



**UNIVERSIDAD AUTONOMA  
METROPOLITANA**



**INSTITUTO MEXICANO DEL  
PETROLEO**

**PROPIEDADES ACIDO-BASE DEL  
OXIDO MIXTO  $\text{CuO/MgO-SiO}_2$   
OBTENIDO POR EL METODO  
SOL-GEL.**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**QUIM. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ**

**DIRECTORA: Dra. TESSY MARIA LOPEZ GOERNE (UAM-I)**

**ASESORA: Dra. Ma. ELENA LLANOS SERRANO (IMP)**

**MEXICO, D. F.**

**ABRIL 1999**

## DEDICATORIAS

Dedico esta tesis a mis hijas.

**Laura**

y

**Karen**

ya que son y serán lo mas hermoso de mi vida. Su alegría y su cariño me impulsa a seguir adelante.

A Gonzalo. Porque su ayuda, su comprensión y sobre todo su amor, han hecho que yo termine y siga adelante..

A mis Padres, porque siempre han estado conmigo en las buenas y en las malas, sobre todo por su ejemplo.

A todos mis hermanos

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero que me otorgó para la realización de los estudios de la Maestría en Química, a través de una beca-crédito con registro número 111634.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo económico brindado (beca No. 30865), mediante el proyecto FIES-95-02-III denominado “Síntesis y propiedades catalíticas de sólidos superácidos” a cargo de la Dra. Tessy Ma. López Goerne (Responsable IES-UAM) y el Dr. Esteban López Salinas (Co-responsable IMP).

La presente tesis fue realizada en el Instituto Mexicano del Petróleo, Gerencia de Catalizadores, en el área de Investigación Básica en Catalizadores a cargo del Dr. Esteban López Salinas.

A la Doctora Tessy López mi admiración y respecto, por su ejemplo.

A la Doctora Ma. Elena Llanos por su amistad y su ayuda.

Al Doctor Esteban López por su gran ayuda para la realización de la tesis.

A las personas del Instituto Mexicano del Petróleo, de la Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa) y amigos que de alguna manera u otra contribuyeron a la realización del presente trabajo, especialmente a:

Dr. Juan Navarrete Bolaños, Dr. José Salmones Blásquez, Rosa Isela Conde. M. C. Enelio Torres García, M.C. Atilano Gutiérrez Carrillo, Antonio Toledo, M.C. Jesús Hernández, M.C. Francisco Tzompanzi, I. Q. Ma. Luisa Ramón García.

---

## INDICE

### 1. INTRODUCCION.

1.1 Justificación y objetivos.	1
1.2 Bibliografía.	6

### 2. ANTECEDENTES.

2.1 Método sol-gel.	8
2.1.1 Generalidades.	8
2.1.2 Efecto de la concentración de agua y alcohol.	11
2.1.3 Efecto del pH.	12
2.1.4 Efecto de la temperatura de reacción.	13
2.1.5 Secado.	13
2.1.6 Calcinación.	13
2.2 Propiedades del óxido mixto de sílice-magnesia.	14
2.3 Propiedades de óxido de magnesio, como soporte	17
2.4 Propiedades de SiO <sub>2</sub> como soporte.	20
2.5 Propiedades del óxido de cobre, en catálisis.	22
2.6 Bibliografía.	31

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 Preparación de catalizadores.	36
3.2 Técnicas de caracterización.	40
3.2.1 Adsorción física de N <sub>2</sub> .	40
3.2.2 Clasificación de las isothermas de BOER.	43
3.2.3 Clasificación de las curvas de histéresis de acuerdo a la IUPAC.	43
3.3 Análisis termogravimétrico(TGA).	46

---

---

3.4 Análisis térmico diferencial (DTA).	47
3.5 Resonancia magnética nuclear.	48
3.6 Determinación de tipos ácidos por absorción de piridina y acidez total por TPD de amoniaco.	50
3.7 Determinación de la pureza de la fuerza básica mediante termodesorción programada de CO <sub>2</sub> .	53
3.8 Actividad catalítica de la reacción de descomposición de 2-propanol.	54
3.8.1 Evaluación catalítica en la reacción de oxidación de CO.	56
3.8.2 Evaluación catalítica en la oxidación de fenol.	57
3.8.3 Evaluación catalítica en la reducción de NO vía CO.	58
3.9 Bibliografía.	59
<b>4. DISCUSION DE RESULTADOS.</b>	
4.1 Propiedades texturales.	61
4.2 Análisis térmico (ATG y ATD).	65
4.3 Resonancia magnética nuclear de <sup>29</sup> Si.	69
4.4 Determinación de sitios ácidos mediante FTIR de adsorción de piridina.	75
4.5 Estudio de acidez total por termodesorción programada de amoniaco (TPD-NH <sub>3</sub> ).	81
4.6 Basicidad total por termodesorción programada de CO <sub>2</sub> (TPD-CO <sub>2</sub> ).	84
4.7 Densidad de sitios ácidos y básicos.	87
4.8 Descomposición de 2-propanol.	88
4.9 Reacción de oxidación de CO.	91
4.10 Oxidación de fenol.	94
4.11 Reducción de NO vía CO.	96
4.12. Bibliografía.	98
<b>5. CONCLUSIONES.</b>	99

---

# 1. INTRODUCCION.

## 1.1 Justificación y Objetivos.

Los sólidos de cobre son catalizadores interesantes para muchos procesos, entre los cuales podemos mencionar las reacciones de hidrogenación [1], hidrogenólisis de esteres alifáticos [2], síntesis de metanol [3], oxidación de monóxido de carbono [4], y la reducción de NO a N<sub>2</sub> vía hidrocarburos [4-12], etc. El método sol-gel ofrece una nueva alternativa para la obtención de materiales dopados con cobre, los cuales presentan posibilidades de ser utilizados como nuevos materiales catalíticos. La investigación en el uso del método sol-gel ha sido estimulada por dos aspectos: primero, pueden prepararse sólidos homogéneos de muy alta pureza usando precursores moleculares purificados como materia prima; segundo, el proceso sol-gel da la posibilidad de formar sistemas multicomponentes en la forma de materiales vitrificados no-cristalinos. Un punto de importancia tecnológica es la posibilidad de sintetizar vidrios y cerámicos a bajas temperaturas en sistemas donde podría dificultarse preparar las mezclas correspondientes por la temperatura de fusión de los óxidos respectivos [13].

Investigaciones realizadas con catalizadores de cobre muestran que el cobre es un componente activo en la reducción catalítica de NO<sub>x</sub>. La importancia de este metal se debe a que puede sustituir a los metales nobles, ya que estos resultan ser muy caros para el control de emisión de gases de los automóviles [14].

Como se sabe, los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son compuestos altamente contaminantes de la atmósfera terrestre, constituidos principalmente por óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Su control a nivel mundial es estratégico en el mejoramiento de la calidad del aire. Los óxidos de nitrógeno y el azufre son los que principalmente originan la formación de la lluvia ácida. Así mismo, a los

NO<sub>x</sub> se les considera como los promotores de la formación de contaminantes, ya que representan uno de los principales problemas de contaminación ambiental en las grandes concentraciones urbanas, como es el caso de la Zona Metropolitana del Valle de México [15-16].

El control de emisiones de óxidos de nitrógeno es en la actualidad uno de los requerimientos primordiales para la protección del medio ambiente, sin embargo, su control debe plantearse mediante objetivos y estrategias bien definidas. Actualmente el control de las emisiones contaminantes de gases provenientes de automotores se basa fundamentalmente en la reducción de los contaminantes mediante el uso de tecnología automotriz de punta, donde se incluyen convertidores catalíticos. Por otro lado, en la reformulación de combustibles los esfuerzos se han dirigido a la disminución de especies que contribuyen en mayor proporción a la formación de contaminantes, como son las olefinas, aromáticos etc., ó bien, a eliminar los venenos tales como azufre y plomo, que de manera directa desactivan o dañan los dispositivos de control de emisiones contaminantes.

Uno de los retos actuales en la reducción catalítica no selectiva de NO<sub>x</sub>, es el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos, denominados la nueva generación de catalizadores ambientales, de los cuales, se requiere que mejoren y optimicen estos procesos, pero sobre todo, que sean capaces de mantener su eficacia en condiciones netamente oxidantes (oxígeno en exceso). Las alternativas para estos retos, contienen en la obtención de catalizadores mediante el uso de combinaciones soporte y metales activos, ya que es importante señalar, que la interacción que se presenta entre un determinado tipo de metal y soporte, origina modificaciones especiales en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, como mejor dispersión y una notable estabilización de la fase metálica [17].

Los catalizadores de cobre también han dado buenos resultados en la reacción catalítica para la oxidación de CO [18-19]. El CO es otro contaminante



atmosférico que resulta ser de más impacto por su toxicidad y su notable incremento actual. Las estimaciones en cuanto a emisiones totales de los contaminantes para el año 2000, realizadas en el Valle de México por la S.E.D.U.E. se presentan en la tabla 1, en donde se puede apreciar la magnitud en cantidad de monóxido de carbono con respecto a otros contaminantes.

Tabla 1. Estimaciones de emisiones de contaminantes al año 2000.

Contaminante	CO	HC	NOx	Partículas	SO2	TOTAL
	Totales					
Combustión	1830	423	22088	7113	102255	133701
Industria	15874	21278	11149	42038	24230	114569
Otras	18335	115739	16668	2500	2012	155254
Fuentes	10062	1699	279	82528	0	99568
Naturales						
Fuentes	2692761	155058	132170	35256	13690	3028935
Móviles						
TOTAL	2.7739	0.294	0.182	0.169	0.142	3.526

Información de S.E.D.U.E. (1990) (ton. X 10<sup>6</sup>/año)

Otra de las aplicaciones importantes que presentan los catalizadores de cobre, es la oxidación de compuestos orgánicos en las aguas de desecho. La eliminación de compuestos orgánicos de los efluentes de las refinerías es un problema grave y difícil de resolver. Particularmente los compuestos aromáticos son considerados cancerígenos y muy dañinos a la vida. Estos contaminantes son actualmente arrojados de ríos, lagos y esteros. La oxidación catalítica es una alternativa viable para resolver este problema, y por las características de las corrientes a tratar, se requiere de catalizadores altamente activos.

En la actualidad, Pemex tiene problemas para el desecho de corrientes cáusticas fenólicas, y ha hecho serios esfuerzos para atacarlos. Las refinerías de

Cd. Madero, Salamanca y Salina Cruz cuentan con plantas de tratamiento de sosas gastadas, sin embargo, los reglamentos ambientales cada día están siendo más estrictos para el desecho de fenol a los cuerpos acuosos, por lo que Pemex necesita de procesos que permitan efluentes prácticamente libres de fenol. Actualmente, se queman las corrientes fenólicas en un quemador de pozo, solución que aparte de cambiar la contaminación al aire, utiliza costosos equipos. Otra alternativa es utilizar el proceso de oxidación húmeda; sin embargo, las altas presiones de hasta  $130 \text{ Kg/cm}^2$  y temperaturas de  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  son un factor económico en contra, que junto con los elevados costos de inversión y mantenimiento, la hace incosteable. La oxidación por catálisis heterogénea es una alternativa viable desde el punto de vista técnico y económico para la solución de este problema, ya que se puede trabajar máximo  $30\text{Kg/cm}^2$  y  $150^\circ\text{C}$ , o incluso llegar a presión atmosférica y temperatura no mayor a  $70^\circ\text{C}$ .

Por otra parte, las propiedades superficiales, en particular las propiedades ácido-base tienen una extensa aplicación para una gran diversidad de reacciones modelo, como por ejemplo, en la reacción de descomposición de ter-butanol [20], metilbutanol [21] o alcohol isopropílico [22-24]; hay buenas correlaciones entre las propiedades ácido-base y la actividad catalítica. Para una completa descripción de las propiedades ácido-base se requiere de la determinación de la fuerza ácida o básica y del aumento y naturaleza (Brønsted o Lewis) de los sitios ácidos y básicos, así como también, la orientación del par ácido-base [25].

Recientemente se han hecho estudios acerca de la fuerza del par ácido-base en catalizadores bifuncionales [26-27]; T. López y col. observaron que en el sistema  $\text{MgO-SiO}_2$  preparado por el método sol-gel, existe dualidad de sitios ácidos y básicos en los óxidos mixtos sulfatados. Demostraron también que cuando los sólidos son sulfatados, la fuerza Lewis y Brønsted se incrementa considerablemente. Esta fuerza es corroborada por una alta actividad mostrada durante la descomposición de 2-propanol.

Por lo tanto, uno de los objetivos de este trabajo es medir la fuerza ácida y la fuerza básica del sistema Cu sobre MgO/SiO<sub>2</sub> mediante desorción a temperatura programada (TPD) de NH<sub>3</sub> y de CO<sub>2</sub>, respectivamente, y en la reacción catalítica mediante la descomposición de 2-propanol. Otro de los objetivos del trabajo es obtener catalizadores ambientales en base a cobre, los cuales serán probados en reacciones tales como: Reducción de NO<sub>x</sub> vía CO, la reacción de oxidación de CO y en la reacción de oxidación de fenol. Los catalizadores fueron preparados por método sol-gel, la primera serie fue preparada a pH3 (HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como catalizadores de hidrólisis y otra serie se obtuvo a pH9 (NH<sub>4</sub>OH) como catalizador de hidrólisis. En ambas series, una porción fue sulfatada excepto cuando se usó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> debido a que esta queda sulfatada "in situ". Los catalizadores se caracterizaron utilizando las siguientes técnicas. Adsorción de N<sub>2</sub> a -196<sup>0</sup>C; Resonancia Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si para sólidos; análisis térmico (ATG y ATD); FTIR de adsorción de piridina; termodesorción programada de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub>.

