFS se determinó que en estos catalizadores el CO₂ es activado en forma de CO enlazado al rutenio y no se encontró evidencia de que especies formiato participen directamente en la reacción. Estos resultados indican que la activación del CO₂ en catalizadores de metales soportados depende fuertemente de la combinación metal-soporte, de la estructura de las muestras y de las condiciones de reacción. Nuevamente, la síntesis de catalizadores con estructuras simples y el uso de técnicas de caracterización en condiciones de reacción permitieron buscar correlaciones entre la estructura y el funcionamiento de los catalizadores.

Infraestructura disponible para la realización de actividades de investigación en catálisis

En el Laboratorio de Catálisis Heterogénea se cuenta con los siguientes equipos:

- Espectrofotómetro FTIR (Thermo Scientific) con celda ambiental para mediciones en condiciones de reacción.
- Espectrofotómetro UV-vis (Thermo Scientific) con celda ambiental para mediciones en condiciones de reacción.
- Espectrómetro de masas (Balzers Omnistar).
- Cromatógrafo de gases con detectores de conductividad térmica y de ionización de flama (SRI-8610).
- Equipo de quimisorción, fisisorción de nitrógeno y para caracterización de catalizadores por técnicas a temperatura programada (ChemBET, Quantachrome).
- Cámara anaerobia para síntesis de catalizadores (Labconco).
- Sistema de reacción con reactor de lecho fijo para prueba de catalizadores.

En la figura 2 se muestran fotografías de algunos de los equipos del laboratorio. Además, el grupo ha sido usuario desde 2006 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil, donde realiza experimentos de espectroscopía XAFS en condiciones de reacción (figura 3). Los datos obtenidos en el LNLS complementan aquéllos que se miden en nuestro laboratorio.

FIGURA 2. Algunos equipos del GCH del ITC: a) cámara anaerobia; b) espectrofotómetro IR; c) horno tubular para pruebas catalíticas; d) espectrómetro de masas.



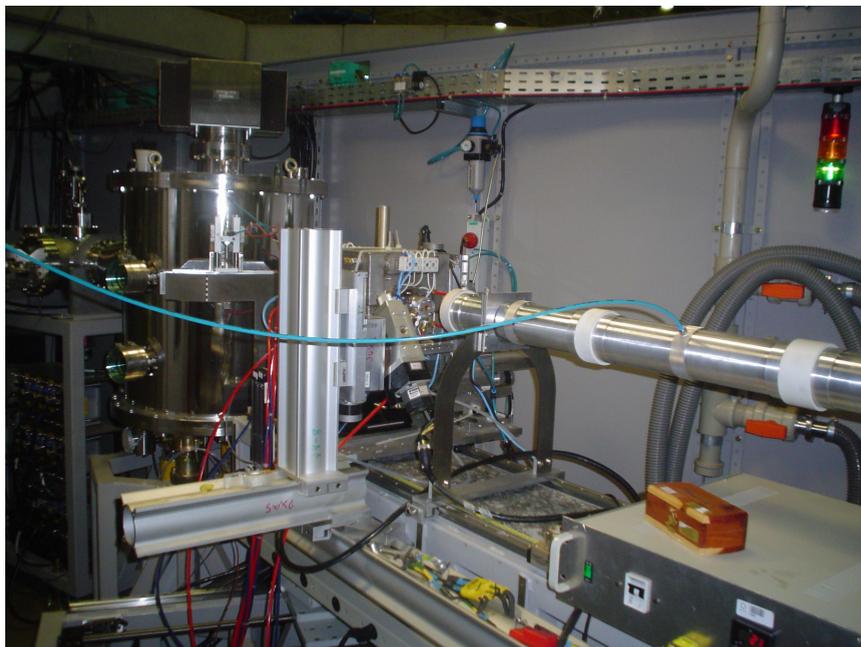


FIGURA 3. Vista interior de la línea de XAFS dispersivos del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón en Campinas, Brasil.

Grupos de investigación de diversas instituciones del país, como la UAM, UASLP, UAS y UANL han realizado visitas para caracterizar sus catalizadores en nuestro laboratorio por medio de espectroscopías IR y UV-vis *in situ*. De manera similar, nuestros estudiantes también caracterizan sus muestras en laboratorios de esas mismas instituciones, donde tienen acceso a técnicas que no están disponibles en el ITC. Específicamente, espectroscopía Raman y microscopía de transmisión electrónica.

Perspectivas del grupo de catálisis

Históricamente, las diversas áreas de catálisis (homogénea, heterogénea, fotocatalisis, enzimática, electrocatálisis) habían sido estudiadas desde enfoques muy específicos e independientes. No obstante, en los últimos años hemos sido testigos de notables avances en métodos de síntesis de materiales y en las técnicas disponibles para su caracterización. Estos avances han dado lugar al planteamiento de preguntas científicas sobre el funcionamiento de los catalizadores sólidos que de ser respondidas resolverían problemas no sólo de catálisis heterogénea, sino también de los otros tipos de catálisis. Comprender de manera rigurosa el funcionamiento de un catalizador (sea éste un sólido, una pequeña molécula en solución o una enzima) implica con-

tar con información precisa sobre el rompimiento y formación de enlaces que dan lugar a la reacción que se estudia. Existe entonces un lenguaje común entre todas las áreas de la catálisis: la química. Estudiar química catalítica en los próximos años requerirá de un mayor control en la síntesis de materiales catalíticos y de un aumento en la sensibilidad y resolución de tiempo de las técnicas empleadas para su caracterización.

