



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**HIDROGENACION DE O-XILENO Y BENCENO EN
CATALIZADORES SOPORTADOS DE
RUTENIO, RODIO Y PALADIO**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
PRESENTA**

**MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ
MEXICO, D. F. MAYO, 1990**

JURADO

**DR. RICARDO GOMEZ
DR. ANTONIO CAMPERO
DRA. GABRIELA DIAZ
DR. FRANCISCO HERNANDEZ
DR. ALBERTO VELA**

**PRESIDENTE
SECRETARIO

VOCALES**

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F. C.P. 09340. Tel.: 686-03-22

Este trabajo fué realizado en el Laboratorio de Catálisis
del Departamento de Química, bajo la dirección del Dr. Ri-
cardo Gómez Romero

A Salvador, mi esposo y compañero
por su apoyo y su
cariño

A Sofía,
mi niña "...Un pájaro
con una risa capaz de
arrastrar a la noche-
hasta el Sol"

Con cariño a

Alicia y Arturo, mis padres y ejemplos

Patricia, Marco y Javier, mis hermanos

AGRADECIMIENTOS

A los Dres. Antonio Campero, Gabriela Díaz, Ricardo Gómez, Francisco Hernández y Alberto Vela por haber aceptado formar parte del jurado de esta Tesis y por sus valiosos comentarios.

A los Dres Marco Antonio Quiroz y Manuel Barceló quienes me impulsaron a seguir estudios de posgrado y me brindaron su amistad.

A los Dres. Carlos Damián, Vicente Mayagoitia, Pancraccio Palting, Fernando Rojas y Annik Vivier, excelentes profesores que me transmitieron su gusto por la Química.

A los Maestros Julia Aguilar, Irma Rodríguez, Elba Ortiz, Salvador Tello, Arturo Rojo y Rafael Zubillaga por su amistad.

Finalmente, pero jamás al último, a mis amigos en las buenas y en las malas Gilberto Córdoba, Nancy Martín, Alejandro López y Patricia Villamil.

INDICE

INTRODUCCION GENERAL	1
CAPITULO I: Hidrogenación de o-xileno Ru, Rh y Pd soportados	3
I.1 Introducción	4
A. Paladio	
I.2.A. Resultados	8
I.3.A. Discusión	19
B. Rutenio	
I.2.B. Resultados	31
I.3.B. Discusión	35
C. Rodio	
I.2.C. Resultados	40
I.3.C. Discusión	44
D. Comparación entre Ru, Rh y Pd	47
I.4 Conclusiones	50
I.5 Referencias	51
CAPITULO II: Catalizadores Bimetálicos Ru-Pd/SiO ₂	55
II.1 Introducción	56
II.2 Resultados	61
II.3 Discusión	75
II.4 Conclusiones	81
II.5 Referencias	82
APENDICE 1: Parte Experimental	85
APENDICE 2: Modelos de Desactivación	92

INTRODUCCION GENERAL

El presente trabajo es un estudio básico de reacciones de hidrogenación en catalizadores metálicos soportados.

En el primer capítulo se ha enfocado la atención a la reacción en sí, para determinar la dependencia que guarda ésta con algunos parámetros fisicoquímicos del catalizador. La reacción estudiada es la hidrogenación de o-xileno y los sistemas utilizados para caracterizarla son catalizadores monometálicos de rutenio, rodio y paladio soportados tanto en un material inerte, la sílice, como en materiales con propiedades ácidas importantes, la γ -alúmina y la sílice-alúmina.

Se propone alcanzar básicamente tres metas, que son:

1. obtener un modelo de reacción que pueda explicar satisfactoriamente la producción de isómeros trans-hidrogenados, al hidrogenar moléculas del tipo del o-xileno en superficies metálicas,
2. encontrar la dependencia, o no-dependencia, de la estereoselectividad en la hidrogenación de o-xileno (relación de cantidades producidas de los isómeros cis- y trans-dimetilciclohexanos), con la dispersión del metal y
3. encontrar el efecto que tiene un soporte ácido sobre la estereoselectividad de los metales estudiados en la hidrogenación de o-xileno.

En el segundo capítulo de este trabajo, la atención va dirigida principalmente a los catalizadores. El interés fundamental de este estudio es entender mejor los efectos sinérgicos que normalmente muestran los sistemas bimetálicos en reacciones de hidrogenación. Para lograr este objetivo se seleccionó al sistema bimetálico formado por rutenio y paladio, ya que en reacciones de hidrogenación el rutenio es mucho más activo que el paladio. Por otra parte se conoce que tanto Ru como Pd, en combinación con otros metales, han mostrado incrementos de actividad notables para reacciones de hidrogenación.

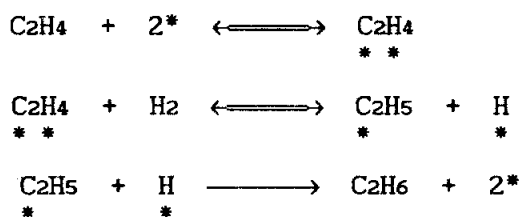
CAPITULO I

HIDROGENACION DE O-XILENO EN Ru, Rh y Pd

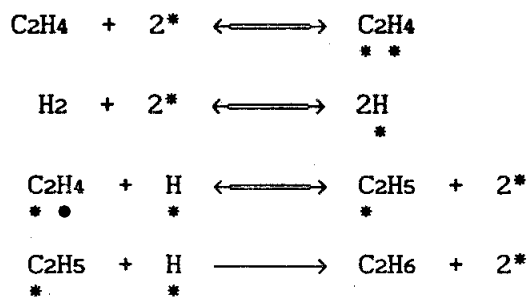
I-1. INTRODUCCION

En los primeros años de la década de los cincuentas aparecieron los primeros estudios concernientes a la hidrogenación catalítica de bencenos sustituidos. El principal objetivo de estos trabajos fue el de obtener información acerca del mecanismo de la hidrogenación catalítica. En estos estudios se tomaron como base tanto el mecanismo de Twigg-Rideal [1] como el de Horiuti-Polanyi [2].

MECANISMO DE TWIGG-RIDEAL



MECANISMO DE HORIUTI-POLANYI



Ambos mecanismos pueden explicar la cinética experimental de la hidrogenación bajo condiciones suaves, esto es, orden cero para el hidrocarburo y uno para el hidrógeno. Sin embargo, el mecanismo de Twigg-Rideal no puede explicar el hecho de que al aumentar la presión,

disminuya la velocidad de intercambio H-D y aumente la velocidad de hidrogenación [3], mientras que el mecanismo de Horiuti-Polanyi si prevee esta situación.

De acuerdo con el mecanismo de Horiuti-Polanyi la adición de hidrógeno a olefinas o anillos aromáticos polisustituídos se hará desde la superficie del catalizador; por lo tanto, puede explicarse fácilmente la obtención de los isómeros cis en la hidrogenación de olefinas cíclicas disustituídas o de xilenos. Sin embargo la producción de trans-dimetilciclohexanos no puede ser explicada directamente por este mecanismo, a menos que se considere la isomerización de un doble enlace. En este sentido, Siegel y Dunkel [4] observaron productos similares en la hidrogenación de xilenos y dimetilciclohexenos (1,2 y 2,3) sobre catalizadores de Pt. Por otra parte parece existir una relación directa entre la capacidad de un metal para isomerizar dobles enlaces y su estereoselectividad. Así, el Pd, cuyo poder isomerizante es grande, produce grandes cantidades de trans-1,2-dimetilciclohexano (t-DMCH) [5,6], mientras que los catalizadores de Pt, en donde la isomerización es relativamente más lenta que la hidrogenación, la relación de isómeros cis-trans es aquella dictada por la retención de configuración [7]. Basándose en estos hechos, Siegel y col. [8] sugirieron que los cicloalquenos producidos por la adición cis de 4 átomos de hidrógeno a la molécula de xileno, son desorbidos de la superficie del catalizador para después ser readsorbidos (sobre la otra cara de la molécula) y reducidos totalmente, produciendo así los isómeros trans-hidrogenados.

De hecho, se han observado cicloalquenos en los productos de reacción de xilenos [9,10], sin embargo, para justificar la esteoquímica observada, mas del 50% del hidrocarburo aromático debería hidrogenarse a través del ciclohexeno desorbido, y se ha mostrado que esta fracción es pequeña [9]. Por ejemplo, Hartog y col. concluyeron que en la hidrogenación de benceno en catalizadores de Ru, solo el 1% de las moléculas hidrogenadas se desorben como ciclohexeno mientras que el resto es totalmente hidrogenado durante una sola estadía en la superficie [11].

Tomando en cuenta estos resultados, Siegel hizo notar que debe existir un mecanismo por medio del cual, una molécula de xileno pueda ser hidrogenada al isómero trans-dimetilciclohexano correspondiente, sin abandonar la superficie del catalizador [12], pero no propuso ningún mecanismo en este sentido.

Es importante señalar que todos los estudios mencionados hasta ahora fueron realizados en fase líquida. Por otra parte, y debido a las fechas de publicación de estos trabajos, se dió muy poca atención a la caracterización de los catalizadores empleados. Por este motivo no se tiene ningún conocimiento acerca de las propiedades fisicoquímicas del catalizador que, finalmente, determinen su desempeño catalítico, es decir, no se ha estudiado la posible relación entre la estereoselectividad y parámetros tales como el tipo de soporte empleado en la preparación del catalizador o la dispersión del metal en cuestión.

Los objetivos de este capítulo son, por lo tanto, estudiar la estereoquímica de la adición de hidrógeno a la molécula de orto-xileno con catalizadores de paladio, rutenio y rodio soportados.

Las metas inmediatas son :

- 1) proponer un modelo de reacción para explicar la trans-adición,
- 2) obtener una correlación entre la dispersión metálica y la estereoselectividad y
- 3) encontrar la relación existente entre la acidez del soporte y la estereoselectividad del metal en la reacción.

A. PALADIO

I-2.A RESULTADOS

DISPERSION

En la Tabla 1 se muestran los diferentes catalizadores de paladio que se estudiaron y se indican los datos obtenidos de la adsorción de hidrógeno (H/Pd), la adsorción de monóxido de carbono (CO/Pd) y la titulación de hidrógeno por oxígeno (O/Pd).

Los valores de H/Pd y CO/Pd fueron obtenidos por extrapolación a presión cero en las isothermas de adsorción. Para calcular la cantidad de oxígeno adsorbido en la titulación, se utilizó la estequiometría reportada por Benson y Boudart [13].

Considerando la estequiometría $H : Pd_{\text{superficial}} = 1$, la cantidad H/Pd representa la dispersión de paladio. Como puede observarse, los valores de dispersión obtenidos por quimisorción de hidrógeno (H/Pd) son ligeramente mayores a los obtenidos por titulación de hidrógeno por oxígeno (O/Pd), asumiendo, en este último caso, una estequiometría $O : Pd_{\text{superficial}} = 1$. Esta pequeña diferencia entre ambos métodos puede ser debida al hidrógeno comunmente llamado "adsorbido reversiblemente" o "adsorbido débilmente", ya que en la técnica gravimétrica, este hidrógeno es desorbido de la superficie, por bombeo, antes de que se admita el oxígeno a la celda de adsorción.

La cantidad CO/Pd simplemente expresa el número de moléculas de CO adsorbidas por átomo de paladio presente en el catalizador. Este valor no se ha tomado como análogo a la dispersión debido a la incertidumbre que existe en la estequiometría de adsorción del monóxido de carbono sobre superficies de paladio [14,15].

La cantidad definida como CO/H se obtuvo al relacionar el número de moléculas de monóxido de carbono adsorbidas con respecto al número de átomos de hidrógeno adsorbidos, i. e. representa, en principio, la estequiometría de adsorción de monóxido de carbono sobre paladio. Podemos observar que este valor es menor que la unidad para todos los catalizadores, y puede ser explicado por la formación de especies adsorbidas en forma puenteada [16].

Los catalizadores cuyo contenido metálico es 2% en peso, presentan un tamaño de partícula (d_H en la Tabla 1) mayor a 2.0 nm. (Este valor fué calculado de los datos de quimisorción de hidrógeno). Debido a ésto, es de esperarse que los efectos producidos por la dispersión, en el comportamiento catalítico, no sean importantes.

Por otra parte, el catalizador de paladio soportado en sílice con un contenido metálico de 0.5% en peso, presenta un valor alto de dispersión metálica (0.87) que corresponde a un tamaño de partícula promedio de 1.2 nm. Por lo tanto, este catalizador será utilizado para estudiar el posible efecto de la dispersión sobre el comportamiento catalítico del paladio.

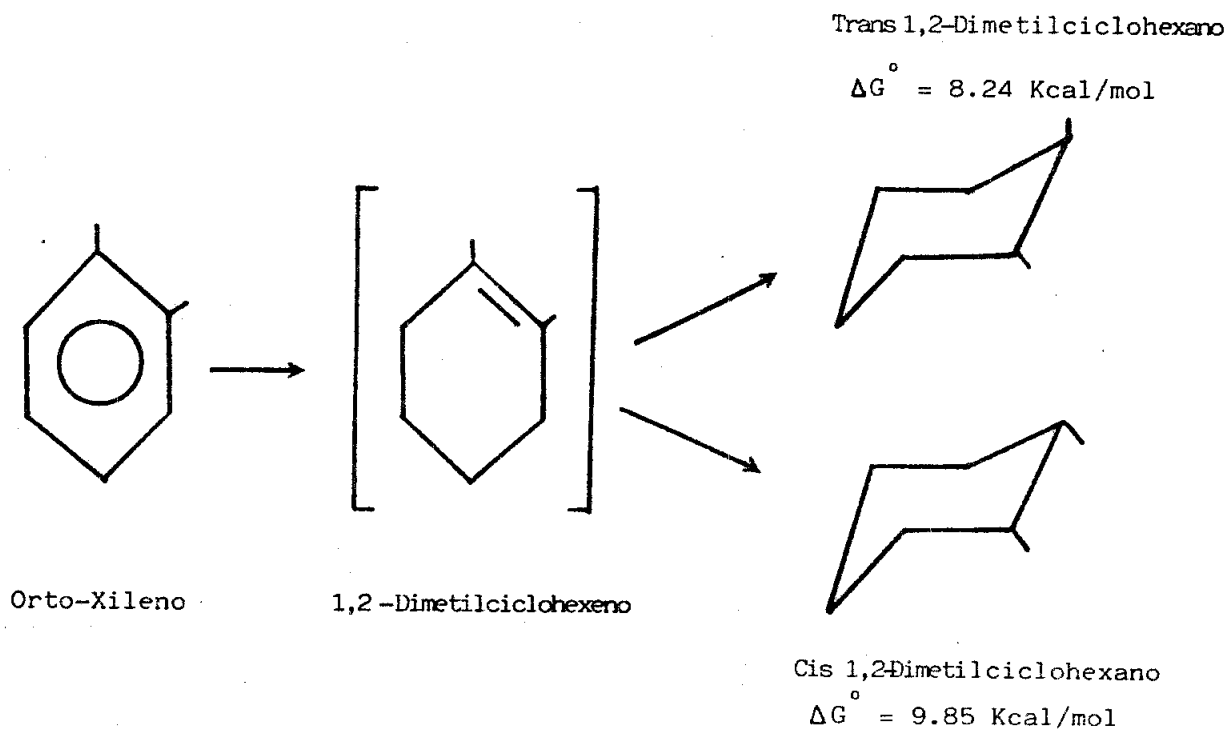
Tabla 1. Catalizadores de Pd soportados. Adsorción de hidrógeno y monóxido de carbono y titulación hidrógeno-oxígeno a 343 K.

CATALIZADOR	%w Pd	SOPORTE	H/Pd	O/Pd	CO/PD	CO/H	dH* (nm)
Pd2/S	2.0	SiO ₂	0.29	0.19	0.09	0.31	6.6
Pd0.5/S	0.5	SiO ₂	0.87	0.82	0.49	0.56	1.2
Pd2/A	2.0	γ -Al ₂ O ₃	0.37	0.1	0.18	0.48	2.9
Pd2/S-A	2.0	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.24	0.18			4.4

* Tamaño promedio de partícula en base a quimisorción de hidrógeno.

ACTIVIDAD CATALITICA

Las medidas de actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de o-xileno, fueron obtenidas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 363 y 433 K, con una presión parcial de o-xileno de 375 Pa y bajo una presión total igual a la atmosférica (59.8 KPa). Bajo estas condiciones experimentales se encontró un orden de reacción con respecto al o-xileno igual a cero; los productos detectados fueron cis y trans 1,2 dimetilciclohexanos y 1,2-dimetilciclohexeno.



Durante los experimentos no se observó desactivación del paladio durante el tiempo en el cual se midió la actividad catalítica, ni a una temperatura constante (aproximadamente 30 minutos), ni en las secuencias de aumentar y disminuir la temperatura de la reacción.