---

## 1.2 BIBLIOGRAFIA.

1. Pearce and W. R. Patterson., *"Catalysis and Chemical Processes"*, p.274, Leonard Hill, Glasgow, 1981.
2. J. W. Evans, P. S. Casey, M. S. Wainwright, D. Y. Trimm and N. W. Cant., **Appl. Catal.**, 7 (1983) 31.
3. K. Takahashi, N. Takezawa and H. Kobayashi., **Appl. Catal.**, 2 (1982) 363.
4. P. J. van den Brink, and C. M. McDonal., **Appl. Catal. B: Enviromental** 6 (1995) L97-L103.
5. A. Corma, V. Fornés, and E. Palomares., **Appl. Catal. B: Enviromental** 11 (1997) 233-242.
6. B. J. Adelman, T. Beutel, G. D. Lei, and W. H. Sachtler., **J. Catal.**, 158 (1996) 327-335.
7. Y. F. Chang, J. G. McCarty, and E. D. Wachsman., **Appl. Catal. B: Enviromental** 6 (1995) 21-33.
8. K. Tanabe, T. Iijima, A. Koiwai, J. Mizuno, K. Yokota, and A. Isogai., **Appl. Catal. B: Enviromental**, 6 (1995) 145-153.
9. Y. Zhang and M. Flytzani-Stephanopoulos., **J. Catal.** 164 (1996) 131-145.
10. E. Guglielminotti, and F. Boccuzzi., **Appl. Catal. B: Enviromental** 8 (1996) 375-390.
11. M. Tabata, H. Tsuchida, K. Miyamoto, T. Yoshinari, H. Yamazaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, and T. Takehiko., **Appl. Catal. B: Enviromental** 6 (1995) 169-183.
12. J. P. Chen and R. T. Yang., **J. Catal.** 139 (1993) 277-288.
13. A. M. Youssef, L. B. Kahalil, and B. S. Girgis., **Appl. Catal. A: General**, 81 (1992) 1-13.
14. B. K. Cho., **J. Catal.** 138 (1992) 255-266.
15. Nox and VOC Reduction Technologies for application by the Ozone Transport Assesment Grup, QTAG Control Technologies and Potions WorKshop, Mobile Source Committee.
16. J. F. Skoeron, and J. A. Scaparo., *"Demonstration of a Catalyst Retrofit*

- 
- System to Reduce Vehicle Emissions Within Mexico City**", SAE Paper No.902117(1990).
17. L. L. Murrel, S. J. Tauster, and D. R. Anderson., **Stud Surf. Sci. Catal.** 71 (1991) 275.
  18. I. Kyung, M. Choi, and A. Vannice., **J. Catal.** 131 (1991) 22-35.
  19. I. Kyung, M. Choi, and A. Vannice., **J. Catal.** 131 (1991) 1-21.
  20. A. Spojakina, S. Damyanova, D. Shopov, T. Shokhireva, and T. Yureva., **React. Kinet. Catal. Lett.**, 27 (1985) 333.
  21. G. G. F. Tsigdinos., **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 13 (1974) 264.
  22. R. Valarivan, C. N. Pillai and C. S. Swamy., **React. Kinet. Catal. Lett.**, 53(2) (1994) 429-440.
  23. M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras and F. J. Urbano., **React. Kinet. Lett.** 53(2) (1994) 397-404.
  24. R. Valarivan, C. N. Pillai and C. S. Swamy., **React. Kinet. Catal. Lett.**, 53(2) (1994) 419-428.
  25. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, and H. Hattori, "**New Solid Acids and Bases**", Ed. Elsevier, New York, (1989).
  26. T. López, M. E. Llanos, J. Navarrete, I. Schifter and P. Salas. **J. Sol-Gel Sci. Tech.** 8 (1997) 321-325.
  27. M. E. Llanos, T. López and R. Gómez. **Langmuir** 13 (1997) 974-978.

## **2. ANTECEDENTES.**

### **2.1. METODO SOL-GEL.**

#### **2.1.1. Generalidades.**

Para este método de síntesis se emplean precursores metal-orgánicos y precursores metálicos, los cuales se mezclan para formar una solución homogénea. El precursor metal-orgánico se hidroliza por la adición de agua, mientras se controla cuidadosamente el pH y la temperatura de reacción. Conforme se realiza la hidrólisis y la polimerización, se van formando partículas coloidales o micelas con un diámetro aproximado de 10nm. Las partículas continúan incrementando su tamaño hasta la formación del gel de óxido metálico [1].

El solvente puede ser eliminado ya sea por medio de calentamiento en aire para dar lugar a lo que se conoce como xerogel, o bien, si el solvente se elimina en un autoclave bajo condiciones supercríticas se tiene la formación de un aerogel. Con éste método se puede tener un alto grado de control de las propiedades durante la preparación del catalizador, a diferencia de otros métodos de síntesis. Por esta vía, prácticamente se pueden hacer catalizadores "a la medida" para alguna aplicación en particular. Las ventajas que uno puede tener con este método son: buena homogeneidad y pureza, buen control de la microestructura de las partículas metálicas, gran área superficial, buena distribuciones de tamaños de poros, la facilidad con la cual los elementos pueden ser adicionados y el control sobre el grado de hidroxilación del soporte obtenido [2].

Los compuestos moleculares que se forman como resultado de la copolimerización de los precursores orgánicos e inorgánicos llegan a tener propiedades físicas y químicas inusuales. Estos compuestos copolimerizados

forman estructuras sólidas estables con áreas específicas muy grandes a bajas temperaturas de reacción.

Las síntesis de los xerogeles y aerogeles se realiza en dos etapas distintas. Durante la etapa inicial (pregelación), los reactantes (alcóxidos) se hidrolizan y se condensan para formar un gel. La hidrólisis ocurre cuando el agua es adicionada al alcóxido, en general se disuelve en alcohol o en algún otro solvente apropiado. Entre los intermediarios que se obtienen como resultado de esta reacción se encuentran los oligómeros del ácido que corresponden al alcóxido utilizado y otros oligómeros que finalmente se transforman en gel y que contienen grandes cantidades de agua en su estructura. Adicionalmente a la formación de este tipo de oligómeros también se forma una microestructura cristalina no-homogénea encapsulada dentro del sólido amorfo inicial (gel). En las reacciones de condensación o polimerización los grupos alcoxi (-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (-OH), formados durante la hidrólisis, para dar lugar a la formación de metaloxanos (M-O-M), estableciéndose la estructura primaria y las propiedades del gel. Las reacciones que se llevan a cabo en esta etapa se presentan en la Figura 1. Las reacciones de hidrólisis y de condensación ocurren simultáneamente y generalmente no llegan a completarse. Las condiciones a las cuales ocurre la reacción de condensación son importantes en las propiedades del producto final, así como en las características del gel o del precipitado. Las reacciones de hidrólisis/condensación pueden realizarse por dos mecanismos diferentes, los cuales dependerán de la coordinación del átomo central. Cuando la coordinación preferida se satisface, ocurre la reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica, en la que grupos alcoxi (OR) altamente electronegativo, vuelven al ion metálico muy susceptible al ataque nucleofílico de las moléculas de agua llevando finalmente a la formación de hidróxido u óxidos metálicos hidratados [3].

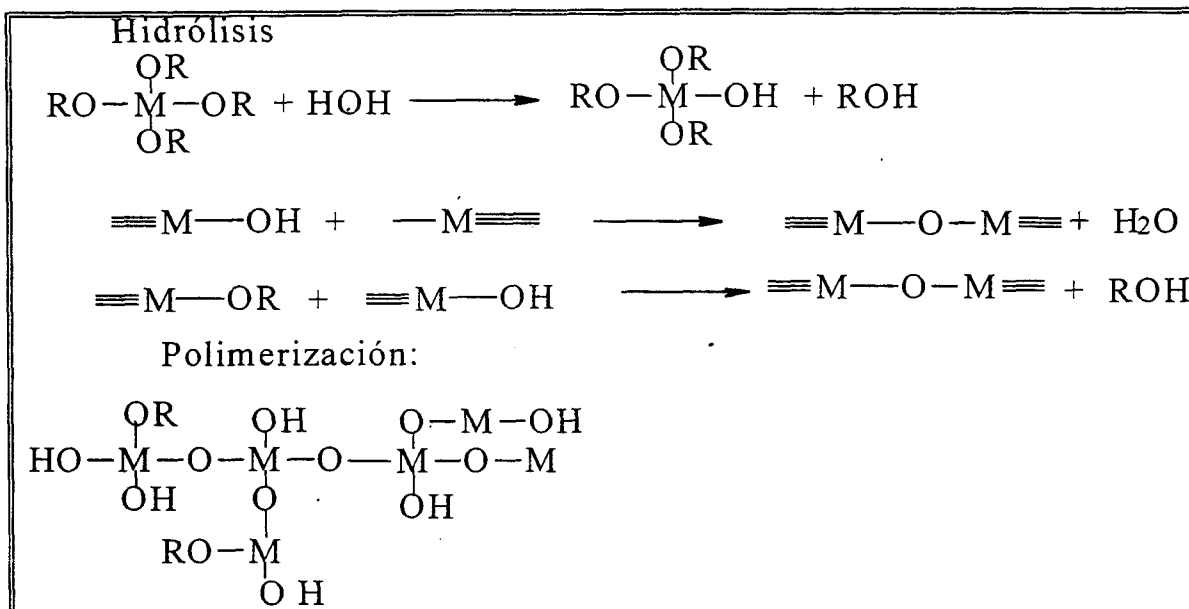


Figura 1.- Mecanismo de reacción en la etapa de hidrólisis y condensación.

Cuando la coordinación preferente no se satisface, la reacción de hidrólisis puede efectuarse por adición nucleofílica (An).

La adición nucleofílica de una molécula de agua al átomo metálico, más electropositivo, lleva a un estado de transición donde la coordinación de éste se incrementa en una unidad, mientras que el siguiente paso consiste en la transferencia interna de un protón hasta uno de los radicales alcoxi, seguido de la salida del mejor grupo saliente.

En estos mecanismos se requiere que la coordinación de oxígeno se incremente de 2 a 3. La creación del enlace adicional involucra un solo par de electrones sobre el oxígeno, y el enlace puede ser equivalente a los otros dos enlaces.

La segunda etapa es la post-gelificación. En esta existen cambios importantes y tienen un profundo efecto en los subsecuentes procesos que llevan a la obtención de los materiales. Esta etapa es conocida como maduración o envejecimiento y generalmente se lleva a cabo dejando el sistema en un recipiente



cerrado durante algún tiempo ya sea a temperatura ambiente o con tratamiento térmico.

### **2.1.2 Efectos de la concentración de agua y alcohol.**

Numerosos estudios [4-5]. muestran el efecto del agua sobre las propiedades del gel. Por ejemplo, cuando cantidades no estequiométricas de agua son adicionadas a alcóxidos de sílice semejantes como tetraetoxisilano (TEOS) o tetrametoxisilano (TMOS), el análisis de los productos de reacción muestra que el grado de polimerización depende de la concentración de agua adicionada. Cuando la concentración de H<sub>2</sub>O es menor a la requerida, la hidrólisis del alcóxido no se completa formando por tanto, oligómeros lineales. Cuando la relación de H<sub>2</sub>O/alcóxido esta en exceso al factor estequiométrico requerido, la hidrólisis casi es total. Este incremento da como resultado productos con alto grado de polimerización.

La relación molar de H<sub>2</sub>O/Si(OR)<sub>4</sub> en el sol debe ser por lo menos de 4:1 aproximadamente para completar la hidrólisis del alcóxido. Largos tiempos de gelación son obtenidos cuando la relación es menor a 4:1. Por incrementos en la concentración de agua, la reacción química es acelerada y por lo tanto los tiempos de gelación disminuyen. Como resultado, el tamaño de poros de los xerogeles se incrementa.

Cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes al inicio de la reacción de gelación, es generalmente asumido que el solvente es inerte. Sin embargo, esto no necesariamente es cierto. La posibilidad de que ocurra una reacción entre el alcóxido y las moléculas del solvente puede tener un gran efecto sobre las reacciones. Dos posibilidades pueden existir: 1) en el primer caso, el alcóxido es disuelto en el alcohol teniendo su correspondiente grupo alquil, por ejemplo TEOS en alcohol etílico. 2) en el segundo caso, el alcóxido es disuelto en un alcohol el cual tiene diferente grupo alquilo. Cuando el alcohol y el alcóxido tienen idénticos

grupos alquilo, el mismo alcohol es obtenido como producto de reacción y por lo tanto es parte del equilibrio de reacción. Cuando los grupos alquilo son diferentes, el cambio de grupo alquil da lugar a una reacción de alcoholisis que retarda el tiempo de gelación.

Estas reacciones pueden ser usadas de manera ventajosa sobre el proceso. Por ejemplo cuando se tiene el mismo radical alquilo se tiene buena homogeneidad en la solución por lo que en la etapa de hidrólisis puede ser variada y la actividad del metal precursor puede ser estabilizado por diferentes estados de coordinación con el soporte.

### 2.1.3 Efectos del pH.

Los catalizadores comúnmente usados para acelerar la velocidad de reacción de hidrólisis y condensación de los geles son generalmente catalizadores inorgánicos como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y HNO<sub>3</sub> con los cuales se obtienen poros que van de 20 a 40 Å [1]. En el uso de ácidos orgánicos, se observa un efecto en el tamaño de poro, por ejemplo cuando se usa ácido acético. Poros más grandes que 80Å pueden obtenerse usando HF. Sin embargo, poros grandes son obtenidos cuando se sintetizan geles utilizando NH<sub>4</sub>OH como catalizador, generalmente estos geles tienen distribuciones de poros que van de 15 a 100 Å. Las propiedades de estos geles pueden ser modificadas por manipulación de varios parámetros incluyendo los tiempos de adición del catalizador y sus concentraciones. Por ejemplo Hench [6] controla los tamaños de poro del xerogel entre 64 y 100 Å usando una relación de HF/HNO<sub>3</sub> como catalizador de hidrólisis.

Otro efecto del pH en los sólidos catalíticos usando el proceso sol-gel, es que, en la preparación de los geles a pH ácidos, la etapa de hidrólisis se efectúa rápidamente y el mecanismo de reacción por este medio se da por sustitución nucleofílica tipo Sn<sub>2</sub>. Cuando los geles son preparados bajo condiciones básicas el mecanismo se realiza por sustitución nucleofílica bimolecular. Bajo estas

condiciones, los tiempos de gelación son considerablemente más lentos.

#### **2.1.4 Efectos de la temperatura de reacción.**

La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de hidrólisis y condensación puede tener también una gran influencia en las propiedades del gel. Por ejemplo, Yamane [4] encuentra que un incremento en la temperatura de reacción causa tiempos de gelación cortos.

#### **2.1.5 Secado.-**

El secado es el problema más difícil para la preparación de los monolitos o vidrio por el proceso sol-gel. Durante el secado la red es compactada dando un gel de mayor resistencia, altamente poroso, con gran área superficial, y alta reactividad química y sensibilidad, comparadas con otros materiales con la misma composición química obtenida por otros métodos. El gel se considera seco cuando el agua y el alcohol (subproducto de la hidrólisis) contenidos en la red del gel son evacuados del sistema.

#### **2.1.6 Calcinación.**

En esta última etapa se modifican las características texturales y cristalinas de los materiales, se lleva a cabo arriba de la temperatura de secado y puede efectuarse a presión atmosférica o con algún gas de arrastre, en esta etapa se presentan los cambios más notables de porosidad y cristalinidad.

## 2.2 Propiedades del Óxido Mixto de Sílice-Magnesia.

La acidez y la basicidad de los sólidos catalíticos son factores que afectan la actividad y la selectividad, no solamente en las reacciones ácido-base típicas, sino también en muchas otras en donde son involucradas las reacciones de transformación redox. Los sólidos ácidos son aplicados con buenos resultados en muchos procesos industriales incluyendo desintegración, alquilación, isomerización y una variedad de síntesis orgánicas. Por otro lado, los sólidos básicos han recibido comparativamente mucho menos atención, sin embargo, actualmente estos sólidos están siendo ampliamente estudiados [7].

