

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SOL-
GEL DE RUTENIO, COBRE Y RUTENIO-COBRE SOPORTADOS
EN SÍLICE.**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
QUÍMICA PRESENTA:**

ING. QUÍMICO HERNÁNDEZ VENTURA JESÚS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DICIEMBRE 1996**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SOL-GEL
DE RUTENIO, COBRE Y RUTENIO-COBRE SOPORTADOS EN
SÍLICE.**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
QUÍMICA PRESENTA:
ING. QUÍMICO HERNÁNDEZ VENTURA JESÚS**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DICIEMBRE 1996**

SINODALES

Dra. TESSY MARIA LÓPEZ GOERNE
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

Dr. JOSÉ GUADALUPE PÉREZ RAMÍREZ
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE FÍSICA

Dr. MAXIMILIANO ASOMOZA PALACIOS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

El presente trabajo fue realizado en el laboratorio de catálisis del departamento de química, bajo la dirección de los Dres Tessy López Goerne y Maximiliano Asomoza Palacios, por lo que les agradezco sinceramente su valioso apoyo.

AGRADECIMIENTOS:

Agradesco a los doctores: TESSY MARIA LÓPEZ GOERNE, JOSÉ GUADALUPE PÉREZ RAMÍREZ y MAXIMILIANO ASOMOZA PALACIOS el que hallan aceptado ser mis sinodales.

Al Doctor RICARDO GÓMEZ por la ayuda incondicional que me brindo.

A todos mis familiares por el apoyo y la confianza que me brindaron.

A mis compañeros y amigos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero que me otorgó para la realización de los estudios de maestría en química, a través de una beca crédito con registro número 86073

ÍNDICE

Objetivo	1
Antecedentes	2
CAPITULO I	
Introducción	3
Bibliografía	9
CAPITULO II	
Preparación de catalizadores	13
Principales cualidades que debe reunir un catalizador	13
Métodos más comunes para preparar catalizadores	15
Intercambio iónico	15
impregnación	15
Sol-Gel	15
Etapa de preparación del gel	16
Etapa de postgelacion	18
Experimental	24
Síntesis de los materiales	25
Calcinación y Activación	27
Caracterización (descripción experimental y del equipo)	28
Bibliografía	33

CAPITULO III

Caracterización fisicoquímica y por quimisorción	35
Discusión de resultados de FTIR	40
Discusión de la determinación de área y tamaño de poro	50
Caracterización de la fase metálica	61
Cálculo de la dispersión y tamaño de cristal	65
Bibliografía	69

CAPITULO IV

Actividad catalítica	71
Discusión de resultados de hidrogenación de fenilacetileno	78
Discusión de resultados de Hidrogenólisis de n-heptano	87
Discusión de resultados en la reducción de "NO"	97
Conclusiones generales	99
Bibliografía	101

OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es sintetizar de materiales Ru, Cu y Ru-Cu soportados en sílice por el proceso sol-gel.

Por el método sol-gel es posible congelar al Ru o al Cu en sílice al mismo tiempo que el SiO₂ se está formando. De esta manera se tendrá anclado el Ru o el Cu en el soporte de forma estable a través de los grupos hidroxilos que se generan durante la síntesis. Posteriormente para formar el bimetálico se impregna una solución acuosa de cobre en el Ru/SiO₂ sol-gel. Utilizando este método de preparación de catalizadores se logran propiedades físicas, químicas y catalíticas diferentes a los catalizadores tradicionales.

Caracterizar los materiales por diferentes técnicas espectroscópicas para determinar sus propiedades texturales y estructurales.

Llevar a cabo un estudio de los catalizadores en reacciones tales como hidrogenación de fenilacetileno, hidrogenólisis de n-heptano y reducción de NO_x.

ANTECEDENTES

En los procesos industriales se han utilizado catalizadores monometálicos y bimetálicos obtenidos por métodos tradicionales (impregnación, intercambio iónico, etc.); sin embargo, están surgiendo nuevos métodos de preparación, tratando de encontrar catalizadores con mayores ventajas que las proporcionadas por los métodos tradicionales, en ese sentido, se piensa en un soporte que contenga una mayor área específica y aunado a esto una mayor dispersión metálica, teniendo en cuenta que es importante evitar la sinterización y la autodesactivación de los materiales en el soporte.

En el presente trabajo se prepararon materiales de Ru, Cu y Ru-Cu soportados en SiO₂ por el proceso sol-gel con la finalidad de comparar las propiedades texturales y estructurales, así como la actividad catalítica de estos catalizadores con los ya conocidos.

Dichos sólidos se caracterizaron por FTIR para estudiar la deshidroxilación en función de la temperatura de calcinación. Se determinaron las áreas específicas y tamaño de poro por el método BET, y se probaron como catalizadores en las reacciones de hidrogenación de fenilacetileno, hidrogenólisis de n-heptano y reducción de "NO" vía CO.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas pocas áreas de catálisis por metales han sido más productivas, para el desarrollo de conceptos y aplicaciones prácticas, que los catalizadores bimetálicos.

Las características físicas, químicas, de actividad y selectividad etc., en los catalizadores Ru-Cu/SiO₂, son diferentes a las que tienen los catalizadores monometálicos Ru/SiO₂ y Cu/SiO₂ respectivamente^[1-5].

Se ha reportado que el rutenio y el cobre son metales que no se mezclan entre sí, cuando están soportados^[1-5]. Sinfelt^[2], propuso el término "cluster metálico" para describir sistemas que contienen metales soportados, que no presentan comportamiento de aleación^[3, 6-9]. Aunque se considera que en sistemas bimetálicos, el componente con el menor calor de sublimación se acumula en la superficie, siendo el caso de la combinación de los metales del grupo VIII y los metales del grupo IB, específicamente en el sistema Ru-Cu, el Cu es el que se encuentra en la superficie. Sin embargo, en presencia de un gas que interactúe fuerte y selectivamente con el metal del grupo VIII, este último será el que permanezca en la superficie. Como ejemplo está reportado que con tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno en un sistema níquel-oro, la superficie se encuentra enriquecida de níquel^[10], y

cuando se aplican tratamientos térmicos en atmósfera de CO, en un sistema paladio-plata, la superficie se enriquece con paladio ^[11].

En cuanto a la actividad catalítica, se ha reportado en la bibliografía que en el catalizadores Ru-Cu/SiO₂, el Ru es uno de los metales mas activos para la hidrogenación de benceno, mientras que el Cu exhibe poca actividad en esa reacción ^[12-15].

Cuando el catalizador es Cu-Ni y se prueba en la reacción hidrogenación de benceno, se observa una disminución en la actividad catalítica si se incrementa la cantidad de Cu hasta un 25 % a baja temperatura de reacción, en cambio a 600 K, la actividad del Cu-Ni es tan alta como la del Ni puro. Por otro lado se propone que cuando el catalizador está compuesto por partículas pequeñas, existe una mayor resistencia a la autodesactivación ^[16-21].

Con respecto a la actividad en la reacción de hidrogenólisis, Sinfelt y Haller ^[3-5] por un lado, y Bond, Turnham y Luyten por otro, establecieron que el Ru soportado disminuye significativamente su actividad catalítica con la adición de Cu, esto lo atribuyen a que este último sirve para bloquear los sitios activos del primero, a lo que se le llama efecto geométrico ^[2]. Sin embargo Peden y Goodman ^[22] no observaron un cambio significativo en la actividad del Ru para la reacción de hidrogenólisis en función del contenido de cobre. Esta reacción ha sido muy discutida por las diferencias encontradas por los diversos laboratorios que la han reportado. En la reacción de

hidrogenólisis de etano a baja temperatura, se observó que la actividad específica disminuye cuando se le adiciona Cu al Ru hasta una proporción atómica Cu:Ru de 1:9. A una temperatura mayor, y adicionando más Cu en la superficie del catalizador, no disminuye la actividad específica, por lo que Smale y Kind^[15] proponen que los átomos de Cu que se encuentran en los lados y las esquinas del Ru inhiben la desorción de hidrógeno de los cristalitas bimetalicos a temperatura baja, lo que origina que se bloqueen los sitios activos para la hidrogenólisis. A temperatura alta el Cu no inhibe la desorción de hidrógeno y así el Cu no afecta la actividad específica, por lo que se cree que a esas condiciones, los lados y esquinas no son sitios activos donde se lleve a cabo la reacción de hidrogenólisis. Sin embargo, con modelos termodinámicos, Strohl y King en catalizadores Ru-Cu/SiO₂, encuentran que el Cu se segrega preferencialmente hacia las aristas y esquinas del cristal^[23-33].

Si se analiza la quimisorción de H₂ en un catalizador de cobre soportado, se encuentra que esta es pequeña. La cantidad de H₂ quimisorbido en un catalizador Ru-Cu/SiO₂, se asume que es la medida del Ru disperso. También se tiene reportado que en un “cluster metálico” Ru-Cu/SiO₂ el H₂ se adsorbe disociativamente en la superficie del Ru y entonces migra hacia el Cu. A este fenómeno se le a denominado “efecto spillover” ó derrama de H₂ desde el Ru al Cu, e indica que el uso de la quimisorción de H₂ para medir la dispersión del Ru en el catalizador Ru-Cu/SiO₂ lleva a una sobre estimación del número de átomos de Ru superficial^[1, 34-37], En la figura 1 se ejemplifica este fenómeno, en el inciso a) se observa la adsorción

molecular del H_2 en la superficie del catalizador donde se disocia, en el inciso b) se observan las vías de transporte por difusión del H_2 en la superficie y en c) se representa el intercambio de los hidrógenos spillover en los hidroxilos de la superficie ^[36].

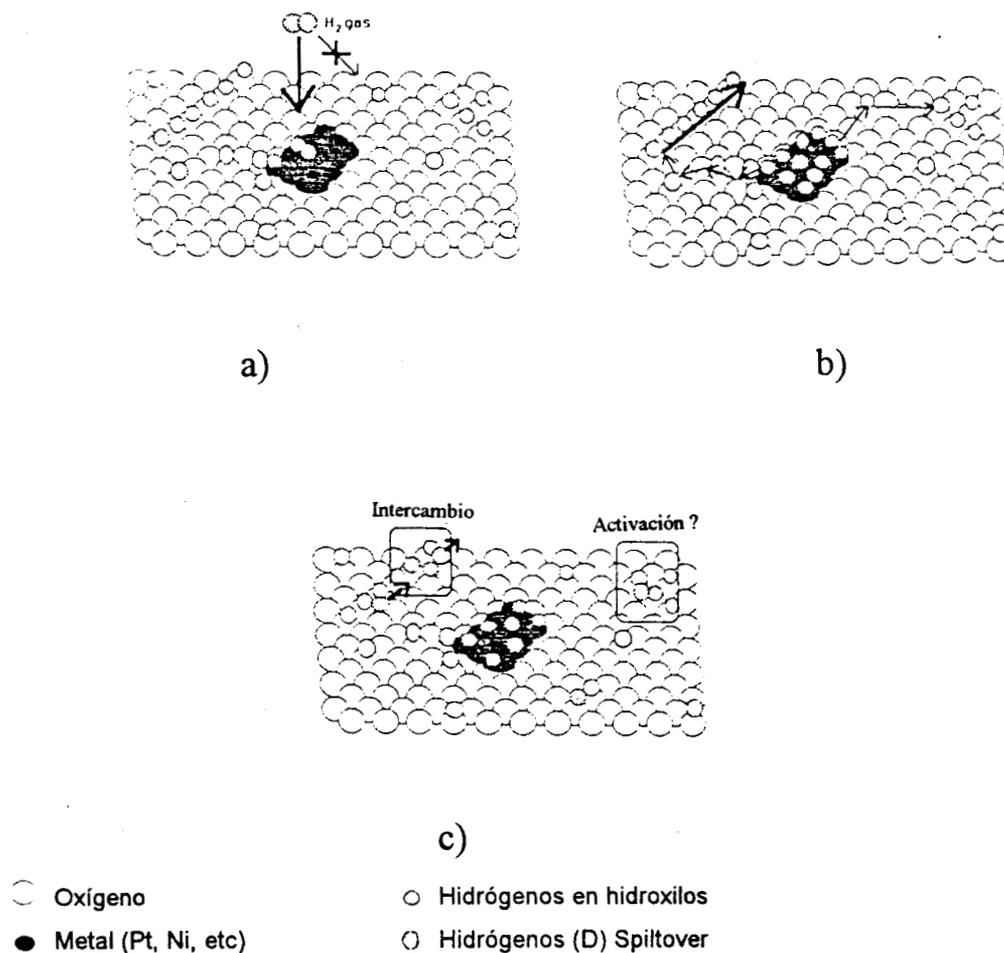


Figura 1 Representación esquemática del efecto spillover

Galvano^[38] propone que son necesarios seis sitios de Ru como mínimo para la quimisorción disociativa de H_2 . La cantidad de enlaces fuertes de hidrógeno decrece y los hidrógenos reversibles se multiplican cuando aumenta el Cu disperso en la superficie.

En los últimos años se perdió el interés por usar Ru como catalizador, debido a que su intervalo de temperatura de descomposición va desde 300 °C a 1700 °C ^[39], formando óxidos que se subliman a temperatura baja. El Ru posee baja estabilidad mecánica aun estando soportado ^[40], este se sinteriza a temperatura relativamente baja en oxígeno^[41], aunque su actividad en hidrogenación es muy alta, su desactivación es muy rápida por la formación de residuos de carbón sobre el metal y por la formación de dichos que subliman a temperatura baja^[12, 15, 42-43]. Sin embargo, al introducir el Ru en la matriz de sílice por el proceso sol-gel, el metal se ancla a la sílice a través de los grupos hidroxilos que se generan durante la síntesis^[44-48]. La estabilidad del Ru durante los tratamientos térmicos, posteriores a su preparación en flujo de oxígeno, es diferente en los casos del catalizador Ru/SiO₂ obtenido por intercambio iónico y Ru/SiO₂ sintetizado por sol-gel. En el primer caso la concentración de Ru superficial disminuye cuando el tratamiento es a 200 °C ^[42], y en el segundo la concentración se mantiene constante hasta 400 °C^[44-45].

Cuando se logra estabilizar el Ru es posible soportar cobre. El interés de combinar estos metales es porque el cobre tiene una fuerte influencia sobre el Ru: (I) El cobre bloquea selectivamente átomos de Ru superficiales (ej. en aristas y vértices, que son átomos de baja coordinación); (II) Efecto por dilución de conjunto, es decir, un átomo de cobre es capaz de desactivar varios de Ru, haciendo al material selectivo a productos deseados; (III) Por efecto electrónico, el cobre da lugar a un traslape entre las bandas "d" de ambos átomos, modificando el comportamiento del Ru cuando se preparan

materiales muy diluidos. En este caso el cobre se segrega a la superficie y el rutenio se rodea de átomos de cobre y por lo tanto la composición de la superficie no corresponde a la composición nominal de la masa ^[15, 49-52].

La quimisorción de CO en Ru/SiO₂ nos da información acerca de la naturaleza de los sitios metálicos del catalizador, si lo caracterizamos por FTIR normalmente se observan 3 bandas, la primera a 2040 cm⁻¹ que se asigna al CO absorbido en forma lineal en sitios de Ru reducido, las otras dos se encuentran a una frecuencia de 2140 cm⁻¹ y 2080 cm⁻¹ y en algunos trabajos en la literatura, son atribuidas a las especies tricarbonil asociadas con cationes Ru₂⁺ unidos al soporte por Si-O-Ru. Estas estructuras se producen por la quimisorción de CO en partículas pequeñas de Ru^[53].

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Hong, A. J., Rouco, A. J., Resasco, D E. y Haller, G L., **J, Phys. Chem.**, **91**, 2665, (1987).
- 2.- Sinfelt, J. H., **J. Catal.**, **29**, 308 (1973)
- 3.- Sinfelt, J. H., Lam, Y. L., Cusumano, J. A. y Barnett, A. E., **J. Catal**, **42**, 227 (1977).
- 4.- Rouco, A. J. y Haller, G. L., Oliver, J. A. y Kembball, K, J., **J. Catal.**, **84**, 297 (1983).
- 5.- Resasco D., Haller, G. L. y Wang, J., **J. Catal.**, **84.**, 447 (1983).
- 6.- Sinfelt, J. H., **Acc. Chem. Res.** **10**, 15 (1977).
- 7.- Sinfelt, J. H., **Bimetallic Catalysts, concepts and Applications; Wiely:** NewYork, (1983).
- 8.- Prestridge, E. B., J. H. y Sinfelt, J. H., **J. Catal.** **50**, 115 (1977).
- 9.- Helms, C. R., y Sinfelt, J. H., **Surf. Sci.**, **72**, 229 (1978).
- 10.- Williams., F. L. y Boudart, M., **J. Catal.**,**30**, 438 (1973).
- 11.- Bouwman, R., Lippits, G. J., M. y Sachtler, W. M. H., **J. Catal.**,**25**, 350 (1972)
- 12.- Scholten, J. J. F., **Appl. Catal.**, **29**, 73 (1987).
- 13.- Steen, P. J. v. d. y Scholten, J. J. F., **“Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis”**. Berlin, Verlag Weinheim, 1984, Vol. II, p.659
- 14.- Bahman, R. y Gonzalez, R. D., **J. Catal.**, **123**, 113 (1990)

- 15.- Smale, W. M., **J. Catal.**, **119**, 441 (1989)
- 16.- Barneveld, W. A. A. V. y Ponec, V., **Re. Trav. Chim.**, **93**, 243 (1974).
- 17.- De Hartog, A.J., Jongerius, M. D, F. y Ponec, V., **J.Mol.Catal.**,**60**,99 (1990).
- 18.- Sassen, N.R.M. y den Hartog, A. J., F. Jongerius, J.F.M. A. y Ponec, V., **Faraday Disc. Chem. Soc.** **87**, 311 (1989).
- 19.- Somorjai, G. A. y Blakely, D. W., **Nature**, **258**, 580 (1975).
- 20.- Pestman, R., Den Hartog, A.J. y Ponec, V., **Catal. Lett.** **4**, 287 (1990).
- 21.- Den Hartog, A. J., Holderbusch, M., Rappl, E. y Ponec, V., **Proc. 9th Int. Congr. on Catal., Calgary 1988**, Vol. III, p.1174.
- 22.- Peden, C. H. F. y Goodman, D. W., in "Proceedings, Symposium on the Surface Science of Catalysis. Philadelphia, Aug. 1984", ACS Symposium Series.
- 23.- Strohl, J. K. y King, T. S., **J. catal.** **116**, 540 (1989).
- 24.- Sinfelt, J. H., **Catal. Rev.** **3**, 157 (1970).
- 25.- Sinfelt, J. H., **Adv. Catal.** **23**, 91 (1973).
- 26.- Anderson, J. R., **Adv. Catal.** **23**, 1 (1973).
- 27.- Maurel, R. y Leclercq, G., **Bull. Soc. Chim. Fr.**, 1234 (1971).
- 28.- Matsumoto, H., Saito, Y. y Yoneda, Y., **J. Catal.** **19**, 101 (1970).
- 29.- Matsumoto, H., Saito, Y. y Yoneda, Y., **J. Catal.** **22**, 182 (1971)
- 30.- Leclercq, G., Romero, T., Pietrzyk, S., Grimblot, J. y Leclercq, L., **J.Mol. Catal.**, **25**, 67 (1984).
- 31.- Leclercq, G., Charcosset, H. y Maurel, R.,**Bull. Soc. Chim. Belg.** **88**, 577 (1979).

- 32.- Paal, Z. y Tétényi, P., **Nature(London)** **267**, 234 (1977).
- 33.- Paal, Z. y Tétényi, P., **React. Kinet. Catal. Lett.**, **7**, 39 (1977).
- 34.- Peden, C. H. F. y Goodman, D. W., **Ind. Eng. Chem. Fundam.** **25**, 58 (1986).
- 35.- Peden, C. H. F. y Goodman, D. W., **J. Catal.** **100**, 520 (1986).
- 36.- Paal, Z. **Hydrogen Effects in Catalysis**, New York y Basel (1988)
- 37.- Peden, C. H. F. y Goodman, D. W., **ACS. symp. ser.** **288**, 185 (1985)
- 38.- Galvano, S., **J. Catal.** **100**, 446 (1986).
- 39.- Koopman, P. G. J., **J. Catal.**, **69**, 172 (1981).
- 40.- Resasco D., Haller, G. L. y Wang, J., **J. Catal.**, **84.**, 447 (1983)
- 41.- Zou, W. y Gonzalez, R. D., **J. Catal.**, **133** ,202 (1992).
- 42.- Gonzalez, D. R., Gómez, R. y Viniegra, M., **J. Catal.**,**111**, 429 (1988).
- 43.- Kerdt, E. J. G. y Bell, A. T., **J. Catal.** **58**, 170 (1979).
- 44.- López, T., Bosch, P., Asomoza, M. y Gómez, R., **J. Catal.**, **133**, 247 (1992).
- 45.- López, T., Herrera, L., Gómez, R. y González, R. D., **J. Catal.**, **136**, 621 (1992).
- 46.- López, T., López-Gaona, A. y Gómez, R., **Non-Cryst. Solid.**,**110**, 170 (1989).
- 47.- López, T., López-Gaona, A. y Gómez, R., **Langmuir.**, **6**, 1343 (1990).
- 48.- López, T., Villa, M. y Gómez, R., **J. Phys. Chem.**, **95**, 1690(1991).
- 49.- Sinfelt, J. H. y Taylor, W. F., **Trans. Faraday soc.**, **64**, 3086 (1968).
- 50.- Sinfelt, J. H., **Ann. Rev. Mater. Sci.**,**2**, 641 (1972).
- 51.- Sinfelt, J. H. y Yates, D. J. C., **Nature Phys. Sci.**, **229**, 27 (1971).