En la Tabla 2 se encuentran reportados los valores de actividad por sitio (TOF) y la selectividad (S_1) a 413 K, así como la energía aparente de activación (E_{a1}) medida entre 363 y 433 K, para cada uno de los productos de reacción.

Para calcular los valores de actividad por sitio, se utilizó el número de sitios activos de paladio obtenido de la quimisorción de hidrógeno, correspondiente a cada catalizador (H/Pd, Tabla 1), ya que, como se mencionó anteriormente, con este valor se toma en cuenta tanto a los átomos de Pd que adsorben fuertemente al hidrógeno como aquellos que los adsorben débilmente.

De los valores de la Tabla 2, podemos observar que el catalizador soportado en sílice-alúmina mostró la mayor actividad por sitio. Sin embargo, la razón entre los valores de actividad, del catalizador más activo al menos activo, no es mayor que un factor 3.

También hay que notar que para un mismo soporte (SiO_2) pero diferentes dispersiones metálicas (0.87 y 0.29), la actividad es, considerando la heterogeneidad de los catalizadores y el error experimental, prácticamente la misma, esto es, 7.94×10^{-3} y 5.71×10^{-3} ,

respectivamente.

Los valores de energía aparente de activación fueron calculados de los gráficos de Arrhenius (Apéndice 1). Los subíndices t, c y o en la Tabla 2, representan al isómero trans-1,2-dimetilciclohexano (t-DMCH), al isómero cis-1,2-dimetilciclohexano (c-DMCH) y al 1,2-dimetilciclohexeno, respectivamente. El isómero t-DMCH es el producto que presenta el valor mas grande de energía aparente de activación, y ésto es independiente del catalizador que se analice. El valor de energía aparente de activación que sigue en magnitud, corresponde a la producción del isómero c-DMCH. La olefina (1,2dimetilciclohexeno) que se desorbe de la superficie de paladio es la que tiene el valor mas pequeño de energía de activación.

La estereoselectividad fué definida como:

$$S_i = \frac{r_i}{r_c + r_t + r_o} \times 100$$

donde r_i representa a la velocidad de formación del producto i ésimo y los subíndices t, c y o tienen el significado ya mencionado.

Los valores de estereoselectividad que aparecen en la Tabla 2 fueron obtenidos a 413 K y es importante hacer notar que estos valores no son función del tiempo de reacción y permanecen constantes en un intervalo de tiempo de hasta 3 hrs. La selectividad, sin embargo, sí es una función de la temperatura, incrementándose el valor S_i conforme

se incrementa la temperatura de reacción para todos los sistemas estudiados (Fig. 1).

Los resultados mostraron que el isómero t-DMCH fué el producto mas favorecido, ésto es, $St > Sc > So$. Sin embargo, al comparar los distintos catalizadores, surgen las siguientes observaciones:

i) la selectividad para el t-DMCH aumenta si la dispersión de paladio se incrementa, considerando el mismo soporte (SiO_2), sin modificarse la selectividad hacia la olefina y

ii) al aumentar el grado de acidez del soporte, aumenta la producción del t-DMCH, i. e., la St se incrementa según el orden $SiO_2 < Al_2O_3 < SiO_2-Al_2O_3$.

Tabla 2. Actividad, selectividad, y energía aparente de activación de catalizadores de paladio en la hidrogenación de o-xileno a 413 K.

CATALIZADOR	TOF $\times 10^3$ molec/sitio/s	SELECTIVIDAD *			ENERGIA DE ACTIVACION kJ/mol		
		St	Sc	So	Eat	Eac	Eao
Pd2.0/S	5.04	52	43	4	48.1	37.6	10.0
Pd0.5/S	7.94	57	39	4	50.1	45.9	25.1
Pd2.0/A	3.82	60	36	4	54.3	45.6	14.6
Pd2.0/S-A	11.9	64	34	2	41.4	39.7	28.4

* St: Selectividad hacia el t-DMCH, Sc: Selectividad hacia el c-DMCH
So: Selectividad hacia el 1,2-dimetilciclohexeno

Es importante recordar, para el inciso i), que la actividad total no se modifica con la dispersión y, para el inciso ii), que los efectos de dispersión sobre el comportamiento de los catalizadores al 2% en peso de paladio, no deben jugar un papel importante.

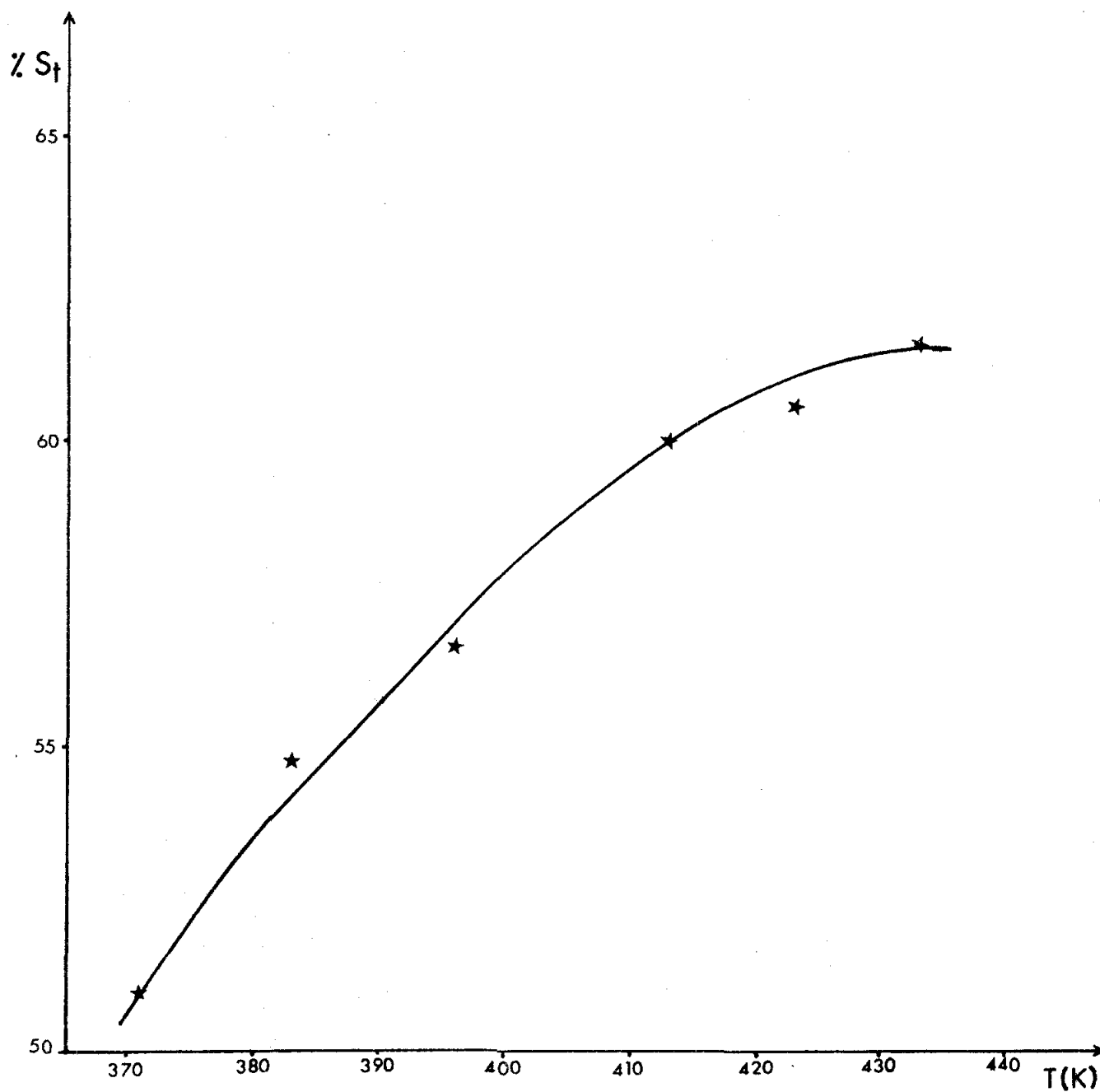


Fig. I-1. Selectividad hacia trans-1,2-dimetilciclohexano como una función de la temperatura. Catalizador Pd₂O/Al₂O₃ en la hidrogenación de o-xileno.

EXPERIMENTOS CON TIOFENO O PIRIDINA

Estos experimentos fueron realizados con el fin de estudiar el efecto causado por estas moléculas sobre la estereoselectividad en la hidrogenación de o-xileno. Por lo tanto, no es el objetivo de estos estudios el seguir la cinética de envenenamiento de los catalizadores, sino solamente observar los efectos que pudiesen producir pequeñas cantidades de tiofeno o piridina en la mezcla de reacción, sobre la estereoselectividad. El procedimiento experimental se encuentra en el Apéndice 1.

De los resultados obtenidos a 413 K, los cuáles se muestran en la Tabla 3, puede observarse que una concentración de tiofeno de apenas 5 ppm (en el saturador), altera notablemente el comportamiento del paladio, invirtiendo, en el caso de los catalizadores soportados en sílice y alúmina, la cantidad relativa producida de los estereoisómeros, ésto es, de ser el isómero trans el producido en mayor cantidad, en la presencia de tiofeno el isómero cis se convierte en el producto principal. El TOF resulta ser ligeramente mayor en presencia de 5ppm de tiofeno que en ausencia de esta especie por lo tanto el tiofeno, a esta concentración, no se comporta como un veneno. A concentraciones mayores (20 ppm) el tiofeno disminuye la actividad del paladio conforme transcurre el tiempo de la reacción, y la alteración en la selectividad persiste.

El efecto químico inducido por la piridina es, cualitativamente

hablando, el mismo que el provocado por el tiofeno, es decir, la piridina también disminuye la producción del t-DMCH y aumenta la cantidad de c-DMCH.

Tabla 3. Actividad y selectividad de catalizadores de Pd en la hidrogenación de o-xileno a 413 K en la presencia de tiofeno o piridina.

CATALIZADOR	TIOFENO PIRIDINA		TOF $\times 10^3$ molec/sitio/s	SELECTIVIDAD		
	ppm			St	Sc	So
Pd2.0/S	5	0	12.4	45	52	3
Pd2.0/A	20	0	desactivación	40	52	7
Pd2.0/A	5	0	3.09	47	49	4
Pd2.0/S-A	10	0	7.23	54	44	2
Pd2.0/S	0	20	desactivación	45	47	8
Pd2.0/S-A	0	20	desactivación	61	36	3

I-3.A DISCUSION

MODELO DE REACCION

Los resultados obtenidos de la hidrogenación de o-xileno sobre los catalizadores de paladio soportados en sílice (alta y baja dispersión), mostraron que la selectividad hacia la formación del t-DMCH aumenta con la temperatura de reacción y con la dispersión del paladio. Estos hechos indican que el modelo de reacción denominado "roll-over" (vuelco o maroma) puede ser una buena aproximación al mecanismo por el cual se produce el isómero trans hidrogenado.

Este modelo de reacción fue propuesto por Inoue y col. [17] para explicar el intercambio de hidrógeno por deuterio en ambos lados de la molécula de ciclopentano sobre catalizadores de paladio y platino. Estos autores observaron que los valores más altos de energía de activación correspondieron a especies con mas de 5 átomos de hidrógeno intercambiados (denominadas especies D₆ - D₁₀), y que el intercambio extensivo (D₆ a D₁₀) aumentó con la temperatura. Por otra parte, en ese mismo trabajo se puede observar que un aumento en la dispersión provocó un aumento en la producción de ciclopentano totalmente intercambiado (D₁₀) disminuyendo la cantidad producida de ciclopentano parcialmente intercambiado (D₅). Para comparar el intercambio H-D en la molécula de ciclopentano con la hidrogenación de o-xileno, basta recordar que, para producir el isómero trans-hidrogenado, es necesario que los átomos de hidrógeno que se

enlazan a los carbonos 1 y 2 se añadan, uno con respecto al otro, desde lados opuestos de la molécula así como para producir ciclopentano con mas de 5 átomos de hidrógeno, el deuterio debe ser añadido por ambos lados de la molécula.

Si el modelo del "roll-over" se aplica a la hidrogenación de o-xileno es necesario que el último doble enlace, 1,2-dimetilciclohexeno, se isomerice a la posición 2,3 antes de que la etapa del "roll-over" se dé, para que la especie trans hidrogenada sea producida (ver Fig. 2). La olefina 1,2-dimetilciclohexeno es mas estable que la olefina 2,3-dimetilciclohexeno y, por ende, esta última debe de ser mucho mas reactiva para poder dar cuenta del isómero t-DMCH formado. De hecho, se ha mostrado que los isómeros 2,3-dimetilciclohexenos se reducen selectivamente en la presencia de sus precursores, 1,2-dimetilciclohexenos [7,18]. Es importante notar que el modelo de "roll-over" propuesto para la producción del isómero trans hidrogenado, no implica una etapa de desorción - readsorción para las especies intermediarias.

Debido a los pasos adicionales que conlleva el modelo de "roll-over" y la mayor energía de activación que presenta el isómero trans hidrogenado, el producto cinéticamente preferido es el cis-1,2-dimetilciclohexano (sin tomar en cuenta a la olefina). De hecho, todo el proceso está controlado por la cinética de la reacción.

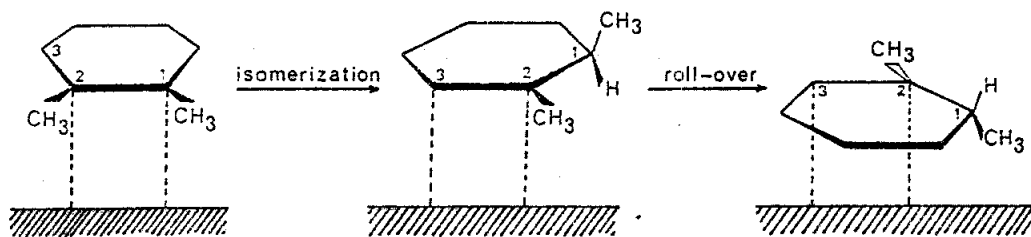


Fig. I-2. Representación esquemática del proceso de "roll-over" en una superficie metálica.

Ésto se puede saber de un cálculo simple a través de las energías libres de formación de o-xileno, cis- y trans-1,2 dimetilciclohexano. La composición en el equilibrio termodinámico de la hidrogenación de o-xileno a 413 K, implica una selectividad hacia el isómero t-DMCH mayor al 80%.

Las reacciones químicas que tienen como productos principales dos isómeros, uno de los cuales es termodinámicamente mas estable que el otro, se dice que están bajo control cinético a bajas temperaturas, ya que se favorece la producción del isómero termodinámicamente menos estable pero cinéticamente preferido, y bajo control termodinámico a temperaturas elevadas ya que se obtiene mayor cantidad del isómero termodinámicamente estable (Fig. 3).

Una de las explicaciones que ha generado la fisicoquímica orgánica para entender el control cinético y el control termodinámico, es que el tiempo de reacción es determinante de la composición de la mezcla de productos, llegando el sistema químico a la composición de equilibrio mas rápido a mayor temperatura [19].