En el caso de los sólidos ácidos sus propiedades catalíticas pueden ser afectadas por el número, el tipo y la fuerza de los sitios ácidos sobre la superficie. Por ejemplo muchos de los sitios ácidos débiles no son activos catalíticamente mientras que de los sitios ácidos fuertes pueden llevar a desintegración o bien a envenenar la superficie por formación de carbono. Sin embargo, las propiedades catalíticas de los sitios ácidos Brønsted (donadores de protones) o bien sitios ácidos Lewis (aceptores de electrones) son diferentes; por ejemplo, se sabe que los sitios ácidos Brønsted son más activos que los sitios ácidos Lewis para las transformaciones esqueléticas de hidrocarburos. Los sitios Lewis son observados en una gran variedad de sistemas de óxidos metálicos, pero los sitios Brønsted son observados sólo en un número limitado de óxidos mixtos.

Los óxidos mixtos de sílice-magnesia han sido estudiados por varios autores, con especial atención en la existencia del par ácido-base y su relación con la actividad catalítica. Se muestra que la acidez puede ser atribuida a la fase del óxido mixto, mientras que las propiedades básicas están relacionadas con el contenido de óxido de magnesio en los sólidos [8]. M. Kermarec et al [9] muestran mediante estudios espectroscópicos de adsorción de amoníaco y piridina en la sílice-magnesia preparada por el método sol-gel con una concentración 6% y 18% en peso en magnesio, que la aparición de sus propiedades básicas están

relacionadas con la presencia de cada átomo de magnesio hexacoordinado o por grupos OH localizados sobre átomos de magnesio tetracoordinado o bien unido a un átomo vecino de silicio. Los centros ácidos aparecen como resultado de la existencia estructural de sitios Lewis los cuales son formados durante la inserción de magnesio dentro de la red.

La diferencia entre los radios iónicos del magnesio y del silicio es muy grande, por ejemplo remplazar un átomo de silicio por uno de magnesio provoca una drástica distorsión del tetraedro y es posible el rompimiento de enlaces Si-O-Mg, los cuales permiten la formación de grupos aceptores de carácter Lewis localizados indistintamente en los átomos de silicio o de magnesio. Es posible que los geles de sílice-magnesia tengan especies  $MgO_6$  octaédricos y  $SiO_4$  tetraédricos, en las cuales coexisten grupos OH terminales unidos a  $(OR)_3Si$ , ver Figura 2 (inciso a) o con grupos vecinos O-Mg-O (inciso b), siendo estos sitios aceptores de electrones. Bajo estas condiciones es sorprendente observar que tanto el amoniaco como la piridina, interaccionan débilmente con los centros ácidos del sólido. Este efecto puede ser explicado por la presencia de centros básicos los cuales provocan un efecto de repulsión sobre la amina durante la adsorción sobre un sitio ácido.

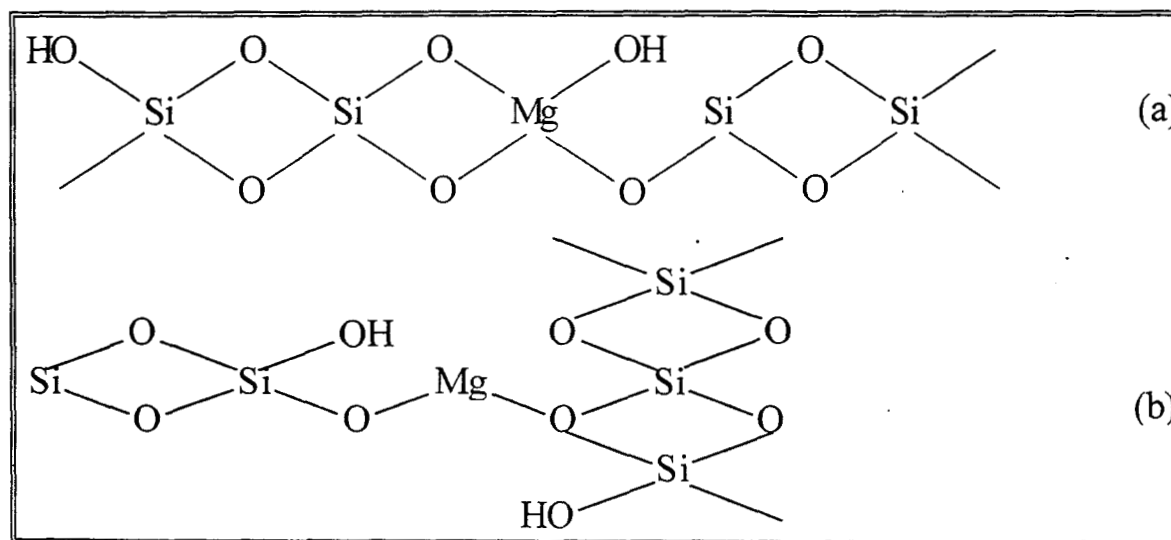


Figura 2.-  $SiO_2-MgO$  por sol-gel.

Otros autores también han determinado la naturaleza de los centros ácidos del sistema  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ . Karachiev [10] considera que la acidez protónica y la acidez Lewis están presentes en este tipo de superficies, mientras que Niyama et al. [11] demostraron que los geles de sílice-magnesia contienen ambos centros ácidos y básicos los cuales son necesarios para la catálisis en la síntesis de butadieno a partir de etanol. Además consideran que la naturaleza ácida del sistema  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  se debe a la insaturación del enlace el cual se produce al reemplazar un átomo de Mg sobre la sílice tetracoordinada. Se cree que el grado de insaturación decrece con incrementos del radio iónico del catión reemplazado y también cuando disminuye la electronegatividad del metal[12].

J.A. Dumesic. et al. [13] mostraron por FTIR de piridina en el sistema  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  que el Mg como catión con baja electronegatividad produce sitios ácidos de fuerza intermedia; el contenido de Mg utilizado para este estudio fue de 0.23% en peso el cual corresponde a  $14.2 \times 10^{16}$  cationes/ $\text{m}^2$ . La acidez encontrada para este sistema por adsorción de piridina fue de tipo Lewis.

Recientemente T. López et al. [14-15] estudiaron también estos catalizadores bifuncionales de  $\text{MgO-SiO}_2$  y muestran que se tiene acidez Lewis, y que a pH9 utilizando hidróxido de amonio como catalizador de hidrólisis se obtiene una baja acidez tipo Lewis. Sin embargo informan acerca de la generación de sitios ácidos por sulfatación de los sólidos y generación de sitios Brønsted. Esta acidez es corroborada por la alta actividad en la reacción de descomposición de 2-propanol.

Estos óxidos mixtos  $\text{MgO-SiO}_2$  fueron estudiados también por Youssef et al. [16]; observando que la mezcla mecánica de MgO y  $\text{SiO}_2$  presenta propiedades ácido-base, y establecen que en una mezcla de óxidos la fuerza de los sitios ácidos o básicos debe estar relacionada con la fuerza ácida o básica de cada componente. Sin embargo, con el objeto de explicar ciertos máximos en la actividad en la descomposición de 2-propanol, agregaron que no sólo la fuerza

sino también la densidad de los sitios tiene un papel muy importante en la actividad catalítica. Consideran también que es posible variar la fuerza ácida de la superficie cambiando las condiciones de preparación; sus resultados muestran que la deshidratación del alcohol disminuye cuando los catalizadores tienen una concentración de MgO de 50% mol y sin embargo al aumentar la cantidad de MgO aumenta la deshidrogenación del alcohol. De esto concluyen que en la deshidrogenación disminuye la fuerza ácida, mientras la fuerza básica aumenta. También muestran que la deshidratación decrece cuando la reacción es llevada a cabo a temperatura de calcinación de 800°C, ellos creen que es debido a la sinterización y a la formación de silicato de magnesio. Por otro lado, Tanabe y colaboradores [17], muestran que la generación de acidez se debe a la mezcla de los óxidos binarios, además de presentar efecto sinérgico. Su hipótesis predice que la acidez es causada por un exceso de carga negativa o positiva en la estructura modelo de un óxido binario.

## 2.3 Propiedades del Óxido de Magnesio, como Soporte.

El óxido de magnesio se usa muy poco como soporte de catalizadores metálicos, debido a su baja área específica, sin embargo, puede alcanzar áreas mayores por hidratación y tratamiento térmico a una temperatura mayor a 400°C como lo establece Holt et al. [18]. El MgO como soporte resulta ser interesante, ya que tiene la propiedad de estabilizar metales en estado de oxidación poco usuales, así como impedir su aglomeración y volatilización, por acción de presión y temperatura [19]. Sin embargo hay numerosos ejemplos que muestran que la reactividad se ve afectada cuando se soporta sobre MgO [20-25]. Por ejemplo el TiO<sub>2</sub> soportado en MgO muestra que sus propiedades son afectadas por interacciones electrónicas. Logan et al. [26] proponen algunas explicaciones al respecto:

- 1) Alteraciones de la morfología y estructura superficial a causa del soporte.

2) Revestimiento de la superficie metálica, debida a especies derivadas del soporte.

3) La presencia de una transferencia de electrones entre el soporte, lo que ocasiona variaciones en las propiedades catalíticas.

Estudios recientes muestran que el rutenio al ser soportado presenta la misma superficie metálica tanto en el óxido de magnesio como en el óxido de silicio [27]. Esto descarta una probable influencia del soporte sobre la superficie metálica. Holt et al. [28-29] al realizar estudios del efecto de la morfología del óxido de magnesio, proponen que la presencia de cloro en el sistema MgO (periclusa)-Mg(OH)<sub>2</sub> (brusita), causa un gran efecto en el área específica y la cristalinidad del sólido final.

Recientemente J.A. Wang et al [30] muestran que el MgO preparado por la técnica sol-gel presenta defectos en su estructura cristalina relacionados con los sitios ácido-base. La acidez es medida por adsorción de Piridina y NH<sub>3</sub>, encuentran que la brucita y el óxido de MgO coexisten a la temperatura de 400 K y que generan a su vez sitios ácidos Lewis que desaparecen a altas temperaturas. La presencia de estos sitios puede ser explicada con el modelo de vacancia aniónica producida durante la transformación de la brucita en MgO. La estructura cristalina tiene vacancia catiónica la cual produce sitios básicos con diferente fuerza. La alta basicidad de MgO puede ser de gran interés para las reacciones catalíticas donde se involucren bases, como es la condensación aldólica y algunas síntesis de química fina.

Por otro lado, el óxido de magnesio es propuesto como un catalizador activo para la reacción de intercambio de H<sub>2</sub> a D<sub>2</sub> [31], después de un tratamiento térmico adecuado, este efecto se relaciona con la formación de una fase metaestable, la cual se forma por las transformaciones que sufre el MgO durante la preparación y tratamiento térmico al cual es sometido [32]. El óxido de



magnesio con rodio muestra una gran actividad en la reacción de conversión de metanol. Lo anterior se debe a que el metal se estabiliza como  $Rh^{+1}$ , en dicho soporte. Al estudiar el efecto de las impurezas en la quimisorción catalítica del Rh/MgO se observan variaciones en la temperatura de reducción durante la adsorción de hidrógeno o hidrogenólisis de etano, cuando se usa como soporte el óxido de MgO al 99%, atribuyéndose esto a las impurezas del soporte y en particular a especies como iones  $SO_4^{-2}$  suspendidas en el óxido de magnesio [33].

Los catalizadores metálicos soportados en MgO presentan un comportamiento diferente al observado cuando el soporte es óxido de silicio u óxido de aluminio. Así, la reacción de hidrogenación de benceno en catalizadores de rutenio soportado, da como resultado un alto valor de conversión para el catalizador de Ru/MgO y una velocidad de desactivación considerablemente menor a la que presentan los catalizadores soportados en sílice, carbón activado y silico-aluminatos [34-35]. En soportes, tales como MgO y  $TiO_2$  puede modificarse la actividad catalítica del rutenio, esto se explica de la siguiente manera: las partículas metálicas de Ru metálico son parcialmente perturbadas por el MgO, cuando éste es usado como soporte, ya que pueden reaccionar fácilmente con los grupos OH proporcionados por el  $Mg(OH)_2$  presente como precipitado en el óxido de Magnesio [36].

En la reacción de reducción de etileno a metano, en la cual se usa como catalizador  $CuCl_2/MgO$ , la actividad se ve reducida [37] y este efecto se puede explicar de acuerdo al modelo de revestimiento propuesto por Logan et al. [26], es decir, las partículas de cobre son recubiertas por grupos OH del soporte. En el estudio de esta reacción se propone que el MgO se transforma en  $Mg(OH)_2$  y viceversa durante el proceso de impregnación y secado, lo que origina que el  $Cu^{+2}$  sea revestido por especies que derivan de la superficie hidroxilada del óxido de magnesio.

Por otro lado cuando al óxido de magnesio se dopa con óxido de cobre y es usado en la reacción de hidrogenación de acetona, se encuentra que la selectividad es únicamente hacia la producción de 2-propanol a una temperatura de 393-423 K [38-39].

R. Valarivan et al. [40] estudiaron sobre el sistema  $Mg_2Cu$  modificado a  $OH-Mg_2Cu$  para estudiar sus propiedades catalíticas en la reacción test de descomposición de 2-propanol. La reacción se llevó a flujo continuo en un intervalo de temperatura de 403-513 K. De estas investigaciones encontraron que cuando la reacción de descomposición se realiza con el catalizador  $Mg_2Cu$  se obtiene buena actividad pero además se obtienen productos de condensación, sin embargo, cuando este catalizador es modificado a  $OH-Mg_2Cu$  es selectivo a acetona.

Otros estudios muestran que cuando el cobalto es soportado sobre óxido de magnesio en la reacción de oxidación de metano para producir monóxido de carbono e hidrógeno a bajas temperaturas ( $>>700^\circ C$ ) se obtienen tanto alta conversión como selectividad [41].

## 2.4 Propiedades del $SiO_2$ -como soporte.

La sílice tiene propiedades ácido-base débiles, es decir, su fuerza ácida es tan débil como su fuerza básica, sin embargo esta fuerza ácido-base es adecuada para muchas reacciones orgánicas[16]. Sus propiedades ácidas han sido determinadas por medio de FTIR (infrarrojo con transformada de furier) de piridina, encontrando que la piridina sólo se encuentra fisisorbida sobre la superficie de la sílice en los sitios Lewis. Sin embargo cuando a la sílice se le dopa con óxidos metálicos sus propiedades ácido-base son muy diferentes, por ejemplo, Connell y. Dumesic [13] hicieron un estudio sobre las propiedades ácidas de la sílice dopada con  $Sc^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{+3}$  y  $Ga^{3+}$ , mediante adsorción de piridina. En este estudio encontraron que todos estos cationes generan sitios Lewis, los cuales

pueden ser explicados debido a la presencia de cationes insaturados coordinados sobre la superficie de la sílice, de acuerdo con el modelo de Pauling sobre reglas electrostáticas acerca de la fuerza del enlace. Las frecuencias en el infrarrojo de la adsorción de la piridina sobre estos cationes se ven incrementadas cuando se incrementa la electronegatividad del catión dopante. Los sitios ácidos Brønsted son también observados por espectroscopia infrarroja en los cationes  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ga}^{3+}$  sobre sílice, estos cationes pueden formar un enlace tetraédrico sobre la superficie de la sílice generando grupos OH entre el catión dopante y la  $\text{Si}^{4+}$ . Finalmente los sitios ácidos Bronsted pueden también ser generados sobre sílice con aniones altamente electronegativos, semejantes al  $\text{HP}_4^{2-}$ .