- 52.- Sinfelt, J. H., Carter, J. L. y Yates, D. J. C., **J Catal**, **24**, 283 (1972).
- 53.- Bell, A. T., **J. Catal.**, **120**, 1 (1989).

CAPITULO II

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Las principales cualidades que debe reunir un catalizador son^[1]:

Actividad. Puede ser definida como la velocidad de conversión de un reactivo al entrar en contacto con el catalizador, en condiciones de operación determinadas, como son temperatura y presión, etc. Un catalizador que presenta una actividad elevada, permitirá llevar a cabo una reacción a temperatura baja, presión conveniente y bajo tiempo de contacto.

Estabilidad química. Debe ser resistente al envenenamiento y al cambio de estructura cristalina. El envenenamiento de los catalizadores es debido a la acción específica de ciertos cuerpos presentes como trazas en los reactivos. Se traduce por una caída de actividad extremadamente rápida. El envenenamiento puede ser reversible e irreversible en las condiciones de trabajo.

Estabilidad mecánica. Debe ser resistente a la erosión(desgaste) y a la abrasión que presentan los catalizadores cuando deben tardar en actividad por mucho tiempo y cuando las reacciones se llevan a cabo a condiciones extremas.

Regenerabilidad. En el caso que el catalizador se envenene o desactive, debe lograrse su regeneración para su uso posterior.

Un catalizador según Ostwald (1902), es toda sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin que esa sustancia sea consumida.

Según Prettre ^[2] un catalizador se puede subdividir en los elementos siguientes.

Constituyente activo. Es el elemento principal que constituye al catalizador, en su superficie se convierten los reactivos a productos.

promotor. Es un compuesto añadido en cantidades pequeñas que mejora las propiedades del catalizador.

Soporte. Es requerido para depositar los componentes activos, aumentando el área de contacto al mejorar la dispersión y la estabilización, con lo que se logra una mayor actividad específica en la reacción, ya que a mayor área de contacto con la parte activa, mayor conversión a productos de reacción.

Diluyente. Es el componente que se adiciona cuando la reacción es muy exotérmica o se dan muy altas conversiones, puede alterar la actividad del catalizador.

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Intercambio iónico: Este método consiste en una reacción entre los grupos funcionales superficiales del sólido y la sal metálica que se va impregnar(iones). Una solución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse generando un anión o un catión, se pone en contacto con el material que se emplea como soporte. El ion liberado en solución establece un enlace químico con el soporte para su posterior reducción.

Impregnación: En este método se ponen en contacto el soporte, con la solución que contiene al metal, la solución del metal esta dada en una concentración determinada para cuantificar al metal activo. Cuando toda la solución desaparece debido a la adsorción en el soporte a esto se le conoce como "impregnación incipiente". Cuando la solución se encuentra en exceso con respecto a la capacidad de adsorción del soporte se elimina el solvente por evaporación o puede ser eliminado por vacío.

PROCESO SOL-GEL:

"Sol-gel" es el nombre dado a un gran número de procesos que involucran una solución o SOL, el cual se transforma en un GEL. El sol es una solución coloidal que puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro generalmente de 1000 Å en medio líquido. El gel es un sistema polimérico, que ha sido policondensado químicamente. Existen esencialmente dos métodos para formar un gel:

MÉTODO COLOIDAL, consiste en una desestabilización de un sol, ej. LUDOX si se trata de geles de sílice.

MÉTODO DE ALCÓXIDOS, comprende la hidrólisis y polimerización de compuestos organometálicos (alcóxidos) los que se disuelven en alcoholes en presencia de una cantidad limitada de agua.

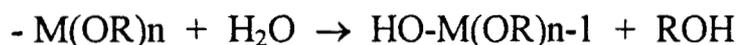
En el presente trabajo únicamente se discutirá el método de los alcóxidos, el cual puede ser dividido en dos etapas:

ETAPA DE PREPARACIÓN DEL GEL:

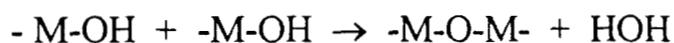
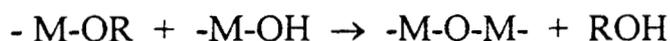
En esta etapa los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan utilizando como solvente el alcohol, el cual también se obtiene como producto. Se tendrán diferentes tipos de intermediarios: Los oligómeros del ácido correspondiente y oligómeros de éter que fácilmente se transforman en geles con una considerable cantidad de agua en su estructura y una microestructura cristalina no homogénea dentro del sólido amorfo. En la reacción de polimerización reaccionan los grupos etoxi (M-OEt) con los grupos hidroxilo (M-OH) para formar metaloxanos (M-O-M) ^[3], la condensación determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes ^[4-5].

HIDRÓLISIS



CONDENSACIÓN



donde R es un grupo alquiló cualquiera y M un metal. Las reacciones ocurren casi simultáneamente y generalmente no se completan. es importante hacer notar que la condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de reacción se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro a la formación del gel ^[6-7]. El mecanismo de reacción por el cual pasamos de una a dos fases es una sustitución nucleofílica en medio básico y una sustitución electrofílica en medio ácido. La cantidad de agua adicionada es importante ya que dependiendo de esta, se obtienen polímeros lineales o ramificados, el agua se adiciona en cantidades no estequiométricas.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales:

- Temperatura de reflujo
- pH
- Relación de agua.
- Tipo de radical alquilo.
- naturaleza del solvente.
- Tiempo de reacción.

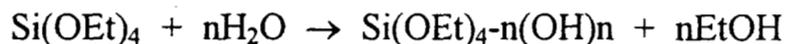
ETAPA DE POSTGELACION:

Se presenta después del punto de gelificación, incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y calcinación del gel^[8-9]: evaporación de agua, evaporación del solvente, desaparición de los residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios estructurales y microestructurales. Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia que se transformará en un sólido poroso (xerogel). El proceso de secado se lleva a cabo a una temperatura inferior a 100 °C, posteriormente la calcinación a temperaturas arriba de 200 °C hasta 900 °C.

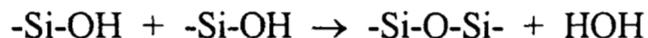
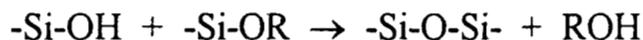
SÍLICE

Los alcoxisilanos juegan un papel importante en los materiales compuestos por sílice y son usados para la preparación de vidrios, cerámicas y soportes para catalizadores por el proceso sol-gel ^[9]. En la primera etapa del proceso se mezclan TEOS (tetraetilortosilano), agua y EtOH en una proporción en la cual sean miscibles. La relación molar de agua y TEOS es muy útil para predecir el comportamiento de la solución. Se efectúa en primer lugar la reacción de hidrólisis seguida de una reacción de condensación:

HIDRÓLISIS



CONDENSACIÓN:

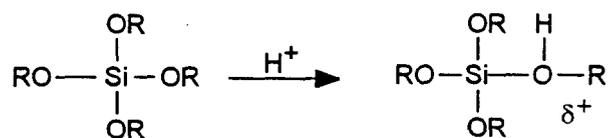


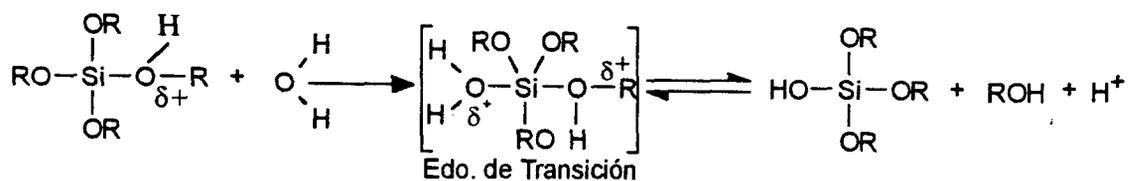
La reacción de hidrólisis empieza cuando el TEOS y el agua son mezclados, usando como solvente etanol. Después viene la condensación ^[6, 10-12]. Debido a esto se conoce poco acerca de la transición sol-gel, ya que no es posible separar las dos reacciones. La reacción puede ser catalizada

por ácidos obteniéndose los siguientes intermediarios: silanoles (-Si-OH), grupos etoxi (-Si-OEt). La reacción de condensación ocurre entre los silanoles y los grupos etoxi para dar lugar a los siloxanos (-Si-O-Si-). Los intermediarios que no polimerizan permanecen en solución. Al producto se le llama alcogel cuando el solvente es etanol ^[13], e hidrogel cuando el medio es agua ^[14]. Todos los residuos orgánicos quedan dentro del gel cuando llega el punto de gelificación pero son fácilmente eliminados por tratamiento térmico.

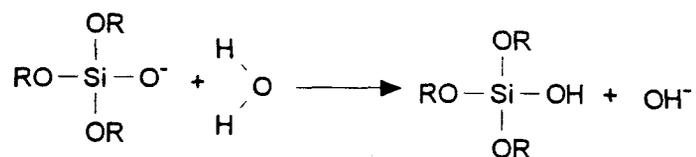
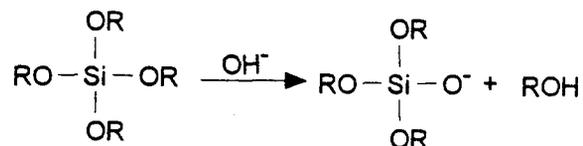
Proponer un mecanismo de reacción es difícil, sin embargo se ha reportado que la reacción de hidrólisis se lleva a cabo mediante una sustitución nucleofílica molecular SN_2 ^[15-16], este mecanismo plantea un estado de transición similar a la formación de un ion carbonio, solo que en la química del silicio sería un ion siliconio. Se establece que bajo condiciones ácidas el grupo alcóxido es fácilmente protonado generando una densidad de carga positiva para formar el estado de transición, el cual al sufrir un ataque nucleofílico por un OH^- formado en el medio, sufre una inversión de configuración:

MEDIO ÁCIDO:





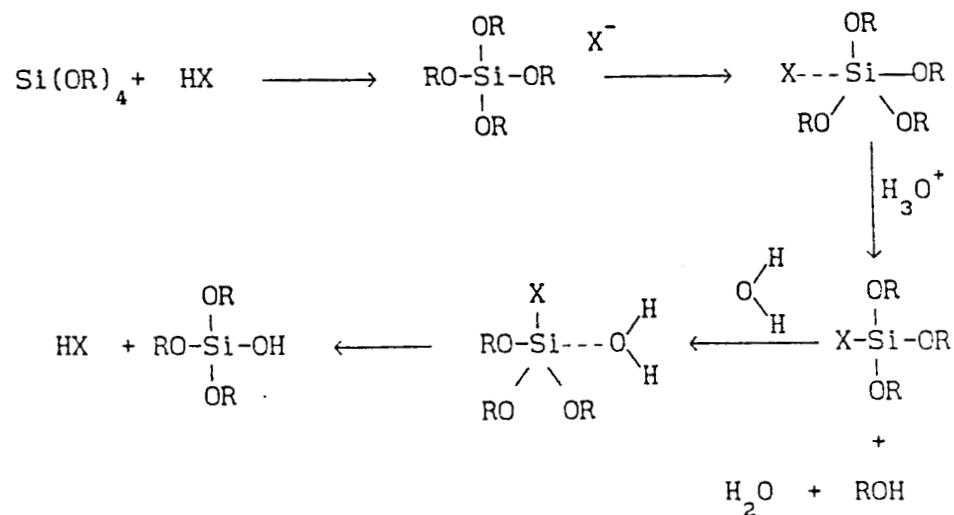
MEDIO BÁSICO:



La acidez del grupo silanol depende en gran parte del radical orgánico del alcóxido. Cuando los grupos OH y OR son sustituidos por Si-O⁻ la densidad electrónica del silicio aumenta, incrementándose la acidez de los protones del grupo silanol ^[17]. La estructura de los compuestos obtenidos por el método sol-gel evoluciona junto con las reacciones de hidrólisis y condensación, así conociendo el mecanismo y la cinética de esta, se puede llegar al producto deseado. El control de ciertos parámetros como la relación molar TEOS/H₂O, concentración del catalizador, pH, etc., nos lleva a sílice con estructura y propiedades diferentes ^[18].

Schaefer y colaboradores^[19], proponen que para una hidrólisis ácida y a bajas relaciones de TEOS/H₂O produce redes poliméricas con pocas ramificaciones, pero a grandes relaciones de TEOS/H₂O se tienen partículas coloidales altamente ramificadas. A condiciones intermedias se producen estructuras intermedias de acuerdo a los 2 extremos. así mismo, la hidrólisis es mas rápida y completa cuando se emplean ácidos como HCl, HF, etc., A. Boonstra ^[12] encontró que el tiempo de gelificación en la etapa hidrolítica de la policondensación es fuertemente influenciada por la presencia de HF y concluye que para tiempos cortos de hidrólisis, se agrandan los tiempos de gelificación, pero para catalizadores como NH₄OH, KOH, etc., el tiempo de gelación disminuye.

Andrianov ^[20] propone que la presencia de un ácido fuerte HX, produce un efecto catalítico que involucra un desplazamiento de un grupo OR vía un mecanismo SN₂. Los iones X⁻ atacan al silicio aumentando su coordinación, y la hidrólisis se lleva a cabo a través de un enlace Si-X.



Otro factor a tener en cuenta es el estérico, ya que tiene influencia en la estabilidad hidrolítica de los organosilanos ^[21]. Al aumentar el tamaño del grupo alquiló la velocidad de hidrólisis disminuye.

Efecto del tamaño del grupo alquilo en la velocidad de hidrólisis.

R	k (10 ² l/mol.s.H)
C ₂ H ₅	5.1
C ₄ H ₉	1.9
C ₆ H ₁₃	0.83
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₃ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	0.30

EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores:

En esta sección se describirá el procedimiento que se utilizó para la preparación de las muestras Ru/SiO₂, Cu/SiO₂ y Ru-Cu/SiO₂. Los catalizadores preparados fueron 5, y se sinterizaron por el método sol-gel y por impregnación.

Reactivos:

Se prepararon las muestras con los siguientes reactivos:

Ácido clorhídrico (HCl, 36 % vol.)

Agua destilada

Etanol (CH₃CH₂OH).

RuCl₃.3H₂O

CuCl₂.2H₂O

tetraetoxisilano Si-(OC₂H₅)₄.

En la preparación de las muestras se utilizó un sistema de reflujo como se muestra en la Figura 2.

A.- una canasta de calentamiento.

B.- un matraz de 250 ml de 3 bocas.

- C.- Un refrigerante.
- D.- Dos embudos de adición.
- E.- Una parrilla con agitador magnético.

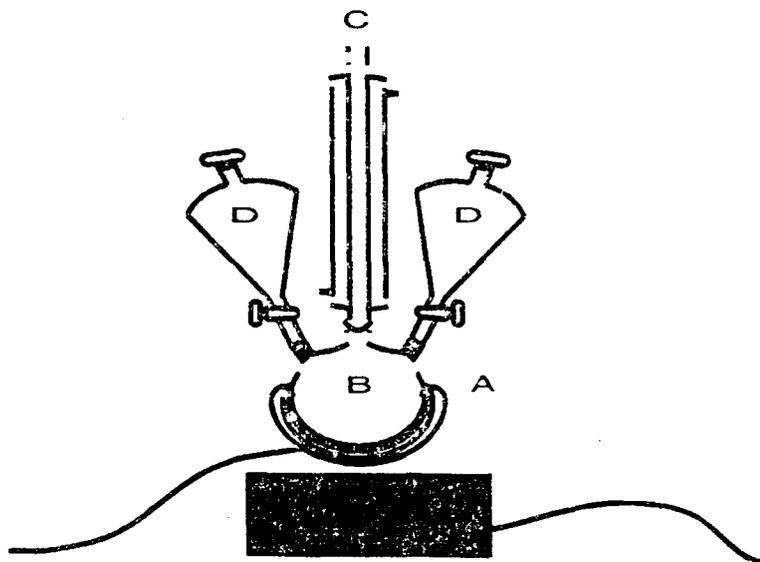


Figura 2. Sistema de reflujo de reacción

Síntesis de SiO₂ sol-gel:

Para la preparación de los soportes catalíticos, se puso a reflujo a 80 °C el tetraetoxisilano (TEOS) con etanol, se dejó agitando hasta formar una solución homogénea, posteriormente se agregó el agua y el ácido (HCl) se dejó en reflujo hasta la formación del gel, evaporando el agua y el solvente lentamente a 50 °C.

Síntesis de Ru/SiO₂ y Cu/SiO₂ impregnados:

Se impregna la sílice sol-gel, con una solución acuosa de la sal metálica en concentraciones adecuadas para obtener el 1% del metal con respecto soporte, el agua es evaporada lentamente a 50 °C con agitación constante para lograr homogeneidad.

Síntesis de Ru/SiO₂ y Cu/SiO₂ sol-gel:

Una mezcla RuCl₃.3H₂O, etanol, agua y HCl, se puso en reflujo a 80 °C, hasta la homogenización del “sol”, después se adicionó lentamente a la solución anterior el tetraetoxisilano (TEOS). El reflujo se mantuvo hasta la formación del gel. Se uso la concentración adecuada de la sal metálica para obtener el 1% de metal con respecto al soporte. La muestra se seca a 110 °C en una estufa durante 24 horas. Parte del catalizador Ru/SiO₂ 1% sol-gel fue impregnado con cobre en la forma que se mencionó anteriormente para obtener una concentración de Ru-Cu/SiO₂ 1%-1%, finalmente parte de todas las muestras se calcinaron a 400 y 800 °C.

Los catalizadores preparados en este trabajo son los siguientes:

*Nominación	Catalizador
Ru sol-gel	Ru/SiO ₂ 1 % sol-gel
Ru imp.	Ru/SiO ₂ 1 % impregnado (SiO ₂ sol-gel)
Cu sol-gel	Cu/SiO ₂ 1 % sol-gel
Cu imp.	Cu/SiO ₂ 1 % impregnado (SiO ₂ sol-gel)
Ru-Cu	Ru/SiO ₂ 1 % sol-gel con 1 % de Cu impregnado

* nombre que se dará a los catalizadores en la discusión.

Calcinación (descomposición):

La velocidad de calentamiento es por lo general de 3 grados por min. hasta alcanzar la temperatura deseada, esta temperatura se mantiene 3 hrs por lo menos. El descenso de la temperatura se realiza lentamente sin eliminar el flujo de aire, hasta la temperatura ambiente.

Activación:

La activación es un proceso mediante el cual se limpia la superficie del catalizador con ayuda de un agente reductor. Este proceso consiste en colocar el catalizador en un reactor de lecho fijo al cual se le hace pasar un flujo de H₂ a una velocidad de 1 ml/s, el sistema se calienta a 3 grados/min. hasta alcanzar la misma temperatura de calcinación, en donde se mantiene durante 3 hrs. Posteriormente se disminuye la temperatura hasta los 25 °C sin

eliminar el flujo de H₂. La velocidad de calentamiento es importante para que no se presente la sinterización durante el proceso de activación.

CARACTERIZACIÓN (descripción experimental y del equipo)

Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

Los sólidos obtenidos en el presente trabajo fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja en un equipo Perkin Elmer/1600, en pastillas transparentes con KBr.

Determinación de área específica, por el método BET:

La caracterización del área específica por el método BET y el tamaño de poro de los materiales se realizó usando un equipo ASAP 2000 con adsorción de nitrógeno a 77 K y con una preevacuación del material volátil a 350 °C.

Determinación de la quimisorción de CO.

En la determinación de la quimisorción de CO, se utilizó un equipo gravimétrico que consta de una balanza CAHN-RG-UHV, y un sistema de vacío.

La Figura 3 muestra la balanza CAHN RG-UHV, la cual tiene una sensibilidad máxima de 10⁻⁷ gr. y una carga máxima de 1 gr. por lado. Esta balanza está basada en el principio de equilibrio conocido como “balanza nula”, En el cual la muestra se coloca en el lado A y se equilibra del lado B

con un material que no adsorba el gas utilizado (vidrio). Esto da al fiel de la balanza una posición de equilibrio. Cuando se observa un cambio de peso, en la muestra, se produce una deflexión momentánea, la cual hace variar la posición de la bandera, alterando el flujo de luz de la lampara hacia la fotocelda, cambiando la corriente de luz que ella producía, y que es transmitida a un amplificador de dos pesos. La señal es aumentada y enviada al selenoide que se encuentra en el campo magnético, en el cual está soportado el fiel de la balanza. Este sistema selenoide-magneto actúa produciendo una fuerza (momento) proporcional a la corriente recibida, esto restaura al fiel a su posición original.

De esto se tiene que cada cambio de peso en la muestra es proporcional al cambio de fuerza electromagnética, lo que produce que el fiel se encuentre siempre en equilibrio dinámico, con la suma de momentos sobre el igual a cero. La velocidad a que se lleva a cabo este fenómeno es tan rápida que no se aprecia movimiento alguno.