La hidrogenación de o-xileno se puede catalogar dentro de este tipo de reacciones ya que, el isómero t-DMCH posee un valor menos positivo de la energía libre de Gibbs que el c-DMCH, pero éste último tiene que vencer una menor energía de activación para formarse. El tiempo de reacción en el caso particular de la hidrogenación

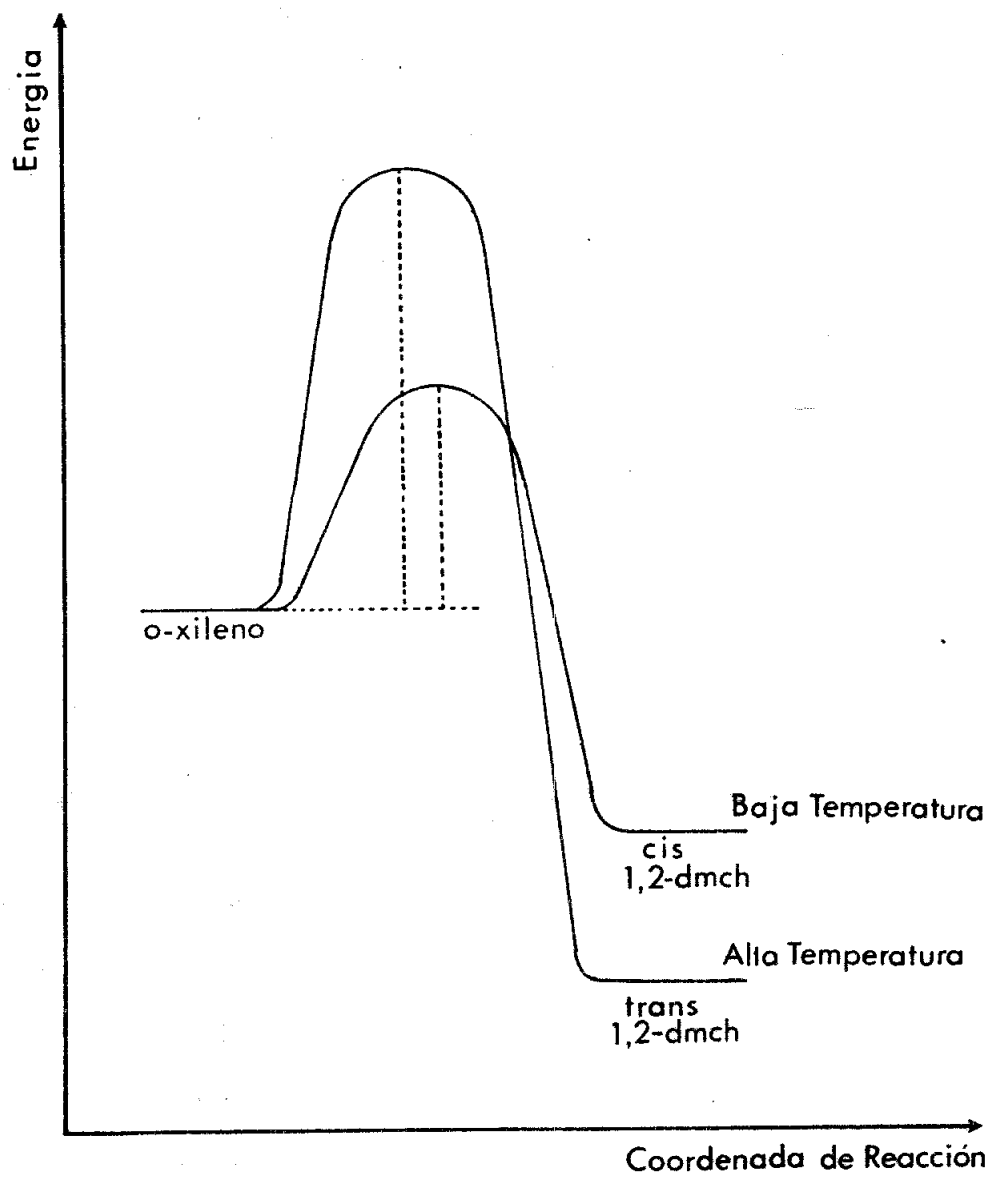


Fig. I-3. Representación esquemática del perfil energético de la hidrogenación de o-xileno para producir los isómeros cis- y trans-1,2-dimetilciclohexanos.

catalítica en fase heterogénea, estará dado por el tiempo de residencia de la molécula a hidrogenar, y las especies intermediarias, sobre la superficie activa del catalizador.

Dadas las interpretaciones anteriores, podremos suponer que el valor de selectividad (composición de la mezcla de productos), en la hidrogenación catalítica de o-xileno, se acercará mas al valor predicho por la termodinámica a medida que el o-xileno, y los intermediarios de reacción, permanezcan mas tiempo adsorbidos sobre la superficie metálica.

EFECTO DE LA DISPERSION

Siguiendo la discusión anterior, y recordando que el o-xileno, como benceno o acetileno, se comporta como una base de Lewis frente a la superficie metálica [20], se esperaría que el o-xileno, así como las especies intermediarias, estén mas fuertemente enlazadas a sitios electrofílicos de metal (o mas débilmente enlazados a sitios con mayor densidad electrónica) que a una superficie de paladio sin modificar.

En la sección de resultados se mostró que la selectividad hacia el t-DMCH aumentó con un incremento en la dispersión y con incrementos en la acidez del soporte.

El efecto de la dispersión, especialmente considerando el hecho de que la actividad total no disminuyó con el aumento en dispersión

(Tabla 2), puede ser explicado en términos de la diferente estructura electrónica que poseen las pequeñas partículas metálicas.

Se ha mencionado en la literatura que la estructura electrónica de las partículas metálicas cambia gradualmente cuando disminuye el número de átomos que la conforman. Así por ejemplo, se ha mostrado que sobre partículas de platino la frecuencia de vibración (IR) del NO adsorbido, aumenta con la dispersión [21,22] y ésto fue interpretado en base a un cambio intrínseco de las propiedades electrónicas debidas al tamaño del cristal. Por otro lado, el comportamiento catalítico de sistemas de paladio soportado altamente dispersos en la hidrogenación de butino y buteno, fué explicado por una gran insaturación coordinativa de las pequeñas partículas, las cuales, y por esa razón, se coordinan más fuertemente con hidrocarburos insaturados [23].

Por medio de cálculos de orbitales moleculares, Baetzold ha mostrado que una disminución en el tamaño de partícula de conglomerados de paladio, va acompañada de una disminución en la ocupación de los niveles *d* del metal y en la densidad de estados en el nivel de Fermi [24]. Ahora bien, si la ocupación en la banda de valencia es menor en pequeños "clusters" metálicos, entonces la energía de amarre de las especies electrodonadoras adsorbidas debe ser mayor [25]. Este cambio en la estructura electrónica de las pequeñas partículas de paladio puede explicar la mayor producción del isómero *t*-DMCH observada en el catalizador de paladio, soportado en sílice, altamente disperso.

EFFECTO DE LA ACIDEZ DEL SOPORTE

Para ser congruente, el efecto que provoca la acidez del soporte debe poder explicarse en base a una mayor fuerza de adsorción del o-xileno sobre paladio soportado en alúmina y silice-alúmina. En efecto, para Figueras y col. el carácter electrofílico de paladio en los soportes utilizados en este trabajo, debe aumentar según el orden: $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [26]. Como se mostró en la sección de resultados, este es precisamente el orden que sigue la selectividad al t-DMCH.

Si consideramos entonces la premisa de que los soportes ácidos producen sitios de metal electrodeficientes, entonces el efecto de estos soportes sobre la estereoselectividad del metal, será el de provocar una mayor fuerza de adsorción de la molécula electrodonadora sobre la superficie electrodeficiente de metal, produciendo mayor cantidad del isómero termodinámicamente más estable, t-DMCH en este caso.

Existe evidencia de que el efecto de los soportes ácidos pueda ser de naturaleza electrónica [27-30]. Sin embargo, este es un tema aún sujeto a controversia [31]. Debe de considerarse también la posibilidad de que la reacción pueda ocurrir en la periferia de las partículas metálicas por cooperación entre sitios de metal y sitios de soporte adyacentes [32,33], sobre todo al tomar en cuenta la temperatura de la reacción (413 K). Esta podría ser una explicación

razonable para el pequeño incremento en la actividad observado en el catalizador soportado en sílice-alúmina, así como el que ha sido observado en la hidrogenación de benceno con otros catalizadores de paladio [26,34]. Sin embargo, para poder explicar la mayor producción del t-DMCH, estos nuevos sitios adsorberían al o-xileno y especies intermediarias, más fuertemente que los sitios activos típicos presentes en un catalizador Pd/SiO₂.

EFECTO DE TIOFENO O PIRIDINA

Los efectos inducidos en una superficie metálica por moléculas ajenas al sistema reaccionante (reactivo-catalizador-producto), han sido estudiados ampliamente [20,34]. Las conclusiones que se han obtenido en este tipo de trabajos, son que, además del bloqueo físico de sitios superficiales, existen fuertes interacciones electrónicas entre el metal y la molécula (o átomo) coadsorbida(o).

En particular, la piridina presenta, además del sistema π del anillo aromático, un par de electrones libres (en un orbital sp^2) que le proporcionan un fuerte carácter electrodonador (base de Lewis) frente a una superficie metálica [20]. El tiofeno, por otra parte, posee también un anillo de carácter aromático y un par de electrones libres en un orbital sp^2 del azufre. Sin embargo, no está totalmente determinado si el tiofeno actúa como electroaceptor [35] o electrodonador [36,37] frente a un metal.

Los experimentos realizados en la presencia de piridina o tiofeno, mostraron que la influencia de estas especies sobre el comportamiento catalítico de paladio, puede compararse con el efecto inducido por la piperidina sobre ese metal [38], o con el comportamiento mostrado por catalizadores de níquel promovidos con especies electrodonadoras (boro) [39,40], y monocristales de platino promovidos por metales alcalinos (sodio o potasio) [41].

En cada uno de los casos anteriores, los respectivos autores concluyeron que las interacciones electrónicas entre el metal y las especies ajenas a la reacción, fueron causantes de los efectos observados. De hecho, en el caso de Ni [39,40], el aumento en la densidad electrónica de las partículas metálicas, fué puesto en evidencia por un desplazamiento negativo de la energía de amarre de los electrones, medido por XPS [40].

En resumen, los resultados experimentales muestran que tanto piridina como tiofeno actúan como especies electrodonadoras, aumentando la densidad electrónica de los sitios activos de paladio con la consecuente disminución de la fuerza de adsorción de las especies reactivas (o-xileno e intermediarios) en la superficie de paladio. La observación experimental de que el tiofeno transfiere carga al paladio, fue corroborada mediante un modelo teórico sencillo aplicando el método de Extended Huckel a un átomo de paladio enfrentado a una molécula de tiofeno [42].

Por otra parte, y especulando un poco, si consideramos el tamaño de las moléculas de tiofeno y piridina, y el hecho de que no se encontraron productos de hidrogenólisis de estas especies, se puede sugerir que el efecto electrónico inducido por estas moléculas no es de carácter estrictamente local, sino que parece ser de mediano o largo alcance. Esta proposición explicaría el por qué a bajas concentraciones de tiofeno (5 ppm), la actividad global no se ve afectada (no disminuye), sin embargo, sí se altera la selectividad de los sitios activos.

Con la intención de obtener mayor información respecto al efecto inducido por tiofeno sobre el comportamiento catalítico de paladio, una alícuota del catalizador Pd₂O/SiO₂, se sulfuró mediante un flujo de H₂S/H₂ a 623 K por tres horas. Es evidente que en este sistema solo notaremos el efecto del azufre per se, y no del tiofeno en conjunto.

En la literatura se maneja de manera general que el azufre actúa como especie electronegativa, dejando átomos metálicos ligeramente electrodeficientes [43,44]. De hecho, Tatarchuk menciona la existencia de cationes de rutenio soportado, debida a la presencia de azufre, con una incrementada actividad de isomerización [37].

Los resultados obtenidos para este catalizador sulfurado mostraron que la superficie activa disminuyó considerablemente (de una dispersión de 0.29 pasó a 0.03). La actividad total (TOF) también

disminuyó (de 5.71×10^{-3} a 1.0×10^{-3}).

El patrón de selectividad fue alterado marcadamente, inhibiendo totalmente la producción de olefina, aumentando la producción de t-DMCH, y disminuyendo la cantidad producida de c-DMCH ($S_c=40$; $S_t=60$).

Aunque estos resultados resultan difíciles de interpretar, ya que no se puede hacer una distinción clara entre el bloqueo geométrico de los sitios y el posible efecto electrónico, señalan algo importante: el azufre provoca un comportamiento del paladio totalmente diferente al inducido por tiofeno.

B. RUTENIO

I-2.B RESULTADOS

DISPERSION

En la Tabla 4 se encuentran reportados los catalizadores de rutenio que se prepararon especificando el soporte y el contenido metálico, así como los datos obtenidos de adsorción de hidrógeno (H/M).

Tabla 4. Catalizadores de Ru soportados. Características y adsorción de hidrógeno a 343 K.

CATALIZADOR	SOPORTE	% w Ru	H/Ru	d nm
Ru2.0/S	SiO ₂	2.0	0.15	6.5
Ru1.0/S	SiO ₂	1.0	0.40	2.4
Ru0.3/S	SiO ₂	0.3	1.00	1.0
Ru2.0/S-A	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2.0	0.07	14.0

Tomando la estequiometría para la adsorción de hidrógeno como $H/Ru_{sup} = 1$ [45], los valores H/Ru representan la dispersión del rutenio. El parámetro "d" es el tamaño promedio de cristal obtenido

de la quimisorción de hidrógeno. Se puede observar que se obtuvieron tamaños de cristal grande, medio y pequeño para los catalizadores soportados en sílice con 2.0, 1.0 y 0.3% en peso de metal, respectivamente. El catalizador soportado en sílice-alúmina presenta una dispersión muy pobre ($d = 14$ nm).

ACTIVIDAD CATALITICA

El comportamiento catalítico de rutenio está representado por los valores de la Tabla 5, donde se encuentran tabuladas la actividad por sitio, selectividad y energía aparente de activación.

Puede observarse que el incremento en la dispersión de rutenio, provoca una disminución notable en la actividad por sitio de este metal. De hecho, el catalizador Ru0.3/S ($d = 1.00$) es prácticamente inactivo a 323 K. Es importante señalar que los valores de actividad y selectividad para el catalizador Ru2.0/S son valores iniciales, esto es, a tiempo cero de reacción (Apéndice 2), ya que el rutenio se desactiva notablemente durante la reacción, disminuyendo su actividad total y modificando su selectividad. En la Tabla 6 encontramos los datos que muestran este hecho.

Se puede observar, que conforme aumenta el tiempo de reacción, disminuye la cantidad producida de t-DMCH y c-DMCH y aumenta paralelamente la selectividad hacia la olefina.

Tabla 5. Actividad, estereoselectividad y energía aparente de activación para la hidrogenación de o-xileno en catalizadores de Ru soportados a 323 K.

CATALIZADOR	TOF x 10 ³ molec/sitio/s	SELECTIVIDAD			ENERGIA DE ACTIVACION kJ/mol		
		St	Sc	So	Eat	Eac	Eao
Ru2.0/S	23.8 ^a	6	90	4	55.6	38.0	23.8
Ru1.0/S	1.6	8	87	5	52.2	43.6	14.3
Ru2.0/S ^b	---	7	88	5	\		
Ru1.0/S ^b	4.6	9	85	6	\		
Ru0.3/S ^b	2.4	10	84	6		\	
Ru2.0/S-A	0.34	17	83	0			\

a) Actividad inicial (a tiempo cero de reacción)

b) Datos a 343 K

TABLA 6. Variación de la actividad y selectividad de rutenio en función del tiempo en la hidrogenación de o-xileno a 323 K. Catalizador Ru2.0/S.

TIEMPO min	CONVERSION TOTAL	SELECTIVIDAD		
		St	Sc	So
13	4.63	6	88	6
20	3.28	6	87	7
28	2.51	6	86	8
36	1.93	5	86	9
44	1.58	5	85	10
52	1.32	5	84	11
60	1.12	4	83	13
71	0.92	4	82	14
93	0.65	4	79	17
103	0.56	4	79	17

En cuanto al efecto que el soporte ácido tiene sobre el comportamiento catalítico, mencionaremos lo siguiente. Primero, la actividad total (TOF) disminuye en un orden de magnitud (12 veces) al cambiar el soporte de SiO₂ a SiO₂-Al₂O₃, y segundo, la selectividad también se ve afectada aumentando la cantidad producida de t-DMCH y disminuyendo la cantidad de c-DMCH. El comportamiento del catalizador Ru2.0/S-A difiere del resto en que, al iniciar la reacción, este sistema adsorbe una gran cantidad de reactivo, lo cual se ve reflejado

en el área de los picos cromatográficos. Una vez estabilizado el sistema, se observa una muy baja actividad del catalizador (conversión total menor al 1.0%). Debido a este comportamiento no fué posible obtener curvas de desactivación ni energías de activación.

I-3.B DISCUSION

En principio, el modelo del "roll-over", aplicado a los catalizadores de paladio, puede también aplicarse a los catalizadores de rutenio ya que, como se puede observar en la Tabla 5, la selectividad hacia el t-DMCH se incrementa con la dispersión, disminuyendo paralelamente la selectividad hacia el c-DMCH. Además, las energías aparentes de activación siguen el orden adecuado, esto es, $E_{trans} > E_{cis}$. La diferencia entre los catalizadores de Ru y los de Pd, es el efecto que sobre la actividad total tiene la dispersión. En el caso de rutenio, un incremento en la dispersión provoca una disminución en la actividad por sitio (TOF).

Parece entonces que sobre Ru, la hidrogenación de o-xileno es una reacción difícil, de acuerdo a la clasificación de Boudart [46]. De hecho, el modelo de "roll-over" implica al menos dos sitios para enlazar al intermediario de la reacción (Fig. 2) por lo que al aumentar la dispersión no sería extraño que disminuyera la actividad global. Sin embargo resultaría difícil, bajo esta interpretación, explicar dos hechos experimentales:

- 1) En paladio no hay tal efecto de dispersión y,
- 2) la selectividad hacia el t-DMCH se incrementa al aumentar la dispersión.