Cuando la sílice es dopada con óxido de cobre las propiedades que adquiere son deshidrogenantes, las cuales son observadas en la reacción test de descomposición de 2-propanol para obtener acetona [42]. En este sistema los autores muestran que al inicio de la reacción se tiene una alta actividad, pero con el tiempo esta actividad se ve drásticamente disminuida, sin embargo por tratamiento con  $\text{H}_2$ , ellos encuentran que la reducción y procesos de sinterización son los causantes de activación-desactivación. Es decir, la reducción en atmósfera de hidrógeno impulsa la transformación de  $\text{CuO}$  a  $\text{Cu}^\circ$  y en algún momento la sinterización de la fase de  $\text{Cu}^\circ$  es producida. Esta reducción está asociada con la baja área metálica en la superficie y se ve favorecida por la baja interacción entre el  $\text{Cu}^\circ$  y el soporte, generando nuevos sitios activos asociados a los procesos de reducción. Cuando este sistema después de ser reducido, es tratado con aire a 573-673 K regenera la fase de  $\text{CuO}$  y la dispersión de esta fase en el soporte además de la actividad se ven favorecidas.

Geoffrey C. et. al. [43], muestran que el contenido de cobre en los catalizadores de  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  preparados por intercambio iónico, presentan buena dispersión de Cu, con una área de  $249 \text{ m}^2/\text{g}$  para 4% de  $\text{CuO}$  en peso, en general ellos trabajan con 5%, 10% de Cu en peso y varían el método de preparación, en particular ellos observan que la dispersión es marcadamente dependiente del

soporte y del método de preparación, reportan que 10% de Cu en Cu/SiO<sub>2</sub> preparado por depositación-precipitación tiene un área metálica de 90 m<sup>2</sup>/g. Estos sistemas son evaluados en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>

## **2.5 Propiedades del Óxido de Cobre, en catálisis.**

Diversos estudios con catalizadores de cobre muestran que el cobre ha resultado ser un componente activo en la reducción catalítica de NO<sub>x</sub>. La importancia de este metal es debida también a que puede sustituir a metales nobles que son muy caros para el control de la emisión de gases de los automóviles [44].

Como se sabe óxidos de nitrógeno y NO<sub>2</sub> denominados NO<sub>x</sub>, son compuestos altamente contaminantes a la atmósfera terrestre, que son intermediarios en la formación de denominado “smog” fotoquímico y la lluvia ácida responsable de las pérdidas de grandes masas forestales y de la muerte biológica de ríos y lagos. Su formación se origina por la mayoría de los procesos de combustión tanto en fuentes fijas, como móviles. El NO<sub>2</sub> a altas temperaturas es termodinámicamente inestable por lo que predomina el NO, por el contrario el NO a bajas temperaturas es inestable lo que ocasiona su rápida oxidación.

La reducción catalítica no selectiva, vía CO ó H<sub>2</sub> [42-49] es utilizada preferentemente en fuentes móviles. Los catalizadores empleados contienen metales preciosos, en su mayoría bi y trimetálicos, soportados en óxidos binarios. La influencia del soporte sobre estos metales es muy importante, ya que dependiendo de esta interacción dependerá la actividad y selectividad del catalizador.

En la actualidad, existe un creciente interés en el estudio de catalizadores que contienen Cu para la conversión de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> vía hidrocarburos [50-58]. El

comportamiento del óxido de cobre no sólo es afectado por la naturaleza del soporte y la dispersión; la adsorción de reactivos y/o productos, sino que también los cambios superficiales durante la reacción catalítica pueden afectar considerablemente sus propiedades. La posibilidad de coexistencia de muchos tipos de especies (aislados y formando agregados) difiriendo en su coordinación y estado de oxidación representan un reto para la elucidación de relaciones estructura/ propiedades en tales sistemas. Son también catalizadores interesantes para muchos otros procesos, entre los cuales podemos mencionar las reacciones de hidrogenación [59], hidrogenólisis de ésteres alifáticos [60], y síntesis de metanol (61), etc. Otra de las aplicaciones con sistemas de cobre soportado, que resultan de gran interés, es la reacción de oxidación de CO, muchos de los óxidos mixtos de metales de transición son conocidos por ser activos en la remoción de CO desde los años 20. Su estudio fue acelerado durante la Primera Guerra Mundial por la necesidad militar de máscaras de gas en el desarrollo de la remoción del CO. El Hopcalite que es lo que se usaba, es un óxido mixto de manganeso y cobre, adicionado además a óxidos de cobalto y plata. Sin embargo la falta de entendimiento básico de la catálisis condujo a llamarla "efecto mixto". Simultáneamente para usos potenciales en la conversión catalítica del gas de escape de los automóviles, los óxidos mixtos han sido estudiados sistemáticamente desde los años 60. La investigación se ha incrementado en años recientes por lo que se han propuesto dos alternativas: 1) remplazar parte de los metales preciosos usados como convertidores catalíticos por otros metales que resulten más económicos, como es el caso del cobre y 2) mejorar la obtención de catalizadores con alta estabilidad térmica para la combustión catalítica [62-63]. En la oxidación de CO, con óxidos de metales de transición, especialmente con cobre (II), se observan actividades por unidad de área similar a los metales del grupo VIII, por ejemplo platino. La actividad de los metales de transición en catalizadores para oxidación se incrementa notablemente por combinación de más de dos elementos, debido a efectos sinérgicos [64].

Se ha informado que el cobre es un catalizador activo para la reacción entre

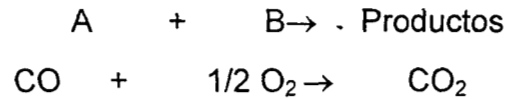
CO y O<sub>2</sub>, la interacción del CO con el oxígeno preadsorbido sobre los tres planos cristalográficos del Cu han sido bien estudiados por Earl [65] y Habraken et. al. [66], encontraron poca diferencia en la actividad sobre estos planos en la superficie, lo cual sugiere que la reacción es insensible a la estructura. De estos estudios se concluye que el tratamiento con una alta concentración con O<sub>2</sub> retarda la velocidad de reacción y que la reacción en la superficie con una molécula de CO y un átomo de oxígeno ocurre por un mecanismo Langmuir-Hinshelwood [67].

Melanie et al. [68], muestran también que la reacción entre el CO y átomos de oxígeno absorbidos (O<sub>a</sub>) sobre superficies de cobre resulta de gran interés. Específicamente si se considera que la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, en sistemas activados vía intermediario O<sub>a</sub> durante el cambio de agua-gas. Ejemplo, H<sub>2</sub>O+CO → H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> y también en la reacción para la obtención de metanol, CO+2H<sub>2</sub>→ CH<sub>3</sub>OH sobre cobre y Cu/ZnO [69,70].

La reacción de oxidación de CO + O<sub>a</sub>→ CO<sub>2</sub> sobre Cu(110) ha sido estudiada por Habraken y colaboradores [71-73] y también por Pruijsen y colaboradores [74-75]; reportan la interacción del gas de CO con el oxígeno sobre Cu(110) en un rango de temperatura de 475 a 775 K y observaron que la reacción de primer orden depende de la ruta de reacción sobre la presión parcial de CO(P<sub>CO</sub>) y la medida de la energía de activación aparente (E<sub>app</sub>) de 6.3 a 7.1 Kcal/mol por tratamiento con oxígeno (θ<sub>o</sub>) entre 0.1 y 0.4.

Generalmente los mecanismos empleados para explicar la reacción de oxidación de CO, son los de Eley-Rideal (ER) y Langmuir-Hinshelwood (LH). Sin embargo, aun existen discrepancias en cuanto a su aplicación [76]. En algunos casos se dice que el emplear (ER) implica una pequeña energía de activación en el mecanismo de reacción, mientras que el uso de (LH) denota una mayor energía de activación. Esto resulta poco claro para establecer una correcta identificación de cada uno de los mecanismos. A continuación se presenta un análisis más profundo de cada uno de ellos.

La oxidación catalítica es considerada como una reacción bimolecular que se presenta por:



De acuerdo a éste modelo de reacción bimolecular es posible utilizar el mecanismo Eley-Rideal (ER) sí:

(1) La probabilidad de reacción (número de átomos adsorbidos de oxígeno por colisiones con CO) está cerca de la unidad, en la cobertura de la saturación de oxígeno.

(2) La  $r_A$  (velocidad de inicio) es independiente de la cobertura de oxígeno en el intervalo de 1.0-0.4 de saturación y disminuye lentamente a coberturas bajas de oxígeno.

(3) La  $r_A$  es de primer orden respecto a  $P_{\text{CO}}$  y

(4) La energía de activación es pequeña.

A diferencia del mecanismo (ER) el mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH) se ajusta a los siguientes casos:

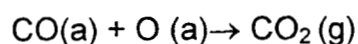
(1) Cuando se requiere de una gran energía de activación.

(2) Cuando el CO fuertemente quimisorbido participa en la reacción.

En este caso la cinética ha sido estudiada usando varias técnicas [77]. Los resultados obtenidos muestran que la  $r_A$  es controlada por la adsorción del oxígeno

---

en la parte inicial, y que la reacción:



es rápida, y de segundo orden. El máximo valor para  $r_A$  considerado en el mecanismo (LH) a 277°C se estima que tiene un valor de  $2.0 \times 10^{14}$  molécula  $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ . Como la  $r_A$  es muy alta no pueden coexistir cantidades significativas de CO (a) y O (a) por arriba de la temperatura de 277°C. Por lo tanto, éste mecanismo (LH) puede tener un papel muy importante en la eliminación de CO(a) de la superficie.

Otra importante aplicación del cobre soportado es la oxidación de fenol en solución acuosa. Las primeras investigaciones en la oxidación de fenol se realizaron en 1959 por Müller y Shwabe [78-79], quienes emplearon catalizadores de platino, paladio y rodio para convertir contaminantes orgánicos disueltos en agua. Estos sistemas también fueron estudiados en 1959 [80] por Rieche y colaboradores [81]. Ellos encontraron que el carbono y algunas cenizas eran catalizadores para la oxidación de fenol en agua de desecho. En 1967 Borkowski [83] estudió la oxidación de fenol en fase vapor con diferentes catalizadores, encontrando que el óxido de cobre en alúmina era el catalizador más activo. También encontró que la oxidación era completa hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura entre 573 y 673 K. En 1969, Hamilton y colaboradores, patentaron un proceso para la oxidación de contaminantes orgánicos disueltos utilizando  $\text{MnO}_2$  a 100°C. En 1974 Sadana y Kaltzer [84-85] observan que el óxido de cobre soportado en alúmina cataliza eficientemente la oxidación de fenol en agua en un intervalo de temperaturas de 96-246°C.

Box y Farha en 1974 [86] diseñaron un catalizador de oxidación consistente en óxidos de cobre, manganeso y lantano soportados sobre aluminato de zinc; su actividad catalítica la probaron en la oxidación de ácido acético [87] y no mostró signos de desactivación. Levec y Smit [88] observaron que el paladio al 0.1% en  $\gamma$ -



alúmina y los catalizadores de CuO-ZnO eran inactivos para la oxidación de ácido acético en solución, por el contrario estos catalizadores de CuO-ZnO si fueron activos para la oxidación de ácido fórmico en solución [89]. Chowdhury Y Ross [90] oxidaron diferentes compuestos orgánicos disueltos en aguas de desecho empleando de 80 a 112°C y entre 14 y 61 bar para esto se uso óxido de platino. Takahashi e Iguchi patentaron en 1974 [91] un catalizador de MnO<sub>2</sub> para la oxidación de contaminantes orgánicos en aguas de desecho. Sadana y Kaltzer [92] también demostraron que el óxido cúprico soportado no era efectivo para la oxidación de fenol en agua, mientras que los óxidos de manganeso y de cobre soportados en alúmina sí fueron activos. También se ha sugerido el empleo de dos óxidos entre ellos CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O, SnO<sub>2</sub>, NiO y ZnO, así como mezclas de óxidos de Cu, Fe, Co, Pt, Pd y Rh para la purificación de aguas de desecho. Nijibeako [93-94] encontró que el cobre en forma de ion cúprico contribuía alrededor de 20% de la velocidad total de reacción en catálisis homogénea cuando el cobre era soportado en alúmina; además este porcentaje se incrementa cuando el cobre se soporta sobre sílice. En los años 80's, Imamura y colaboradores [90-91] emplearon con éxito diferentes sistemas catalíticos como el Ru/Ce y Co/Bi para la oxidación de contaminantes orgánicos.

Recientemente, se han oxidado soluciones acuosas de diferentes compuestos orgánicos por debajo de 150°C [95], con catalizadores consistentes en ZnO, CuO u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los que promueven la oxidación de fenol, clorofenol, nitrofenol, butil alcohol y metil-vinil-cetona a 130°C y presión parcial de oxígeno de 3 bar [96]. En 1990 Levec [97] estudió la oxidación de fenol en soluciones acuosas empleando un catalizador de óxido de cobre, óxido de zinc y alúmina en un reactor de tres fases a una presión total de 2 atmósferas y 403 K, obteniendo la eliminación total de fenol en tiempos de 100 minutos, Pintar y Levec [98] en 1992 reportaron la formación de polímeros que concuerdan con las observaciones de Otha [99].

En comparación con los numerosos estudios para líquidos puros, existen

relativamente pocos conceptos mecanísticos para la oxidación de compuestos orgánicos en soluciones acuosas. Walsh y Katzer en 1973 [100] determinaron la cinética de la oxidación de fenol en fase vapor a concentraciones diluidas en un catalizador de óxido de cobre en intervalos de 423 y 543 K. En 1974 Sadans y Kaltzer [101] estudiaron la oxidación de fenol en medio acuoso con catalizador de óxido de cobre en alúmina en un intervalo de temperaturas de 369-423 °C y de [102-105] 2 atmósferas, encontrando que la reacción se lleva a cabo mediante un mecanismo de radicales libres con un orden de reacción de 1 con respecto al fenol y de  $\frac{1}{2}$  con respecto al oxígeno. Estos autores muestran que la reacción se realiza por radicales libres en la superficie, propagación homogénea y terminación ya sea mediante proceso homogéneo o heterogéneo. Por otro lado, Pintar y Levec [106] estudiaron la oxidación de fenol en un reactor semi-intermitente encontrando que ésta se lleva a cabo en un período de inducción. La reacción se realiza también por de radicales libres y es de primer orden con respecto al fenol en ambos regímenes, pero la dependencia del oxígeno decrece desde el primer orden a orden  $\frac{1}{2}$  desde el estado de inducción hasta el estado estable. Sin embargo, Otha y colaboradores [107] encuentran un comportamiento cinético diferente con el mismo catalizador y ordenes de reacción de 0.44 y 0.55 para el fenol y el oxígeno respectivamente.