Características de la balanza.

La balanza CAHN RG, se encuentra encerrada en una botella de vidrio Pyrex, diseñada para trabajar en alto vacío, o en atmósferas corrosivas de alta humedad de los extremos del fiel cuelgan dos hilos de vidrios, en ellos se colocan las canastillas donde se pondrán las muestras y el contrapeso.

La balanza se encuentra conectada a un monitor que nos sirve para ubicar los intervalos de cambios de peso, así como los controles de calibración de la balanza a la sensibilidad que se desea. Del monitor se conecta a un registrador omnigraphic 3000 de dos canales que dispone de diferentes escalas en mv/pulg. para el eje y. en el máximo intervalo de sensibilidad de la balanza y el graficador se dispone de una escala de 0 a 1000 μ gr. en todas la apertura del papel.

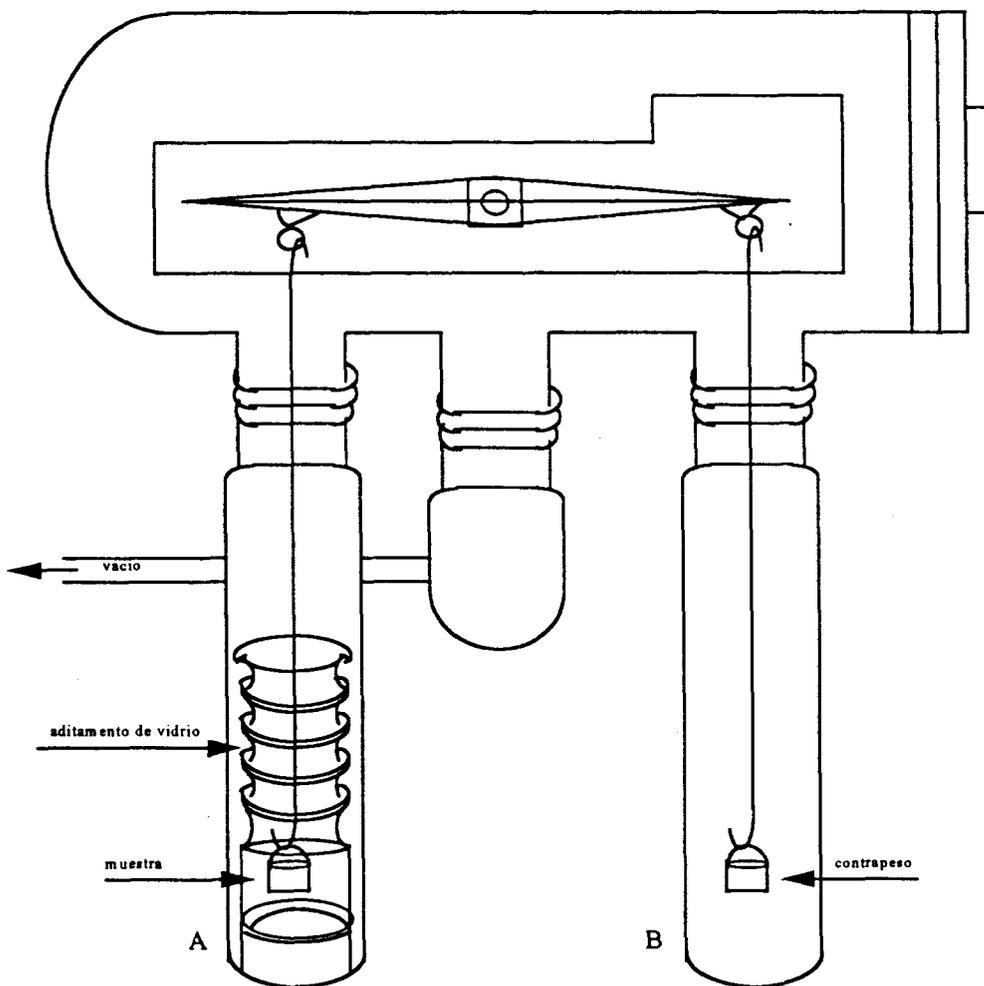


Figura 3. Sistema de la balanza gravimétrica

Sistema de vacío:

El sistema de vacío esta construido de vidrio Pyrex como se muestra en la figura 4, y consta de:

- 1.- Una bomba mecánica de paletas marca Welch, tipo duo-seal 1400, con un vacío máximo de 10^{-4} torr.
- 2.- Una bomba de difusión de aceite marca Bendix, tipo VF-10, enfriada con agua, con un vacío máximo de 10^{-6} torr. y velocidad de desalojamiento de 11 lt/seg.
- 3.- trampas de N_2 líquido.
- 4.- Válvulas de alto vacío, selladas con grasa tipo Apizon H.
- 5.- Medidor de vacío tipo Mcleod con intervalo de 0.125×10^{-3} torr.

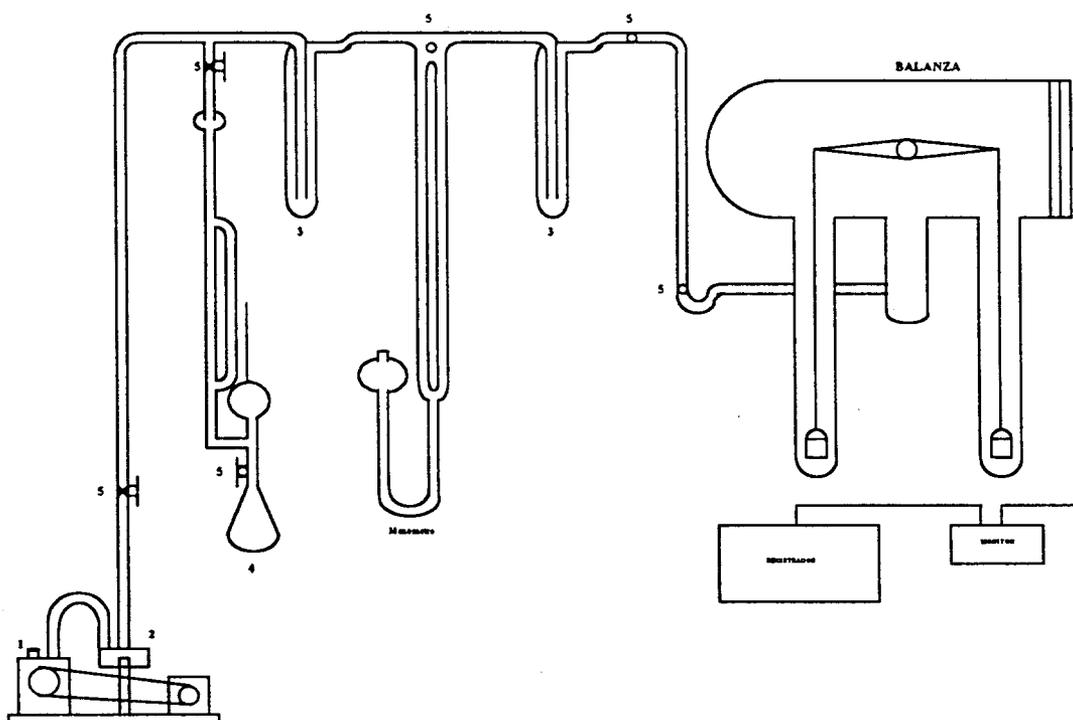


Figura 4. Sistema de vacío de la balanza gravimétrica

Técnica experimental en la quimisorción de CO.

Primero se calibró la balanza, y después se introdujo una muestra de 370 mgr. de catalizador aproximadamente. en un flujo de hidrógeno de 3.6 lt/hr, la muestra se calentó a la temperatura de reducción (400 °C) en una hora y se mantuvo a esa temperatura durante el mismo tiempo, a esa temperatura se desgasificó por otra hora. Después se enfrió la muestra hasta la temperatura de (70 °C) a la cual se trabajó.

Los gases empleados en la quimisorción fueron los siguientes:

H₂ Matheson UHP 99.99%

CO Matheson UHP 99.99%

Determinación del tamaño de partícula por MET.

La distribución del tamaño de partícula metálica fue determinado por un microscopio electrónico de transmisión Jeol 100 CX. Las fotos obtenidas fueron amplificadas a 400,000X (unidades arbitrarias).

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- De Maio, D. y Naglari, A., **Chem. Eng.** **29**, 126 (1968).
- 2.- Prettre, M., **J. Chem. Phys.**, **51**, 409 (1954).
- 3.- Livage, J., **J. Solid. State Chem.**, **64**, 322 (1986),
- 4.- Yoldas, B. E., **J. Mat. Sci.**, **12**, 1203 (1977).
- 5.- Schmidt, H., Scholze, H. y Kaiser, A., **J. Non-Cryst. Solids.**, **1**, 63 (1984):
- 6.- Partlau, D. P. y B. E. Yoldas., **J. Non-Cryst. Solids.**, **46**, 153 (1984)
- 7.- Carturan, G., Gottardi, V. y Arraziani, M., **J. Non-Cryst. Solids.**, **29**, 41 (1978).
- 8.- Ulrich, D. R., **J. Non-Cryst. Solids.**, **100**, 176 (1988)
- 9.- Schmidt, H., **J. Non-Cryst. Solids.**, **100**, 51 (1988)
- 10.- Klein, J., **Ann. Rev. Marer. Sci.**, **15**, 227 (1985).
- 11.- Duran, A., **J. Non-Cryst. Solids.**, **82**, 69 (1986).
- 12.- Boonstra, A. H., **J. Non-Cryst. Solids.**, **105**, 207 (1988).
- 13.- Teichner, S. J., **Adv. Colloid interface Sci.**, **5**, 245 (1976).
- 14.- Nicolaon, G. A., **Bull. Soc. Chim. Fr.**, **8**, 3107 (1968).
- 15.- Mcnell, K. J., **J. Am. Chem. Soc.**, **102**, 1859 (1980).
- 16.- Pope, E. J. A., **J. Non-Cryst. Solids.**, **87**, 185 (1986).
- 17.- Iler, R. K., **The Chemistry of Silice**, Wiley, N. Y. (1970).
- 18.- Brinker, C. J., **J. Non-Cryst. Solids.**, **100**, 31 (1988).

- 19.- Schaefer, C. J., **Better ceramics through chemistry II**, eds (Mat. Res.Soc., Pittsburg) (1986).
- 20.- Andrianov, K. A., **Metal Organic polymers**, Wiley, N. Y. (1965).
- 21.- Vorankov, M. G., **The Siloxane Bond**, Bureau, N. Y.(1978).

CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y POR QUIMISORCIÓN.

Las propiedades del sólido nos dan información sobre los posibles mecanismos de una reacción, la actividad y selectividad cuando se correlacionan las características del sólido y las propiedades catalíticas

FTIR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA:

La radiación infrarroja es una zona determinada del espectro electromagnético, esta radiación está formado por un campo eléctrico oscilante, perpendicular a la dirección de propagación, y un campo magnético oscilante con la misma frecuencia y perpendicular al campo eléctrico. La radiación infrarroja se caracteriza por la frecuencia de oscilación (ν), la cual tiene valores del orden de 10^{12} a 10^{14} Hz, por esto es más común utilizar el número de onda que es el inverso de la longitud de onda.

$$\text{Número de onda en cm}^{-1} = 1/\lambda(\text{cm}).$$

La región del IR a su vez se subdivide en tres regiones, la del infrarrojo próximo ó cercano la cual está comprendida en el intervalo (13350

- 4000 cm^{-1}), la región del infrarrojo medio ó fundamental, comprendida en el intervalo ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$), y la región del infrarrojo lejano que está en el intervalo ($400 - 20\text{ cm}^{-1}$) ^[1].

Una molécula no es una estructura rígida, los átomos que la forman oscilan o vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de estas oscilaciones es muy pequeña (10^{10} y 10^9 cm^{-1}) y su frecuencia de vibración es relativa. Al iluminar un conjunto de moléculas con radiación infrarroja de la frecuencia apropiada, ocurre una absorción de energía por parte de las moléculas. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida o transmitida por una muestra, en función de la longitud de onda o el número de onda de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama espectro de infrarrojo y está íntimamente relacionada con las vibraciones moleculares. La región del espectro en que aparece una absorción de radiación se llama banda de absorción. La llamada frecuencia de la banda, así como la intensidad son datos de gran interés para el estudio de la estructura molecular de la sustancia absorbente ^[2-3].

Las formas vibracionales fundamentales son:

[1] Vibraciones de alargamiento o tensión (stretching).

Los dos átomos unidos oscilan de manera uniforme. La distancia entre los átomos varía pero el ángulo de enlace y el eje del mismo permanecen constantes. Estas vibraciones pueden ser aisladas o acopladas; estas últimas, a su vez, se subdividen en simétricas y asimétricas ^[1], Figura 5.

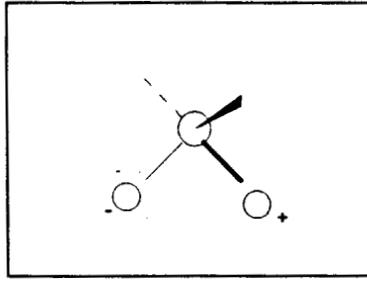


Figura 5. vibraciones de alargamiento o tensión(stretching).

[2] vibraciones de flexión o deformación (bending).

Se caracterizan porque el ángulo entre dos enlaces varía en forma continua. requieren de menor energía que las de estiramiento. Existen cuatro variaciones:

[a] Vibraciones de alargamiento o tambaleo (waging).

Se presenta cuando una unidad triatómica no lineal oscila en el plano de equilibrio formado por los átomos y sus enlaces, Figura 6.

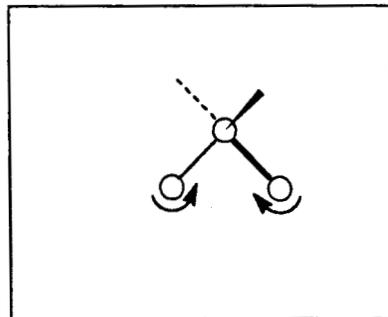


Figura 6. Vibraciones de estiramiento o tambaleo (waging).

[b] Vibraciones de balanceo (rocking).

Se manifiesta cuando la unidad triatómica no lineal oscila fuera del plano de equilibrio, Figura 7.

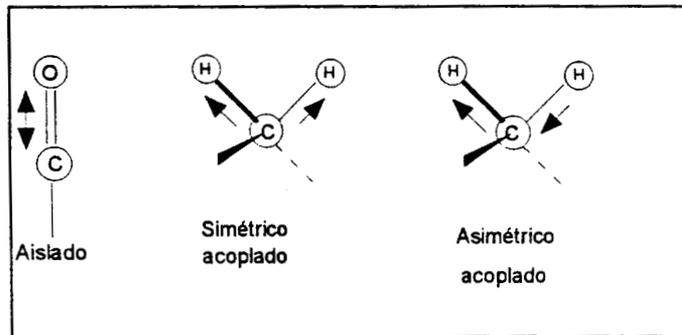


figura 7. Vibraciones de balanceo(rocking).

[c] Vibraciones de enroscamiento o torsión (twisting)..

En este caso, la unidad estructural gira alrededor del enlace que la une al resto de la molécula, Figura 8.

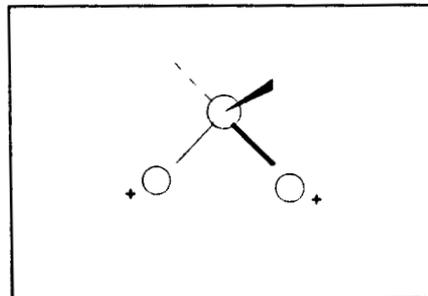


figura 8. Vibraciones de enroscamiento o torsión (twisting)..

[d] Vibraciones de tijera (scissoring)

Surgen cuando dos átomos, que no están unidos directamente, se acercan y se alejan entre sí, Figura 9.

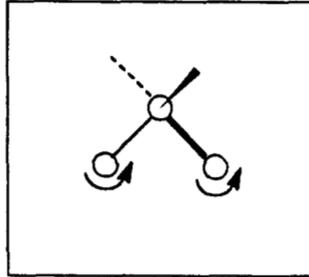


figura 9. Vibraciones de tijera (scissoring)

* los signos \pm denotan vibraciones en dirección perpendicular al papel

RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de FTIR nos pueden dar información sobre la interacción de los metales con el soporte. En la literatura se reportan los espectros FTIR de catalizadores Ru/SiO₂, la banda de los grupos OH de la sílice cambia de 3580 a 3484 cm⁻¹, cuando el contenido metálico se incrementa de 0.5 a 1%, cuando el contenido de metal es 2%, la interacción metal soporte aumenta produciéndose la ramificación de la banda de los grupos OH mostrando la presencia como mínimo de 2 tipos de grupos hidroxilos. La interacción de los grupos OH de la sílice y el precursor [RuCl₅(H₂O)]²⁻ es probable debido a la interacción entre los grupos OH y cloruros en la superficie de la sílice ^[4].

En la Figura 10, se ven los espectros FTIR obtenidos en la muestra Ru/SiO₂ sol-gel: a) fresca, b) 400 y c) 800 °C, en la Figura 10a se observa una banda a 3626 cm⁻¹ que se atribuye a los grupos OH del agua, del etanol, y de los grupos OH del silanol. La banda a 1651 cm⁻¹ corresponde también a los grupos OH del agua y solvente. En la zona de baja energía del espectro se observan las bandas que nos dan información acerca de la estructura de la sílice. Las bandas a 1224 cm⁻¹ y 1099 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de alargamiento (Si-O), a 962 cm⁻¹ se ve la banda característica de vibraciones de alargamiento Si-OH que enmascara a la banda asignada a vibraciones del enlace Ru-O. Las bandas a 813 cm⁻¹ y 562 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de flexión (Si-O⁻) y la banda a 455 cm⁻¹ corresponde a las vibración de

flexión del enlace O-Si-O . Si la muestra es calcinada a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ la mayoría de las bandas permanecen sin cambio en el desplazamiento con respecto a la muestra fresca, excepto la banda de alargamiento a 3626 cm^{-1} , que está asignada a los grupos OH del silanol, la cual se desplaza a 3444 cm^{-1} . Cuando la muestra se calcina a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se observaron variaciones considerables con respecto a la muestra calcinada a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando que la muestra es estable a esa temperatura, Tabla 1 [5, 6, 7-8].

Tabla 1. Bandas de FTIR de la muestra Ru/SiO₂ sol-gel 1% tratada a diferente temperatura por 4 hrs.

Asignación	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ fresca.	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ calc. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ calc. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.
OH	3626	3444	3470
OH	1651	1632	1632
Si-O	12240	1208	1211
Si-O	1099	1086	1082
Si-OH	962	960	963
Si-O ⁻	813	801	805
Si-O ⁻	562	549	562
$\text{O-Si-O}^{\text{-}}$	455	467	461

calc. = calcinación

ν = número de onda

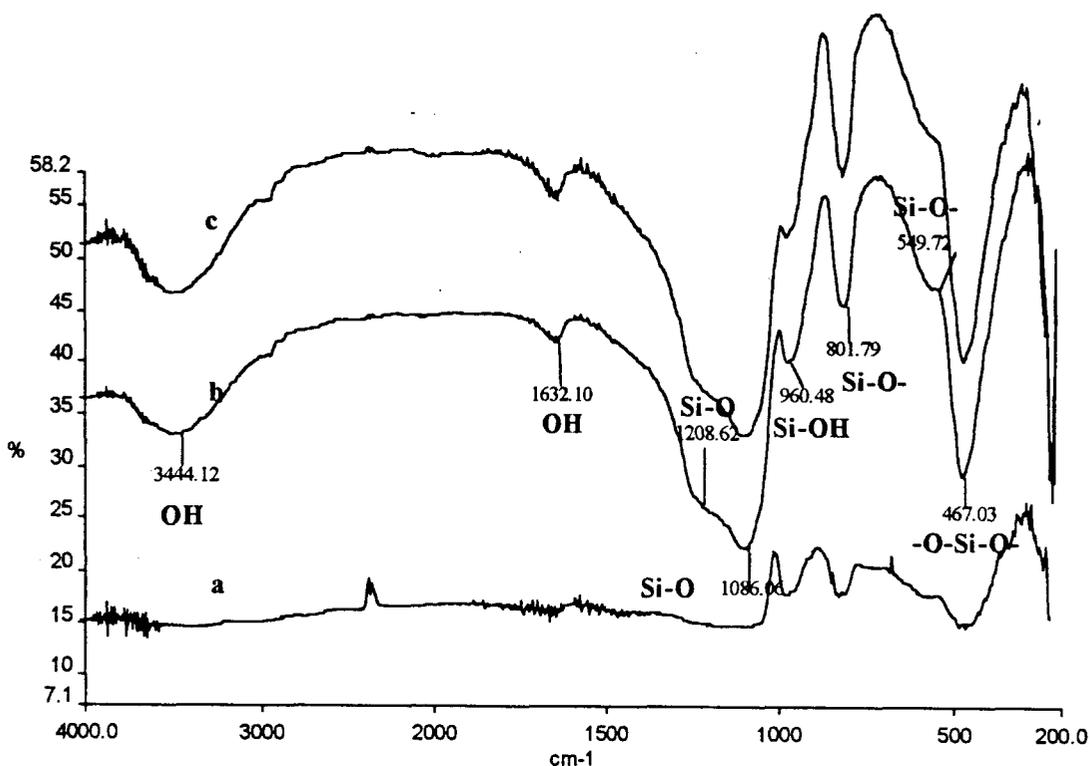


Figura 10 . Espectros de FTIR de las muestras Ru/SiO₂ 1 % sol-gel: a) muestra fresca, b) 400 °C y c) 800 °C.