El rutenio presenta, como comportamiento general, disminución en su actividad global y cambios en su selectividad, al disminuir el tamaño de partícula en reacciones de rompimiento e isomerización de hidrocarburos. Este hecho puede explicarse en el sentido de que la capacidad del rutenio de formar enlaces múltiples M-C, disminuye con el tamaño de partícula [47]. Sin embargo, esta explicación no puede aplicarse a la hidrogenación de o-xileno.

Una explicación más aceptable, es la posibilidad de que en la superficie del catalizador no exista suficiente hidrógeno para llevar a cabo la reacción. En aleaciones Pt-Au, a altas diluciones de Pt (14% Pt), Puddu y Ponec encontraron que el Pt es capaz de hidrogenar ciclohexeno, pero es totalmente inactivo en la hidrogenación de benceno [48]. Estos autores propusieron dos explicaciones: las aleaciones son inactivas porque, o bien son incapaces de adsorber benceno en la manera necesaria para su activación, o bien son incapaces de enlazar simultáneamente, el hidrógeno suficiente cuando benceno está presente.

Por otra parte, la activación de hidrógeno en rutenio parece ser mas difícil que en otros metales del grupo del platino. De hecho, en aleaciones Pt-Ru [49] y Ru monometálico [50], la cantidad total de

hidrógeno adsorbido es de un 30 a un 50 % menor que en Pt puro, i. e., el recubrimiento de hidrógeno en Ru o Ru-Pt, no es suficiente para formar una monocapa, a diferencia de las superficies de Pt monometálico. Mas aún, en la electro-oxidación de hidrógeno, los electrodos de Ru resultan ser un orden de magnitud menos activos que electrodos de Rh o Pt [51].

Parece entonces, que la explicación mas adecuada para la disminución de actividad mostrada por el catalizador de rutenio altamente disperso, es la disminución en la cantidad de hidrógeno adsorbido disponible para llevar a cabo la reacción.

Ahora, en lo que toca a la modificación de la selectividad inducida por la autodesactivación del catalizador Ru₂O/S, mencionaremos lo siguiente.

Sin duda alguna, el número de sitios superficiales disponibles para la reacción va disminuyendo con el tiempo, como lo indica la conversión total. De aquí que deba existir un claro impedimento geométrico en la superficie de las partículas de Ru. Esta disminución en el número de conjuntos de átomos con el tamaño requerido, no puede compararse con la disminución de los mismos debida a un incremento en dispersión. Los depósitos de residuos carbonáceos están afectando a la superficie de rutenio en una forma adicional al simple bloqueo geométrico de la misma.

En este sentido, Abon y col. estudiaron los cambios producidos por los residuos carbonaceos adsorbidos en una superficie de Pt (111), durante la descomposición térmica del benceno y otros hidrocarburos [52]. Estos autores observaron una fuerte reducción en la función trabajo de la superficie de Pt, debida a los residuos carbonáceos y sugirieron que estos cambios (negativos) en la función trabajo, son evidencia de un efecto electrónico inducido por la presencia de estas especies parcialmente deshidrogenadas, y que este efecto electrónico debería verse reflejado en un debilitamiento de la energía de amarre de los hidrocarburos en los sitios contiguos.

La presencia de especies parcialmente deshidrogenadas, de naturaleza electropositiva, puede resultar entonces, en un corrimiento hacia arriba del nivel de Fermi del metal, el cual es de esperarse que afecte la densidad de carga electrónica y el carácter enlazante de los niveles moleculares del adsorbato [20,53].

Esta interpretación de los efectos causados por residuos carbonáceos en superficies de Pt, puede explicar muy adecuadamente el cambio en la selectividad observado para el catalizador Ru₂O/S, ya que conforme aumenta el tiempo de reacción (conforme se cubre la superficie con residuos carbonáceos), la cantidad relativa de olefina se ve incrementada. Cabe aclarar que, de los tres productos detectados en la hidrogenación de o-xileno, la olefina es el producto que requeriría el menor tiempo de residencia de los intermediarios de reacción, sobre la superficie de las partículas de Ru, para su

formación (y también la menor cantidad de hidrógeno).

En lo que respecta al efecto del soporte ácido sobre la actividad de rutenio, se observó un decaimiento notable de la actividad. Este hecho puede estar relacionado con la observación experimental de la reducción notable en el área del pico cromatográfico correspondiente al o-xileno, durante los primeros minutos de la reacción. Es conveniente también considerar la selectividad hacia el isómero t-DMCH, notablemente incrementada en este catalizador.

La presencia de especies electrodeficientes de rutenio debidas a un soporte ácido, como la sílice-alúmina, ya ha sido mencionada en la literatura [54]. Estas especies, en el caso que nos ocupa, serían las responsables del incremento que sufre la selectividad hacia el t-DMCH, de acuerdo a las hipótesis propuestas con anterioridad. La muy baja actividad de este sistema puede resultar del mismo fenómeno, i. e., un incremento en la fuerza de adsorción del reactivo, suficiente para impedir la desorción rápida de las especies adsorbidas. Un hecho experimental que puede sustentar la interpretación anterior, es que, una vez suspendido el flujo de reactivo al reactor, se observan por hasta aproximadamente 20 minutos más, picos cromatográficos de reactivos y productos provenientes del catalizador.

C. RODIO

I-2.C RESULTADOS

DISPERSION

Las especificaciones de los catalizadores de rodio sintetizados, y los valores de dispersión, (H/Rh) obtenidos por quimisorción de hidrógeno se muestran en la Tabla 7.

TABLA 7. Catalizadores de Rh soportados. Características y dispersión.

CATALIZADOR	SOPORTE	% w Rh	H/Rh	d nm
Rh3.0/S	SiO ₂	3.0	0.29	3.5
Rh0.5/S	SiO ₂	0.5	0.61	1.7
Rh3.0/S-A	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	3.0	0.34	2.9

Considerando la estequiometría de adsorción de hidrógeno en rodio como $H : Rh_{\text{superficial}} = 1$ [55,56], la cantidad H/Rh representa la dispersión metálica, y "d" es el tamaño de partícula promedio.

Los catalizadores con 3.0 % en peso de Rh, presentan una

dispersión comparable y relativamente baja (<0.35), mientras que el catalizador con 0.5 % en peso de Rh tiene una dispersión moderadamente alta (0.61).

ACTIVIDAD CATALITICA

La actividad catalítica y los valores de energía aparente de activación para la hidrogenación de o-xileno, se encuentran reportados en la Tabla 8.

TABLA 8. Actividad y estereoselectividad de Rh soportado en la hidrogenación de o-xileno a 323 K.

CATALIZADOR	TOF $\times 10^3$ molec/sitio/s	SELECTIVIDAD			ENERGIA DE ACTIVACION kJ/mol		
		St	Sc	So	Eat	Eac	Eao
Rh3.0/S	27.8	17	79	4	33.8	31.4	21.4
Rh0.5/S	20.8	14	78	8	34.7	29.7	21.7
Rh3.0/S-A	23.9	22	78	0	—	—	—

Con respecto a los valores de energía aparente de activación puede observarse que el isómero t-DMCH posee el valor mas alto, seguido del isómero c-DMCH y que la olefina presenta el menor valor de energía aparente de activación.

La selectividad del rodio sigue el orden cis > trans > olefina, ésto es, el isómero cinéticamente preferido es el producido en mayor cantidad. El incremento en la dispersión provoca tanto una disminución en la producción del t-DMCH, como un aumento en la cantidad de olefina. La actividad total, sin embargo, no sufre un cambio considerable por un aumento en la dispersión.

Al comparar los catalizadores de Rh a la misma dispersión pero con diferente soporte, encontramos que, aunque la actividad por sitio no se ve modificada, la selectividad sufre un cambio claro. En presencia del soporte ácido, se inhibe totalmente la producción de olefina y paralelamente, se incrementa la cantidad producida del isómero termodinámicamente mas estable, i. e., t-DMCH.

EXPERIMENTOS CON TIOFENO O PIRIDINA

Estos experimentos se llevaron a cabo, al igual que en el caso de paladio, con el único fin de observar como se ve afectada la estereoselectividad del metal, en presencia de moléculas que pudieran afectar la densidad electrónica de la superficie catalíticamente activa. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 9.

Podemos apreciar que efectivamente la presencia de estas moléculas altera la selectividad del rodio, incrementado la cantidad del c-DMCH, con la disminución paralela de la selectividad hacia el t-DMCH. Es de notar también que tanto tiofeno como piridina originan

un aumento en la selectividad hacia el isómero cinéticamente preferido.

TABLA 9. Efecto de tiofeno o piridina en la estereoselectividad de rodio soportado en sílice, en la hidrogenación de o-xileno a 323 K.

CATALIZADOR	TIOFENO PIRIDINA ppm		SELECTIVIDAD		
			St	Sc	So
Rh3.0/S	0	0	17	79	4
"	5	0	9	86	5
"	10	0	8	87	5
"	0	5	11	84	5
Rh0.5/S	0	0	14	78	8
"	5	0	10	83	7
"	0	5	11	83	6

I-3.C DISCUSION

Las energías aparentes de activación obtenidas para la hidrogenación de o-xileno sobre los catalizadores de Rh, muestran que el isómero t-DMCH es el producto con la mayor energía de activación, como era lo esperado. El efecto que la dispersión tiene sobre la selectividad, sin embargo, es un tanto sorprendente. Al incrementarse la dispersión, la cantidad producida de c-DMCH no se ve prácticamente afectada, mientras que las selectividades hacia t-DMCH y olefina si se modifican, disminuyendo la primera e incrementándose la segunda con la dispersión.

Existen algunas explicaciones posibles para este comportamiento peculiar:

1) La dispersión obtenida (0.61) no es suficientemente grande como para observar el mismo comportamiento que en paladio ($H/Pd=0.87$) o que en rutenio ($H/Ru=1.0$) altamente dispersos.

2) La superficie de una pequeña partícula de rodio posee una estructura geométrica y electrónica especial, enlazando a los intermediarios de reacción en forma distinta a la forma en que los adsorben las pequeñas partículas de rutenio o paladio.

La primera explicación no parece muy correcta, ya que si recordamos los valores de selectividad para Ru (Tabla 5), notaremos que el catalizador Ru1.0/S con una dispersión media ($H/Ru = 0.40$) si muestra una disminución en la cantidad producida de c-DMCH y un

correspondiente incremento en la selectividad hacia el t-DMCH.

Por otra parte, del Angel y col. encontraron un efecto peculiar de la dispersión sobre el comportamiento catalítico del rodio en la hidrogenación de benceno [57]. Estos autores observaron que la actividad catalítica por sitio (TOF) disminuye cuando la dispersión se incrementa hasta cierto valor, aproximadamente 0.25. Después de este valor de dispersión, el TOF se incrementa con la dispersión, de tal forma que, a una dispersión de 0.60, las partículas de rodio serían tan activas como las partículas grandes. Solo a una dispersión de 1.00, se vuelve a observar el decaimiento normal de la actividad por sitio esperado para un incremento en dispersión. Cabe hacer notar que en este mismo trabajo se encuentra que los catalizadores de rodio soportados en alúmina, sí tienen el comportamiento esperado, i. e., un decaimiento de la actividad debido a un incremento en la dispersión.

Los autores mencionados, interpretaron sus resultados en función de la forma que toman las pequeñas partículas Rh depositadas en sílice (forma icosaédrica) a diferencia de la forma que tienen las partículas depositadas en alúmina (cuboctaédrica), en base al trabajo de Fuentes y col. [58]. Esto último nos lleva a la segunda proposición.

Si la estructura, geométrica y electrónica, de las pequeñas partículas de rodio es tal, que no favorece la formación del intermediario de reacción que precede al "roll-over" (2,3-dimetilciclohexano α,β -diadsorbido, o bien 2,3-dimetilciclohexeno

II adsorbido), entonces se podría explicar la disminución en la producción del t-DMCH.

En trabajos recientes de la adsorción de benceno sobre monocristales, estudiados por espectroscopía de alta resolución de pérdida de energía electrónica (HREELS), se ha encontrado que en superficies de Rh(111) coexisten dos especies de benceno adsorbido, cuyas intensidades relativas varían con el grado de cobertura y la temperatura [59]. Este hecho fué interpretado en base a la existencia de moléculas de benceno adsorbidas sobre dos tipos de sitios diferentes uno del otro. En superficies de Pd(111) [60] y Ru(001), [61], únicamente se ha reportado una sola especie de benceno adsorbido.

De ser estas interpretaciones las adecuadas a los hechos experimentales mencionados, el comportamiento de rodio altamente disperso podría ser entonces explicado por la existencia de un tipo diferente de sitios de adsorción para la molécula de o-xileno. Sin embargo, realmente hace falta implementar un estudio mas sistemático del efecto de dispersión en la estereoselectividad de rodio en varios soportes, para entender mejor el comportamiento hasta ahora observado de este metal.

D. COMPARACION ENTRE Ru, Rh Y Pd

Aunque los objetivos principales de este capítulo, se enfocaron hacia la reacción de hidrogenación de o-xileno, los resultados obtenidos muestran que existe una clara tendencia periódica en las propiedades estereoselectivas de los metales utilizados.

Para analizar un poco más este hecho, compararemos los metales soportados en sílice, a altos contenidos metálicos, para eliminar el efecto de la dispersión. Los valores de actividad y selectividad de los catalizadores Ru2.0/S, Rh3.0/S y Pd2.0/S, se encuentran en la Tabla 10.

TABLA 10. Actividad y estereoselectividad de Ru, Rh y Pd soportados en sílice en la hidrogenación de o-xileno a 323 K.

CATALIZADOR	TOF x 10 ³ molec/sitio/s	SELECTIVIDAD		
		St	Sc	So
Ru2.0/S	23.8	6	90	4
Rh3.0/S	27.8	17	79	4
Pd2.0/S	0.2	40	60	0

En lo que respecta a los valores de actividad total por sitio

(TOF), se sigue el siguiente orden : $Ru \approx Rh > Pd$, aunque cabe recordar que el TOF para rutenio tiene una gran incertidumbre pues es el calculado a tiempo cero de reacción.

Por otra parte, los valores de selectividad presentan una tendencia periódica clara y la selectividad hacia la producción del isómero trans-hidrogenado (St) sigue el orden : $Pd > Rh > Ru$.

De los trabajos de Jakob y col. [61], Koel y col. [62] y Wadill et al [60], se obtuvieron las temperaturas de desorción de benceno molecular sobre superficies de Ru, Rh y Pd, respectivamente. Estos datos aparecen tabulados a continuación.

TABLA 11. Temperaturas de desorción de benceno molecular para superficies metálicas tomadas de la literatura.

SUPERFICE METALICA	Ru(001)	Rh(111)	Pd(111)
TEMPERATURA DE DESORCION (K)	360	395	430
REFERENCIA	60	61	59

Estas temperaturas están directamente relacionadas con la fuerza del enlace superficie metálica-benceno. Podemos observar que Ru posee la menor temperatura de desorción, seguido de Rh, y el paladio presenta el mayor valor de temperatura de desorción de benceno. Este

orden mencionado ($Ru < Rh < Pd$) es exactamente el orden seguido por la selectividad trans (St).

Estas observaciones, dan una mayor solidez a la interpretación dada en este capítulo para explicar la estereoselectividad en la hidrogenación de o-xileno. El factor que determinará las cantidades relativas de los isómeros cis y trans (cinética/termodinámica), producidos durante la hidrogenación, será la fuerza del enlace metal-especies reactivas, siendo el enlace más fuerte el que mayor cantidad produzca del isómero termodinámicamente preferido.

I-4. CONCLUSIONES

1. El modelo de reacción denominado "roll-over" es una buena aproximación al mecanismo por medio del cual, se produce el isómero trans hidrogenado en superficies de Ru Rh y Pd, aunque en el caso del Rh, el efecto de la dispersión no resulta claro.
2. La estereoselectividad de los tres metales, depende del tiempo de residencia de las especies reactivas en la superficie del catalizador. Un mayor tiempo de residencia favorece que la composición de la mezcla de reacción se acerque más a la composición de equilibrio termodinámico.
3. El tiempo de residencia está determinado directamente por la fuerza de adsorción del xileno por el metal.
4. La densidad electrónica de las partículas metálicas será el parámetro que dicte el comportamiento estereoselectivo de los catalizadores. A mayor densidad electrónica, menor fuerza de enlace, menor tiempo de residencia, menor cantidad producida del isómero trans-1,2-dimetilciclohexano.
5. Parámetros como el nivel de Fermi y la densidad de estados local en el nivel de Fermi pueden ayudar a encontrar la relación entre el comportamiento catalítico y la estructura electrónica de los metales.