Ante este panorama, el Grupo de Catálisis Heterogénea del ITC planea continuar reforzando sus colaboraciones dentro y fuera del Departamento de Ingeniería Química con grupos orientados a la síntesis de materiales avanzados para aprovechar su experiencia en la síntesis de óxidos con morfologías específicas y bien definidas. Nuestra intención es utilizar algunos de estos materiales como soportes o directamente como catalizadores, siempre estudiando en tiempo real el modo en que funcionan. Algunos ejemplos incluyen estructuras de óxido de grafeno y *metal-organic frameworks*. Al mismo tiempo, continuaremos aprovechando la posibilidad de realizar mediciones en laboratorios de luz sincrotrón, cuyas instalaciones son actualizadas frecuentemente y permiten abordar problemas cada vez más complejos.

Referencias

- [1] Flores-Escamilla, G. A. y Fierro-Gonzalez, J. C. (2012). Participation of linear methoxy species bonded to Ti^{4+} sites in methanol carbonylation catalyzed by TiO_2 -supported rhodium: An infrared investigation. *J. Mol. Catal. A* 359: 49-56.
- [2] Flores-Escamilla, G. A. y Fierro-Gonzalez, J. C. (2015). Infrared spectroscopic study of dimethyl ether carbonylation catalysed by TiO_2 -supported rhodium carbonyls. *Catal. Sci. & Technol.* 5: 843-850.
- [3] Fierro-Gonzalez, J. C., Kuba, S., Hao, Y., Gates, B. C. (2006). Oxide- and zeolite-supported molecular metal complexes and clusters: Physical characterization and determination of structure, bonding, and metal oxidation state. *J. Phys. Chem. B.* 110: 13326-13351.
- [4] Jiménez-Lam, S. A., Martínez-Ramírez, Z., Santos-López, I. A., Handy, B. E., Cárdenas-Galindo, M. G., Fierro-Gonzalez, J. C. (2012). Role of iron carbonyls in the inhibition of oxygen activation for the oxidation of CO catalyzed by iron oxide-supported gold. *ChemPhysChem.* 13: 4173-4179.
- [5] Martínez-Ramírez, Z., Jiménez-Lam, S. A. (2011). Infrared spectroscopic evidence of adsorbed species during the oxidation of 2-propanol catalyzed by $\gamma-Al_2O_3$ -supported gold: Role of gold as a hydrogen-subtractor. *J. Mol. Catal. A* 344: 47-52.
- [6] Martínez-Ramírez, Z., González-Calderón, J. A., Almendarez-Camarillo, A., Fierro-Gonzalez, J. C. (2012). Adsorption and dehydrogenation of 2-propanol on the surface of $\gamma-Al_2O_3$ -supported gold. *Surf. Sci.* 606: 1167-1172.
- [7] González-Yañez, E. O., Fuentes, G. A., Hernández-Terán, M. E., Fierro-González, J. C. (2013). Influence of supported gold particles on the surface reactions of ethanol on TiO_2 . *Appl. Catal. A* 464-465: 374-383.

- [8] Cornejo-Romero, J., Solís-García, A., Vega-Díaz, S. M., Fierro-González, J. C. (2017). Reverse hydrogen spillover during ethanol dehydrogenation on TiO₂-supported gold catalysts. *Mol. Catal.* 433: 391-402.
- [9] Solís-García, A., Louvier-Hernández, J. F., Almendarez-Camarillo, A., Fierro-Gonzalez, J. C. (2017). Participation of surface bicarbonate, formate and methoxy species in the carbon dioxide methanation catalyzed by ZrO₂-supported Ni. *submitted*.
- [10] Sarmiento-López, A., Berumen-España, G., López-Serrano, C., Fierro-González, J. C. (2016). Influence of supported gold particles on the surface reactions of diethylamine on TiO₂. *Surf. Sci.* 653: 197-204.
- [11] Min, B. K. y Friend, C. M. (2007). Heterogeneous gold-based catalysis for green chemistry: Low temperature CO oxidation and propene oxidation. *Chem. Rev.* 107: 2709-2724.
- [12] Li, Z.-Y., Yuan, Z., Li, X.-N., Zhao, Y.-X., He, S.-G. (2014). CO oxidation catalyzed by single gold atoms supported on aluminum oxide clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 136: 14307-14313.
- [13] Herzing, A. A., Kiely, C. J., Carley, A. F., Landon, P., Hutchings, G. J. (2008). Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation. *Science*, 321: 1331-1335.
- [14] Jiménez-Lam, S. A., Cárdenas-Galindo, M. G., Handy, B. E., Gomez, S. A., Fuentes, G. A., Fierro-Gonzalez, J. C. (2011). Influence of supported gold on the dynamics of reduction and crystallization of iron oxides: A dispersive X-ray absorption near edge structure spectroscopy and X-ray diffraction study. *J. Phys. Chem. C.* 115: 23519-23526.
- [15] Mallat, T. y Baiker, A. (2004). Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts. *Chem. Rev.* 104: 3037-3058.
- [16] Wang, W.-H., Himeda, Y., Muckerman, J. T., Manbeck, G. F., Fujita, E. (2015). CO₂ hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO₂ reduction. *Chem. Rev.* 115: 12936-12973.