En la Figura 11 se presentan los espectros FTIR de la muestra Ru/SiO₂ impregnada: a) fresca, a b) 400 °C y c) 800 °C. Los espectros de la muestra fresca y calcinada a 400 °C es similar, inclusive en la banda correspondiente a la vibración de alargamiento de los grupos OH que se encuentran a 3494 cm⁻¹ de desplazamiento, debido a que el Ru impregnado, logra que disminuya el desplazamiento de la banda de de los grupos H-O, con respecto a la muestra Ru/SiO₂ sol-gel fresca. La banda Si-OH a 963 cm⁻¹ de la muestra fresca, no tiene variaciones considerables con respecto a la muestra calcinada a 400 °C y 800 °C, Las bandas de vibraciones de flexión a 1633 cm⁻¹ y 963 cm⁻¹ corresponden al OH del agua y Si-OH del soporte respectivamente. Las bandas en la región de baja energía del espectro son las

que determinan la estructura de la sílice, y permanecen casi constante aun en la muestra calcinada. como se ve en la Tabla 2 [5, 6, 7-8]

Tabla 2 Bandas de FTIR de la muestra Ru/SiO₂ impregnado 1% tratada a diferente temperatura por 4 hrs.

Asignación	ν (cm ⁻¹) fresca.	ν (cm ⁻¹) calc. 400 °C.	ν (cm ⁻¹) calc. 800 °C.
OH	3494	3498	3439
OH	1649	1633	1650
Si-O	1236	1220	1224
Si-O	1090	1091	1092
Si-OH	963	962	963
Si-O ⁻	803	801	808
Si-O ⁻	554	568	562
O-Si-O ⁻	466	466	464

calc. = calcinación

ν = número de onda

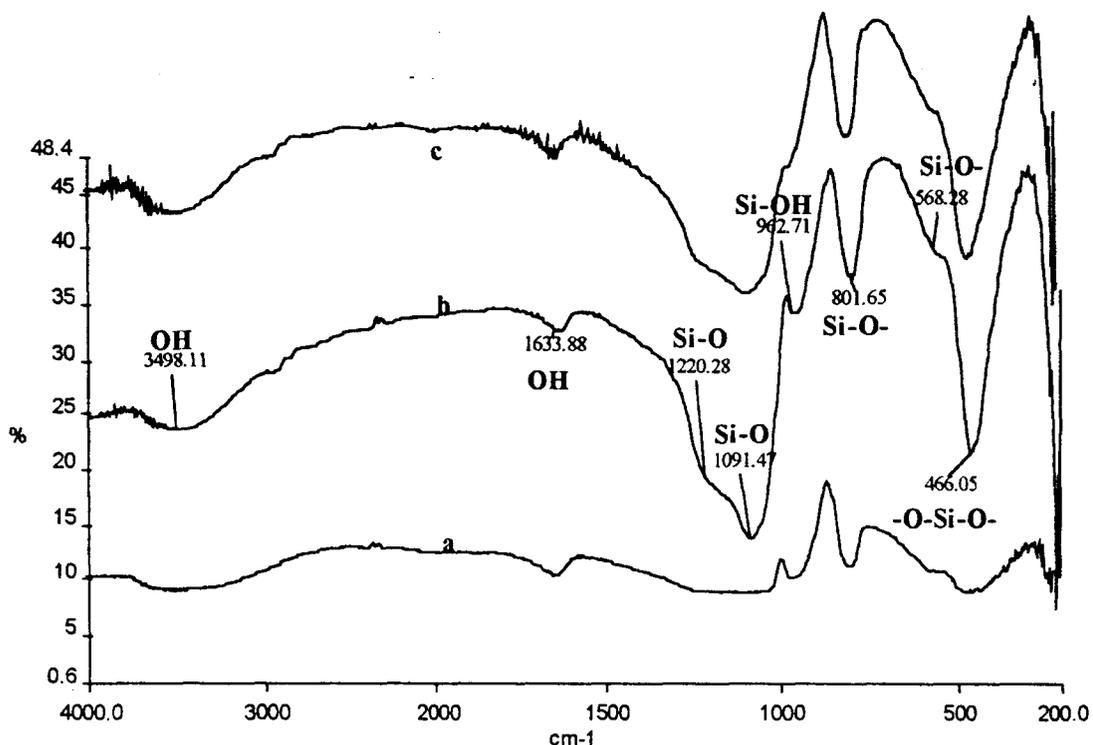


Figura 11. Espectros de FTIR de las muestras Ru/SiO₂ 1% impregnadas: a) muestra fresca, b) 400 °C y c) 800 °C.

En la Figura 12 vemos los espectros de FTIR de la muestra Cu/SiO₂ sol-gel: a) fresca y calcinada a b) 400 °C y c) 800 °C. En la figura 12a se observa una banda a 3583 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones de los grupos OH del agua y del etanol, Las bandas a 1650 cm⁻¹ y 963 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de flexión del grupo OH del agua y de alargamiento de los silanoles respectivamente. Las vibraciones de la sílice sol-gel en zonas de baja energía son las siguientes: 1220 cm⁻¹ y 1072 cm⁻¹, y corresponden a bandas de alargamiento de los grupos Si-O⁻. Las bandas a 804 cm⁻¹ y 561 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de flexión (Si-O⁻) y la banda a 478 cm⁻¹ se asigna a la banda de flexión de (-Si-O-Si-). Cuando la muestra es calcinada a 400 °C se observa que la banda 3568 cm⁻¹ disminuye su

intensidad mínimamente con respecto a la muestra fresca, esto debido a la pérdida de agua y etanol. También disminuye la intensidad de la banda de vibración de flexión observada a 1643 cm^{-1} . Cuando la muestra es calcinada a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ el cambio que se da es mínimo con respecto a la muestra calcinada a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, Tabla 3 [5, 6, 7-8].

Tabla 3. Bandas de FTIR de la muestra Cu/SiO₂ sol-gel 1% tratada diferente temperatura por 4 hrs.

Asignación	ν (cm ⁻¹) fresca.	ν (cm ⁻¹) calc. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.	ν (cm ⁻¹) calc. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.
OH	3583	3568	3562
OH	1650	1643	1650
Si-O	1220	1228	1243
Si-O	1072	1089	1083
Si-OH	965	962	969
Si-O ⁻	804	805	801
Si-O ⁻	561	568	562
⁻ O-Si-O ⁻	478	469	464

calc. = calcinación ν = número de onda

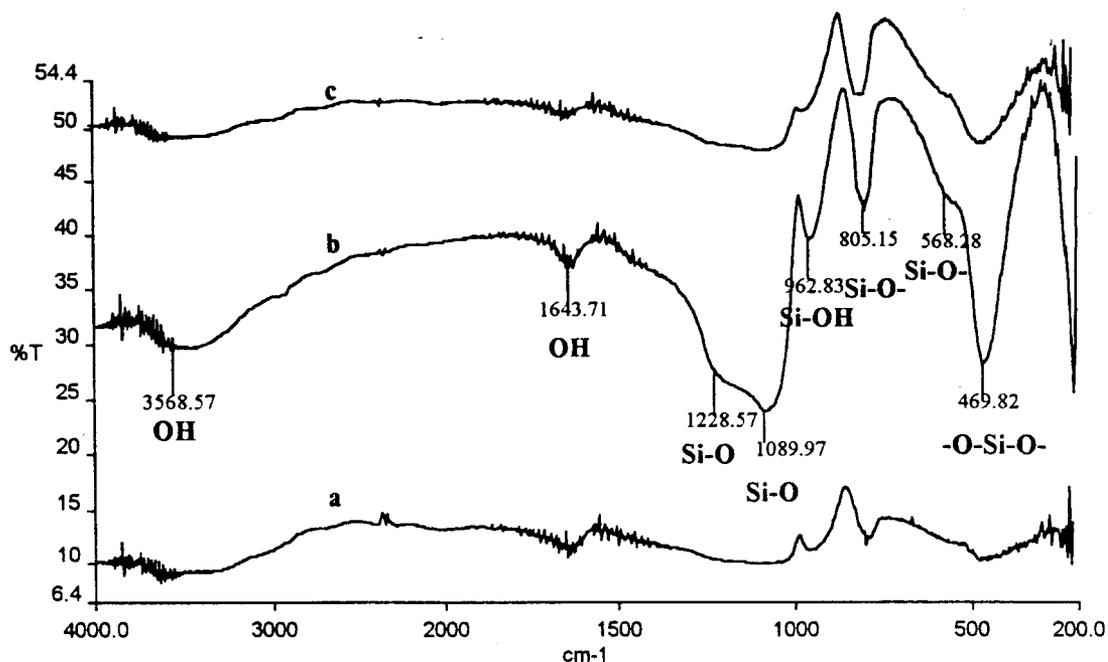


Figura 12. Espectros de FTIR de las muestras Cu/SiO₂ 1% sol-gel: a) muestra fresca, b) 400 °C y c) 800 °C.

La Figura 13 presenta los espectros de FTIR de la muestra Cu/SiO₂ impregnada 1%: a) fresca, b) 400 °C y c) 800 °C, en la Figura 13a observamos la banda a 3519 cm⁻¹ que corresponde a los grupos OH del agua, etanol y silanoles. Las bandas a 1236 cm⁻¹ y 1061 cm⁻¹ corresponden a una vibración de alargamiento del Si-O, la banda a 967 cm⁻¹ (Si-OH), las bandas en 798 cm⁻¹ y 554 cm⁻¹ (Si-O⁻) aparecen sin cambio y la banda de flexión en 433 cm⁻¹ (O-Si-O). Cuando la muestra es calcinada a 400 °C. Las intensidad de las bandas disminuye y se desplazan ligeramente cuando la muestra está calcinada a 800 °C, Tabla 4 [5, 6, 7-8].

Tabla 4. Bandas de FTIR de la muestra Cu/SiO₂ impregnado 1% tratada a diferente temperatura por 4 hrs.

Asignación	ν (cm ⁻¹) fresca.	ν (cm ⁻¹) calc. 400 °C.	ν (cm ⁻¹) calc. 800 °C.
OH	3519	3563	3439
OH	1641	1651	1643
Si-O	1236	1228	1217
Si-O	1061	1084	1085
Si-OH	967	963	963
Si-O ⁻	798	801	804
Si-O ⁻	554	570	562
O-Si-O ⁻	433	463	464

calc. = calcinación

ν = número de onda

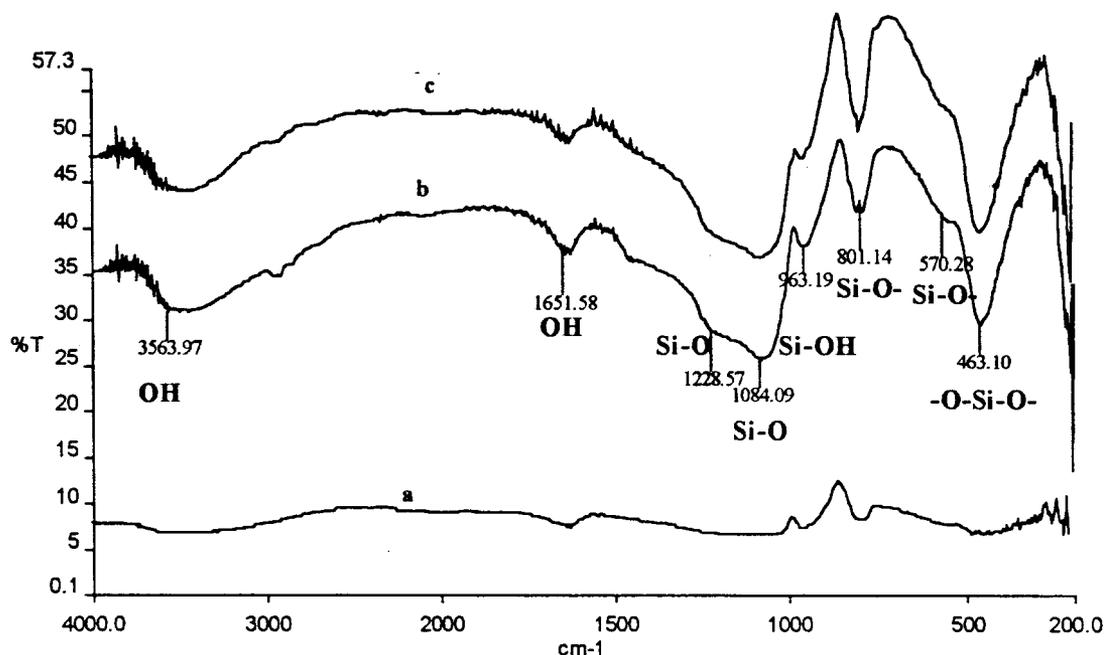


Figura 13. Espectros de FTIR de las muestras Cu/SiO₂ 1% impregnadas: a) muestra fresca, b) 400 °C y c) 800 °C.

La Figura 14 nos muestra los espectros FTIR del Ru-Cu/SiO₂. El espectro de la muestra fresca presenta las mismas bandas discutidas anteriormente. A 3482 cm⁻¹ se ve la banda de los grupos OH del agua y etanol. Las bandas a 1230 cm⁻¹ y 1082 cm⁻¹ son bandas de alargamiento de los grupos (Si-O). La banda a 962 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de alargamiento de Si-OH, las bandas a 789 cm⁻¹ y 561 cm⁻¹ corresponden a la flexión de (Si-O) como se habían asignado anteriormente. Cuando la muestra es calcinada a 400 °C. Las bandas a 3458 cm⁻¹ y 1639 cm⁻¹ cambian su desplazamiento mínimamente a menores números de onda, las bandas a 1192 cm⁻¹ y 1086 cm⁻¹ se mantienen constantes. Cuando la muestra es calcinada a 800 °C su espectro no cambia mucho con respecto a la muestra calcinada a 400 °C, como se muestra en la Tabla 5 y Figura 14 [5, 6, 7-8].

Tabla 5. Bandas en FTIR, de la muestra Ru-Cu/SiO₂ tratada térmicamente a diferente temperatura.

Asignación	ν (cm ⁻¹) fresca.	ν cm ⁻¹ calc. 400 °C.	ν (cm ⁻¹) calc. 800 °C.
OH	3482	3458	3499
OH	1640	1639	1643
Si-O	1230	1193	1224
Si-O	1082	1086	1085
Si-OH	962	962	963
Si-O ⁻	789	802	805
Si-O ⁻	561	549	568
⁻ O-Si-O ⁻	450	466	464

calc. = calcinación ν = número de onda

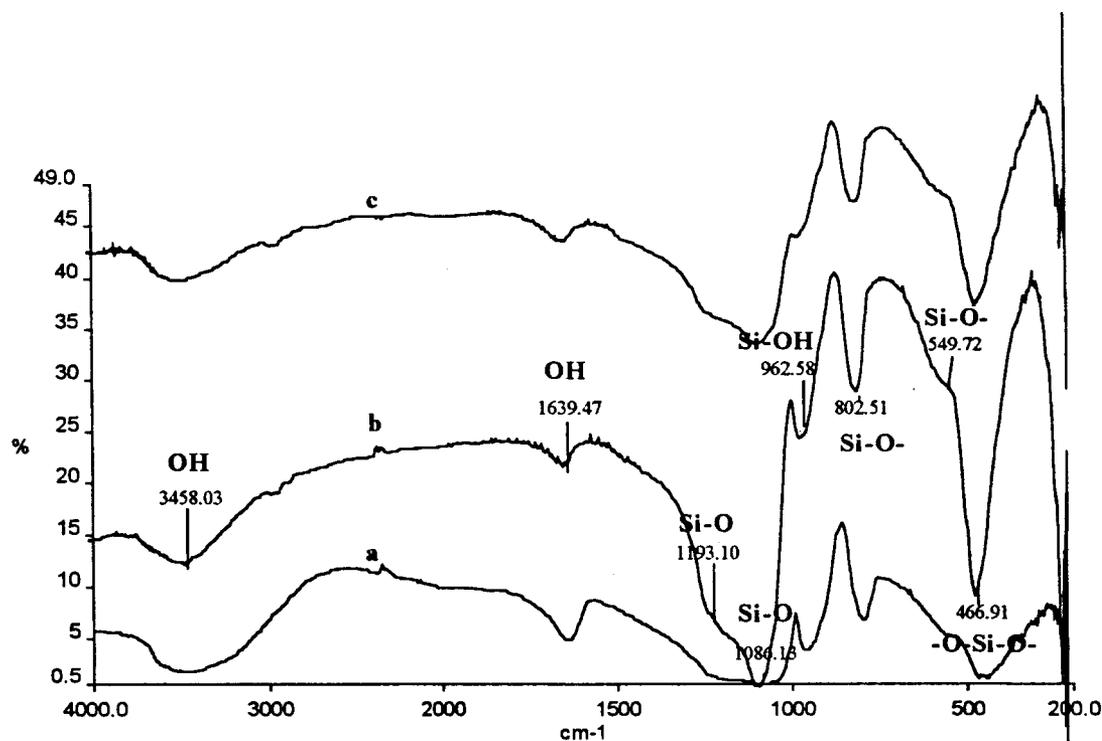


Figura 14. Espectros de FTIR de las muestras Ru/SiO₂ sol-gel impregnadas con Cu: a) muestra fresca, b) 400 °C y c) 800 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN. DETERMINACIÓN DE ÁREA (BET) Y TAMAÑO DE PORO:

Las medidas de adsorción de gases se han usado para la determinación del área específica y la distribución del tamaño de poros en una gran variedad de materiales sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, materiales cerámicos, de la construcción etc. La medida de adsorción en la interface gas/sólido forma también parte esencial de muchas investigaciones fundamentales y aplicadas sobre la naturaleza y el comportamiento de la superficie sólida.

Adsorción es el enriquecimiento de uno o mas componentes en una capa interfacial. La fisisorción que debe distinguirse de la quimisorción es un fenómeno general; ocurre siempre que un gas (nitrógeno) se pone en contacto con la superficie de un sólido (el adsorbente). Cuando las moléculas del adsorbato atraviesan las capas superficiales y penetran los poros del sólido se usa el término adsorción. El cual puede también usarse para denominar el proceso en que las moléculas del adsorbato se transfieren a la capa interfacial y se acumulan en ella. La palabra desorción denota el proceso opuesto, en el que la cantidad adsorbida disminuye. La relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como isoterma de adsorción.

En el contexto de la fisisorción, conviene clasificar los poros de acuerdo con sus tamaños:

1. Los poros cuya anchura excede de unos 50 nm (0.05 μm) se llaman macroporos.

2. Los poros cuya anchura esta comprendida entre 2 nm y 50 nm se llaman mesoporos.

3. Los poros cuya anchura no exceda de aproximadamente 2 nm se llaman microporos.

Se han desarrollado diferentes procedimientos para la determinación de la cantidad de gas adsorbido, los cuales puede dividirse en dos grupos: **(a)** los que dependen de la medida de la cantidad de gas eliminado de la fase gaseosa (métodos volumétricos) y **(b)** los que comprenden la medida del gas retenido por el adsorbente (determinación directa del aumento de masa por métodos gravimétricos).

La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio viene dada por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye habitualmente punto a punto, mediante la introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases ^[9].

La mayoría de las isothermas de fisorción pueden agruparse en los seis tipos siguientes (Figura 15):

La isoterma reversible del tipo I es cóncava hacia el eje P/Po y se aproxima a un valor lineal cuando $P/Po \rightarrow 1$ las isothermas del tipo I se presentan en sólidos microporos con superficies externas relativamente pequeñas (p. ej., carbones activados, tamices moleculares de zeolitas y ciertos óxidos porosos) y la adsorción límite esta determinada por el volumen accesible de microporos, más que por el área interna.

La isoterma reversible del tipo II es la forma normal de isoterma que se obtiene con un adsorbente no poroso o macroporoso. La isoterma del tipo II representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones . Se admite frecuentemente que el punto B, el principio de la parte central (casi lineal) de la isoterma, señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa está completo y está a punto de comenzar la adsorción de la multicapa.

La isoterma reversible del tipo III es convexa hacia el eje P/Po en todo su curso y, por tanto, no presenta un punto B, las isothermas de este tipo no son corrientes pero hay un cierto número de sistemas(p. ej., nitrógeno sobre polietileno) que dan isothermas con una curvatura gradual y un punto B indefinible. en tales casos, las interacciones adsorbato-adsorbato juegan un papel importante.

Rasgos característicos de la isoterma del tipo IV es su ciclo de histéresis, que se asocia con condensación capilar en mesoporos, y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. La parte inicial de la isoterma del tipo IV se atribuye a adsorción monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma del tipo II obtenida, con el adsorbato dado, sobre la misma área superficial del adsorbente en la forma no porosa. Se encuentran isotermas del tipo IV en muchos adsorbentes mesoporosos industriales.