I-5. REFERENCIAS

1. G. H. Twigg y E. K. Rideal, Proc. R. Soc., A171, 55 (1939).
2. J. Horiuti y M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 30, 1164 (1934).
3. E. Germain, en Catalytic Conversion of Hydrocarbons, Ac. Press (1969).
4. S. Siegel y M. Dunkel, Adv. Catal., 9, 51 (1957).
5. S. Siegel y G. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6087 (1960).
6. J. F. Sauvage, R. H. Baker y A. S. Hussey, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3874 (1961).
7. S. Siegel y G. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6082 (1960).
8. S. Siegel, G. V. Smith, B. Dmuchovsky, D. Dubell y W. Halpern, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3136 (1962).
9. F. Hartog y P. Zwietering, J. Catal., 2, 79 (1963).
10. S. Siegel, V. Ku y W. Halpern, J. Catal., 2, 348 (1963).
11. F. Hartog, J. H. Tebben y C. A. M. Weterings, Proc. 3rd. Int. Cong. Catal., Amsterdam 1964, North Holland Publ., Amsterdam I-81 (1965).
12. S. Siegel, Adv. Catal., 16, 123 (1966).
13. J. E. Benson y M. Boudart, J. Catal., 4, 704(1965).
14. R. P. Eischens y W. A. Pliskin, Adv. Catal., 10, 1 (1958).
15. J. J. F. Scholten, A. P. Pijpers y A. M. L. Hustings, Catal. Rev. Sci. Eng., 27(1), 151 (1985).
16. M. A. Quiroz, Tesis de Maestría. UAM-I, (1980).

17. Y. Inoue, J. M. Herrmann, H. Schmidt, R. L. Burwell Jr., J. B. Butt y J. B. Cohen, *J. Catal.*, **53**, 401 (1978).
18. S. Siegel y B. Dmuchovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2192 (1964).
19. R. B. Snadden, *J. Chem. Educ.*, **62**, 653 (1985).
20. P. C. Stair, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4044 (1982).
21. M. Primet, J. M. Basset, E. Garbowski y M. V. Mathieu, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3655 (1975).
22. P. Gallezot, J. Datka, J. Massardier, M. Primet y B. Imelik, *Proc. 6th. Int. Cong. Catal.*, Chemical Society, Londres, Vol. 2, 696 (1976).
23. J. P. Boitiaux, J. Cosyns y S. Vasudevan, *Appl. Catal.*, **6**, 41 (1983).
24. R. C. Baetzold, *J. Phys. Chem.*, **82** 738 (1978).
25. R. C. Baetzold, *Inorg. Chem.*, **20**, 118 (1981).
26. F. Figueras, R. Gómez y M. Primet, *Adv. Chem. Ser.*, **121**, 480(1973).
27. Tran Mahn Tri, J. Massardier, P. Gallezot y B. Imelik, *Proc. 7th. Int. Cong. Catal.*, Tokyo, 1980, Elsevier, Sci. Publishing Co., Amsterdam, p.266(1981).
28. Tran Mahn Tri, J. Massardier, P. Gallezot y B. Imelik, en *Metal Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, Elsevier Sci. Publishing Co., Amsterdam, p.141(1982).
29. P. Gallezot, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **20**, 121(1979).
30. Kh. M. Minachev y E. S. Shpiro, *Kinet. Katal.*, **27**, 824(1986).
31. G. C. Bond, en *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, Elsevier Sci. Publishing Co. Amsterdam, p1(1982).

32. G. C. Bond, *Adv. Catal.*, **9**, 639(1957).
33. Y. Wang, S. H. Moon y M. A. Vannice, *J. Catal.*, **71**, 167(1981).
34. E. L. Garfunkel, M. H. Farías y G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 349(1985).
35. G. A. del Angel, B. Coq y F. Figueras, *J. Catal.*, **95**, 167(1985).
36. B. H. Davis, resultados no publicados.
37. Y. K. Kuo y B. J. Tatarchuk, *J. Catal.*, **112**, 229(1988).
38. J. P. Boitiaux, J. Cosyns y S. Vasudevan, *Appl. Catal.*, **15**, 317(1985).
39. Y. Okamoto, K. Fukeno, T. Imanaka y S. Teranishi, *J. Catal.*, **74**, 173(1982).
40. Y. Okamoto, Y. Nitta, T. Imanaka y S. Teranishi, *J. Catal.*, **64**, 397(1980).
41. J. Massardier, J. C. Bertolini, P. Ruiz y P. Delichere, *J. Catal.*, **112**, 21(1988).
42. A. Vela, M. Viniegra, R. Gómez y J. L. Gázquez, *Actas del XI Simp. Iberoam. Cat.*, 825(1988).
43. M. Kiskinova y D. W. Goodman, *Surf. Sci.*, **108**, 64(1981).
44. H. Pines, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Ac. Press, Nueva York(1981).
45. M. Lindroos, H. Pfnür, P. Feulner y D. Menzel, *Surf. Sci.*, **180**, 237(1987).
46. M. Boudart, *Adv. Catal.*, **20**, 153(1969).
47. E. H. van Broekhoven y V. Ponec, *Surf. Sci.*, **162**, 731(1985).
48. S. Puddu y V. Ponec, *Recl. Trav. Chim.*, **95**, 255(1976).

49. V. S. Bagotzky y A. M. Skundin, *Electrochim. Acta*, **29**(7), 951(1984).
50. V. S. Bagotzky, A. M. Skundin y E. K. Tuseeva, *Electrochim. Acta*, **21**, 29(1976).
51. P. N. Ross, K. Kinoshita, A. J. Scarpellino y P. Stonehart, *Electroanal. Chem.*, **63**, 97(1975).
52. M. Abon, J. Billy, J. C. Bertolini y B. Tardy, *Surf. Sci.*, **167**, L187(1986).
53. P. J. Feibelman y D. R. Hamann, *Surf. Sci.*, **149**, 481(1985).
54. T. Mori, A. Miyamoto, N. Takahashi, H. Niizuma, T. Hattori y Y. Murakami, *J. Catal.* **102**, 199(1986).
55. E. Kikuchi, K. Ito, T. Ino y Y. Morita, *J. Catal.*, **46**, 382(1977).
56. S. Fuentes y F. Figueras, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 174(1978).
57. G. del Angel, B. Coq y F. Figueras en *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, Elsevier Sci. Publishing Co., p85(1982).
58. S. Fuentes, J. M. Domínguez y M. J. Yacamán, *Surf. Sci.* **106**, 472(1981).
59. B. E. Koel, J. E. Crowell, C. M. Mate y G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1988(1984).
60. G. D. Wadill y L. L. Kesmodel, *Phys. Rev. B*, **31**, 4940(1985).
61. P. Jakob y D. Menzel, *Surf. Sci.*, **201**, 503(1988).
62. B. E. Koel, J. E. Crowell, B. E. Bent, C. M. Mate y G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **90**, 2949(1986).

CAPITULO II

**CATALIZADORES BIMETALICOS Ru-Pd. HIDROGENACION DE BENCENO
Y O-XILENO**

II-1. INTRODUCCION

Las últimas dos décadas han visto numerosas publicaciones acerca de la catálisis por catalizadores bimetálicos y multimetálicos [1-5]. Se han reportado cambios sorprendentes en la actividad y selectividad de los metales, como resultado de la adición de un metal *B* a un catalizador cuyo principal ingrediente activo es un metal *A*.

En particular, se ha enfocado considerable atención en las aleaciones del tipo AB_x , en donde *A* es un metal muy activo para la reacción en estudio y *B* es virtualmente inactivo bajo las mismas condiciones de reacción. Los cambios consecuentes observados en la actividad y selectividad en general han sido atribuidos a 2 grupos de fenómenos físicos a los que se les conoce como el efecto de "ensamble" y el efecto de ligando [6].

La teoría del "ensamble" surge bajo la suposición de que se requiere más de un átomo superficial para la formación del enlace químico entre la superficie metálica y el adsorbato. Debido a que los complejos de adsorción solo pueden formarse en donde existan ensambles del tamaño adecuado, la abundancia de estos últimos puede controlar la selectividad y actividad de un metal. Si, por ejemplo, la superficie de una aleación AB_x está fuertemente enriquecida en *B*, la concentración de ensambles A_n , con *n* relativamente grande, será pequeña en esa superficie. Si para un reactivo dado, existen dos o

más posibles caminos de reacción (con similares energías de activación), el camino que requiera el ensamble A_n de menor n , será el preferido [7]. De esta manera, se entiende porqué la isomerización de un hidrocarburo prevalece sobre la hidrogenólisis, cuando se utiliza como catalizador una aleación altamente diluída en el metal activo [8-10].

El concepto del efecto ligando está basado en la suposición de que la naturaleza y fuerza del enlace químico entre el átomo adsorbido y el átomo adsorbente, está influenciado por los vecinos de ese átomo superficial. Por lo tanto, la adición de un metal B al metal activo A provocará un cambio en la fuerza del enlace A -adsorbato, modificando la capacidad de ruptura y formación de los enlaces en los intermediarios de reacción, alterando la selectividad y/o actividad del catalizador [11,12].

En lo que respecta al efecto que sobre la actividad total produce el alear A con B , podemos hablar en general de dos tipos de reacciones [13]:

1. Aquellas que muestran una actividad mayor sobre las superficies bimetalicas que sobre cualquiera de los dos metales por separado. Ejemplos de estas reacciones serían adición: de hidrógeno a un doble enlace [14-16], intercambio hidrógeno-deuterio [12,17-19], deshidrogenación de ciclohexano [20] y prácticamente , todas las

reacciones que implican rompimiento y formación de enlaces C-H (y O-H).

2. Aquellas reacciones en donde la actividad decae bruscamente (por los menos en un orden de magnitud), debido a la aleación. Ejemplos de reacciones de este grupo son hidrogenólisis de hidrocarburos [21,22], isomerización y dehidrociclización [23] y en general las reacciones en las cuales se forman y rompen enlaces C-C.

La teoría del "ensamble" se ha usado frecuentemente para explicar la disminución en la actividad de las aleaciones para las reacciones del tipo 2, ya que éstas requieren sitios superficiales que comprendan varios átomos metálicos [13].

Para las reacciones que involucran la formación de enlaces C-H, las modificaciones de la velocidad de reacción en función de la composición del catalizador, han sido explicadas en términos de efectos tipo ligando [24,25].

En particular, el efecto sinérgico mostrado por algunos catalizadores bimetálicos en la hidrogenación de benceno, ha sido tomado como una evidencia de transferencias electrónicas entre los dos componentes metálicos del catalizador [26,27], tomando en cuenta que la hidrogenación de benceno aparece como una reacción fácil sobre varios metales [28,29].

Sin embargo, se ha señalado que el sinergismo encontrado en reacciones de hidrogenación sobre catalizadores bimetálicos pueda tener su origen en la existencia de reacciones paralelas o sucesivas que originan depósitos de "carbón". Estas reacciones serían fuertemente inhibidas por la aleación en comparación con la reacción principal [30,31]. La supresión de estas reacciones laterales podría entonces ser el fenómeno que originara una mayor actividad de las aleaciones bimetálicas.

Con el fin de entender un poco mejor este punto en particular, en este capítulo se estudió la actividad catalítica de catalizadores mono y bimetálicos de rutenio y paladio, utilizando la hidrogenación de benceno y o-xileno como reacciones prueba.

Se eligió el sistema bimetálico Ru-Pd, por varias razones. Entre otras figura que tanto en rutenio como en paladio, se han observado modificaciones de la actividad catalítica debidas a la combinación con otros metales [24,25,27]. Por otra parte, en un estudio de las propiedades electrónicas de aleaciones de Pd, Fuggle y col. llegaron a la conclusión de que cuando Pd se combina con un elemento más electropositivo, ocurre una ligera transferencia electrónica del elemento electropositivo hacia el Pd [32].

Rutenio es más electropositivo que paladio, ya que la electronegatividad del primero es menor (2.11 y 2.21

respectivamente) [33]. Entonces al combinar estos dos metales en una partícula bimetálica, esperaríamos una modificación de la estructura electrónica de ambos metales (transferencia electrónica de Ru al Pd).

Se ha reportado que el sistema Ru-Pd formaría una aleación segregada, i. e., al combinar estos metales no se formarían enlaces Ru-Pd [34]. Sin embargo esta combinación resulta parecida al par bimetálico Ru-Cu, sobre el cual Sinfelt y su grupo han comprobado que forman pequeñas partículas realmente bimetálicas.

II-2. RESULTADOS

HIDROGENACION DE BENCENO

En la Tabla II-1 se enlistan los catalizadores preparados en base a su composición másica, así como la dispersión metálica. Esta última está definida como $H/(Ru+Pd)$, i. e., la cantidad total de átomos de hidrógeno quimisorbidos con respecto al total de átomos de rutenio y paladio presentes en el catalizador. La dispersión de estos catalizadores es pequeña (tamaño promedio de partícula en el intervalo que comprende de 5.0 a 8.0 nm), por lo tanto no esperamos que aparezcan efectos de dispersión en los sistemas bimetálicos.

La actividad catalítica de estos sistemas está representada por la Fig. II-1. La actividad está expresada como actividad por sitio TOF (moléculas/sitio/s) y los datos corresponden a un tiempo de reacción de 20 minutos.

En este gráfico se presenta un efecto sinérgico, ya que se observa un máximo en la curva actividad vs. composición, localizado en el catalizador Ru0.75. Es importante notar que los valores de TOF fueron calculados en términos del número total de átomos superficiales, esto es, átomos superficiales de rutenio más átomos superficiales de paladio, ya que la quimisorción de hidrógeno no distingue entre los dos metales.

Bajo las condiciones de reacción empleadas ($T = 353 \text{ K}$), el paladio fué totalmente inactivo para hidrogenar benceno.

TABLA II-1. Catalizadores de Ru-Pd/SiO₂. Composición másica y dispersión.

CATALIZADOR	% PESO DE Ru	FRACCION ATOMICA DE Pd	H/(Ru+Pd)
RP1.00	4.0	0.00	0.14
RPO.90	3.6	0.10	0.14
RPO.75	3.0	0.25	0.13
RPO.50	2.0	0.50	0.18
RPO.25	1.0	0.75	0.22
RPO.15	0.6	0.85	0.22

Durante los experimentos de actividad catalítica se observó una pérdida de actividad de los catalizadores con el tiempo de reacción. Este decaimiento en la actividad sigue la relación hiperbólica propuesta por Germain y Maurel [33]. Las curvas de desactivación obtenidas según esa relación se encuentran en la Fig. II-2.

Es fácil observar cualitativamente que el catalizador Ru1.00

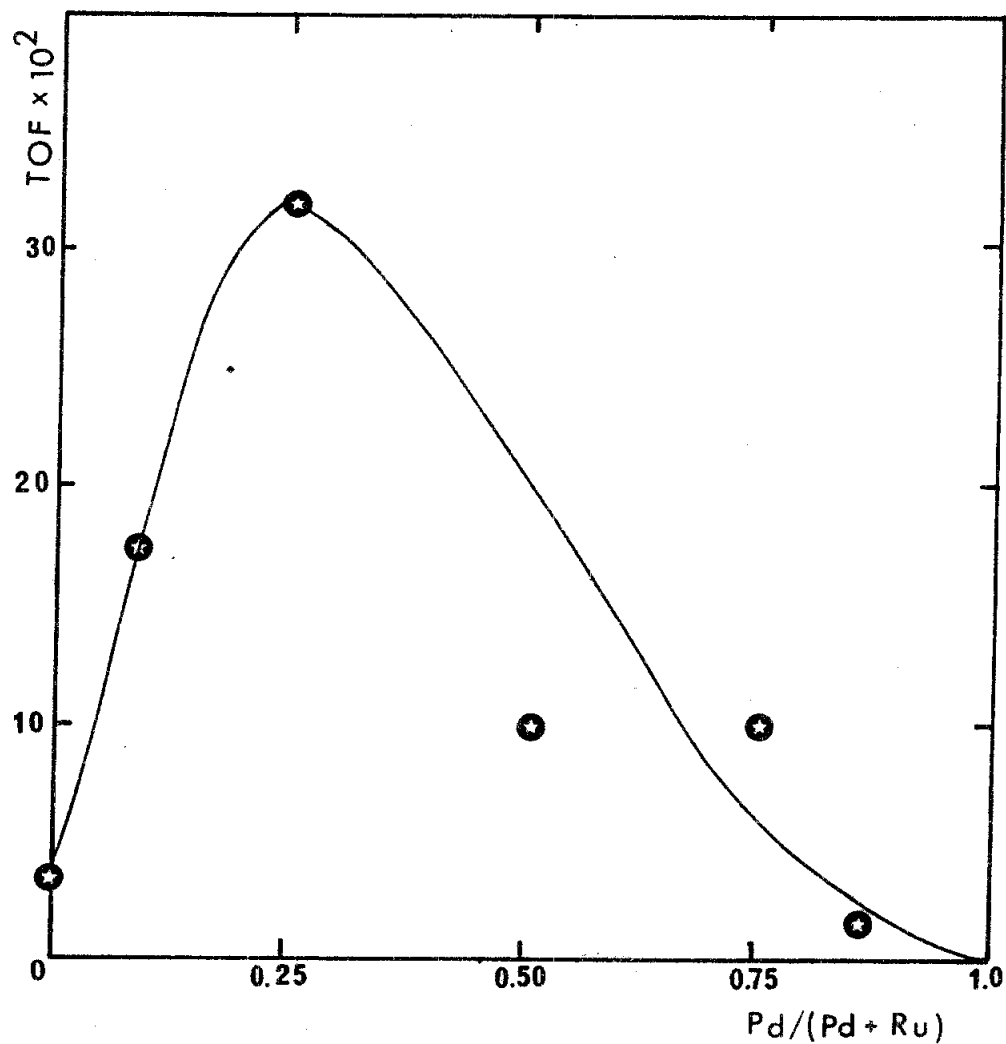


Fig. II.1. Actividad por sitio (TOF) como una función de la composición másica de catalizadores Ru-Pd/SiO₂ en la hidrogenación de benceno a 323 K. Los puntos corresponden a valores de actividad a los 20 minutos de reacción.