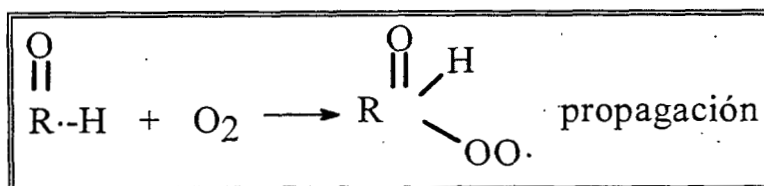
Los radicales libres se generan en la superficie del catalizador por dos métodos:

a) El catalizador reacciona directamente con la molécula y facilita su descomposición en radicales.

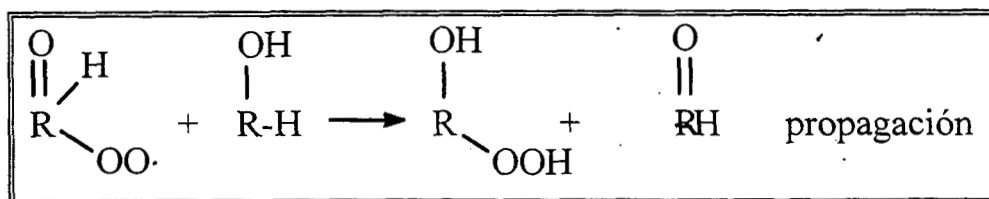
b) El catalizador acelera la descomposición de los hidroperóxidos en radicales. Los hidroperóxidos pueden estar presentes en el sistema o se pueden formar lentamente del primer mecanismo. Si se asume que se realiza el primer caso, los radicales en la superficie se pueden formar de la siguiente manera:



Los radicales libres formados pueden reaccionar con el oxígeno en la fase líquida y producir radicales peróxido.



En donde  $\text{-OO}\cdot$  se localizan en las posiciones orto y para. Los radicales peróxido reaccionan en la fase líquida con el fenol y forman hidroperóxido.



En la Figura 3 se muestra un diagrama simplificado del esquema de oxidación de fenol.

Los polímeros se forman mediante dos reacciones que se llevan a cabo en la fase líquida: (1) etapa de adición polimerización de los aldehídos C-2 (glioxal) al fenol, y (2) polimerización de los aldehídos C-2. Esta polimerización homogénea reduce grandemente la oxidación total, y se convierte del 50-60% de carbón inicial total a  $\text{CO}_2$  mediante reacción heterogénea.

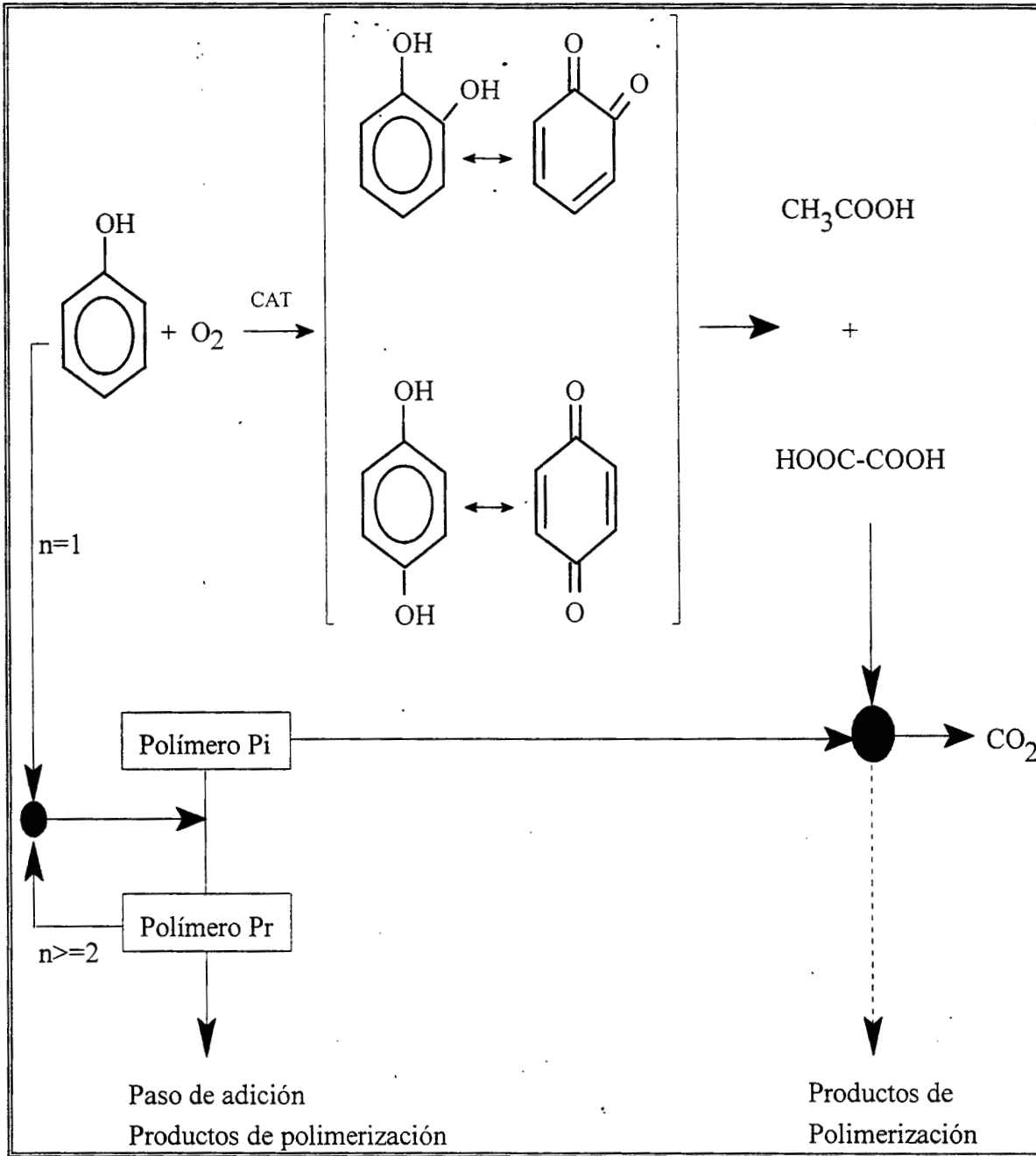


Figura 3.- Oxidación de Fenol

---

## 2.6 BIBLIOGRAFIA.

1. - F. Kirkbir, H. Murata, D. Meyers, S. Ray Chaudhuri, and A. Sarkar. **J. Sol-Gel Sci. Tech.** 6 (1996) 203-217.
2. - F. Kirkbir, H. I. Murata, D. Meyers, S. Ray Chaudhuri, and A. Sarkar. **J. Non-Cryst. Solids** 178 (1944) 284.
3. - L. C. Kein, T. A. Gallo, and G. J. Garvery, **J. Non-Cryst. Solids** 63 (1984) 23.
4. - M. Yamane, S. Aso, and T. Sakaino, **J. Mater. Sci.** 13 (1978) 865.
5. - T. Kawaguchi, J. Iura, N. Taneda, H. Hishikura, and Y. Kokubu, **J. Non-Cryst. solids** 85 (1986) 50.
6. - L. Hench, F. G. Araujo, J. K. West, and G. P. L. Torre, **J. Sol-Gel Sci. Tech.** 2 (1994) 647.
7. - M. A. Armendía, C. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras and F.J. Urbano., **React. Kinet. Lett.** 53(2) (1994) 397.
8. - G. Ritter, H. Noller, and J. A. Lercher. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.** 1 (1982) 2239-2249.
9. -M. Kermarec, M. Briend-Faure and D. Delafosse **J. Chem. Soc., Faraday Trans.** 1 (1974) 2180-2188.
- 10.- L. G. Karachiev, V. A. Bararachev and V. A. Baracheski, **kinetika I Kataliz**, 5 (1964) 630.
- 11.- H. Niiyama, S. Morii, E. Ehigoya, **Bull. Chem .Soc. Japan**, 45(3) (1972) 655.
- 12.- H. Niiyama, E. Echigoya. **Bull. Chem., Soc., Japan**, 44 (1971) 1739-1742.
- 13.- G. Connell and J. À. Dumesic. **J. Catal.**, 105 (1987) 285-298.
- 14.- T. López, M. E. Llanos, J. Navarrete, I. Schifter and P. Salas. **J. Sol-Gel Sci. Tech.** 8 (1997) 321-325.
- 15.- M. E. Llanos, T. López and R. Gomez. **Langmuir** 13 (1997) 974-978.
- 16.- A.M. Youssef, B.S.Girgis and L.B. Khalil **Appl. Catal. A: General**, 81(1992) 1-13.
- 17.-K. Tanabe, "**Solid Acids and Bases**", Academic Pres, New \_York, 1970.
- 18.- T. E. Holt, A. D. Logan, S. Chakraborti and A. K. Datye. **Appl. Catal.** 34 (1987) 99.

- 
- 19.- J. Schwank, S. Galvagno and G. J. Parravano. **J. Catal.** 63 (1980) 415.
  - 20.- J. M. Drissen, E. K. Poels, J. P. Hinderman and V. Ponec. **J. Catal.** 82 (1983) 26.
  - 21.- M. Boudart, A. Delbouille, J. A. Khammouma and H. Topse. **J. Catal.** 37 (1977) 486.
  - 22.- N. K. Pande and A. T. Bell. **J. Catal.** 98 (1986) 7.
  - 23.- A. K. Dayte and J. Schwank. **J. Catal.** 93 (1985) 256.
  - 24.- F. Solymosi, I. Tombacz and M. Kocsis. **J. Catal.** 75 (1982) 78.
  - 25.- Y. Doi, H. Miyake and K. Soza., **J. Chem. Soc. Comm.** 5 (1987) 347.
  - 26.- A. D. Logan and A. K. Dayte., **J. Catal.** 112 (1988) 595.
  - 27.- A. K. Dayte, A. D. Logan and N. J. Long., **J. Catal.** 109 (1988) 76.
  - 28.- G. Leofanti, M. Solari, G. R. Tauszick, F. Garbassi, S. Galvagno and J. Schwank., **Appl. Catal.** 3 (1982) 131.
  - 29.- M. Boudart, A. Delbouille, E. G. Derounne, V. Indovina and A. B. Walters. **J. Catal.**, 94 (1972) 6622.
  - 30.- P. J. Anderson and R. J. Harlock., **Trans. Faraday Soc.**, 60 (1964) 930.
  - 31.- J. A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. López, R. Gomez, J. Navarrete, M. E. Llanos and E. López-Salinas. **J. Phys. Chem. B** 101 (1997) 7448-7451.
  - 32.- G. Van der Lee, B. Schuller, H. Post, Tavre and V. Ponec. **J. Catal.** 98 (1986) 522.
  - 33.- J. Wang, J. A. Lercher and G. L. Haller. **J. Catal.** 88 (1984) 18.
  - 34.- M. Viniegra, R. Gómez and R. Gonzalez. **J. Catal.** 11 (1988) 429.
  - 35.- H. Kubicka. **React. Kinetic. Catal. Lett.** 5 (1976) 22.
  - 36.- A.G. Shastri, H.B. Chae, M. Bretz and J. Schwank. **J. Phys. Chem.** 89. (1985) 361.
  - 37.- E.K. Poels, P.J. Mangnus, Jvan Welsen and V. Ponec. Proc. **8<sup>th</sup>. Int. Cong. In catal. Berlin**", 1984.
  - 38.- V.N. Rao, P.S.S. Prosad, K.B.S. Prosad and P.K. R. **J. Chem Soc. Chem. Commun.** 278 (1990).
  - 39.- L. Nondak, J. Sedlacek: **J. Catal.**, 40 (1975) 34.
  - 40.- R. Valarivan, C.N. Pillai and C.S. Swamy. **React. Kinet. Catal. Lett.**, 53(2)
-

- 
- (1994) 419-428.
- 41.- R. Valarian, C. N. Pillai and C. S. Swamy., **React. Kinet. Catal. Lett.**, 53(2) (1994) 419-428.
- 42.-A. J. Marchi, J. G. Fierro, J. Santamaría, A. Monón. **Appl. Catal.: General** 142 (1992) 375-386.
- 43.- Geoffrey C., B. Stephen, N. Namijo., **J. Catal.** 118, (1989) 507-510.
- 44.- Byong K. Cho., **J. Catal.** 138, (1992) 255-266.
- 45.-Kyung I. Choi and M. Vannice, **J. Catal.** 131, (1991) 22-35. -
- 46.Robert W. McCabe and Chor Wong. **J. Catal.** 121, (1990) 422-431.
- 47.B. Viswanathan. **Catal. Rev-Sci.Eng.**, 34(4), 337-354 (1992).
- 48.K. Ravindranathan, P. Ruterana, M. Gratzel. **J. Catal.** 126, (1990) 572-590.
- 49.S. Castillo, M.Morán, V. Molina, R. Gómez, T. López. Memorias. "XV Simposio Iberoamericano de Catálisis". Córdoba, Argentina, 16-20 de septiembre de 1996 pag.1237-1242.
- 50.- P. J. Van den Brink, C: M. McDonal. **Appl. Catal. Enviromental** 6 (1995) L97-L103
- 51.- V Fornés, E. Palomares.**Appl. Catal. B: Environmental** 11(1997) 233-242
- 52.-B. J. Adelman, T. Beutel, G.D. Lei, W. Hachtler. **J. Catal.** 158,(1996) 327-335.
- 53.- Yun-Feng Chang, Jon G. McCarty, Eric D. Wachsman. **Appl. Catal. B: Enviromental** 6 (1995) 21-33.
- 54.- Tanabe, T. Lijima, A. Koiwai, J. Mizuno, K. Yokota, A. Isogai. **Appl Catal B: Enviromental** 6 (1995)145-153.
- 55.- Y. Zhang and M. Flytzani-Stephanopoulos. **J. Catal.** 164, (1996)131-145.
- 56.- E. Guglielminotti, F. Boccuzzi. **Appl. Catal B: Enviromental** 8 (1996) 375-390.
- 57.- M. Tabata, H. Tsuchida, K. Miyamoto, T. Yoshinari, Yamazaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki., **Appl. Catal. B: Enviromental** 6 (1995) 169-183.
- 58.- J. P. Chen and R.T. Yang., **J. Catal.** 139, (1993)277-288:
- 59.- Pearce y W.R. Patterson, "Cataysis and Chemical Processes", p.274, Leonard Hill, Glasgow, 1981.
- 60.- J. W. Evans, P. S. Casey, M. S. Wainwright, D. Trimm., **Cant, Appl. Catal.** 7,
-