La isoterma del tipo V es poco frecuente se parece a la isoterma del tipo III en que la interacción adsorbente adsorbato es débil, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

Las isotermas del tipo VI donde la definición de los escalones depende del sistema y de la temperatura, representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie no porosa. La altura del escalón representa ahora la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas. Entre los mejores ejemplos de isotermas del tipo VI están las obtenidas con argón o kriptón sobre negros de carbón grafitados a la temperaturas del nitrógeno líquido ^[10]

Para determinar el área específica se usa el método BET. El método BET de adsorción de gases, es el procedimiento mas usado para determinar el área específica de muestras finamente divididas y porosas.

El intervalo de aplicación concreta de éste modelo es $P/P_0 = 0.05 - 0.35$. A valores mayores no se aplica, debido a que no sobreviene el fenómeno de la condensación ^[10].

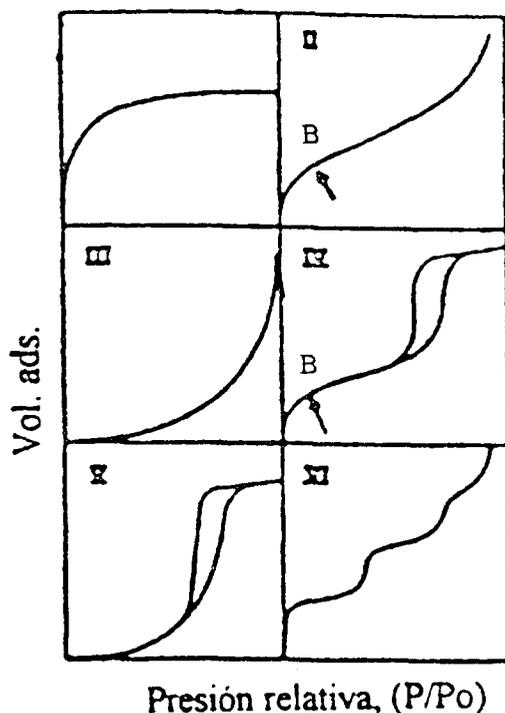


Figura 15. Tipos de isothermas de adsorción en la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT).

En los reportes de la literatura se menciona que los catalizadores sintetizados por el método sol-gel, tienen un área específica que oscila entre 670-700 m^2/g y un diámetro de poro de 2 nm, en comparación de los 170 m^2/g de los catalizadores industriales con un radio de poro de 14 nm aproximadamente ^[11], también el área Pd/SiO₂ sol-gel es mayor que el obtenido por impregnación, la que es de aproximadamente 370 m^2/g ^[12]. En el caso de la sílice sol-gel impregnada con 0.1 % de Pt el área es de 614 m^2/g

y con 0.5 % de Pt el área es de 1134 m²/g después de este porcentaje a mayor cantidad de Pt el área decae notablemente ^[13] .

La Figura 16a-e muestra que las isothermas de los materiales Ru, Cu, y Ru-Cu soportadas en sílice (sol-gel) calcinadas a 400 °C. Estas son del tipo IV en la nominación de la IUPAC correspondiente a sistemas mesoporosos. En estos sistemas la gráfica de la ecuación de BET en su forma lineal, puede aplicarse para conocer su superficie específica. A partir de las isothermas mostradas se observa que no hay proceso de monocapa sino que un aumento paulatino del Volumen (cm³/g) a medida que aumenta la P/Po. El proceso de adsorción puede ir seguido por un proceso de desorción en el que la presión se reduce progresivamente. Durante el proceso de desorción, la fase líquida se vaporiza y la isoterma puede no seguir el camino de la adsorción ^[14-17] . Las isothermas de la Figura 16 tienen como característica lazos de histéresis, los cuales son difíciles de interpretar, aunque se atribuye a largas cavidades porosas con cuerpo ancho y cuello estrecho y tienen forma de botella, con probables interconexiones entre ellas. Por esto se les llaman poros “cuello de botella” y se cree que se deben a la compactación de las partículas globulares de la estructura del gel durante la desecación ^[18] .

El área en todos los materiales es constante y muy alta, y esto favorece la obtención de sistemas metálicos muy dispersos en el soporte y el tamaño de poros de todos los materiales es similar como se ve en las Tablas

6 y 7, donde se muestra que son mesoporosos. Además, si la isoterma de adsorción es horizontal a valores de P/P_0 cercanos a la unidad, se considera que el material no contiene macroporos, como es el caso de nuestros materiales, excepto el Ru/SiO₂ impregnado Figura 16, inciso b) en donde se ve que la isoterma crece nuevamente en valores de P/P_0 cercanos a la unidad. Cuando hay macroporos en los materiales no se puede calcular el volumen total de poros debido a que puede haber puntos con temperaturas mas bajas de 77 K, lo que significa una condensación mayor de la que necesitarían los poros para llenarse. Para la muestra Ru-Cu/SiO₂ 1%,1% se tiene un valor ligeramente menor del área debido a la impregnación del Cu^[8].

^{10]} Tablas 6 y 7.

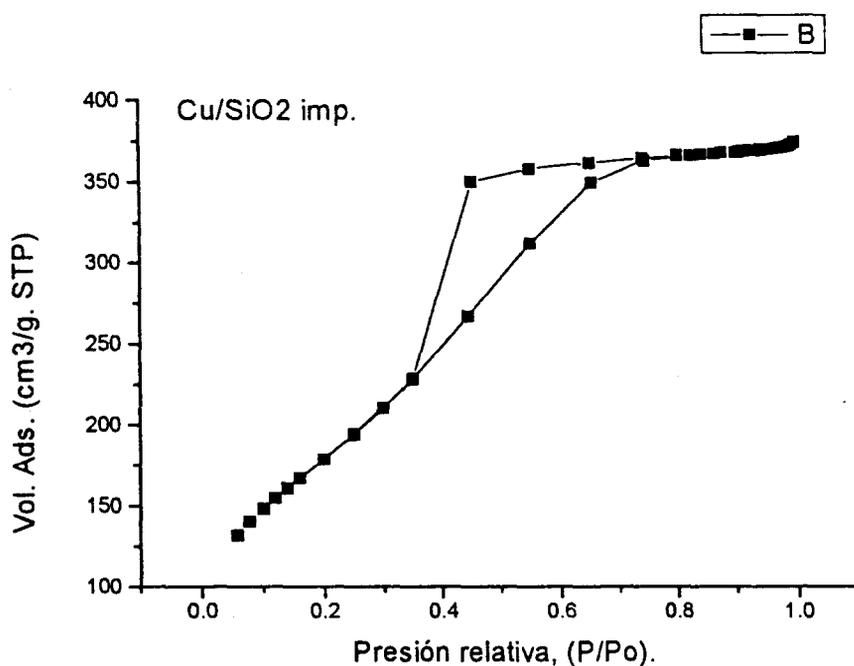


Figura 16 - a). Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en Cu/SiO₂ imp. (SiO₂ sol-gel) calcinado a 400 °C

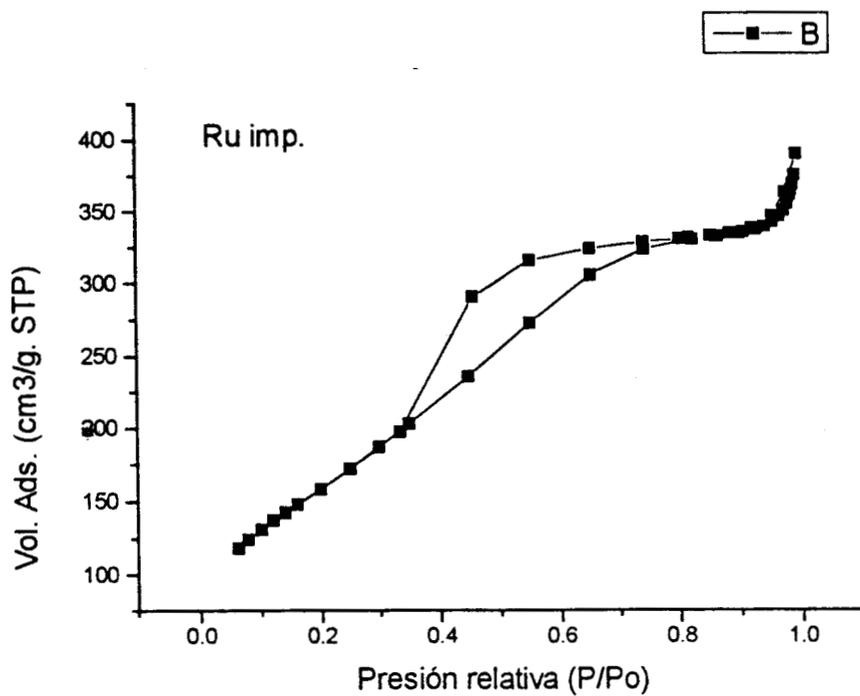


Figura 16 - b). Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en Ru/SiO₂ imp. (SiO₂ sol-gel) calcinado a 400 °C

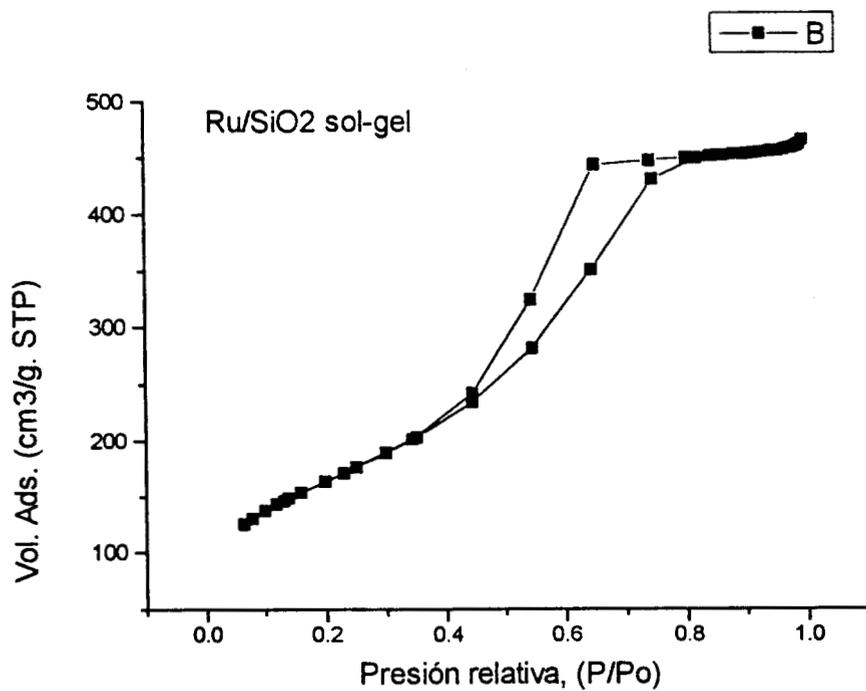


Figura 16 - c). Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en Ru/SiO₂ sol-gel calcinado a 400 °C

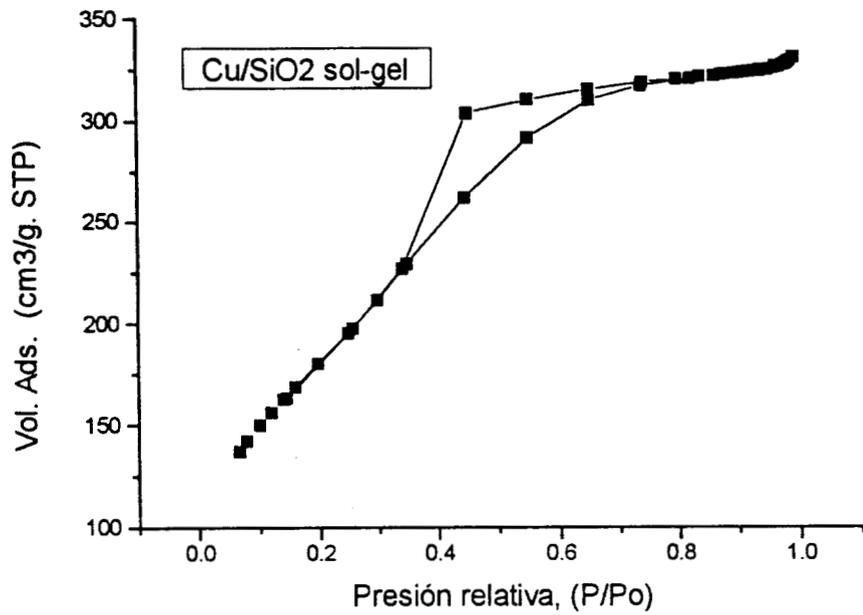


Figura 16 - d). Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K en Cu/SiO_2 sol-gel calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$

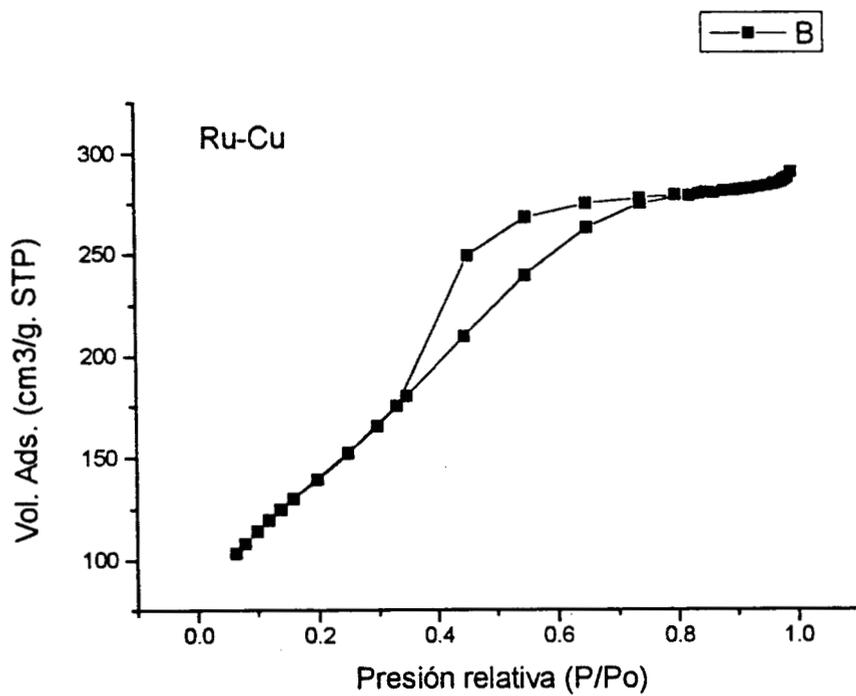


Figura 16 - e). Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K en Ru-Cu sobre SiO_2 sol-gel calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$

Tabla 6. Valores de área en m²/g y tamaño de poro en Å para muestras tratadas térmicamente a 400 °C.

MUESTRA	ÁREA BET (m ² /g)	DIÁMETRO DE PORO (Å)
SiO ₂ sol gel	842.9	31.4
Ru/SiO ₂ sol-gel 1%	597.9	47.7
Ru/SiO ₂ imp. 1%	583.6	38.7
Cu/SiO ₂ sol-gel 1 %.	662.3	30.6
Cu/SiO ₂ imp. 1%.	655.2	35.1
Ru-Cu/SiO ₂ 1%,1%	516.1	34.3

Cuando las muestras estaban calcinadas a 400 °C las áreas del sólido Cu/SiO₂ es mayor a las del Ru/SiO₂. La muestra Ru/SiO₂ sol-gel que tiene un área de 597 m²/g cambia a 516 m²/g cuando se impregna con cobre, probablemente debido a que el Cu bloquea los accesos a los poros de la sílice. En cuanto al tamaño de poro, es similar en todas las muestras como se muestra en la Tabla 6 ^[9], están en el intervalo de los mesoporosos, con una gran homogeneidad que se logra por el proceso de preparación usado.

Cuando las muestras se calcinaron a 800 °C no hubo ningún decaimiento de área como se ve en la Tabla 7, y en la muestra Ru-Cu se observó un aumento. Lo que indica que la sílice con Ru y Cu sol-gel e impregnada es muy estable ^[9].

Tabla 7. Valores de áreas en m²/g y tamaño de poro en Å para muestras tratadas térmicamente a 800 °C.

muestra	ÁREA BET (m ² /g)	DIÁMETRO DE PORO (Å)
Ru/SiO ₂ sol-gel 1%	589.2	47.8
Ru/SiO ₂ imp. 1%	611.3	37.7
Cu/SiO ₂ sol-gel 1 %.	589.3	30.98
Cu/SiO ₂ imp. 1%.	630.0	35.96
Ru-Cu/SiO ₂ 1%,1%	586.7	34.44

CARACTERIZACIÓN DE LA FASE METÁLICA. ADSORCIÓN

Los catalizadores metálicos soportados presentan dispersión y tamaño de cristal variables, relacionandose con su actividad catalítica.

En catálisis se puede controlar la actividad y selectividad catalítica con la dispersión y tamaño de partícula del metal, en el caso específico de partícula de tamaño grande, se cree que tiene mayor cantidad de planos grandes, que las partículas pequeñas, por lo tanto se forma mayor cantidad de depósitos carbonados. Las partículas pequeñas en cambio se cree que son mas selectivas y el autoenvenenamiento es menor.

La dispersión se conoce como la relación entre el número de átomos superficiales y el número de átomos totales depositados. Esta puede determinarse por métodos gravimétricos ^[20].

Métodos químicos y físicos de adsorción.

Están basados en la adsorción específica de gases como H₂, O₂, CO y N₂O en la superficie de los metales. La cantidad adsorbida la podemos determinar utilizando diferentes técnicas como son: Volumetría y gravimetría.

a) **Volumetría.** Mide la variación de volumen de un gas, cuando se pone en contacto con la superficie metálica.

b) **Gravimetría.** Mide el cambio de peso de la muestra al adsorberse el gas.

En la literatura se tiene reportadas técnicas de determinación de la dispersión metálica y el tamaño de partícula del Ru y del Cu, al igual que los efectos de aleación son importantes para interpretar la actividad y selectividad catalítica.

Para el rutenio se a utilizado el método de titulación O_2-H_2 y la quimisorción de CO, hay que tener cuidado de realizar un pretratamiento correcto cuando se utiliza el $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ como precursor, porque puede existir cloro residual después de la reducción en H_2 . Por lo que se debe tratar la muestra a 673 K. Aunque cuando los catalizadores son preparados por el método de impregnación a partir de este precursor se da una importante sinterización de las partículas metálicas, cuando son reducidas a 1000 K en Flujo de H_2 [21].

También cuando el Ru/SiO_2 es pretratado con O_2 se forman aglomeraciones de partículas dando lugar a RuO_4 , los cuales se descomponen a 25 °C, lo que origina que el Ru se sublime. La consecuencia es que el metal se dispersa poco y el catalizador se desactiva rápidamente [22].

Otro método de determinación de la distribución del tamaño de partícula es la microscopía electrónica de transmisión, por ejemplo una muestra de Ru/SiO₂ con 5% en peso de Ru presentó un tamaño de partícula de 1.9 nm y el Ru-Cu/SiO₂ con 5%-5% en peso, presentó un tamaño de partícula de 2.5 nm ^[23].

También en microscopía electrónica de transmisión (MET) no se observó evidencia de cobre cristalino cuando este se encontraba a bajos contenidos (≤ 4.1 % peso). Solamente se observó un número pequeño de cristales entre 2.0 y 3.5 nm en las muestras de Cu con 5.9 % en peso^[24].

La actividad catalítica de los metales del grupo VIII, en la hidrogenación de etano, regularmente será favorecida para un tamaño de partícula pequeño ^[25].

La reacción de hidrogenación de fenilacetileno se realiza mejor en catalizadores que tengan partículas pequeñas dado que en estas se evita el autoenvenenamiento ^[26]. En cambio en la hidrogenólisis de hidrocarburos es necesario realizar enlaces múltiples metal-hidrocarburo, por lo que las partículas pequeñas son menos activas, lo que es una propiedad intrínseca de la partícula y no depende del autoenvenenamiento ^[27].

Determinación de la cantidad de gas adsorbidos, de la dispersión y del número de átomos superficiales.

Para determinar la capacidad de adsorción de los catalizadores sol-gel se usó el método gravimétrico, en el cual se determinó el cambio de peso de la muestra debido a la quimisorción de gases. Para realizar un estudio de quimisorción se requiere una superficie limpia, que permita suponer que los cambios de masa detectados solo sean debidos a la interacción adsorbato adsorbente, de los métodos existentes para limpiar la superficie de los catalizadores, el más apropiado es el de la desgasificación con vacío a temperatura elevada ^[28].

Cuando se conoce la masa de gas quimisorbida se puede calcular la dispersión del rutenio por la siguiente ecuación:

$$\%D = \frac{m_q n M}{M_q}$$

Donde:

$\%D$ = Por ciento de dispersión del Ru.

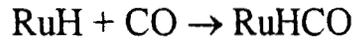
m_q = Masa del gas quimisorbido (mg/g. de metal).

n = Número de sitios activos ocupados por una molécula quimisorbida (igual a 1 para oxígeno sobre Ru).

M_q = Masa molecular del gas (mg/mol).

M = Masa molecular del metal (g./mol).