(monometálico de rutenio) presenta el mayor decaimiento de actividad.

Con el fin de realizar un análisis más cuantitativo del proceso de desactivación, se aplicó el modelo de autodesactivación de Levenspiel [35] a los datos de actividad y tiempo de reacción, en la misma forma que se aplicó a los sistemas Pd/Al₂O₃ [36], Rh/Al₂O₃ [37] y a rutenio en varios soportes [38].

Considerando que el orden de reacción para la hidrogenación de benceno fué cero, corresponde al proceso de desactivación un orden de dos, según el decaimiento hiperbólico de la actividad. Al aplicar el modelo de Levenspiel (apéndice 2) se obtiene la siguiente ecuación [36]:

$$k_e = \frac{k_d}{k_h} (C_b)^p \frac{F_b}{W}$$

en donde:

k_e = pendiente de la curva experimental $\%C^{-1}$ vs. t

k_d = constante de velocidad de la desactivación

k_h = constante de velocidad de la hidrogenación

C_b = concentración de benceno (mol/L)

F_b = velocidad de flujo (mol/s)

W = masa de catalizador (g)

p = orden respecto a benceno en la desactivación.

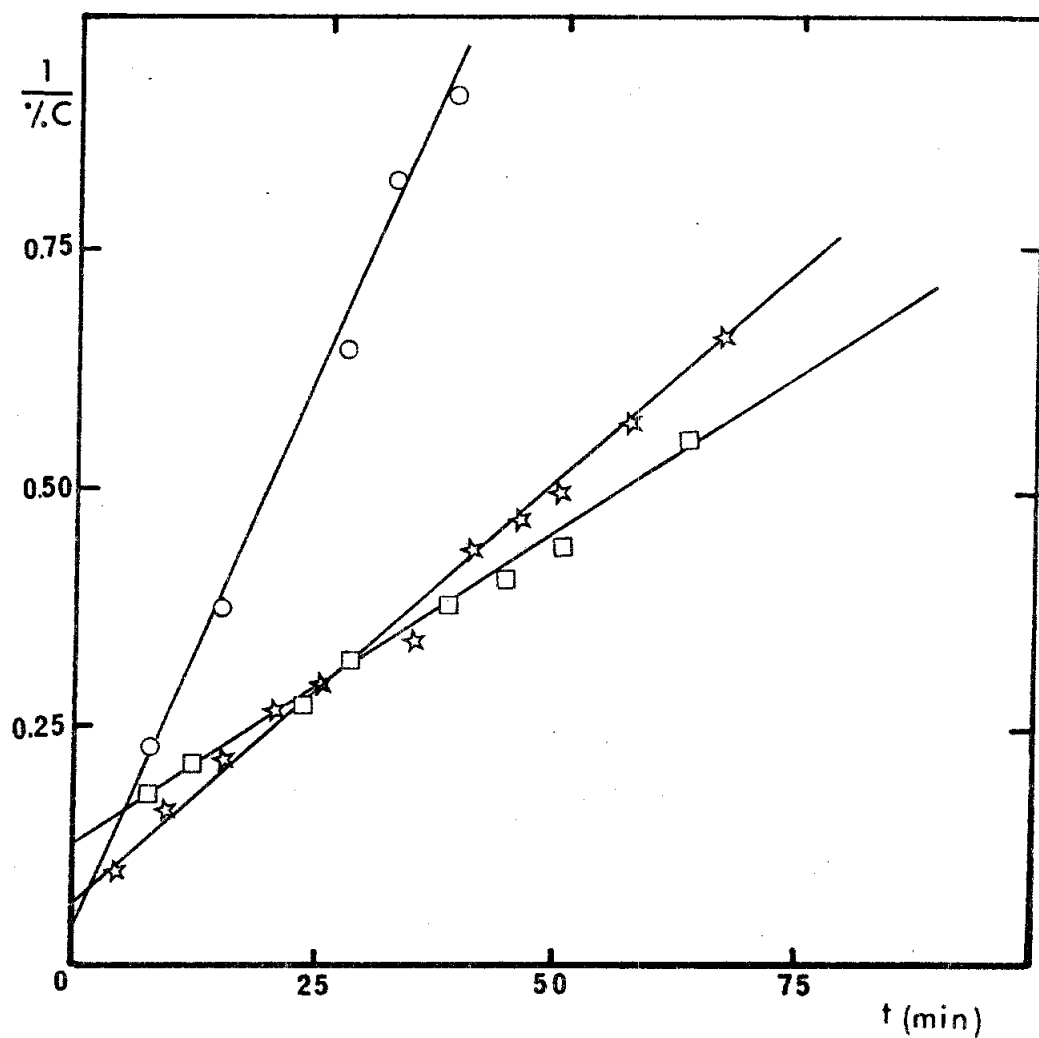


Fig. II-2. Inverso del porcentaje de conversión (%C) como una función del tiempo de reacción de hidrogenación de benceno a 323 K sobre Ru1.00 (\circ), RP0.90 (\star) y RP0.75 (\square).

Considerando ahora que la velocidad de flujo y la concentración de benceno se mantuvieron constantes en todos los experimentos, se puede escribir:

$$k'_d = k_d (C_b)^p (F_b) \text{ y por lo tanto}$$

$$k'_d = k_e k_h W.$$

Los valores de la pendiente experimental (k_e), velocidad inicial de reacción (k_h) y constante de desactivación (k'_d) se encuentran reportados en la Tabla II-2.

Los valores de TOF enlistados en la Tabla II-2 fueron calculados con los valores de velocidad inicial de reacción.

Puede observarse que el catalizador monometálico de rutenio presentó el valor más grande de la constante de desactivación. Al agregar una pequeña cantidad de paladio (RPO.90), se observó una brusca disminución en el valor de la constante de desactivación. Conjuntamente se observa que el TOF disminuyó suavemente con la fracción atómica de Ru.

TABLA II-2. Actividad catalítica y constantes de desactivación para la hidrogenación de benceno a 323 K en catalizadores Ru-Pd/SiO₂.

CATALIZADOR	$k_e \times 10^3$ min ⁻¹	$k_h \times 10^5$ mol/g cat/s	$k'_d \times 10^9$ $k_e k_h W$	TOF $\times 10^2$ molec./sitio/s
RP1.00	99.0	4.1	40.6	76.0
RP0.90	8.6	4.1	3.5	74.0
RP0.75	7.6	3.2	2.5	63.8
RP0.25	14.0	1.8	2.5	21.2
RP0.15	24.0	0.7	17.3	8.5

HIDROGENACION DE BENCENO CONTAMINADO CON TIOFENO

Se realizaron experimentos de hidrogenación de benceno en la presencia de 20 ppm de tiofeno (en el saturador). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II-3.

En este caso, el decaimiento de la actividad sigue una ley exponencial caracterizada por una constante de desactivación k_d [39] tal que:

$$\frac{k_t}{k_h} = \exp(-k_d t)$$

donde:

t = tiempo de reacción (min)

k_d = constante de velocidad de desactivación por tiofeno

k_t = velocidad de reacción a tiempo t

k_h = velocidad de reacción a tiempo cero.

Al trazar un gráfico del logaritmo natural de la conversión en función del tiempo, se obtienen las curvas de la Fig. II-3. Las pendientes de estas líneas (k_e), son proporcionales a las constantes de desactivación (k_d).

De los valores reportados en la Tabla II-3, se puede observar que la constante de desactivación por tiofeno no es función de la composición másica del catalizador, esto es, la constante de desactivación se mantiene prácticamente constante en toda la serie de catalizadores Ru-Pd/SiO₂.

Por otra parte, los valores de actividad por sitio iniciales (TOF) son menores cuando se está en presencia de tiofeno (Tabla II-3), que cuando la reacción procede con benceno puro (Tabla II-2). Así, para Ru monometálico (RP1.00) el TOF tiene valores de 11.9×10^{-2} y 76.0×10^{-2} , con y sin tiofeno respectivamente. Sin embargo, el tiofeno

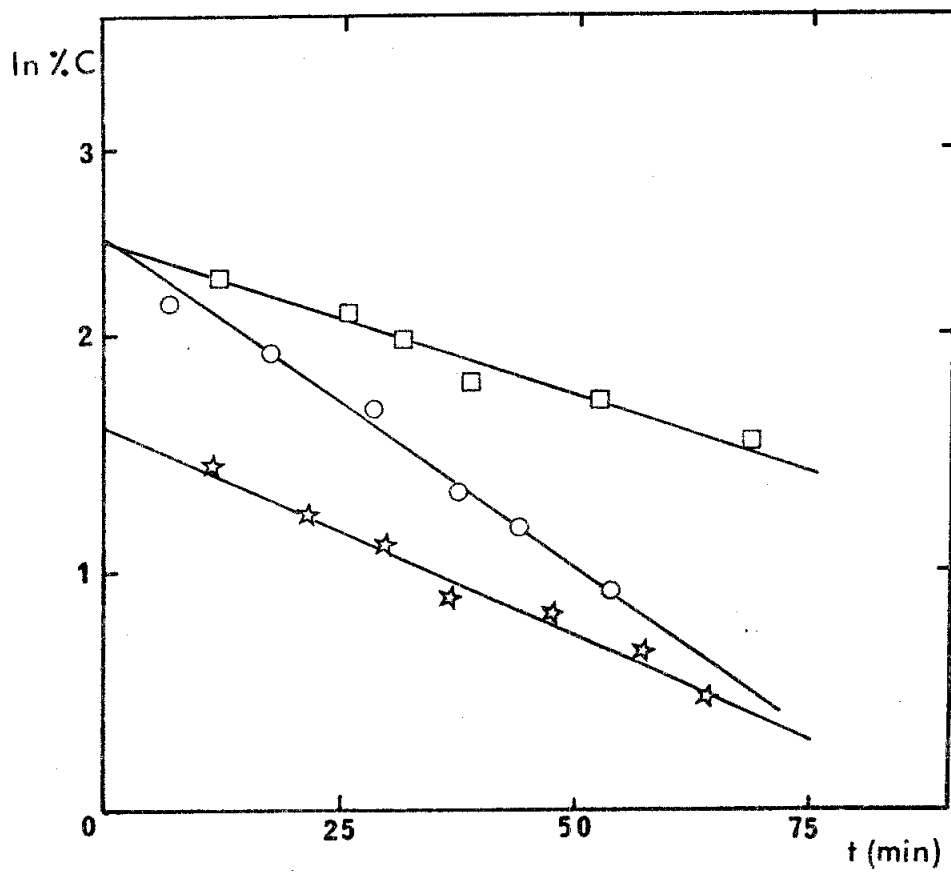


Fig. II-3. Logaritmo natural del porcentaje de conversión (%C) como una función del tiempo de reacción. Hidrogenación de benceno contaminado con 20 ppm de tiofeno en RP1.00 (O), RP0.90 (☆) y RP0.75 (□).

parece disminuir el proceso de autodesactivación de los catalizadores. Esto puede verse mas claramente con los valores de actividad (relativa) definidos como $\%C_{50} / \%C_0$ que también se encuentran reportados en la Tabla II-3.

Esta razón de actividades representa el porcentaje de actividad remanente de cada catalizador, después de transcurridos 50 minutos de reacción. Los catalizadores en presencia de tiofeno presentan una razón de actividades mayor que la mostrada por los sistemas en ausencia del contaminante.

TABLA II-3. Actividad y constantes de desactivación para la hidrogenación de benceno contaminado con 20 ppm de tiofeno a 353 K en catalizadores Ru-Pd/SiO₂.iO₂.

CATALIZADOR	$k_h \times 10^6$ mol/g.cat/s	$k_e \times 10^2 \alpha k_d$ min ⁻¹	TOF $\times 10^2$ molec/sitio/s	%C ₅₀ / %C ₀ [*]	
				benceno puro	benceno + tiof.
RP1.00	6.4	2.6	11.9	0.2	21.2
RP0.90	3.3	2.0	6.0	19.2	43.3
RP0.75	6.5	1.7	13.0	11.4	56.7
RP0.50	3.7	2.0	5.3	28.1	48.1
RP0.25	2.0	2.0	2.4	16.9	44.7
RP0.15	0.7	1.8	0.8	11.7	53.8

* %C representa a la conversión de los catalizadores y los subíndices indican el tiempo de reacción

HIDROGENACION DE O-XILENO

En la Tabla II-4 se encuentran los datos de actividad y selectividad para la hidrogenación de o-xileno a 323 K en los catalizadores Ru-Pd/SiO₂. Estos datos corresponden a un tiempo de reacción de 20 minutos. El efecto sinérgico observado en la

hidrogenación de benceno persiste, aunque en la hidrogenación de o-xileno, es de menor magnitud.

La selectividad de estos sistemas resulta ser una función del tiempo y de la composición de los catalizadores. Esta selectividad, sin embargo, no es debida exclusivamente al rutenio, ya que el Pd sí presenta actividad a 323 K. De hecho, los valores de selectividad de los catalizadores bimetalicos tienden al valor de selectividad de paladio conforme aumenta la concentración de este metal en los catalizadores.

Se intentó aplicar el modelo de desactivación en la forma en que se hizo para la hidrogenación de benceno (Fig. II-2), sin embargo los resultados no fueron satisfactorios. En el caso del catalizador monometalico de rutenio, la actividad inicial, calculada mediante el modelo, resulta ser un número sin sentido físico (porcentaje de conversión mayor al 100%). En el caso de los catalizadores bimetalicos, los datos de actividad correspondientes a los primeros minutos de la reacción, no siguen el modelo de desactivación (ver la Fig. II-4).

TABLA II-4. Actividad y selectividad de Ru-Pd/SiO₂ en la hidrogenación de o-xileno a 323 K.