- (1983) 31.
- 61.- K. Takahashi, N. Takezawa, H.kobayashi, **Appl. Catal**, 2, (1982) 363.
- 62.- M. Azomoza, T. Lopez, R. Gomez, D. Gonzalez. **Catal. Today**, 15 (1992) 547-554
- 63.- B.L Yang. S.F. Chain, W,S. Chang and Y.Z. Chen. **J. Catal.** 130, (1991) 52-61.
- 64.- Ren-Xian Zhzhou, Xiao-Yuang, Jian-Xin Mao, Xiao-Ming Zheng. **Appl. A: General** 162 (1997) 213-222.
- 65.- Kyung I. Choi, M. A. Vannice. **J Catal.** 131, (1991) 36-50.
- 66.- Engel. T. and Earl. G.. **J. Chem. Phys.** 69,(1978) 1267.
- 67.- Berlowitz., J. Peden, Goodman D.,. **J. Phys. Chem.** 92, 5213 (1988).
- 68.Kyung I. Choi and M. Albert Vannice. **J. Catal.** 131, (1991) 22-35.
- 69.- Melanie E. Domagala,Charles T.,. **Catal. Lett.** 9 (1991), 65-70.
- 70.- D. S. Newsome, **Catal: Rev.-Sci.Eng** 21 (1980) 275.
- 71.- J.Nakamura, J.M. Campbell and C.T. Campbell, **J.Chem. Faraday Trans.** (15) (1990) 2725.
- 72.- F. Habraken, G. A. Bootsma, **Surface Sci.** 87 (1979) 333.
- 73.- F. Habraken, G. A. Bootsma, P. Hoffmann, S. Hachicha, A. M. Bradshaw. **Surface Sci.** 88 (1979) 285.
- 74.- O. Van Pruissen, M. Dings, O. Gijzeman, **Surface Sci.** 179 (1987)377.
- 75.- O. Van Pruissen, O. Gijzeman, JGeus, **Vacuum** 38 (4/5) (1988) 247.
- 76.- Zhdan P.A.,. Boreskov G.K. , **Surf. Sci.** 67. 377. (1976).
- 77.- Banzel H.P., Borton J., **Surf. Sci.** 52, 223, (1975).
- 78.- Müller E., Sschwabe, K. Kolloid Z., **Surf. Sci.**, 52, 163, 1930.
- 79.- Heyns, K., Paulsen H., **Angew. Chem.** 69, (1957) 600.
- 80.- Kolotuscha B.I., Goroghovatsky , Shalya V., **Kinet. Katal.**, 16 (1975), 451.
- 81.- Riechre A.- Seeboth., Sefarth., **Brennst. Chem.**, 40, (1959) 194.
- 82.- Borowski B., **Water Research** 1, (1967) 367-385.
- 83.- Halmilton C.F., Teal J.L.- Kelley J.A., **US Paten** 3 442 (1969) 80.
- 84.- Sadana A., Kaltzer J.R., **Ind. Eng. Chem Fundam.**, 13 (1974) 127.
- 85.- Sadana A., Kaltzer J. R., **J. Catal.** 35, (1974) 140.



- 
- 86.- Box E.O., Farha F., U.S. **Patent**. 3 823 (1974) 088.
  - 87.- Levec J., Herskowitz M., Fmith J.M., **AIChE J.**, 22, (1976) 919.
  - 88.- Baldi G., Goto S., Chow C. K, Smith J. M., **Ind. Eng. Chem.** Process Des.
  - 89.- Chowdhry A.K., Ross I.W., **AIChE Symp. Series**, Water, 71,46 1975.
  - 90.- Takahaschi S., Iguchi T., **Japan Kokai**, 74 (78) (1974) 636..
  - 91.- Komabashiri T., Yoshino H., Ikehuchi T., **Japan Kokai**, 74(95) (1974) 462.
  - 92.- Levec J, Smith J.M., **AIChE J.**, 22, (1976) 159.
  - 93.- Njiriako A. I., Silveston P.L., Hudgins R., **Chem. Eng.**, 56, (1978) 643.
  - 94.- Njiriako A. I., Silveston P.L., Hudgins R.R, **Eng. Chem. Fundam.** 17 (1978) 234.
  - 95.- Imamura S., Hirano A. Jawabata N., **Ind. Eng Chem. Res.**, 21, (1982) 57.
  - 96.- Imamura S., Fukuda I., Ishida S., **Ind. Eng. Chem. Res.**, 27, (1988) 721.
  - 97.- Ito M.M., Akita K., Inohue H., **Ind. Eng. Chem Res.**, 2, (1988) 894.
  - 98.- Levec J., **Appl. Catal.**, 63 (1990) L1.
  - 99.- Levec J., European **Patent** Office, 04 29 750 B1, 1993.
  - 100.- Levec Janez., **Appl. Catal.**, 63 (1990) L1-L5.
  - 101.- Pintar A., Levec, **J. Catal.** 135, pp. 345-357, 1992.
  - 102.- Otha H, Goto S., Teshima H, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, 19(2), (1980) 180-185.
  - 103.- Walsh M. A. Katzer, J. R., **Ind. Eng. Chem.**, 12, (1973) 477.
  - 104.- Sadana Ajit, Katzer James R., , **Ind. Eng. Chem. Fundam.** 13(2), (1974) 127-134.
  - 105.- Otha H., Goto S., Teshima H., , **Ind. Eng., Chem., Fundam.**, 19, (1980) 80.
  - 106.- Pintar A.,. **Eng. Chem. Res.**, 33, (1994) 3070-3077.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparación de los catalizadores.

Los precursores para preparar el sistema Cu/MgO-SiO<sub>2</sub> por el método sol-gel son acetilacetonato de cobre II (grado de pureza 98%, AVOCADO) dietóxido de magnesio ( grado de pureza 98%, ALDRICH) y tetraetoxisilano [TEOS] (grado de pureza 99%, ALDRICH), se usó etanol como disolvente en relación C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/TEOS=5 y una relación de agua de H<sub>2</sub>O/TEOS=8. Todas las muestras contienen 1% en peso de cobre.

**Síntesis de Cu/4MgSi-pH3.** 3.072 moles de H<sub>2</sub>O y 0.92 moles de etanol son puestos a reflujo y con agitación constante, se ajusta el pH3 con HCl. Se colocan 0.384 moles de Tetraetoxisilano en un embudo de adición y se agrega gota a gota a la mezcla de reacción durante 3 hrs. Al final de la adición se baja la temperatura hasta 0°C, se adiciona gota a gota 0.016 moles de dietóxido de magnesio en 3 ml de etanol durante 30 min. Posteriormente se adicionan 0.0068 moles de acetilacetonato de cobre. Finalmente se aumenta la temperatura y continúa el reflujo con agitación constante.

**Síntesis de Cu/6.7MgSi-pH3.** 2.9856 moles de H<sub>2</sub>O y 0.866 moles de etanol son puestos a reflujo, con agitación constante, se ajusta el pH3 con HCl. Se colocan 0.3732 moles Tetraetoxisilano en un embudo de adición y se agrega gota a gota a la mezcla de reacción durante 3hrs. Al final de la adición se baja la temperatura hasta 0°C, se adiciona gota a gota 0.0268 moles de dietóxido de magnesio en 3 ml de etanol durante 30 min. Posteriormente se adicionan 0.0068 moles de acetilacetonato de cobre. Finalmente se aumenta la temperatura y continúa el reflujo con agitación constante.

**Síntesis de Cu/4MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>"insitu"**. 3.072 moles de H<sub>2</sub>O y 0.92 moles de etanol y 2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son puestos a reflujo y con agitación constante. Se colocan 0.384 moles de Tetraetoxisilano en un embudo de adición y se agrega gota a gota a la mezcla de reacción durante 3hrs. Al final de la adición se baja la temperatura hasta 0°C, se adiciona gota a gota 0.016 moles de dietóxido de magnesio en 3 ml de etanol durante 30 min. Posteriormente se adicionan 0.0068 moles de acetilacetonato de cobre. Finalmente se aumenta la temperatura y continúa el reflujo con agitación constante.

**Síntesis de Cu/6.7MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>"insitu"**. 2.9856 moles de H<sub>2</sub>O y 0.866 moles de etanol y 2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son puestos a reflujo y con agitación constante. Se colocan 0.3732 moles Tetraetoxisilano en un embudo de adición y se agrega gota a gota a la mezcla de reacción durante 3hrs. Al final de la adición se baja la temperatura hasta 0°C, se adiciona gota a gota 0.0268 moles de dietóxido de magnesio en 3 ml de etanol durante 30 min. Posteriormente se adicionan 0.0068 moles de acetilacetonato de cobre. Finalmente se aumenta la temperatura y continúa el reflujo con agitación constante.

**Síntesis de Cu/4MgSi-pH9**. 3.072 moles de H<sub>2</sub>O y 0.92 moles de etanol son puestos a reflujo con agitación constante, posteriormente se ajusta el pH9 con NH<sub>4</sub>OH. Se colocan 0.384 moles de Tetraetoxisilano en un embudo de adición y se agrega gota a gota a la mezcla de reacción durante 3hrs. Al final de la adición se baja la temperatura hasta 0°C, se adiciona gota a gota 0.016 moles de dietóxido de magnesio en 3 ml de etanol durante 30 min. Posteriormente se adicionan 0.0068 moles de acetilacetonato de cobre. Finalmente se aumenta la temperatura y continúa el reflujo con agitación constante.

**Síntesis de Cu/6.7MgSi-pH9**. 2.9856 moles de H<sub>2</sub>O y 0.866 moles de etanol son puestos a reflujo con agitación constante, posteriormente se ajusta el pH9 con NH<sub>4</sub>OH. Se colocan 0.3732 moles Tetraetoxisilano en un embudo de adición y se agrega gota a gota a la mezcla de reacción durante 3hrs. Al final de la

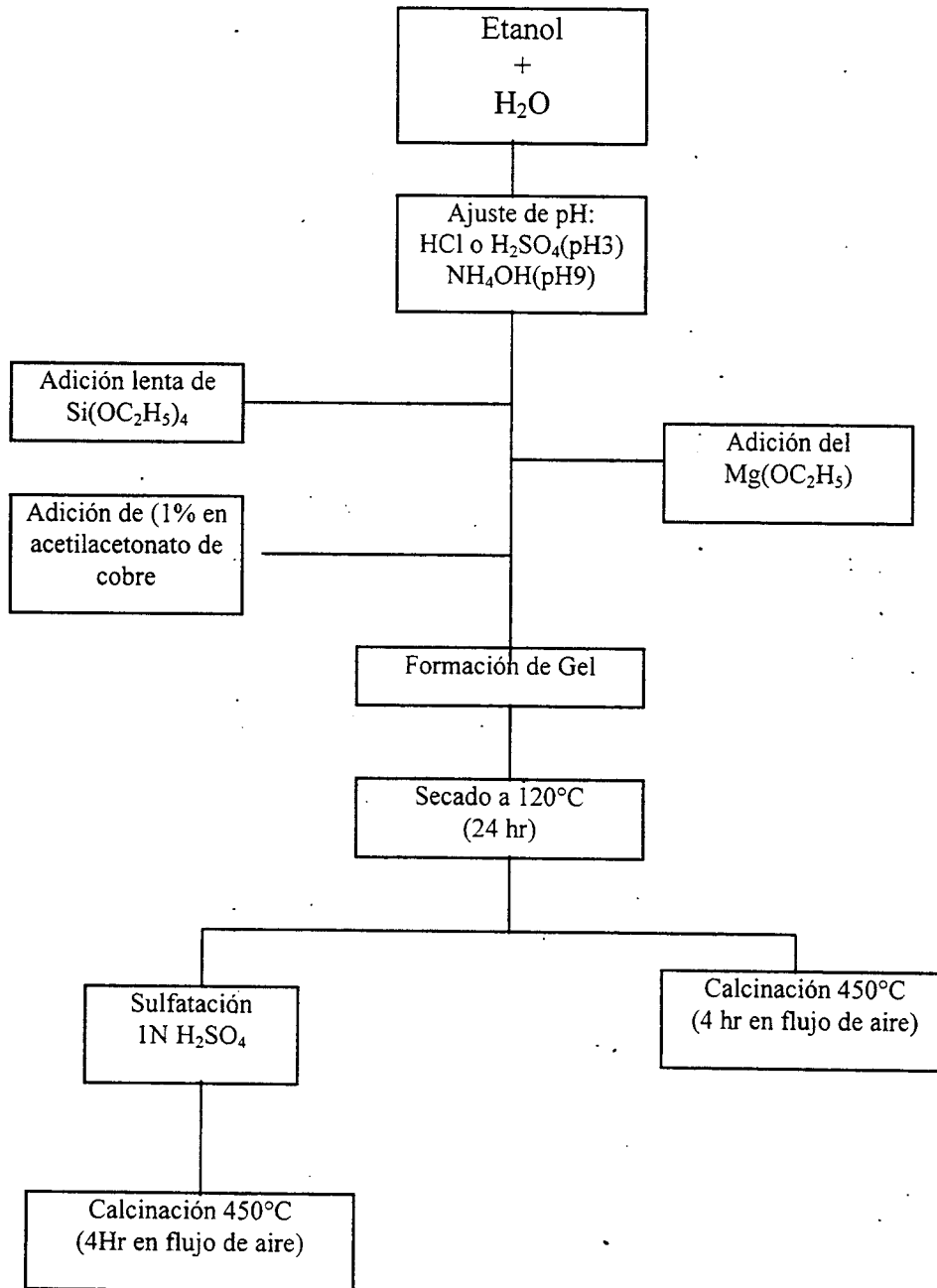
adición se baja la temperatura hasta 0°C, se adiciona gota a gota 0.0268 moles de dietóxido de magnesio en 3 ml de etanol durante 30 min. Posteriormente se adicionan 0.0068 moles de acetilacetonato de cobre. Finalmente se aumenta la temperatura y continúa el reflujo con agitación constante.

Todos los sólidos son secados a 70°C durante 12 horas en atmósfera de aire y posteriormente calcinados a 450°C por 4 horas.

### **Sulfatación de las muestras**

Las muestras obtenidas en medio ácido y básico son sulfatadas por impregnación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N, con 5 ml de solución ácida por gramo de catalizador. La muestra es colocada en un vaso de precipitado, se le agrega agua desmineralizada y posteriormente se le adiciona la solución de ácido sulfúrico. La suspensión se mantiene con agitación magnética constante y se coloca una campana de vidrio para hacer vacío a una temperatura de 60°C. Posteriormente se lleva hasta sequedad; este sólido después es secado en la estufa durante 12 horas a 70°C y calcinado en atmósfera de aire a 450°C durante 4 horas.