La quimisorción de CO a 100 torr. de presión y 70 °C de temperatura, se hicieron sobre fase metálica previamente cubierta con H₂, siguiendo la ecuación:



Los catalizadores de Ru y Ru-Cu nos pueden dar información de las propiedades superficiales separadamente, a partir de los valores de dispersión, ya que supondremos que la absorción de CO se realiza sobre la superficie del Ru, hidrogenada previamente en una relación CO:H = 1^[29-30].

CÁLCULO DEL TAMAÑO PROMEDIO DEL CRISTAL.

Para catalizadores monometálicos se emplea la ecuación:

$$\Phi = \frac{K}{\%D}$$

% D = Porcentaje de dispersión de Ru.

K = es una constante

$$K = \frac{6 \times 100 \times M' \times \sigma}{\rho N}$$

Donde:

$$\sigma_{\text{Ru}} = 1.18 \times 10^{19} \text{ sitios/m}^2.$$

$$\rho_{\text{Ru}} = 12.2 \times 10^6 \text{ g/m}^3.$$

$$K_{\text{Ru}} = 973 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

N = número de avogadro

M' = masa molecular del metal en gramos

σ = número de sitios activos por m^2 de metal, este valor puede obtenerse a partir de los parámetros cristalinos del metal.

ρ = densidad del metal.

Tabla 8. Dispersión y tamaño de partícula en catalizadores de Ru, Cu y Ru-Cu soportados en sílice calcinados a 400 °C por quimisorción de CO y microscopía electrónica de transmisión.

Catalizador	Átomos Sup. (g. cat.) $\cdot 1 \times 10^{-17}$	% de dispersión CO	Φ_{CO} (Å)	Φ_{M} (Å)
Ru/SiO ₂ Imp.	18.929	14.52	67	20
Ru/SiO ₂ sol-gel	9.4647	13.68	71	40
Ru-Cu/SiO ₂	5.91	6.91	147	20
Cu/SiO ₂ Imp.	-		-	20
Cu/SiO ₂ sol-gel.	-	-	-	20

m = (Microscopía electrónica de transmisión)

Φ Diámetro de partícula. cat. = catalizador sup. = superficial.

En la tabla 8 se observan los valores de átomos superficiales, porcentaje de dispersión y tamaño de partícula obtenidos por adsorción de CO y MET. Los catalizadores de Ru monometálicos tienen mayor cantidad de átomos superficiales que el catalizador bimetálico. La dispersión del

catalizador bimetálico debido a la adsorción de CO es menor comparada con la de los monometálicos. Hay que mencionar que la dispersión obtenida en los catalizadores sintetizados por el método sol-gel presenta la ventaja de que puede aumentar por deshidroxilación del soporte, dejando al descubierto los átomos metálicos que se encuentran ocluidos en él^[12].

Los catalizadores monometálicos tienen un diámetro de partícula de 67 Å para el impregnado y 71 Å, para el sol-gel obtenidos por quimisorción de CO, podríamos esperar que la dispersión del catalizador impregnado fuera mayor que la del sol-gel, ya que en éste último hay metal dentro de la masa, pero como el Ru tiende a sublimarse y sinterizarse en la preparación hecha por impregnación no se observa este fenómeno^[6], El tamaño de partícula es similar para los dos catalizadores. La dispersión del catalizador bimetálico es la mitad de los monometálicos debido a que el Cu bloquea algunos sitios disponibles del Ru^[31-32], reduciendo éste su área disponible para quimisorber CO. El Cu no adsorbe CO a la temperatura en la que se hizo la quimisorción.

De los valores de distribución de tamaño de partícula Figura 17, obtenidos por MET, se ve como la curva del porcentaje de distribución en el catalizador Ru sol-gel tiene partículas de 20, 40 y 60 Å siendo las de 40 Å las más abundantes. En el bimetálico la distribución es estrecha con un tamaño de partícula de 20 Å. Esto se interpreta como: **a)** el cobre evita la sublimación del Ru **b)** el cobre se deposita sobre el Ru simulando partículas menores de Ru.

Recordando del Capitulo II. El área de la sílice sol-gel es mayor que el área de la sílice comercial. Como consecuencia, la dispersión podría aumentar y disminuir el tamaño de partícula. De los resultados se ve que hay sinterización, durante la calcinación y reducción, por lo que la dispersión es muy baja en el impregnado. La baja dispersión en los catalizadores sol-gel se atribuye a que el Ru está ocluido en la red. En los mismos catalizadores calcinados a 800 °C, no pudo determinarse la quimisorción de CO, probablemente, debido a que el Ru se sinterizó y sublimó a esas condiciones.

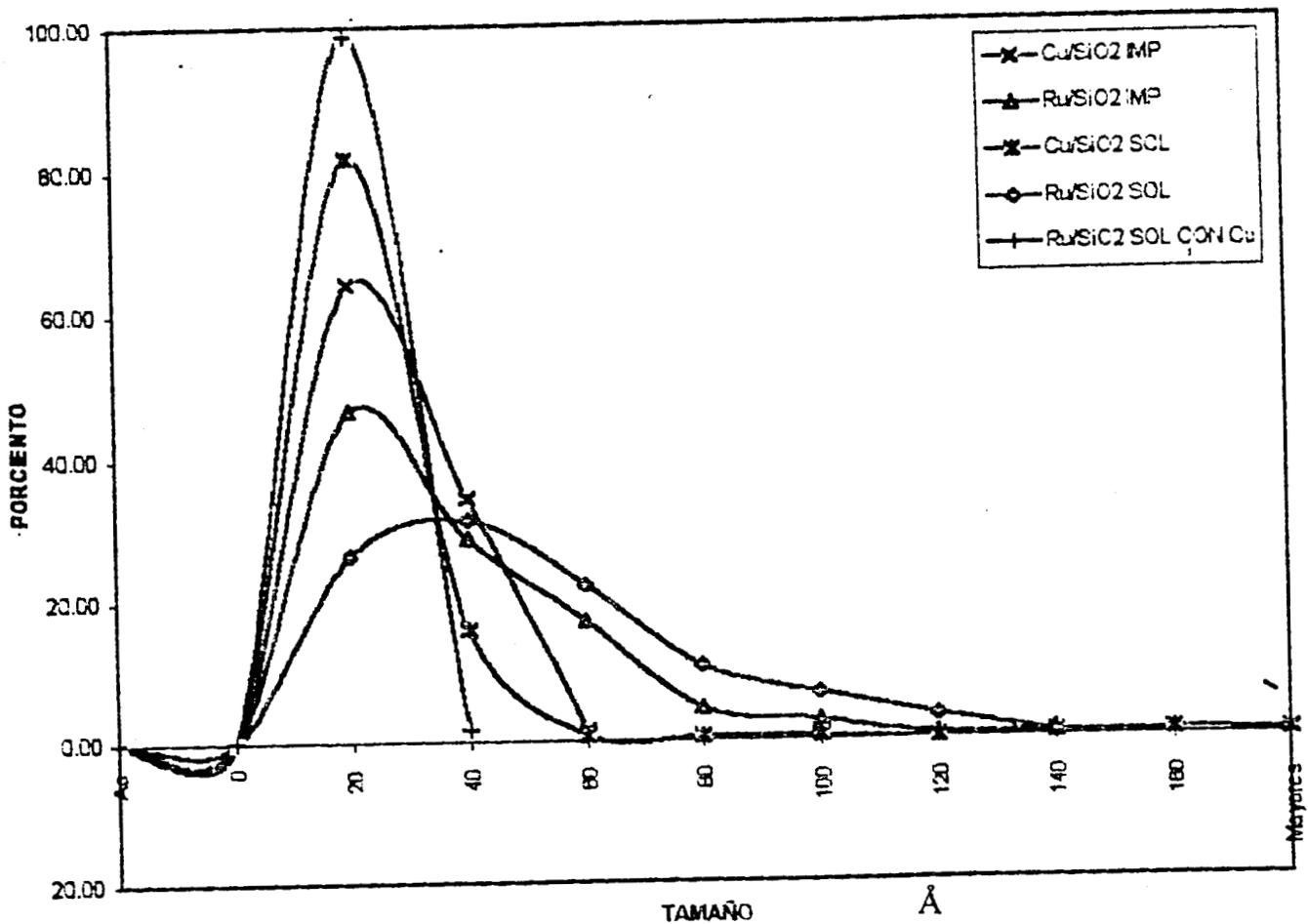


Figura 17 Distribución de tamaño de partícula metálica en catalizadores con Ru, Cu y Ru-Cu soportados en sílice obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET).

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Quiroga, M., Treviño, P. **Tesis de química**, (1995).
- 2.- Wingrove, S. A., **Química Orgánica**, Ed. Harla (1985)
- 3.- Morcillo, R. J., **Espectroscopía Infrarroja** De. Chesneau. V. E., 1981.
- 4.- López, T., Bosch, P., Gómez, R y Gonzalez, R. D., **J. Non-Cryst. Solids.**, **147 y 148**, 773(1992).
- 5.- Zou, W. y Gonzalez, R. D., **J. Catal.**, **133** ,202 (1992).
- 6.- López, T., Bosch, P., Asomoza, M. y Gómez, R., **J. Catal.**, **133**, 247 (1992).
- 7.- López, T., Villa, M., Gómez, R., **J. Phys. Chem.**,**95**, 1690 (1991).
- 8.- Brinker, J. C., Scherer, W. G., **SOL-GEL SCIENCE, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic Press. (1990).
- 9.- Gregg, S. J., Sing, K. S. W. **Adsorción, Surface Area and Porosity.**, **Academic Press**. (1967).
- 10.- Sing, K. S. W., **Pure Applied Chem.**, **57**, 603 (1985).
- 11.- Gonzalez, R. D., Gómez R. y Viniegra M., **J. Catal.**,**111**, 429 (1988).
- 12.- Asomoza, M., T. López, R. Gómez, y Gonzalez, R. D. **Catal. Today**, **15**, 547 (1992).
- 13.- Asomoza, M., López, T., Zamalloa, A., Gómez, R., **New J. Chem**, **16**, 959 (1992).
- 14.- Gregg, S. J., y Sing, W. K. S., “**Adsorción, Surface Area y Porosity**,” **2 Ed. Academic Press**, New York, 1982.
- 15.- Everett, D. H., “ **The Solid-Gas Interface**”(E. A. Flood, Ed.), **2**, 1055, Edward Arnold Ltd., London. (1967).

- 16.- Saam, W. F., y Cole, M. W., **Phys. Rev. B.**, **11**, 1086 (1975).
- 17.- Ball, P. C., y Evans, R., **Europhys Lett.** **4**, 715 (1987).
- 18.- Seaton, N. A., **Chem. Eng. Sci.**,**46**, 1985 (1991).
- 19.- López, T., Herrera, L., Bosch, P., Gómez R. y Gonzalez, R. D., **J. Non-Crist. Solids.**, **148**, 773 (1992).
- 20.- Portillo, R., **Tesis maestría en química**, UAM (1984).
- 21.- Sinfelt; J. H., G. H. y F. W. Lytle, **J. Chem. Phys.** **72**, 4832 (1980).
- 22.- Bahman R. y Gonzalez R. D., **J. Catal.**, **123**, 113 (1990)
- 23.- Renbiao L., **J. Catal.**, **129**, 402 (1991)
- 24.- Cant W., **J. Catal.**, **108**, 323 (1987).
- 25.- Leendert H. S.,**Appl. Catal.**, **111**, 63 (1994).
- 26.- De Hartog A.J., Jongerius M. D, F. y Ponec V., **J.Mol.Catal.**,**60**,99 (1990).
- 27.- Ponec V., **J. Catal.**, **96**, 82 (1985).
- 28.- Córdoba, G., **Tesis de licenciatura en química**, UAP (1983).
- 29.- Kraemer, K. y Menzel, D., **Ber. Bunsengs. Phys. Chem.** **79**, 649 (1975).
- 30.- Kee Mc., **J. Catal.** **8**, 240 (1967).
- 31.- Sinfelt, J. H. y Barnett, A. E., Cusumano, J. A., Lan, Y. L., **J. Catal**, **42**, 227 (1977).
- 32.- Resasco D., Haller, G. L. y Wang, J., **J. Catal.**, **84.**, 447 (1983)

CAPÍTULO IV

ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Cálculos.

Velocidad de reacción.

la velocidad de reacción reportada se calculó según la siguiente ecuación^[1]:

$$v = \frac{F}{22400} * \frac{P_v}{760} * \frac{1000}{M} * \frac{273}{T} * \frac{\%C_t}{100}$$

donde:

F= Flujo de aire que pasa por el saturador (ml/s)

P_v= presión de vapor del reactivo en el saturador (torr.)

M=masa del catalizador en mg.

T=Temperatura ambiente (K)

%C_T= porcentaje de conversión total

V= Velocidad de reacción mol/gr. cat. s

La velocidad así calculada se expresa en moles de reactivo transformado por segundo y por gramo de catalizador.

ACTIVIDAD POR SITIO (TOF)

Este parámetro expresa la relación de moléculas de reactivo transformadas en la unidad de tiempo por sitio activo de metal y se calcula por la siguiente ecuación^[1]:

$$\text{TOF} = \frac{V \times N}{M s}$$

donde:

v = velocidad de reacción (moles/seg. gr. cat.)

N = número de avogadro (molécula/mol)

Ms = número de sitios activos por gramo de catalizador.

Selectividad:

Uno de los parámetros muy importantes en catálisis, dado que con su determinación se pueden hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico, se puede calcular con la siguiente ecuación^[1]:

$$\%Se = \frac{\%Ci}{\%C_T} * 100$$

$\%Ci$ = Porcentaje de conversión del producto “i” reportado directamente del cromatógrafo

$\%C_T$ = Porcentaje de conversión total

$\%Se$ = porcentaje de selectividad.

Cálculos para obtener la constante de desactivación:

La desactivación de catalizadores se presenta cuando se deposita carbón (autodesactivación), o venenos sobre los sitios activos, inhibiendo una reacción.

Podemos clasificar a los venenos como procedentes del catalizador mismo ó bien por impurezas. Un caso específico importante se tiene cuando las impurezas provienen de compuestos que contienen azufre, por ser este uno de los elementos que intervienen, con mayor frecuencia, en los procesos catalíticos.

También se tiene el envenenamiento por autodesactivación, cuando al menos uno de los participantes de la reacción, reactivo o producto, actúa como envenenante, como ejemplo tenemos a los residuos carbonaceos (coque), que se depositan en la superficie de los catalizadores, en especial durante las reacciones que involucran rompimiento de enlaces carbon-carbon.

Existe un modelo sencillo de análisis para la autodesactivación, propuesto por Levespiel y col. ^[2]. Para estudiar la autodesactivación producida por coque depositado en catalizadores metálicos soportados.

La expresión para calcular la autodesactivación esta dada por:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + K_d t$$

C_0 = conversión inicial

C = conversión al tiempo t

Al trazar gráficos C_0/C , se obtienen rectas cuyas pendientes están en relación directa con la constante de desactivación K'_d . lo que nos permite ver de una manera clara, las diferencias en cuanto a la resistencia a la desactivación de los diferentes catalizadores

Se realizaron las reacciones de hidrogenación de fenilacetileno, hidrogenólisis de n-heptano y reducción de "NO" vía CO para poder observar si hay un efecto geométrico en los catalizadores Ru-Cu, donde se cree que el Cu bloquea la actividad del Ru, y poder comparar la actividad de los catalizadores sol-gel con los impregnados.

Se ha demostrado que el Ru, como catalizador, posee actividad para muchas reacciones como Fischer-tropsch ^[3-4], isomerización^[5, 6] e hidrogenación selectiva ^[7], pero su estabilidad mecánica es baja^[8]. Se sinteriza a temperaturas relativamente bajas en tratamientos con oxígeno, también experimentan la pérdida sustancial de Ru debido a la formación de

óxidos volátiles y aunque su actividad de hidrogenación es muy alta su desactivación es muy rápida debido a la formación de residuos carbonaceos.

En cuanto a las reacciones catalíticas, está reportado que la hidrogenación de benceno sobre metales nobles es una reacción fácil e independiente del tamaño de partícula, los soportes de SiO_2 no interaccionan en la hidrogenación de benceno ^[9]. Específicamente, los catalizadores tradicionales que contienen Ru son muy activos para la hidrogenación de benceno, solo que son muy inestables, situación que cambia al adicionársele Cu^[10].

Con respecto a la hidrogenación de acetilenos, se ha comprobado que el paladio soportado en alúmina bien disperso, es efectivo para la hidrogenación parcial de acetilenos ^[11, 12].

Los catalizadores de platino pobremente dispersos, también poseen alta selectividad. Esto se atribuye a la deposición de residuos parcialmente polimerizados sobre las partículas metálicas produciendo un efecto similar a la disminución de tamaño de partícula ^[13]. Específicamente, se tiene reportado sobre la hidrogenación en Pt/ SiO_2 impregnado, que cuando las partículas metálicas son grandes, existe poca selectividad y cuando las partículas son pequeñas la selectividad es mayor. Esto se atribuye a que en partículas pequeñas la resistencia a la autodesactivación es mayor^[14-16]. Está

reportado que cuando a un metal noble se le adiciona uno inactivo, se obtiene mayor selectividad a etileno ^[17-18].

Reacción de hidrogenación de fenilacetileno.

El equipo utilizado se presenta en la figura 18, el sistema cromatográfico utilizado para analizar los productos de la reacción de hidrogenación de fenilacetileno fue a través de un cromatógrafo de gases marca Perkin-Elmer modelo sigma 4B, que utiliza un detector de ionización de flama, y una columna de acero inoxidable de 1/8 pulg. por dos metros de largo. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes:

Temperatura de la columna 110 °C

Flujo de nitrógeno por la columna 40 ml/min.

Presión de hidrógeno en el detector 20 psi.

Presión de aire en el detector 25 psi.

El cromatograma de los productos de reacción se obtuvo a través de un integrador-registrador marca Shimadzu C-R1A el cual permite el calculo simultáneo de las áreas relativas de cada componente.

La masa adecuada del catalizador depende de la actividad del mismo. Esta se deposita en el reactor para después reactivarlo a una temperatura de 400 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. y un flujo de hidrógeno de 3.6 lt/hr, a 400 °C se mantiene por espacio de 1 hr. Para después bajar la temperatura a 70 °C, y se lleva a cabo la reacción, haciendo

pasar el hidrógeno por el saturador, el cual contiene fenilacetileno a una temperatura de 13 °C y una presión de vapor de 3.3 torr. después de 6 minutos de que el catalizador está en contacto con el reactivo se procede a inyectar muestras al cromatógrafo. Los productos obtenidos fueron estireno y etilbenceno. El integrador acoplado al sistema cromatográfico nos permite obtener directamente el porcentaje de conversión para la reacción.

El equipo empleado se presenta en la figura 18:

- a).- Cilindros de H₂, N₂, y aire.
- b).- Saturador.
- c).- Reactor diferencial de lecho fijo.
- d).- Llaves de cuatro vías, para aislar, ya sea al saturador o al reactor.
- e).- Horno eléctrico y reóstato.
- f).- Indicador de temperatura.
- g).- Cromatógrafo de gases.
- h).- Integrador-registrador

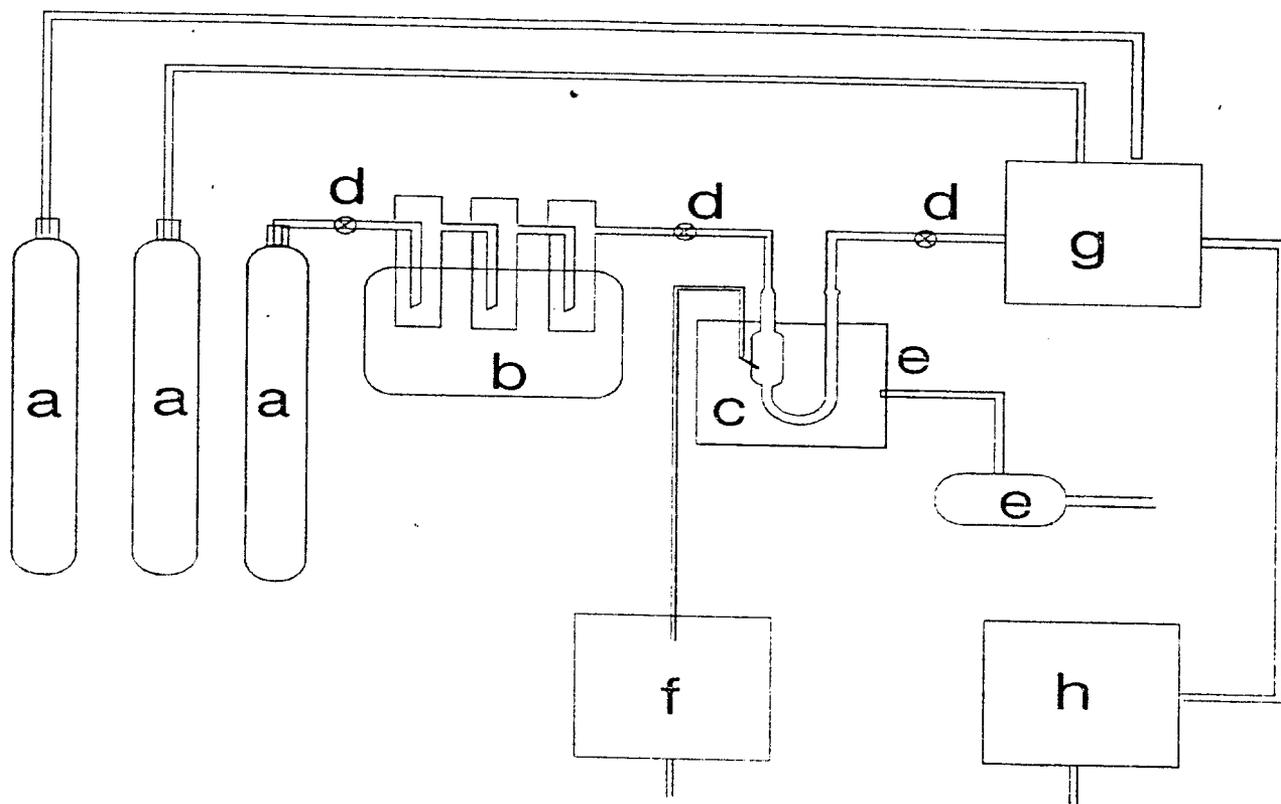


Figura 18. Tren catalítico

Discusión de resultados de hidrogenación de fenilacetileno

En la Tabla 9 se observa que el producto mayoritario en esta reacción es el estireno, tal como lo menciona Del Angel y Benitez^[18]. Lo que está de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto: $(C_6H_5C \equiv CH \rightarrow C_6H_5CH = CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_2 - CH_3)$ ^[19-20]. Hartog y col^[14] reportan un mecanismo para la hidrogenación del acetileno que es similar a este.