CATALIZADOR	TOF x 10 ³ molec/sitio/s	SELECTIVIDAD		
		St	Sc	So
RP1.00	4.06	5.5	87.5	7.0
RP0.90	2.65	9.3	81.1	9.6
RP0.75	12.8	19.0	78.0	3.0
RP0.50	2.22	11.0	81.0	8.0
RP0.25	0.89	20.8	70.0	9.2
RP0.15	0.50	27.7	65.5	6.8
RP0.00	0.15	40.0	60.0	0.0

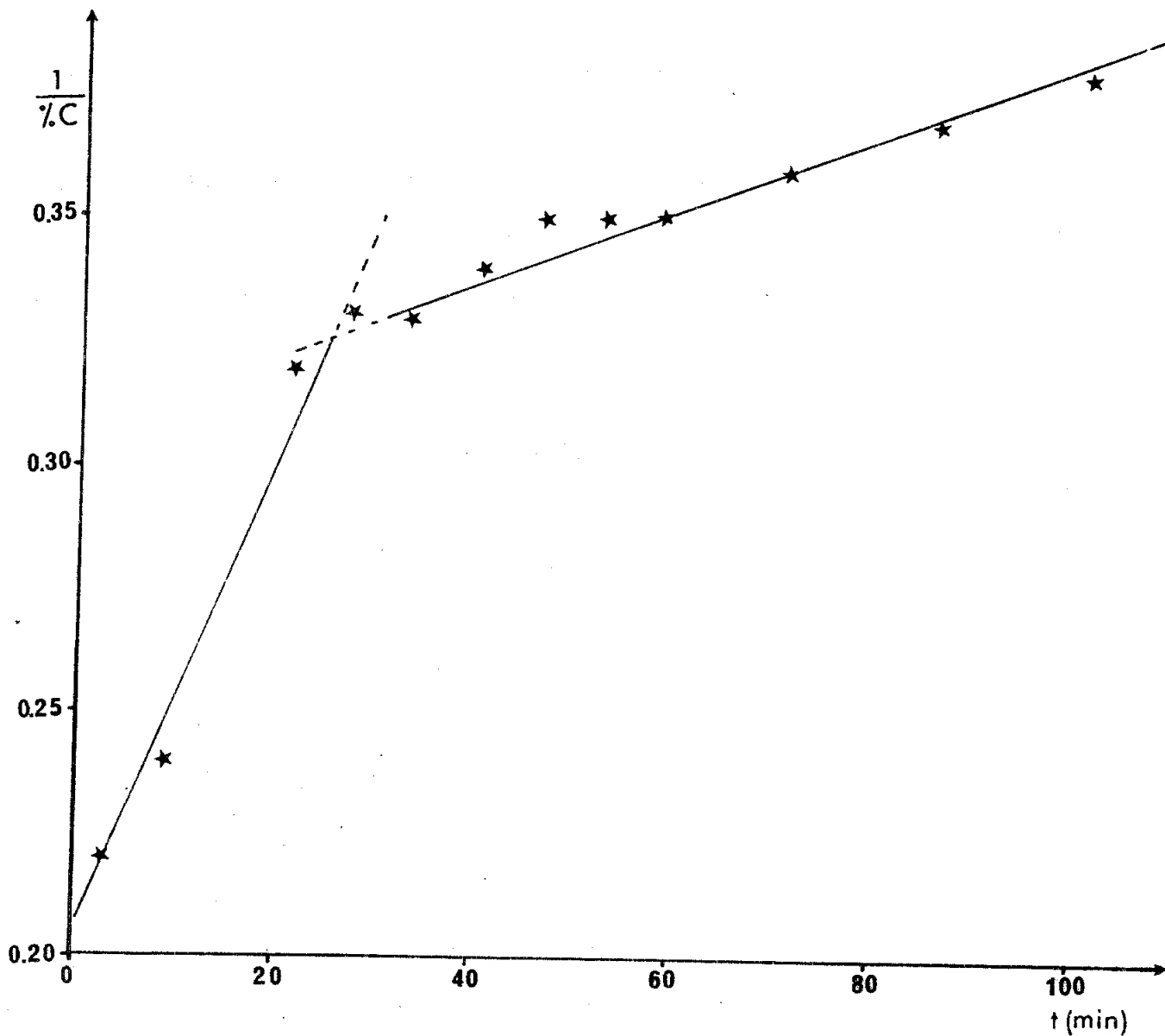


Fig. II-4. Inverso del porcentaje de conversión (%C) como una función del tiempo de reacción. Hidrogenación de o-xileno a 323 K sobre RP0.15.

II-3 DISCUSION

HIDROGENACION DE BENCENO

El máximo en actividad que se observa en la Fig. II-1, es muy similar a aquellos que se han observado para reacciones de hidrogenación en catalizadores bimetalicos [24-26]. Es importante enfatizar que las actividades presentadas en la Fig. II-1, fueron tomadas después de 20 minutos de haberse iniciado la reacción, y que mientras mayor sea el tiempo transcurrido, mayores son las diferencias en actividad entre Ru puro y Ru-Pd.

Por otra parte, el TOF calculado para rutenio monometálico y reportado en la Fig. II-1, está muy cercano al valor de TOF reportado por Kubicka para la hidrogenación de benceno en catalizadores de rutenio [40].

Estos resultados señalan algo importante y es que, a pesar de que el diagrama de fases de Ru-Pd no predice la formación de una aleación, estos dos metales sí interactúan de alguna forma, y ésta probablemente sea mediante la formación de cúmulos bimetalicos. Si aceptamos la existencia de estas partículas bimetalicas, tendremos que explicar la naturaleza de la interacción entre Ru y Pd (electrónica o geométrica).

El efecto geométrico (dilución de los átomos de rutenio) no

debería ser un punto importante en la discusión debido al carácter "fácil" de la hidrogenación de benceno. Sin embargo, si consideramos los datos reportados en la Tabla II-2, debemos poner atención en la disminución del tamaño de los "ensambles" de rutenio debida al paladio. En primer lugar, se observó una marcada disminución de la constante de desactivación con la adición de paladio y, en segundo lugar, las actividades iniciales disminuyeron monotónicamente con la composición atómica de rutenio.

Los valores de constante de desactivación (k'_d) y los valores de TOF, representan exclusivamente el comportamiento de los átomos de rutenio ya que el paladio fué totalmente inactivo en la reacción de hidrogenación de benceno. Resulta notorio que el máximo en actividad mostrado en la Fig. II-1, desaparece cuando se toman en cuenta las velocidades iniciales para calcular los valores de TOF (Tabla II-2), y que la actividad disminuye suavemente del valor que muestra Ru puro al valor que muestra Pd puro.

Debemos recordar que las velocidades iniciales fueron obtenidas de las curvas de desactivación (Fig. II-2), por lo tanto, parece ser que la resistencia a la autodesactivación de los diferentes catalizadores es la explicación para la curva volcán producida por estos sistemas. El paladio aumenta la estabilidad de los "ensambles" de rutenio de tal forma, que impide el bloqueo total de los átomos de rutenio debido a los residuos carbonáceos (especies altamente

deshidrogenadas).

Sachtler y Somorjai hicieron observaciones y conclusiones muy similares para la deshidrogenación de ciclohexano en catalizadores Pt-Au [41]. Estos autores mostraron que la cantidad de carbón presente en los catalizadores después de haber llevado a cabo la reacción, disminuyó conforme aumentó el contenido de Au en el sistema.

Parece entonces que uno de los principales efectos que resultan de alejar (o mezclar) un metal con otro, es disminuir las reacciones laterales que causan el envenenamiento de la superficie activa durante los procesos de conversión de hidrocarburos.

A pesar de que parece bastante claro que la presencia del paladio aumenta la resistencia a la autodesactivación del rutenio, vale la pena especular un poco y recordar que el paladio también es capaz de activar hidrógeno y, seguramente, de forma más rápida que el mismo rutenio. Este hecho podría resultar en que el paladio actuase como una fuente de hidrógeno para los átomos de rutenio donde se lleva a cabo la hidrogenación del anillo aromático.

Si la inhibición de la autodesactivación del Ru resulta clara, decidir si es debida a la reducción en el tamaño de los "ensambles" o al incremento en la cantidad de hidrógeno presente en la superficie, no es un asunto sencillo. Si tomamos la experiencia obtenida con los

catalizadores de rutenio altamente dispersos estudiados en el capítulo I de esta tesis, podríamos inclinarnos a la existencia de sitios duales de Ru-Pd. Esto es debido a que a tamaños de partícula menores a 1.5 nm, se observó que el rutenio resultaba inactivo a 323 K para hidrogenar el núcleo aromático y que, por otro lado, estas pequeñas partículas presentaban también una notable desactivación.

Sin embargo, sería conveniente continuar el estudio del sistema bimetalico Ru-Pd, analizando el tamaño de partícula bimetalica y la distribución de los tamaños de partícula con el fin de aclarar cual de los dos efectos (el de dilución o la formación de sitios duales), es el responsable del incremento en estabilidad mostrado por este sistema bimetalico.

HIDROGENACION DE BENCENO CONTAMINADO CON TIOFENO

Analizaremos ahora el efecto observado por la presencia de tiofeno en el medio de reacción. Estos experimentos se llevaron a cabo debido a que se ha reportado que la constante de desactivación debida al tiofeno es un parámetro muy sensible a modificaciones electrónicas en las partículas bimetalicas [42]. En el caso del Ru-Pd, se observó que la constante de desactivación no varía con la composición del catalizador (Tabla II-3), y ya que el benceno es hidrogenado solo por rutenio, la k_d representa la velocidad de desactivación de los átomos superficiales de rutenio. Este resultado

pone de manifiesto que las interacciones (transferencias) electrónicas entre Ru y Pd, no están presentes en las partículas bimetálicas o que, al menos, no son detectables por el envenenamiento por tiofeno en este sistema bimetálico en particular.

Aunque el estudio del envenenamiento por tiofeno no es uno de los objetivos de este trabajo, resulta interesante notar que esta molécula incrementa la resistencia al autoenvenenamiento que presentan los catalizadores ($\%C_{50} / \%C_0$ en la Tabla II-3). Un comportamiento similar fué encontrado en catalizadores platino-renio envenenados con azufre, para la conversión de hexano [42].

Es bien sabido que el rutenio es capaz de formar enlaces múltiples con átomos de carbono (y esta puede ser la razón de porqué se desactiva rápidamente en transformaciones de hidrocarburos), produciendo especies altamente deshidrogenadas que se adsorben fuertemente en la superficie. Debido a que el tiofeno es una molécula que posee una gran densidad electrónica, podemos suponer que esta molécula es adsorbida preferencialmente en los sitios de rutenio responsables de la deshidrogenación profunda.

HIDROGENACION DE O-XILENO

El análisis que se pretendía realizar con esta reacción no pudo efectuarse, ya que el paladio sí mostró actividad. De hecho, lo que se observa en estos sistemas es que el comportamiento tiende al de

paladio a medida que se incrementa la concentración de este metal en los catalizadores. La única discrepancia en este sentido, es la cantidad de olefina producida por los catalizadores que contienen rutenio, producto que no se forma en el catalizador monometálico de paladio. Este hecho puede ser explicado fácilmente si recordamos que a medida que el rutenio desactiva, produce mayor cantidad relativa de olefina.

Otro aspecto importante de estos catalizadores en la hidrogenación de o-xileno, es que no cumplen con el modelo de desactivación de Levenspiel. Este hecho puede deberse a que las reacciones que llevan a los tres productos encontrados, presenten reacciones colaterales (que producen los residuos carbonáceos) con diferentes velocidades, una con respecto a las otras. También está el hecho de que el paladio no es totalmente inactivo y la actividad medida experimentalmente es un valor que implica a ambos metales, uno que desactiva y otro que prácticamente no lo hace .

II-4. CONCLUSIONES

1. La conclusión más importante que surge de este capítulo, es que el efecto sinérgico encontrado en la actividad del sistema bimetalico Ru-Pd/SiO₂, puede ser explicado por un proceso de autodesactivación del rutenio, siendo más resistentes los catalizadores bimetalicos, al depósito de residuos carbonáceos.

2. Los resultados experimentales muestran que existe la formación de partículas bimetalicas, a pesar de que no se predice la formación de una aleación binaria. De hecho, podría pensarse en la existencia de sitios duales de Ru-Pd.

3. La presencia de tiofeno en la mezcla de reacción, incrementa la resistencia de los átomos de Ru al proceso de autodesactivación.

II-5. REFERENCIAS

1. V. Ponec y W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **24**, 250(1972)
2. J. K. A. Clarke, *Chem. Rev.*, **75**, 291(1975)
3. W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev. Sci.-Eng.*, **14**, 193(1976)
4. J. H. Sinfelt y J. A. Cusumano, en *Advanced Materials in Catalysis*, Cap. I, 1(1977)
5. V. Ponec, *Adv. Catal.*, **32**, 149(1983)
6. W. M. H. Sachtler y R. A. van Santen, *Adv. Catal.*, **26**, 69(1977)
7. R. G., Gault, *Adv. Catal.*, **30**, 1(1981)
8. K. Foger y J. R. Anderson, *J. Catal.*, **61**, 40(1980)
9. J. R. H. van Schaik, R. P. Dessing y V. Ponec, *J. catal.*, **38**, 273(1975)
10. D. I. Hagen y G. A. Somorjai, *J. Catal.*, **41**, 466(1976)
11. J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, **27**, 468(1972)
12. A. Roberti, V. Ponec y W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **28**, 381(1973)
13. V. Ponec, *J. Quant. Chem.*, **12**(2), 1(1977)
14. E. G. Alexander y W. W. Russell, *J. Catal.*, **4**, 184(1965)
15. T. Takeuchi, Y. Tezuka y O. Takayasu, *J. Catal.*, **14**, 126(1969)
16. J. K. A. Clark y J. J. Byrne, *Nature*, **214**, 1109(1967)
17. V. Ponec y W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **24**, 250(1972)
18. E. mcMahon, P. F. Carr y J. K. A. Clarke, *J. Chem. Soc.*, **1971**, A2012(1971)
19. D. W. Mckee y F. J. Norton, *J: Phys. Chem.*, **68**(3), 481(1964)

20. J. H. Sinfelt, J. L. Carter y D. J. C. Yates, *J. Catal.*, **24**, 283(1972)
21. T. J. Plunkett y J. K. A. Clarke, *J. Chem. Soc., Faraday Transl.*, **68**, 600(1972)
22. W. G. Reman, A. H. Ali y G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, **20**, 374(1971)
23. V. Ponec y W. M. H. Sachtler, *Proc. V Congr. Int. Catal.*, Elsevier, Amsterdam. Vol I, 645(1972)
24. S. H. Inami y H. Wise, *J. Catal.*, **26**, 92(1976)
25. G. C. Bond y D. E. Webster, *Platinum Met. Rev.*, **9**, 12 (1965)
26. J. P. Brunelle, A. Sugier y R. Montarnal, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C.*, **282**, 879(1976)
27. R. Gómez, G. Corro, G. Díaz, A. Maubert y F. Figueras, *Nouv. J. Chim.* **4**, 677(1980)
28. M. Boudart, *Adv. Catal.*, **20**, 153(1969)
29. S. Fuentes y F. Figueras, *J. Catal.*, **61**, 443(1980)
30. J. C. rasser, W. H. Beindorff y J. J. Sholten, *J. Catal.*, **59**, 211(1979)
31. W. A. N. van Barnevelk y V. Ponec, *Rec. Trav. Chim.*, **93**, 243(1974)
32. J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, R. Zeller, Z. Zolnierenk y P. A. Bennet, *Phys. Rev. B.*, **27**, 2145(1982)
33. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **33**, 351(1971).
34. M. O. Robbins y L. M. Falicov, en *Alloy Phase Diagrams*, L. H. Bennet et al (Ed). Elsevier Sc. Publishing Co. p. 53(1983).

35. J. E. Germain y R. Maurel, C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C., 247, 1854(1958)
36. O. Levenspiel, J. Catal., 25, 265(1972)
37. S. Fuentes y F. Figueras, J. Catal., 54, 397(1978)
38. S. Fuentes, F. Figueras y R. Gómez, J. Catal., 68, 419(1981)
39. M. Viniegra, R. Gómez y R. D. Gonzalez, J. Catal., 111, 429(1988)
40. G. A. del Angel, B. Coq, F. Figueras, S. Fuentes y R. Gómez, Nouv. J. Chim. 7, 173(1983)
41. H. Kubicka, J. Catal., 12, 223(1968)
42. J. W. A. Sachtler y G. A. Somorjai, J. Catal., 89, 35(1984)
43. G. A. del Angel, B. Coq y F. Figueras, J. Catal., 95, 167(1985)
44. V. K. Shum, J. H. Butt y W. M. H. Sachtler, J. Catal., 96, 371(1985)

APENDICE 1

PARTE EXPERIMENTAL

A. - Preparación de catalizadores.

i) Materiales utilizados:

SiO_2 marca Akzo Chemie, tipo F-2, área $180 \text{ m}^2/\text{g}$.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ marca Rhone Poulenc, tipo 6F SC-54, área $190 \text{ m}^2/\text{g}$.

$\text{SiO}_2\text{-}13.2\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ marca Akzo Chemie, área $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K & K ICN Pharmaceuticals Inc.

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K & K ICN Pharmaceuticals Inc.

$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K & K ICN Pharmaceuticals Inc.

ii) Método:

Los catalizadores fueron preparados por el método clásico de impregnación, con una solución fresca de cada una de las sales metálicas, en la cantidad adecuada para dar el contenido metálico apropiado. Una vez que el disolvente fué evaporado, los materiales fueron secados en aire a 383 K. La reducción de la fase metálica se llevó a cabo en flujo de hidrógeno a una temperatura de 573 K para paladio y 673 K para rutenio y rodio, durante 4 horas.

Los catalizadores bimetálicos se prepararon por coimpregnación y la reducción de la fase metálica fué a 673 K en flujo de hidrógeno.

B.-Caracterización de la Superficie.

i) Adsorción de hidrógeno y monóxido de carbono:

La dispersión metálica, definida como la relación entre los átomos superficiales y el total de átomos metálicos en el catalizador, se obtuvo de la quimisorción de hidrógeno a 343 K para Ru , Pd, y Ru-Pd, y a 298 K para Rh.

Estos experimentos se llevaron a cabo en un sistema volumétrico convencional de vidrio y libre de grasa. Tanto el sistema volumétrico como la técnica empleada para los experimentos de adsorción han sido descritos con anterioridad¹

Adicionalmente a la quimisorción de hidrógeno, se realizaron experimentos de adsorción de monóxido de carbono. Estas medidas se llevaron a cabo después de la adsorción de hidrógeno y de haber sometido al sistema a vacío por 30 minutos. En la Figura 1-1 se muestra un ejemplo de las isotermas obtenidas por esta técnica.

ii) Titulación $H_2 - O_2$.