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES



## 3.2 Técnicas de caracterización.

### 3.2.1 Adsorción Física de N<sub>2</sub>.

Las propiedades texturales de los catalizadores sólidos proporcionan información importante para el entendimiento de su comportamiento catalítico. Estas son esencialmente: área específica, volumen de poro, distribución del diámetro promedio de poro. Cuando se tiene un sólido poroso, la adsorción en las multicapas tiene lugar y diferentes isothermas pueden observarse; estas características se miden por fisisorción de nitrógeno, y está basada en la propiedad que poseen los sólidos para fijar moléculas de un gas. En primer lugar es conveniente clasificar el tamaño de poro en: microporosos con radios  $<15 \text{ \AA}$ , mesoporosos  $15 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$  y macroporosos con  $500 \text{ \AA} < r < 1000 \text{ \AA}$  [1,2].

Los datos de adsorción del gas son obtenidos midiendo en el equilibrio del volumen de gas adsorbido ( $V_{\text{ads}}$ ) o desorbido ( $V_{\text{des}}$ ) como una función de la presión relativa  $P/P_0$ , donde  $P$  es la presión del adsorbato en equilibrio y  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato en equilibrio. La forma de la gráfica  $V_{\text{ads}}$  contra  $P/P_0$  dependerá de la forma y del tamaño del poro en el gel, generalmente la isoterma de adsorción (Figura 1) se ajusta a uno de los 5 tipos de acuerdo a la clasificación de BDDT [1].

El tipo I.- Es la forma de la isoterma de Langmuir y esta dada por sólidos microporosos, es una isoterma reversible y cóncava a la presión relativa del eje  $P/P_0$ , la adsorción física que produce el tipo de isoterma I indica que existen microporos y que la superficie expuesta está casi exclusivamente dentro de ellos. Este tipo de isothermas se obtiene al analizar, carbón o zeolitas.

El tipo II.- Este tipo de isoterma es más frecuentemente encontrado cuando la adsorción ocurre en polvo nanoporosos, polvos con poros de diámetro grande (mesoporosos) sólidos no porosos y también ocurre con materiales de tamaño de poro  $>500 \text{ \AA}$ . La inflexión del punto de rodilla B usualmente ocurre, casi al llenar la primera monocapa adsorbida y con el incremento de la presión relativa, la segunda y además las capas de arriba son completadas hasta la saturación. Para este caso el número de capas adsorbidas llegan a ser infinitas, este tipo de isotermas se producen por ejemplo en óxidos de aluminio.

El tipo III.- Los calores de adsorción son menores al calor de licuefacción del adsorbato. Son isotermas que tienen fuertes interacciones en la capa adsorbente-adsorbato, además son convexas al eje  $P/P_0$  sobre todo su rango. Y por lo tanto no existe el punto B. Adicionalmente la adsorción es facilitada porque el adsorbato interacciona, con una capa adsorbida y es más grande que la interacción con la superficie del adsorbente. Este tipo de isoterma no es común.

El tipo IV.- presencia de mesoporos, posee poros con un radio de aproximadamente de  $15-1000 \text{ \AA}$ . La curva de histéresis es asociada con el proceso secundario de condensación capilar lo cual resulta del llenado completo de los mesoporos a  $P/P_0 < 1.0$ . En el caso más simple la isoterma tipo II sigue la misma trayectoria que el tipo IV donde la inflexión de punto de rodilla de la isoterma o punto B ocurre generalmente al completar la primera monocapa. Este tipo de isoterma es obtenido en muchos soportes y catalizadores industriales.

El tipo V. Resulta de una pequeña interacción potencial adsorbato-adsorbente y se presenta en poros mayores que los microporos. Es una combinación de las isotermas tipo II y IV, este tipo de isotermas tienen un potencial de adsorción adsorbato-adsorbente débil, y son similares al tipo III. Así también el tipo V, está asociado al mismo intervalo de tamaño de poros que una isoterma tipo IV.

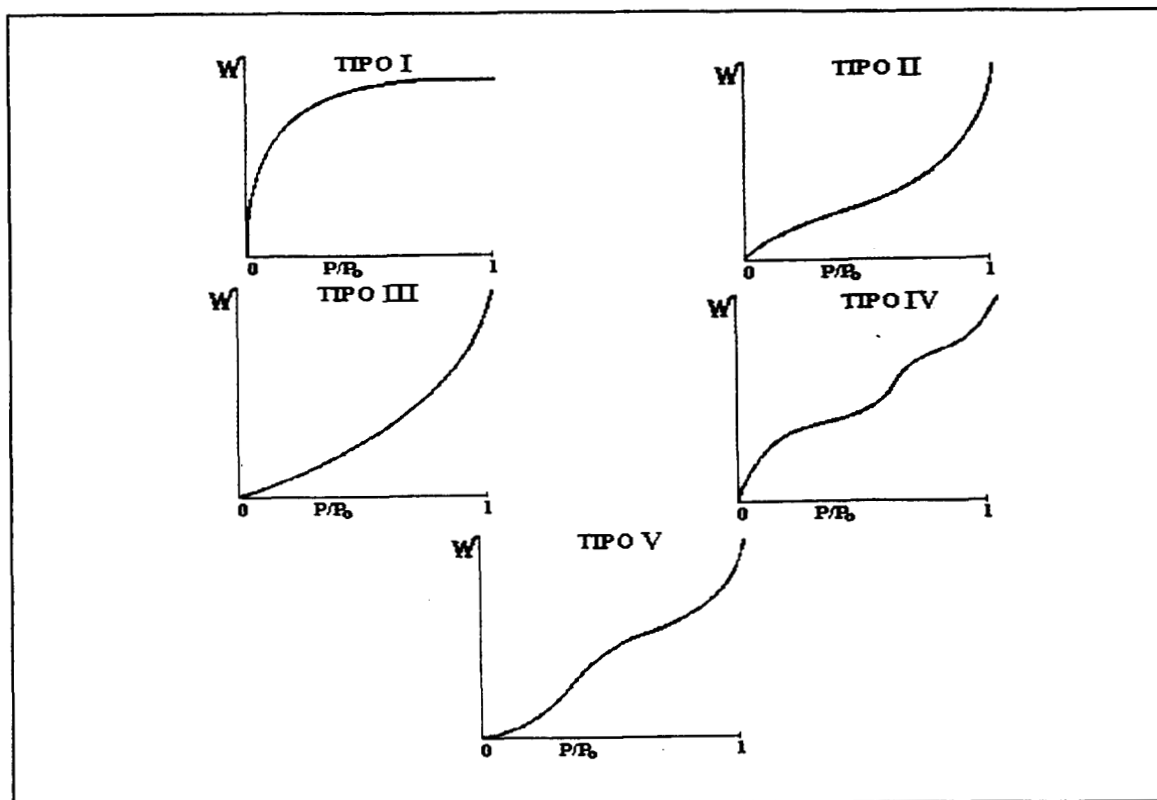


Figura 1. Clasificación de acuerdo a BDDT, donde  $V_{ads}$  es el peso adsorbido;  $P/P_0$  es la presión de equilibrio del adsorbato.

Una información adicional de la forma de los poros puede ser obtenida graficando  $V_{ads}$  y  $V_{des}$  en el mismo gráfico. La curva resultante despliega un ciclo de histéresis cuya forma es característica (Figura.2) y han sido identificados como:

Tipo A.- se presenta en poros cilíndricos abiertos en los extremos.

Tipo B.- Poros en forma de rejilla o poros interplanares.

Tipo C.- Mezcla de poros cónicos-cuneiformes abiertos en ambos lados

Tipo D.- Poros de forma cónica-cuneiformes con cuello estrecho, en uno o ambos extremos.

Tipo E.- Poros tipo cuello de botella.



### 3.2.2 Clasificación de las isotermas de BOER:

De BOER clasificó las isotermas de adsorción de acuerdo a la Figura 2. Las curvas de la forma A o E son usualmente asociadas con el tipo de isoterma tipo IV y aquellas encontradas similares a B son asociadas al tipo II. De acuerdo a la clasificación BDDT [2].

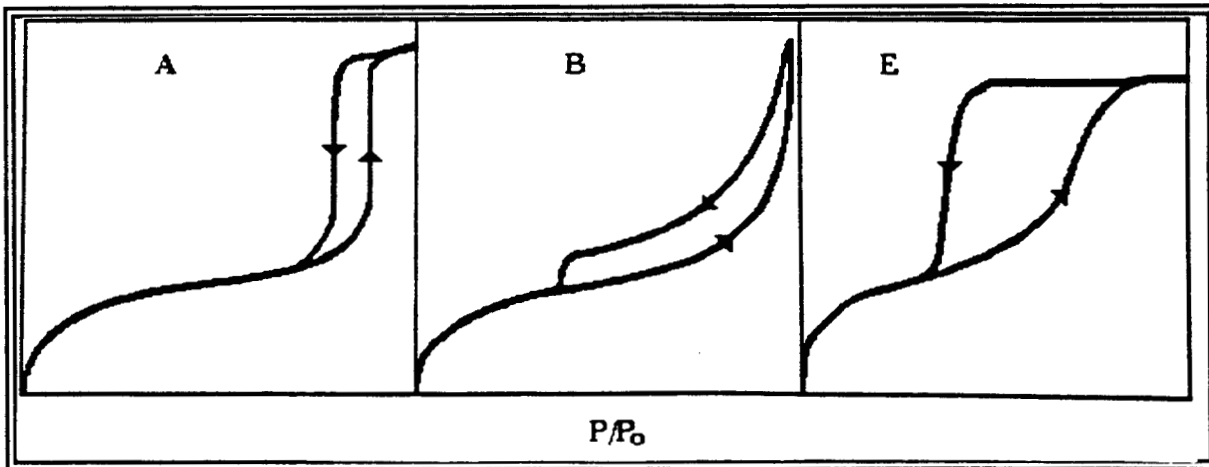


Figura 2. Tipos de histéresis de acuerdo a la clasificación de BOER.

### 3.2.3 Clasificación de las curvas de histéresis de acuerdo a la clasificación IUPAC.

Una nueva clasificación de curvas de histéresis es recomendada por el manual: INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC), consiste en 4 tipos de curvas mostradas en la Figura 3. Para evitar una posible confusión con la original clasificación de De BOER, la característica para este tipo de curvas, ahora serán designados como H1, H2, H3 y H4, pero es evidente que las tres primeras curvas corresponden a los tipos A, E, y B respectivamente en la clasificación original.

Las formas reales de las curvas de histéresis están asociada con una estructura de poro específica, de esta manera la curva H1 es frecuentemente obtenida con aglomerados o compactados de partículas esferoidales de tamaño uniforme y originan algún sistema corpuscular, tendiendo a generar la curva H2, para este caso la distribución del tamaño y forma de poros no esta bien definidos, los tipos de curva H3 y H4 pueden ser obtenidas con adsorbentes que tienen poros abiertos o partículas parecidas a platos.

Las isothermas tipo I tienen una característica asociada con el tipo de histéresis H4 y por supuesto indican la presencia de microporos.

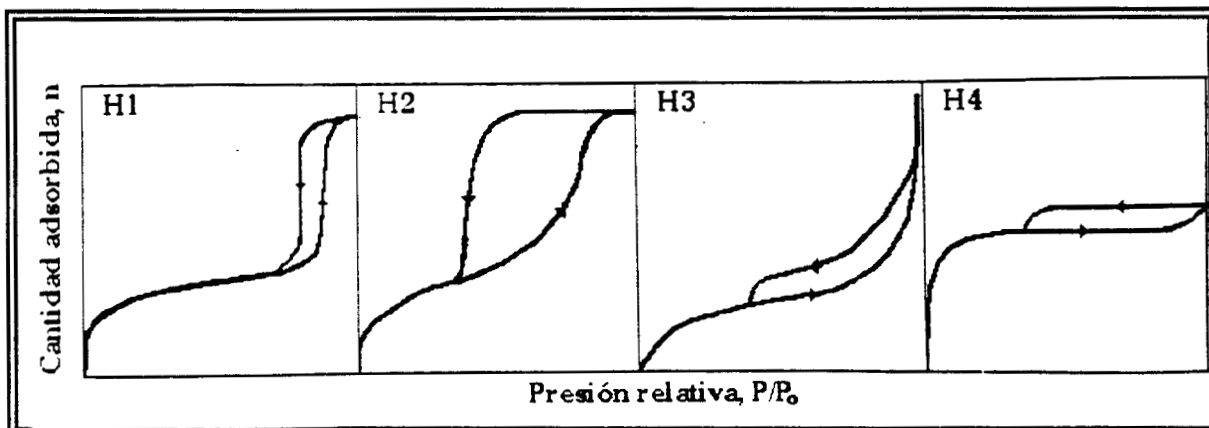


Figura 3.- Clasificación de las curvas de histéresis de acuerdo a la clasificación IUPAC.

La teoría empleada para el análisis de las isothermas de adsorción fue desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller, conocida como la teoría de BET [3], produce una ecuación con dos componentes y se basa en la suposición idéntica a la teoría de Langmuir, pero suponiendo además que el tratamiento para una capa molecular puede extenderse a varias capas de la manera siguiente: cada especie adsorbida en la primera capa sirve como sitio de adsorción para la tercera y así sucesivamente. Se supone que no hay interacciones laterales y que existe una superficie homogénea.

El cálculo del área específica para materiales sólidos se realiza por adsorción de un gas que sea inerte con respecto al sólido, donde se estudia la capacidad de adsorción que presenta el sólido en cuestión, utilizando el procedimiento ideado por Brunauer, Emmet y Teller, conocido como método BET. El método BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas, de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interface entre el gas y el sólido, dicho fenómeno ha recibido el nombre de adsorción. Un requisito importante para poder realizar el estudio de esta área específica, es que se genere una adsorción física, ya que la débil interacción entre el sólido y las moléculas absorbidas permite eliminar, la capa adsorbida por simple evacuación. Mediante isothermas de adsorción-desorción, se determina la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa.

El estudio de área específica (BET) y distribución de tamaño de poro, se realizó en un equipo Digisorb ASAP-200 de Micromeritics Instruments.

### 3.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

El uso del análisis térmico en la caracterización de materiales sólidos se basa en los cambios que suceden en ciertos intervalos de temperatura tales como transformaciones de fase cristalinas o intercambios de materia y/o energía con el medio circundante, que generalmente pueden ser detectados mediante estas técnicas [4-5]

El análisis termogravimétrico (ATG) se basa en medir la variación del peso de la muestra conforme se incrementa la temperatura en forma lineal, desde temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1200°C o más. Una curva de masa contra temperatura permite conocer la estabilidad térmica, las velocidades de reacción, los procesos de reacción y descomposición de la muestra [6] permitiendo esto determinar cualitativa y cuantitativamente la pérdida de peso ocasionada por:

- 1) La cantidad de moléculas de agua localizadas en la superficie, determinándose el grado de humedad o la cantidad de sustancias volátiles presentes.
- 2) La pérdida de moléculas de agua de cristalización o de alguna otra sustancia, que causa una descomposición de la muestra.
- 3) La descomposición de compuestos orgánicos, los cuales al sufrir una pirólisis provocan procesos de deshidrogenación y descarbonización.