Tabla 9. Productos de hidrogenación de fenilacetileno en reacciones a 70 °C a los 22 minutos en el catalizador bimetalico, 23 minutos en los catalizadores monometalicos, calc. a 400 °C y 20 min. en los catalizadores calc. a 800 °C.

Catalizador	Etilbenceno(% de prod.)		Estireno(% de prod.)	
	calc. 400 °C	calc. 800 °C	calc. 400 °C	calc. 800 °C
Ru/SiO ₂ sol-gel	0.723	1.05	2.766	3.17
Ru/SiO ₂ imp.	1.512	1.55	6.516	2.91
Ru-Cu/SiO ₂	1.173	-	10.773	2.95
Cu/SiO ₂ sol-gel	-		-	
Cu/SiO ₂ imp.	-		-	

calc. = calcinación

Prod. = producto.

De la Figura 19 se observa la conversión de los catalizadores con Ru, en particular, en el catalizador Ru-Cu se encuentra que la conversión se mantiene por mayor tiempo, a diferencia de los monometalicos, donde decae rápidamente, sobre todo en el impregnado.

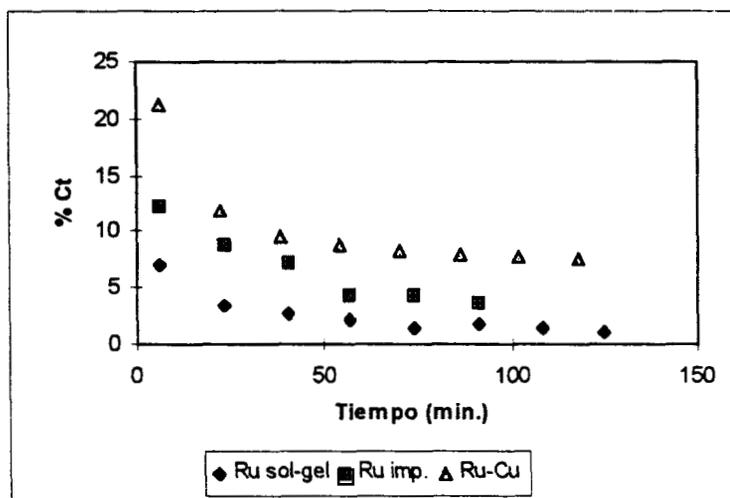


Figura 19. % de conversión en la reacción a 70 °C de hidrogenación de fenilacetileno catalizadores calcinados a 400 °C

En la figura 20, se observa que los catalizadores de Ru monometálicos tienen una velocidad de reacción menor, además esta decae más en menor tiempo, que la del bimetalico, indicando que los sitios activos tienden a envenenarse ^[8], no así el catalizador bimetalico Ru-Cu que su velocidad es mayor, aunque decae, no lo hace en la misma proporción que los monometálicos, esto es debido al efecto que produce el Cu cuando bloquea algunos sitios para la reacción de hidrogenólisis, como veremos cuando analicemos esa reacción, sin embargo la reacción de hidrogenación de fenilacetileno, probablemente, necesita menor cantidad de sitios activos o se puede llevar a cabo en sitios parcialmente bloqueados, ya que es de esperarse que la velocidad de hidrogenación disminuya en el catalizador bimetalico comparado a los monometálicos, además se produce la disminución de tamaño de partícula, lo que evita el autoenvenenamiento por coque. En cuanto a la velocidad de reacción en los catalizadores calcinados a 800 °C es mas baja que cuando estan calcinados a 400 °C debido a la

sinterización. Hay que mencionar que a las condiciones de reacción, la sílice y el Cu no tuvieron actividad.

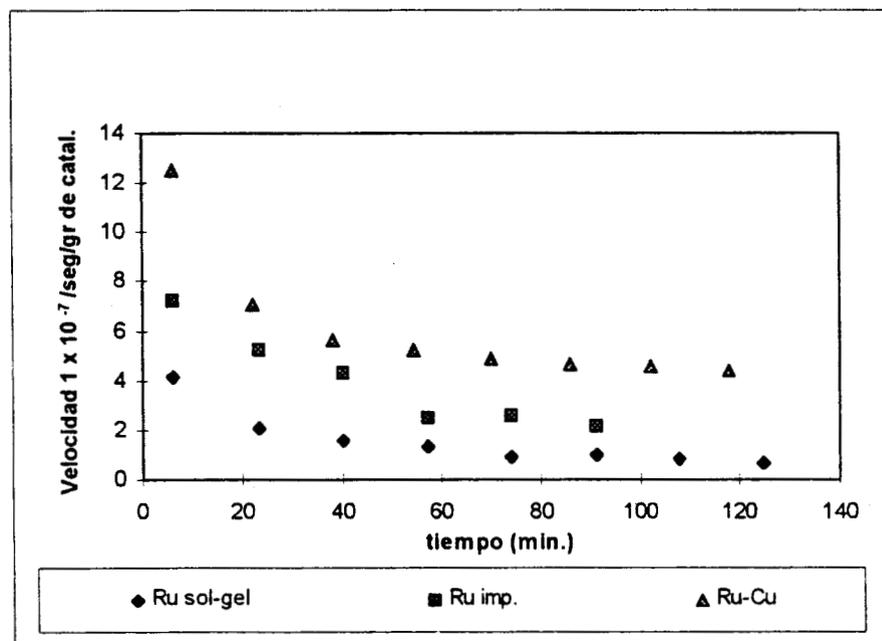


Figura 20. Velocidad de hidrogenación de fenilacetileno a 70 °C en catalizadores calcinados a 400 °C.

De la figura 21, observamos como la actividad por sitio del catalizador Ru-Cu/SiO₂ es mucho mayor, aun cuando tiende a desactivarse con el tiempo, no lo hace en la medida de los catalizadores monometálicos de Ru [21].

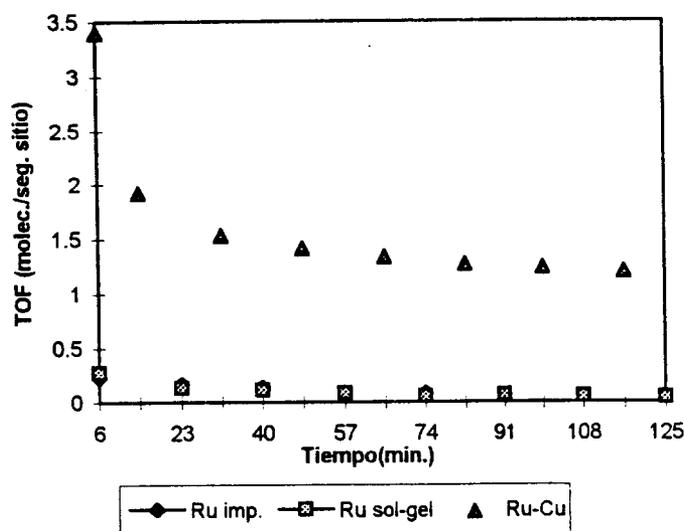


Figura 21. TOF de la Hidrogenación de fenilacetileno a 70 en catalizadores calcinados a 400 °C.

Todos los catalizadores tienen una selectividad mayor a estireno que a etilbenceno, en la Figura 22 se muestran los valores de selectividad de estireno y se aprecia que aunque son bastante similares, la selectividad máxima se alcanza con el catalizador bimetalico. Si observamos los valores de la Tabla 10, se ve que los catalizadores monometálicos tienen una actividad por sitio (TOF) menor, comparado al bimetalico, el cual mantiene 14 veces mayor actividad que los catalizadores monometálicos. Esto permite pensar, que la deposición de Cu sobre las partículas de Ru, producen un efecto similar a la disminución de tamaño de partícula como se menciona en los trabajos de Den Hartog ^[13]. Está reportado, que lo mismo ocurre en las reacciones de hidrogenación en Pt/SiO₂ impregnado. Ya que cuando las partículas metálicas son grandes, existe poca selectividad y cuando las partículas son pequeñas la selectividad es mayor, lo que se atribuye a que en partículas pequeñas hay una mayor resistencia a la autodesactivación ^[14-16]. El caso del catalizador bimetalico, al metal noble se le impregna un

metal dopante, y debido a esto se tiene una mayor selectividad a estireno. En la literatura se menciona como la hidrogenación de acetilenos es selectiva a etilenos [13-14, 17]. En la tabla 11 se ve que el catalizador bimetalico calcinado a 400 °C, tiene la mayor conversión total y selectividad a estireno. Pero cuando estan calcinados a 800 °C, la conversión total del catalizador bimetalico decae. Sin embargo, se vuelve altamente selectivo a estireno.

Tabla 10. Velocidad de reacción y actividad por sitio en hidrogenación de fenilacetileno a 70 °C, a los 22 min. en el catalizador bimetalico, 23 en los monometalicos calcinados a 400 C y 20 min. en los calc. a 800 °C.

CATALIZADOR	VELOCIDAD x 10 ⁷ (moles/s. x g. cat.)		TOF (molec./s. x sitio)
	calc. 400 °C	calc. 800 °C	calc. 400 °C
Ru/SiO ₂ sol-gel	2,0664	2.49	0,131
Ru/SiO ₂ imp.	5,2262	2.64	0,166
Ru-Cu/SiO ₂	7,0710	1.74	1,921
Cu/SiO ₂	—	—	—
Cu/SiO ₂	—	—	—

calc. = calcinación.

TOF = actividad por sitio.

cat. = catalizador

molec. = molécula

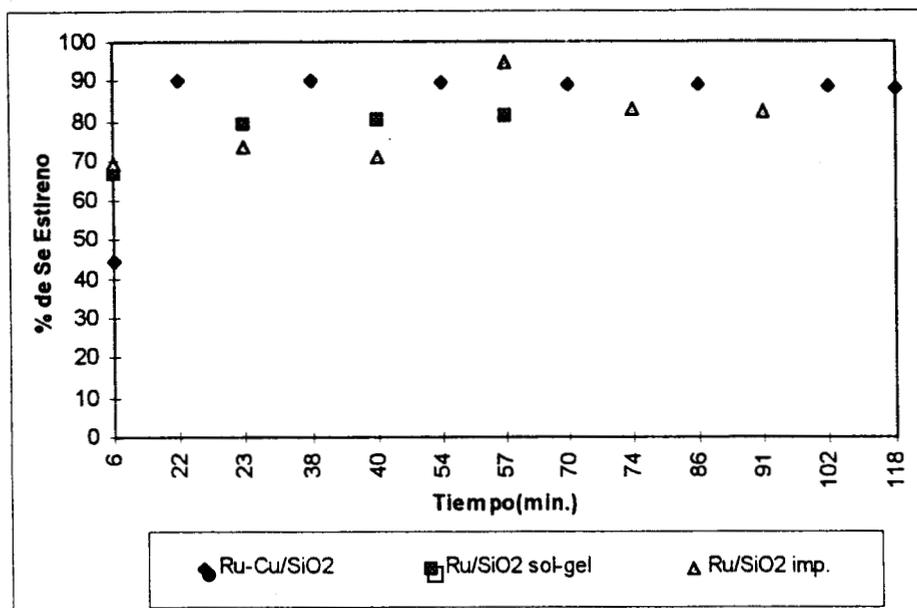


Figura 22. % de Se en Hidrogenación de fenilacetileno con temperatura de reacción de 70 °C y catalizadores calcinados a 400 C.

Tabla 11. Selectividades y conversiones totales de los productos de hidrogenación de fenilacetileno a 70 °C a los 22 minutos en el catalizador bimetalico, 23 min. en los monometalicos, calcinados a 400 °C y 20 min. en los calc. a 800 °C.

Catalizador	% de Se Estireno		% de CT.	
	calc. 400 °C	calc. 800 °C	calc. 400 °C	calc. 800 °C
Ru/SiO ₂ sol-gel	79,232	75	3,491	4.22
Ru/SiO ₂ imp.	73,802	65	8.829	4.46
Ru-Cu/SiO ₂	90,179	100	11.946	2.95
Cu/SiO ₂ sol-gel	—	—	—	—
Cu/SiO ₂ imp.	—	—	—	—

Se = selectividad

Ct = conversión total.

calc. = calcinación.

La constante de desactivación de nuestros catalizadores monometálicos. Figuras 23 y 24. tienen pendiente mayores, en comparación con la pendiente de la constante de autodesactivación del catalizador bimetálico, Figura 25.

De las Figuras de Co/C se puede ver como el catalizador bimetálico figura 25, desactiva menos, o es mas resistente que los monometálicos ^[21] Figuras (23-24).

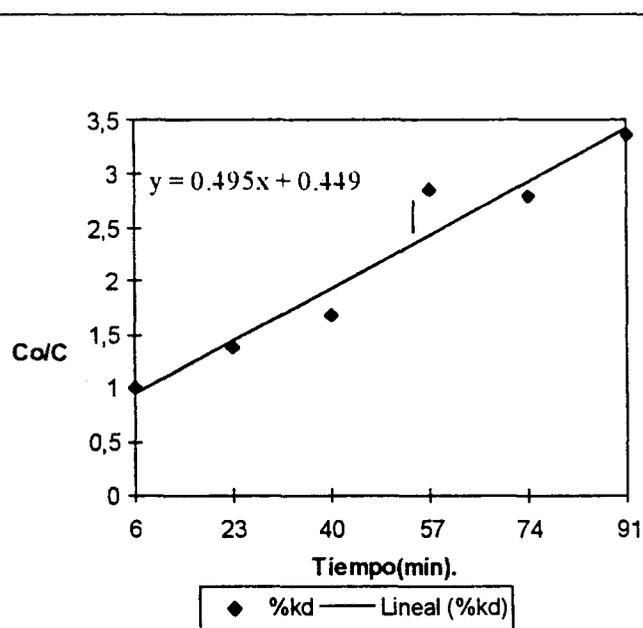


Figura 23. Co/C en la hidrogenación de fenilacetileno a 70 °C, en el catalizador Ru/SiO₂ impregnado calcinado a 400 °C.

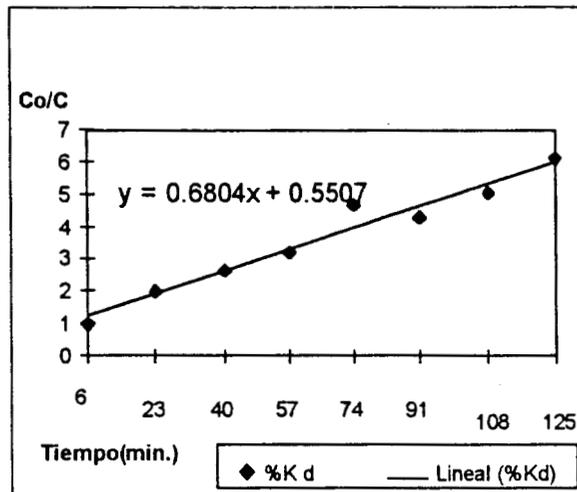


Figura 24. Co/C en la hidrogenación de fenilacetileno a 70 °C, en el catalizador Ru/SiO₂ sol-gel calcinado a 400 °C.

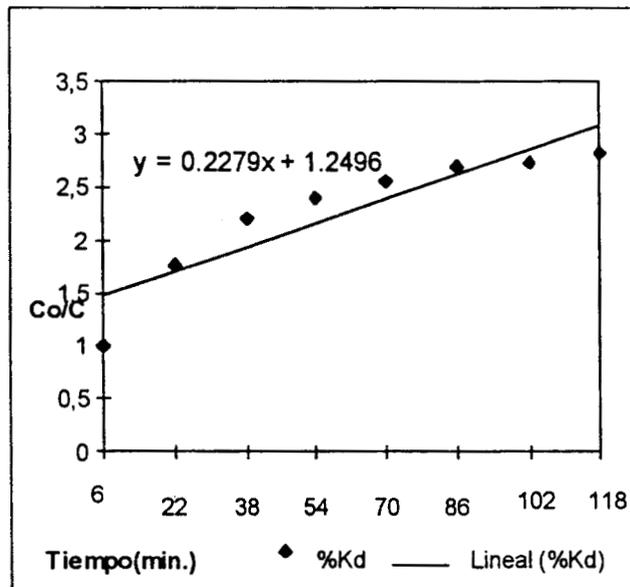


Figura 25. Co/C en la hidrogenación de fenilacetileno a 70 °C, en el catalizador Ru/SiO₂ sol-gel impregnado con Cu y calcinado a 400 °C.

Reacción de Hidrogenólisis de n-heptano

En la literatura se menciona que la hidrogenólisis de n-heptano es sensitiva a la estructura superficial del catalizador. La selectividad a hidrogenólisis profunda prevalece en partículas de Ru grandes y el rompimiento se da hasta formar moléculas de metano por lo que rápidamente se desactiva ^[22-25].

La hidrogenólisis de etano se ha investigado en catalizadores Ru-Cu/SiO₂ en donde se propone que existe efecto geométrico. En donde el Cu se encuentra en la superficie bloqueando a los átomos de Ru ^[26, 27].

Sinfelt^[26] explica como actúa el Cu en catalizadores Ru-Cu en las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación. De la siguiente manera y en base a datos de quimisorción de hidrógeno, encontró que la actividad catalítica en la hidrogenólisis de etano, variaba proporcionalmente a la cantidad de hidrógeno fuertemente adsorbido, es decir, cuando el hidrógeno es adsorbido fuertemente, también el etano es fuertemente adsorbido por la superficie metálica. En esta reacción, la fuerza de enlace entre los dos átomos de carbono en el intermediario quimisorbido varía de una manera inversa a la fuerza de enlace de los átomos de carbono con el metal, ya que la presencia de átomos de Cu en la superficie de los cristalitos metálicos de Ru enriquece la nube electrónica de este último, lo que hace que se debilite el enlace carbono-metal. Como el paso determinante de esta reacción es el rompimiento del enlace C-C, la actividad de hidrogenólisis necesariamente

tiene que disminuir. Para la reacción de hidrogenación el paso más importante, es la desorción del producto, y esta se ve favorecida por la disminución de la fuerza de enlace entre el hidrocarburo y el metal.

El equipo utilizado para la reacción de hidrogenólisis de n-heptano es el mismo de la Figura 18, que se utilizó también, en la reacción de hidrogenación de fenilacetileno. El cromatógrafo es de la marca VARIAN modelo 2800 con detector de ionización de flama. La columna es de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y 4 metros de longitud empacada con SE-30 al 30% sobre Chromosorb W.

Las condiciones cromatográficas fueron:

Temperatura de la columna	60 °C.
Flujo de hidrógeno en el detector	30 ml/min.
flujo de aire en el detector	300 ml/min.
Presión de nitrógeno en la columna	30 psi.

El registrador acoplado al cromatógrafo es marca VARIAN modelo A-25 y el integrador es CDS 111.

La reacción de hidrogenólisis de n-heptano se realiza de la siguiente manera:

Se colocó en el reactor el catalizador de masa conocida y se elevó la temperatura de la muestra a 400 °C, que corresponde a la temperatura de calcinación para reactivarlo por espacio de 1 hora en un flujo de hidrógeno de 3.6 lt/hr., posteriormente se enfrió el reactor hasta la temperatura de reacción (200 °C). Después se pasó hidrógeno a 0.36 lt/Hr. por el saturador para arrastrar el n-heptano que se encuentra a 0 °C, que corresponde a la presión de vapor de reactivo de 11.10 torr, se pasó el reactivo en el catalizador durante 6 minutos y después se procedió a inyectar en el cromatógrafo gas para su análisis.

Discusión de resultados de Hidrogenólisis de n-heptano

Con la reacción de hidrogenólisis de n-heptano se desea analizar el efecto de la impregnación del Cu al Ru/SiO₂ sol-gel. En la Tabla 12, podemos observar los datos de velocidad de reacción y la actividad por sitio.