Para el estudio de la dispersión de los catalizadores de paladio, también se hicieron medidas gravimétricas en una electrobalanza

¹G. Córdoba, Tesis de maestría, UAM-I 1987.

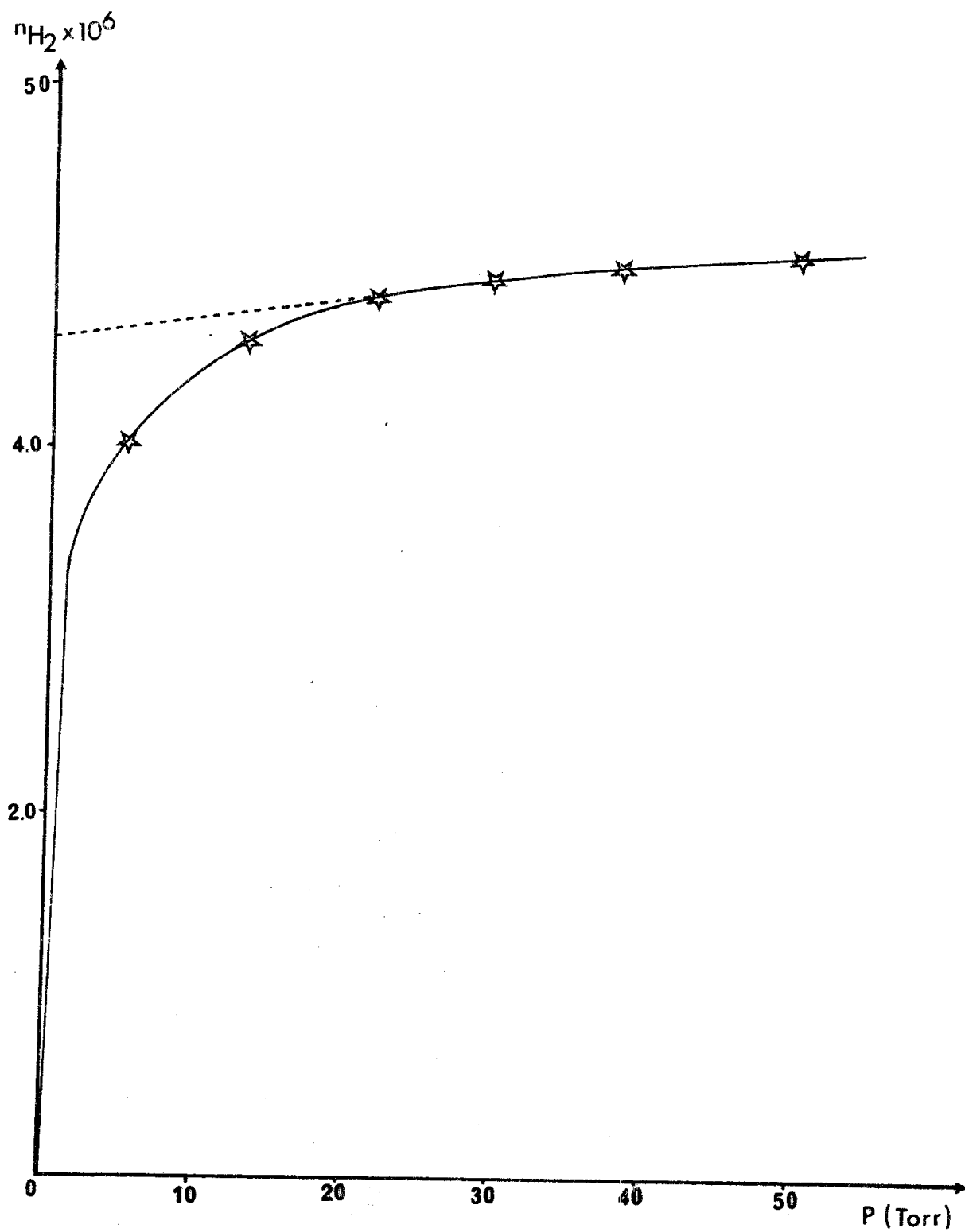
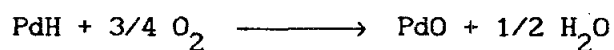
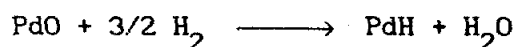
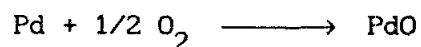


Fig. 1-1. Isotherma de adsorción de hidrógeno en RP1.00 (catalizador monometálico de Ru soportado en SiO_2) a 343 K.

CAHN-RH-UHV, de acuerdo al montaje descrito con anterioridad.²

Las ecuaciones estequiométricas utilizadas fueron las propuestas por Benson y Boudart³



C.- Actividad Catalítica.

Las medidas de actividad catalítica para las reacciones de hidrogenación de benceno y o-xileno (Phillips Petroleum Co.), se realizaron en un sistema compuesto por un saturador del gas de arrastre, un reactor diferencial de lecho fijo, un horno eléctrico, un cromatógrafo de gases y un integrador.

El cromatógrafo utilizado fué marca Perkin-Elmer modelo Sigma 48, equipado con detector de ionización de flama. La columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y 2 metros de longitud, se

²M. Viniegra, Tesis de Maestría, UAM-I 1984

³J. E. Benson y M. Boudart, J. catal., 4, 704(1965)

empacó con Carbowax 20M sobre Chromosorb W al 8%. El integrador usado fué marca Shimadzu C-R1A.

Las condiciones cromatográficas utilizadas fueron las siguientes:

Temperatura de la columna	373 K
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

La presión de vapor del benceno fué de 56 torr y la del o-xileno de 3.5 torr.

La actividad por sitio de los catalizadores, que expresa la relación de moléculas de reactivo transformadas en la unidad de tiempo por sitio activo de metal, se determinó a 323 K en el caso de rutenio, rutenio-paladio y rodio, y a 413 K para paladio. En los sistemas monometálicos de paladio, rutenio y rodio se hicieron medidas de energías de activación. Para rutenio y rodio entre 313 y 363 K y para paladio, entre 363 y 413 K. Graficando el $\ln \%C_t$ en función del inverso de la temperatura, de acuerdo a la ecuación de Arrhenius se calcularon las energías de activación. En la Figura 1-2 se muestra un gráfico de Arrhenius.

En el caso de los catalizadores bimetalicos rutenio-paladio y de los monometálicos de rutenio, se realizaron medidas de desactivación, ya que mostraron pérdida de actividad en función del tiempo. Al

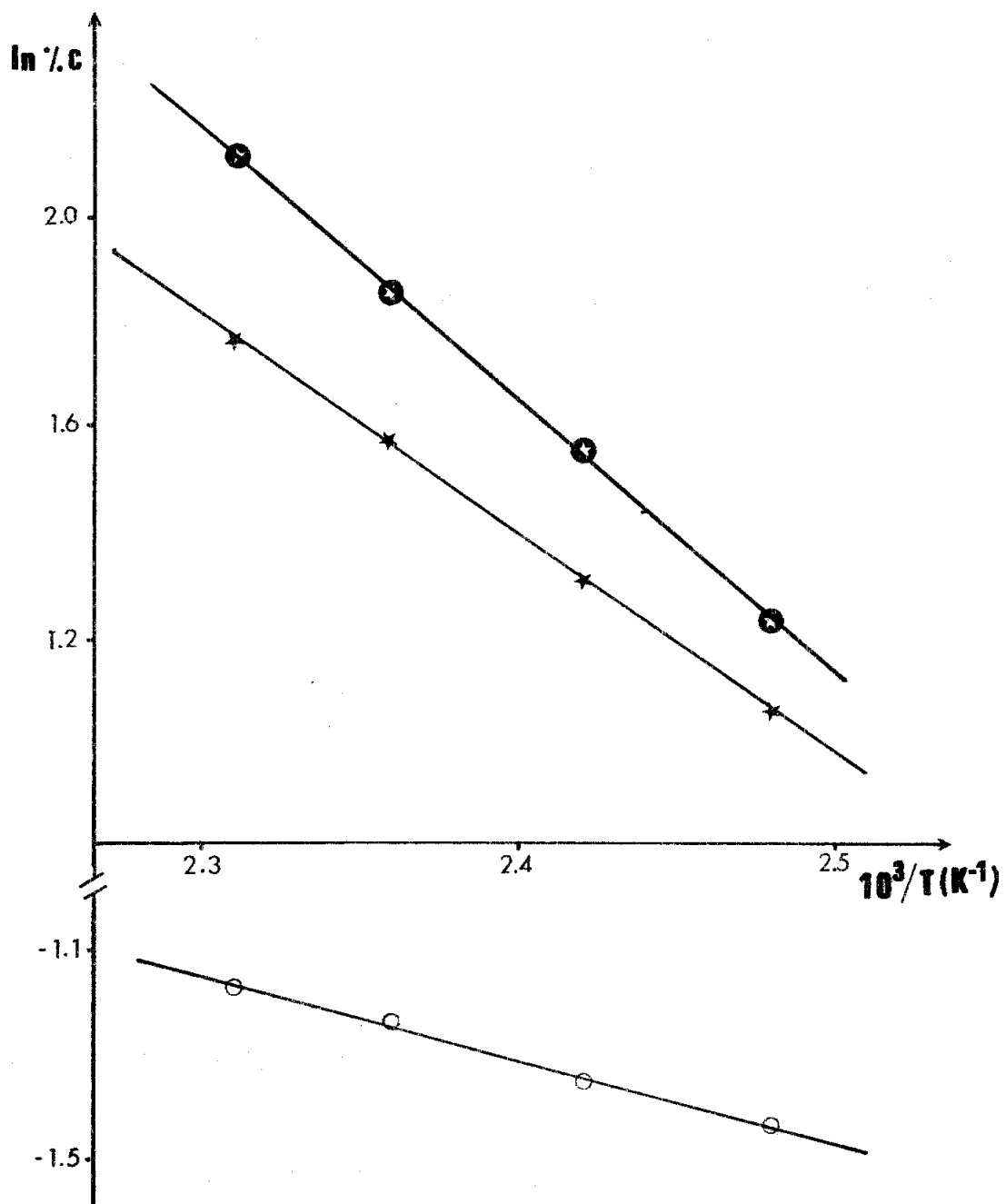


Fig. 1-2. Diagramas de Arrhenius para los productos de la hidrogenación de o-xileno en Pd_{2.00}/SiO₂. Cis-1,2-dimetilciclohexano (★), trans-1,2-dimetilciclohexano (●) y 1,2-dimetilciclohexano(○)

graficar el inverso de la conversión en función del tiempo, se obtuvieron líneas rectas que evidenciaron una desactivación de segundo orden. Las constantes de desactivación para estos sistemas se calcularon de acuerdo al modelo de desactivación descrito en el Apéndice 2.

APENDICE 2

MODELO MATEMATICO PARA LA CINETICA DE LA AUTODESACTIVACION POR DEPOSITO DE RESIDUOS CARBONACEOS¹

En este modelo se propone que la velocidad r , de la reacción a un tiempo t y condiciones de temperatura T , y concentración c , está dado por:

$$r(T, c, t) = r_0(T, c, 0) a(T, c, t) \quad (2.1)$$

en donde se está asumiendo que r_0 es un término de velocidad independiente de la desactivación y a , es la actividad del catalizador.

El decaimiento de la actividad puede expresarse como:

$$-\frac{da}{dt} = \rho(T, c, t) = \kappa(T)\phi(c)\psi(a) \quad (2.2)$$

Si $\kappa(T)\phi(c) = k_d = \text{cte.}$ y asumiendo que $\psi(a) = a^m$, se tiene:

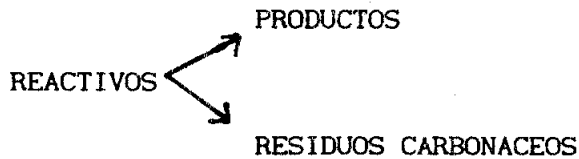
1

O. Levenspiel, J. Catal. 25, 265(1972).

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^m \quad (2.3)$$

donde m es una constante denominada orden de desactivación.

Para el caso de la autodesactivación por depósito de coque en la reacción de hidrogenación de benceno y o-xileno, se acepta el siguiente esquema:



La ecuación para la velocidad r_o , está dada por:

$$-r_o = k_o C^n \quad (2.4)$$

donde k_o es la constante de la reacción principal C es la concentración de reactivo, y n es el orden de la reacción principal, que en ambas reacciones: hidrogenación de benceno y de o-xileno, corresponde a un valor de cero con respecto al hidrocarburo.

Así, la expresión de velocidad para la reacción será, de acuerdo a la ecuación (2.1):

$$-r = k_o a \quad (2.5)$$

$$\text{con } k_o = r_o = \frac{F_{Ao} C_o}{W} \quad (2.6)$$

donde:

W : peso del catalizador (gramos)

F_{A_0} : flujo de los reactivos (mol/s)

C_0 : conversión inicial de reactivo a productos

y la ecuación de la velocidad de desactivación estará dada por:

$$-\frac{da}{dt} = k'_d a^m \left\{ \prod_j [j]^p \right\} \quad (2.7)$$

donde:

a : actividad del catalizador

t : tiempo

k'_d : constante de desactivación real

$\prod [j]^p$: producto de los j -ésimos reactivos, elevados a su respectivo orden p

Considerando que la concentración de los reactivos se mantiene constante durante la reacción, puede escribirse:

$$\frac{da}{dt} = k_d a^m \quad (2.8)$$

donde $k_d = k'_d \left\{ \prod_j [j]^p \right\}$

El comportamiento del decaimiento de la actividad para esta reacción corresponde a un valor de $m = 2$, por lo que se tiene, una vez resuelta la ecuación anterior:

$$\frac{1}{a} = k_d t + 1 \quad (2.9)$$

Para un reactor diferencial a baja conversión se tiene:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{C}{-r} \quad (2.10)$$

y C es la conversión del hidrocarburo a productos, a un tiempo t.

Sustituyendo r por su expresión de la ecuación (2.5) y reorganizando tenemos:

$$\frac{1}{C} = \frac{F_{A_0}}{W} \left(\frac{1}{-r} \right) = \frac{F_{A_0}}{W} \left(\frac{1}{ka} \right) \quad (2.11)$$

Dado que tenemos el valor de 1/a de la ecuación (2.9), sustituyéndolo en la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{1}{C} = \frac{F_{A_0}}{W k_0} + \left(\frac{F_{A_0}}{W k_0} k_d \right) t \quad (2.12)$$

que combinada con la ecuación (2.6) da lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{k_d}{C_0} t \quad (2.13)$$

De la ecuación anterior se observa que del gráfico de 1/C

contra el tiempo, se obtiene una recta cuya pendiente es k_e y su valor está dado por:

$$k_e = \frac{k_d}{C_0} \quad (2.14)$$

De la ordenada al origen se determina el valor de C_0 , el cual se emplea para el cálculo de la velocidad inicial.

La expresión (2.13) puede reorganizarse para obtener:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + k_d t \quad (2.15)$$

Al trazar un gráfico C_0/C , igualmente se obtienen rectas cuyas pendientes están en relación directa con la constante de desactivación k_d' , lo cual nos permite visualizar de una manera clara, las diferencias en cuanto a resistencia a la autodesactivación de los diferentes catalizadores.

MODELO MATEMATICO PARA LA CINETICA DE LA DESACTIVACION

DEBIDA A LA PRESENCIA DE AGENTES ENVENENANTES.

En el caso en que se tengan presentes impurezas envenenantes en los reactivos, el esquema para la cinética se propone como:

REACTIVO —————> PRODUCTO

IMPUREZA —————> IMPUREZA ADSORBIDA

La velocidad r está dada de igual forma que en la ecuación (2.5):

$$-r = k_0 a$$

y la velocidad de desactivación estará dada por:

$$-\frac{da}{dt} = k'_d a^n [I]^q \quad (2.16)$$

donde $[I]^q$ es la concentración de impureza contaminante.

Si se trabaja con concentraciones de reactivos y contaminante constantes, la velocidad de desactivación estará dada por:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^n \quad (2.17)$$

$$\text{con } k_d = k'_d [I]^q$$

Para el caso de la hidrogenación de benceno contaminado con tiofeno, se ha encontrado que n tiene un valor de 1. Así:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a \quad (2.18)$$

que resuelta para a , se tiene:

$$\frac{1}{a} = \exp(k_d t) \quad (2.19)$$

Se tiene entonces para un reactor diferencial una expresión que se obtiene de las ecuaciones anteriores (2.5, 2.6 y 2.19):

$$\ln C = \ln C_0 - k_d t \quad (2.20)$$

Entonces al trazar el gráfico de $\ln C$ contra el tiempo, se obtendrá una recta cuya ordenada al origen nos sirve para determinar la conversión inicial, y de pendiente k_d que refleja el mayor o menor grado de resistencia de un catalizador al envenenamiento por contaminantes externos.