Tabla 12. Velocidad de reacción y actividad por sitio en hidrogenólisis de n-heptano obtenidos a 24 minutos en el catalizador Ru sol-gel, 26 min. en el Ru impregnado y 23 min. en Ru-Cu. Todos calc. a 400 °C y 800 °C.

Catalizador	Velocidad x 10 ⁸ (moles/s. x g. cat.)		TOF (molec./s. x sitio)
	calc. 400 °C	calc. 800 °C	calc. 400 °C
*Ru/SiO ₂ sol-gel	4.428	0.25	0.0281
*Ru/SiO ₂ imp.	4.116	2.01	0.0130
**Ru-Cu/SiO ₂ .	1.254	0.22	0.0340
Cu/SiO ₂ sol-gel	–	–	–
Cu/SiO ₂ imp.	–	–	–

* Temperatura de reacción 200 °C

Calc.= Calcinación.

** Temperatura de reacción 400 °C

TOF = actividad por sitio

cat. = catalizador

molec. = molécula

La Figura 26 nos muestra que la conversión de los catalizadores es baja, pero lo es mas en el catalizador bimetalico, debido a que el Cu bloquea sitios superficiales activos, dado que se conoce que para que se lleve a cabo la hidrogenólisis se necesita mayor cantidad de sitios adyacentes que para la hidrogenación.

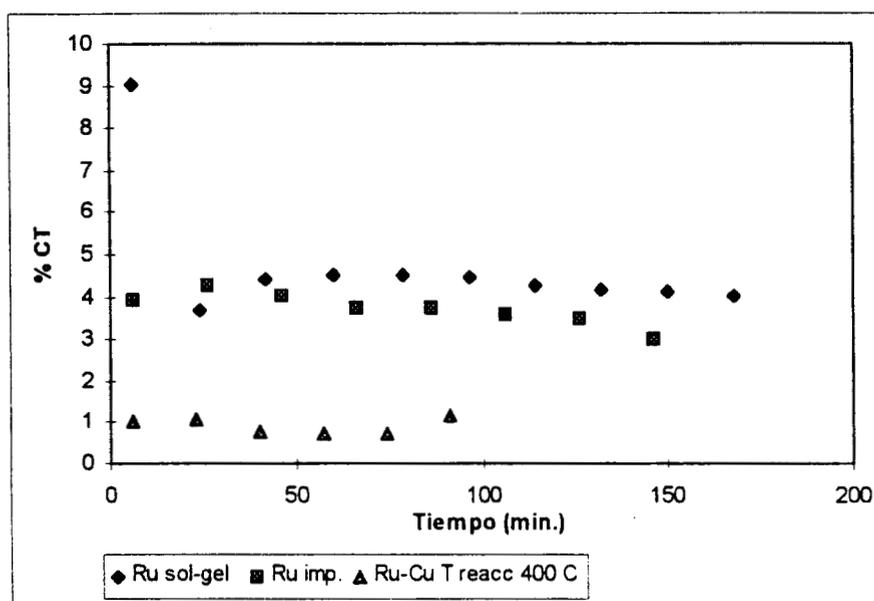


Figura 26. % de conversión en Hidrogenólisis de n-heptano a 200 °C de temperatura de reacción excepto Ru-Cu con catalizadores calcinados a 400 °C

La disminución de la velocidad de reacción del catalizador bimetálico con respecto de los monometálicos, es importante debido a la dilución del Ru por el Cu; también la actividad por sitio, que se muestra en la Figura 27 es diferente en los catalizadores monometálicos comparado con el catalizador bimetálico, si vemos la reacción en los monometálicos se llevó a cabo a 200 °C y la reacción en el bimetálico a 400 °C, lo que nos indica que este último desde un principio se encuentra desactivo para la reacción de hidrogenólisis, con lo que podemos observar que existe efecto geométrico y que esta es una reacción sensible al tamaño de partícula, como lo reportado por Sinfelt ^[5]. Aumentando o disminuyendo la temperatura de reacción solo se obtuvo hidrogenólisis selectiva a metano aun en el catalizador bimetálico que contiene un metal inactivo a la reacción a las condiciones de trabajo.

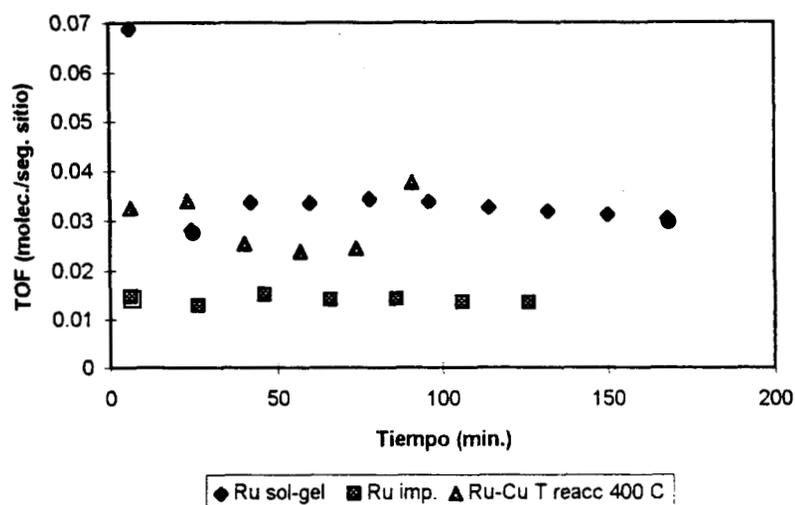


Figura 27. Actividad por sitio en hidrogenólisis de n-heptano a 200 °C excepto el catalizador Ru-Cu cuya temperatura de reacción fue 400 °C.

La constante de desactivación, Figuras 28 y 29 de los catalizadores monometálicos tienen pendiente mayores, en comparación con la pendiente de la constante de autodesactivación del catalizador bimetálico Figuras 30. Lo que nos indica que el catalizador bimetálico soporta más autodesactivación, aunque hay que aclarar que todos presentan poca actividad para esta reacción.

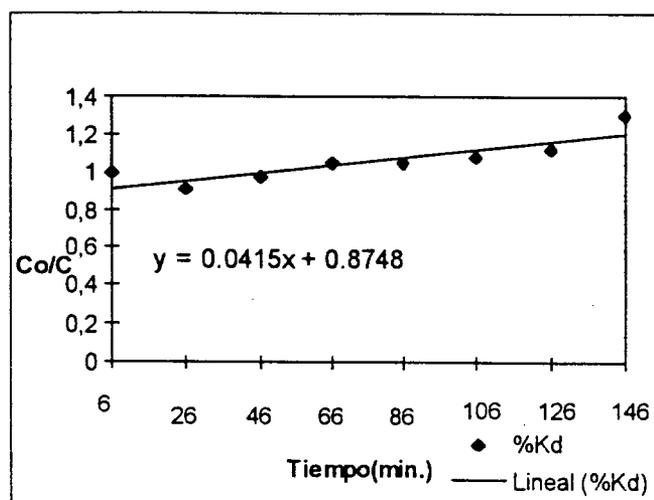


Figura 28. Co/C en la hidrogenólisis de n-Heptano a 200 °C, en el catalizador Ru/SiO₂ impregnado calcinado a 400 °C.

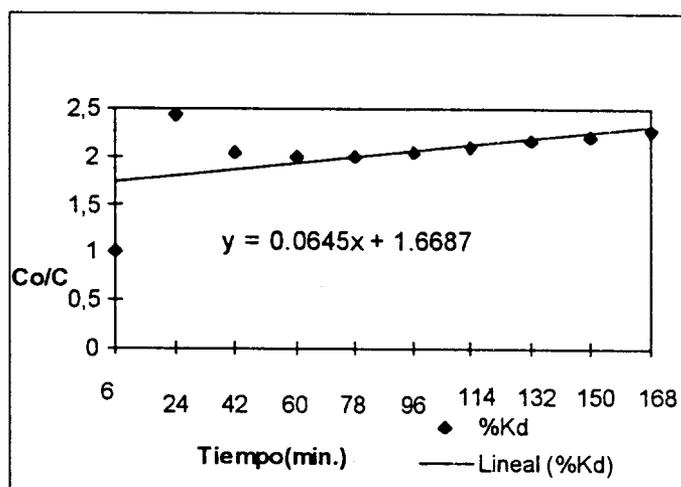


Figura 29. Co/C en la hidrogenólisis de n-Heptano a 200 °C, en el catalizador Ru/SiO₂ sol-gel calcinado a 400 °C.

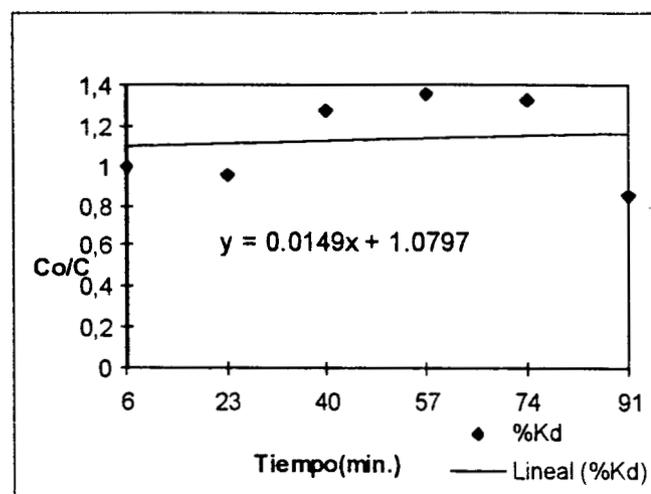


Figura 30. Co/C en la hidrogenólisis de n-Heptano a 400 °C, en el catalizador Ru/SiO₂ impregnado calcinado a 400 °C.

Evaluación de catalizadores Ru, y Ru-Cu en sílice en la reducción de “NO” vía “CO”.

La reducción de “NO” vía “CO” es una reacción no selectiva, que puede darnos información sobre la dispersión y el tamaño de partícula de los catalizadores en función de su conversión. En cambio, la reducción catalítica selectiva de “NO” se realiza en armonía con metales de transición, y los productos son el nitrógeno y el agua [28-31]. Voorhoeve ha clasificado la reacción “NO” vía “CO” como un proceso intrafacial donde el oxígeno de la estructura participa en la reacción [32].

De la literatura se conoce que los metales Ru, Rh y Pt reducen catalíticamente el “NO” vía CO [33-35].

La secuencia de reducción de “NO” vía CO en los metales del grupo VIII es Ru > Rh > Pt > Pd [36]. Sin embargo el Ru se ha estudiado poco en la reacción NO-CO, debido a que es inestable por la formación de Óxidos RuO₃ y RuO₄.

La reducción del “NO” se puede incrementar si al Ru se le impregna Cu, ya que primeramente se sabe que el Cu en presencia del Ru tiende a segregarse en la superficie del catalizador soportado modificando las propiedades de adsorción del metal noble [37]. Y en segundo lugar, los catalizadores de Cu son activos para reacciones de transformación de óxidos

de nitrógeno y representa un sistema modelo útil para el mejor entendimiento de aspectos fundamentales de los mecanismos de reacción química y la transformación catalítica de estos contaminantes ambientales. También los catalizadores de Cu soportados en SiO₂ muestran buena actividad catalítica en oxidación de CO^[38]. Huang y colaboradores observaron que la temperatura de reducción con H₂ y la carga de Cu tienen un efecto considerable en la actividad de la oxidación de CO, y reducción de NO con amoníaco. Probablemente, el cambio en actividad se deba al cambio en la distribución de las especies que contienen Cu como una consecuencia de los tratamientos térmicos^[39-41].

A últimas fechas se está intentando que la reacción de “NO” vía CO se lleve a cabo a bajas temperaturas específicamente con catalizadores Ru-Cu y Cu. En el caso del rutenio se sabe que en la reducción de NO es selectivo a N₂ como producto de reacción^[42], lo que es muy importante porque se puede utilizar como anticontaminante.

El sistema utilizado para caracterizar los productos de la reacción de reducción de NO vía CO. en los catalizadores Ru y Ru-Cu fue a través de un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 SE y un analizador de gases Nicolet 8220

Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Relación de CO:NO (3:1) en moles.

Flujo total 1,8 lt/h.

masa de catalizador 50 mg.

Resultados de la evaluación de los catalizadores Ru, y Ru-Cu en sílice en la la reducción de “NO” vía “CO”.

En la Tabla 13, se encuentran los resultados de % de conversión de los catalizadores Ru sol-gel, Ru impregnado y Ru-Cu.

Esta reportado^[36] que el Ru presenta altas conversiones en la reacción de reducción de “NO” vía CO y el Cu también presenta actividad aunque menos que el Ru^[38], hay que aclarar que la información no es la suficiente para discutir y concluir correctamente los resultados. Podemos observar que a 200 °C, el Ru sol-gel no reacciona. Sin embargo, al adicionarle Cu, este debe tener algún papel importante en el 15 % de conversión obtenido. A 300 °C el Ru/SiO₂ sigue sin reducir “NO” en cambio el bimetálico dio un valor 38 %. Vemos entonces como el Ru sin Cu no da conversión a temperaturas menores de 300 °C. A 400 °C los catalizadores Ru-Cu y Ru impregnado presentan 96 % de conversión y el Ru sol-gel tiene 90 % de conversión la cual aumenta 6 % al impregnarle Cu, esto probablemente se deba a que el Ru sol-gel esta menos accesible a los reactivos debido a los pretratamientos térmicos.

Tabla 13. % de conversión total en la reducción de “NO” vía CO a diferente temperatura.

CATALIZADOR	% Ct.	% Ct.	% Ct.
	200 °C.	300 °C.	400 °C.
Ru/SiO ₂ sol-gel	0	0	90
Ru/SiO ₂ imp.	0	3.84	96.15
Ru-Cu/SiO ₂	15.38	38.46	96.15
Cu/SiO ₂ sol-gel	–	–	–
Cu/SiO ₂ imp.	–	–	–

Ct = conversión total

CONCLUSIONES GENERALES:

Cuando los catalizadores se preparan por el método sol-gel el metal puede encontrarse tanto en la superficie como en la red, y al calcinarse el metal migra a la superficie. Por lo tanto la sinterización y sublimación del Ru no se presenta en sólidos preparados por el proceso sol-gel.

El área de las muestras sol-gel es mucho mayor que la obtenida por métodos tradicionales. Además se observa que los catalizadores tienen una superficie muy hidroxilada.

Los diámetro de poro es muy homogéneo en todos los catalizadores calcinados a 400 °C y los calcinados a 800 °C.

La información obtenida a partir de áreas BET y FTIR nos muestran materiales con amplia resistencia a los cambios de temperatura, que implica homogeneidad y resistencia a la erosión.

La quimisorción de CO es mucho más pequeña en el catalizador bimetalico, que en los catalizadores monometálicos, por el bloqueo de los sitios activos de Ru por el Cu y por la cantidad de Ru que se encuentra ocluido.

La dispersión obtenida por la quimisorción de CO es muy baja, por lo tanto, el tamaño de partícula es grande en todos los catalizadores.

Cuando se calcinaron los catalizadores a 800 °C no se logro determinar el CO quimisorbido por la sinterización y sublimación del Ru .

Todos los catalizadores presentan buena dispersión cuando se hace la medición por microscopía electrónica de transmisión y además el catalizador bimetalico presenta una distribución de tamaño de partícula muy homogéneo.

En este trabajo se estudiaron catalizadores Ru, Cu, y Ru-Cu en sílice sol-gel e impregnados. En cuanto a la actividad catalítica en la hidrogenación de fenilacetileno, se encontró un cambio importante en la velocidad de reacción del catalizador bimetalico con respecto a los monometalicos. Se puede ver que el Cu evita el envenenamiento debido a la diferencia en la actividad con respecto a los monometalicos de Ru presentando una alta actividad y selectividad.

En la reacción de hidrogenólisis de n-heptano, la actividad por sitio nos muestra claramente que el Cu diluye el conjunto de átomos de Ru necesario para que se lleve a cabo la reacción: Inhibe la reacción de craqueo.

La reacción de reducción de "NO" vía CO nos muestra que el catalizador de Ru impregnado monometalico y el bimetalico presentan una conversión superior al 90 % a temperatura de 400 °C. Esto hace que dichos catalizadores sean una propuesta para su aplicación en convertidores catalíticos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Tzompantzi M. F., **Tesis de maestría**, Dic. 1993.
- 2.- Khang S. y O. Levespiel, **Ind. Eng. Chem. Fundamen**, **12**, 185 (1973).
- 3.- Araki, M. Ponec V., **J. Catal.** **44**, 439 (1976).
- 4.- King, D. L., **J. Catal.**, **51**, 386 (1978).
- 5.- Sinfelt, J. H., **Adv. Catal.** **23**, 91 (1973).
- 6.- Figueras, F. y Coq, B., **J. Mol. Catal.**, **40**, 579 (1987)
- 7.- Sachtler, W. M. H., Dorgelo, G. J. H. y Jongepier, R., “**Basic problems in thin film physics**” p. 218 Van der Hock and Ruprecht, Gottingen, (1986)
- 8.- Resasco D., Haller, G. L. y Wang, J., **J. Catal.**, **84.**, 447 (1983)
- 9.- Gomez R., Corro, G., Diaz. G., Maubert, A. y Figueras, F., **Nouv.J. Chim.**, **4**, 677 (1980).
- 10.- M. C. Schoenmaker-Stolk, J. W. Verwijs, Don J. A., y Scholten J. J. F., **Appl. Catal.**, **29**, 91(1987).
- 11.- Steen P. J. v. d. y Scholten J. J. F., “**Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis**”. Berlin, Verlag Weinheim, 1984, Vol. II, p.659
- 12.- Plate W. y A. H. Weiss: **Proc 9th int. Congr. Catal.**, **Vol. 3**, p. 1230 Chem. Inst. Can., M. J. Phillips, M. Ternan Eds., **Ottawa, Ontario** 1988.
- 13.- Den Hartog A. J., Holderbush, M., Rappel, E. y Ponec, V. **Proc. 9 - th int. Congr. on Catal.**, **Vol. 3.**, **Calgary** 1988, p. 1174.
- 14.- De Hartog A.J., Deng, F., Jongerius M. D, F. y Ponec V., **J.Mol.Catal.**,**60**,99 (1990).

- 15.- Sassen N.R.M., den Hartog A. J., F. Jongerius, J.F.M. A., Aarts, J. C. M. y Ponec V., **Faraday Disc. Chem. Soc.** **87**, 311 (1989).
- 16.- Somorjai G. A. y Blakely D. W., **Nature**, **258**, 580 (1975).
- 17.- Pestman R., Den Hartog A.J., Rappl, E. y Ponec V., **Catal. Lett.**, **4**, 287 (1990).
- 18.- Del Angel G. y Benitez J. L., **J. Mol. Catal.**, **94**, 409 (1994).
- 19.- Boitiaux J. P., **Appl. Catal.**, **6**, 41 (1983).
- 20.- Del Angel G. y Benítez J. L., **React. Kinet. Catal. Lett.**, **51**, 547 (1993).
- 21.- Ponec V., **Int. J. Quant. Chem.**, XII-2, 1 (1977).
- 22.- Figueras, F., **Studies on surface science on catalysts; Trieste, Italy, in press.**
- 23.- Sarkany, A., **J. Chem. Soc., Fadaray Trans.** **1**, 73 1699 y 73 (1977).
- 24.- Broekhoven V. y Ponec, V., **J. Mol. Catal.**, **25**, 109 (1984).
- 25.- Ponec, V., **Adv. Catal.** **32**, 42 (1982).
- 26.- Sinfelt, J. H., Lam, Y. L., Cusumano, J. A. y Barnett, A. E., **J. Catal**, **42**, 227 (1977).
- 27.- Sinfelt, J. H. **Bimetallic Catalysts, concepts and Applications; Wiely: NewYork**, (1983).
- 28.- Libby W. F., **Science (Washington)**, **171**, 499 (1971).
- 29.- Kharton V. V. y P. P. Zhuk., **Inorg. Mater.**, **27**, 2240 (1991).
- 30.- Ohbayashi H., **J. Appl. Phys.**, **13**, 1 (1974).
- 31.- Jonker G. H., **Physica.**, **19**, 120 (1953).
- 32.- Voorhoevea R. J. H., **Ann. N. Y. Acad. Sci.**, **272**, 3 (1976).

- 33.- Taylor K. C., Automotive Catalytic Converters; in “ Catálisis Science and Technology”(J. R. Anderson y M. Boudart, Eds.), Vol. 5 Springer-Verlay, Berlin, 1984.
- 34.- Schlatter J. C., **J. Catal.**, **49**, 42 (1977).
- 35.- Oh S. H. y Carpentier, J. E., **J. Catal.**, **98**, 178 (1986).
- 36.- Kobylinski T. P. y Taylor, V. W., **J. Catal.**, **33**, 376 (1974).
- 37.- Mc Cabe R. W. y Mitchell, P. J., **Appl. Catal.**, **27**, 83(1986).
- 38.- Centi G., **Appl. Catal A: 132**, 179 (1995).
- 39.- Centi G., **Appl. Catal A: 132**, 179 (1995).
- 40.- Huang T. J. y Yu T. C., **Appl. Catal.**, **71**, 275 (1975).
- 41.- Huang T. J. y Yuand T. C., **Appl. Catal.**, **52**, 157 (1989).
- 42.- Ravindranathan K., **J. Catal.**, **126**, 572 (1990).