Es posible observar un aumento de peso por reacción con el medio ambiente, ocasionado comúnmente por oxidación en un intervalo de temperatura generalmente alto

### 3.4 Análisis térmico diferencial (DTA).

Las diferencias de temperatura entre una muestra a analizar y un material inerte de referencia pueden ser observadas cuando ocurren cambios que involucran los calores de reacción, cambios de fase o cambios estructurales [7-8]. Tanto la muestra como la referencia se calientan linealmente por la misma fuente de calor. Cuando se produce un proceso endotérmico o exotérmico, la temperatura de la muestra sufre una desviación con respecto a la temperatura de la referencia, debido a que la muestra puede absorber o emitir energía para llevar a cabo la transición. Cuando la transición se completa, la difusión térmica hace que la muestra vuelva al equilibrio térmico rápidamente.

Si  $\Delta H$  es positivo (reacción endotérmica), la temperatura de la muestra disminuye en comparación con la temperatura de la muestra de referencia. Si el  $\Delta H$  es negativo (reacción exotérmica), entonces la temperatura de la muestra es mayor que la de referencia. Una reacción con  $\Delta H = 0$  no puede ser observada [7-8]

Los análisis de ATG y ATD de los sólidos se realizaron de la siguiente manera: Todas las muestras fueron saturadas con vapor de agua a temperatura ambiente durante 24h en un recipiente cerrado herméticamente antes del análisis térmico. La pérdida de peso y los patrones térmicos de los sólidos fueron registrados simultáneamente en un aparato Netzch STA-409EP mediante una tasa de calentamiento lineal ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) en atmósfera de aire estático.

### 3.5 Resonancia Magnética Nuclear.

La RMN nos da información acerca de la estructura y hace posible detectar señales de sitios indistinguibles en moléculas. Puede realizarse en presencia de gases o líquidos en un intervalo de temperaturas y presiones deseadas. Esta técnica nos permite también obtener información acerca del ambiente químico de los elementos en los catalizadores, la técnica también puede ser utilizada para caracterizar átomos y moléculas.

Numerosos estudios sobre la estructura de la superficie de diferentes tipos de sílice amorfa han sido estudiados por Resonancia Magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  [9-10], debido a que nos da información y cuantificación de las especies, además nos da información de los datos cinéticos y termodinámicos. Con esta técnica podemos relacionar el efecto del pH, solvente, presión, concentración del monómero y la relación de agua/monómero sobre el grado de polimerización y distribución de productos.

En general esta técnica nos ayuda a entender la química sol-gel, ya que además nos permite investigar la dependencia del tiempo de la condensación de los mono-, di- y tri-silicios.

En resonancia de  $^{29}\text{Si}$  los espectros pueden interpretados por los picos obtenidos. Por ejemplo: -91,101 y -109 ppm corresponden a átomos de silanodiol  $[(\text{OH})_2^*\text{Si}(\text{OSi})_2]$ , grupos silanol  $[(\text{OH})^*\text{Si}(\text{OSi})_3]$  y tetraedros de silicio-oxígeno  $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$  respectivamente, otra forma de identificarlos es por unidades  $Q_2$ ,  $Q_3$  y  $Q_4$  donde el subíndice indica el número enlaces Si-O-Si [11-13].

El fenómeno de resonancia consiste en la interacción de los espines nucleares con el campo magnético produciendo un desdoblamiento de los correspondientes niveles de energía. Para núcleos que tienen un momento magnético, las transiciones entre los niveles ocurren cuando este desdoblamiento

corresponde a la energía de la onda incidente (típicamente una frecuencia de 100 Mhz) este fenómeno permite el estudio del ambiente químico de estos núcleos y de sus movimientos dentro del sólido [14-15].

Los espines nucleares sobre la superficie pueden ser asociados con las líneas espectrales de RMN con frecuencias características que dependen del ambiente atómico de los espines. Las interacciones comunes que determinan las frecuencias de RMN son entre el espín nuclear y los electrones en su correspondiente orbital o bien banda de conducción. Las frecuencias son influenciadas por interacciones entre el espín nuclear, espines de otros sitios y entre éstos, los momentos cuadrupolares del núcleo y el gradiente del campo eléctrico. Las medidas cuantitativas de las intensidades o identificación de las líneas de RMN dan información acerca de la ocupación y distribución de los sitios, así como poder ver las diferencias entre los sitios de Si o Al en zeolitas. También diferencias en su superficie, dispersión de metales o óxidos de metales y por último también nos da información de los cambios estructurales ocurridos en moléculas después de una interacción catalítica.

Un núcleo excitado puede transferir energía a otros núcleos dentro de marco molecular (red). Esta energía se conserva dentro del sistema pero aparece como energía adicional de translación o de rotación, distribuida al rededor de la red. El mismo tipo de proceso establece la distribución de Boltzman y sirve para mantener un ligero exceso constante de la densidad nuclear en el nivel inferior. El relajamiento spin-red molecular se caracteriza por su tiempo de relajamiento  $T_1$ , que es una medida de la vida que requiere el sistema en el estado excitado para regresar a su estado de equilibrio. Por otro lado, el relajamiento espín-espín ocurre por intercambio del espín con un núcleo vecino. Debido a este intercambio no hay efecto neto sobre la distribución de la densidad nuclear, pero sí limita el tiempo promedio en el que un núcleo dado permanece en un espín determinado y tiene un tiempo de relajamiento espín-espín  $T_2$  que afecta el ancho natural de un pico de RMN.

El ancho natural de una línea de absorción se rige por el principio de incertidumbre de Heisenberg, el cual nos dice que el ancho de una línea de un espectro es inversamente proporcional al tiempo promedio que un sistema permanece en el estado excitado. Así pues, las líneas angostas corresponden a tiempos de relajamiento largos y las líneas anchas, a tiempos de relajamiento cortos. Los sólidos y los líquidos viscosos tienen redes relativamente rígidas, de modo que el relajamiento espín-espín es muy efectivo,  $T_2$  es pequeña y las líneas son relativamente anchas. En los líquidos no viscosos y en soluciones diluidas los tiempos de relajamiento son largos y las líneas son relativamente agudas. Por lo tanto el análisis del ancho de las líneas de un espectro nos puede decir mucho acerca de la naturaleza de la red molecular.

El RMN del  $^{29}\text{Si}$  de los sólidos se realizó a temperatura ambiente en un espectrómetro 300 MHz Bruker ASX-300. A 3.5- $\mu\text{s}$  pulsos puede ser usada con una repetición de tiempo de 5 segundos entre cada pulso en orden de los efectos de saturación.

### **3.6 Determinación de tipos ácidos por adsorción de piridina y acidez total por TPD amoniaco.**

La quimisorción de pequeñas moléculas se usa como prueba para determinar las propiedades de las superficies de óxidos metálicos. Probando la interacción de moléculas con la superficie, la información que se obtiene es, el estado de oxidación, la simetría de coordinación, el grado de insaturación de la superficie catiónica, las propiedades ácido-bases de la superficie y la presencia y naturaleza de los sitios ácidos Lewis y los sitios ácidos Bronsted. Esta información se deduce por medidas experimentales, ya sea por medio de la isoterma de adsorción, los calores de adsorción, los espectros térmicos de desorción, y los espectros vibracionales del adsorbato. [16]



Con la espectroscopia infrarroja se pueden estudiar prácticamente todos tipos de adsorbato, incluyendo las moléculas básicas como  $\text{NH}_3$  y piridina, además óxidos de carbono como ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ), óxidos de nitrógeno como ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$ ), alcanos, alcoholes, y ácidos.

Con la adsorción de piridina por FTIR(espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier) se observa formación de los diferentes sitios ácidos de los sólidos. Por ejemplo la piridina se puede coordinar a sitios ácidos Lewis y a sitios ácidos Brønsted. La fuerza de estos sitios se medirá por medio de la estabilidad térmica en la adsorción de la piridina con el material a medida que se incremente la temperatura. Las frecuencias de adsorción de la piridina por FTIR con centros ácidos se observan a 1440-1447 y 1580-1600  $\text{cm}^{-1}$  para enlace entre hidrógeno y piridina, a 1535-1550 y 1640  $\text{cm}^{-1}$  se observa la vibración del ion piridinio 1447-1464 y 1600 hasta 1634  $\text{cm}^{-1}$  para la piridina coordinada a sitios ácidos Lewis [17].

El análisis para la determinación de la acidez de los sitio Lewis y/o Brønsted de las muestras sin sulfatar y sulfatadas se hizo por adsorción-desorción de piridina. El procedimiento utilizado consiste en moler las muestras en un mortero hasta obtener un polvo muy fino, posteriormente la muestra se transfiere a un dado de empastillado de forma cilíndrica, luego es comprimida hasta obtener un disco homogéneo y transparente. Las muestras así preparadas, se montaron en un portamuestras de acero inoxidable y se colocaron en una celda pyrex con ventanas de  $\text{CaF}_2$  acopladas a una línea de vacío. Posteriormente se le da tratamiento térmico a 400°C con incrementos de 100°C durante 30 minutos.

Después del tratamiento se suspende el calentamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente y así poder someterla a la adsorción de piridina por medio de un capilar y manteniendo la celda cerrada durante 30 minutos. El exceso de piridina se extrae haciendo vacío por 30 minutos, continuándose la desorción desde temperatura ambiente hasta 500°C. La adsorción de la piridina se registra en la región espectral de 1700 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , ya que en este intervalo se encuentran

las frecuencias de adsorción para la piridina coordinada como ion piridinio en los sitios ácidos de Lewis y Brønsted. Las bandas características en FTIR para los sitios Brønsted están localizadas a  $1542\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la piridina coordinada a un sitio Lewis presenta bandas en  $1625$ ,  $1628$ ,  $1577$ ,  $1490$  y  $150\text{ cm}^{-1}$ .

Estas determinaciones se llevaron a cabo en un Espectrómetro Nicolet 710SX con Transformada de Fourier.

La desorción a temperatura programada TPD de moléculas básicas tales como el  $\text{NH}_3$  ha sido ampliamente estudiada para caracterizar las propiedades ácidas de los óxidos metálicos. El experimento consiste en la adsorción de una mezcla certificada al 20%  $\text{NH}_3$  balance en He sobre el material de interés, posteriormente se hace pasar un flujo de gas inerte, incrementando la temperatura y midiendo cuantitativamente la cantidad de base desorbida. Sin embargo, el TPD de  $\text{NH}_3$  por sí solo no da información sobre el tipo de acidez (Brønsted o Lewis). Por otro lado el amoníaco es un adsorbente común porque es accesible a todos los sitios ácidos del catalizador, ya que tiene un diámetro cinético de  $2.6\text{ \AA}$ . El amoníaco también da información sobre la fuerza ácida débil, media y fuerte, dependiendo de la interacción de éste con el material [18-19]. Con este método, la ruta de desorción de las bases pre-adsorbidas son continuamente medidas por calentamiento del catalizador en un gas inerte, como helio o nitrógeno.

La determinación de la acidez mediante la termodesorción programada de amoníaco (TDP- $\text{NH}_3$ ), se realizó de la siguiente manera: En primer lugar se pretrataron durante 1h, 100 mg de muestra a la temperatura de calcinación ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , en flujo de Helio). Después, la muestra se enfría a temperatura ambiente. Una vez alcanzada esta temperatura la muestra se satura con amoníaco mediante un flujo de  $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$  en He (20%) durante 30 min. A continuación, una corriente de He fluye a través de la muestra para eliminar el exceso de amoníaco débilmente adsorbido durante 30 min. La siguiente etapa consiste en la desorción de las moléculas de amoníaco de la muestra mediante el incremento lineal de la

temperatura ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). Este análisis de TPD- $\text{NH}_3$  se llevó a cabo en un equipo Altamira Instruments AMI-3 automatizado con detector de Ionización de Flama.

### **3.7 Determinación de la pureza de la fuerza básica mediante Termodesorción Programada de $\text{CO}_2$ .**

Usando adsorción de  $\text{CO}_2$  se pueden identificar los sitios básicos. El consumo total de dióxido de carbono adsorbido depende de la temperatura de adsorción. Por ejemplo a  $673\text{K}$  una muestra de  $\text{MgO}$  puede tener un gran número de sitios básicos aproximadamente  $8.86 \times 10^{20}$  de sitios por gramo. Cuando la temperatura de adsorción es llevada desde  $873$  a  $1073\text{K}$ , el número de centros básicos se reduce desde  $7.12 \times 10^{20}$  a  $5.69 \times 10^{20}$  sitios por gramo[20].

Los sitios básicos se pueden relacionar con el área específica, con el tamaño de cristalito o con defectos estructurales. La adsorción a  $673\text{K}$  sobre los cristales de  $\text{MgO}$  los cuales tienen un tamaño de  $2.4\text{nm}$  y muchas vacancias muestra un gran consumo de dióxido de carbono lo cual indica mayor población de sitios básicos, sin embargo cuando se incrementa la temperatura, se incrementa también el tamaño de cristal, provocando por tanto una disminución de los sitios básicos.

La fuerza de los sitios básicos depende del tratamiento térmico. Cuando los picos de desorción se observan a baja temperatura, asigna a sitios básicos débiles, sin embargo cuando los picos de desorción se obtienen a altas temperaturas indica que esos sitios básicos tienen una gran fuerza básica.

El análisis de TPD de  $\text{CO}_2$  se efectuó haciendo primero un pretratamiento a la temperatura de calcinación por 1 hora con flujo de  $30\text{ml/min}$  de  $\text{He}$  (Linde UPA), posteriormente se disminuye la temperatura hasta temperatura ambiente, a esa temperatura se adsorbe el  $\text{CO}_2$  (Linde UPA) durante 30 minutos, se activa el TCD

---

y se inicia una rampa de temperatura desde 30°C hasta 600°C a razón de 10°C/min. Finalmente se hacen pulsos de calibración y los cálculos correspondientes.

Este análisis de TDP-CO<sub>2</sub> se llevó a cabo en un equipo Altamira Instruments AMI-3 automatizado. Detector de Ionización de Flama.

### **3.8 Actividad catalítica.-**

La evaluación catalítica permite verificar la capacidad de los catalizadores antes de ser usados en plantas industriales. Una comparación de las características principales de los catalizadores, actividad, selectividad y estabilidad, es poder evaluarlos a condiciones operacionales similares a los procesos industriales, esto consecuentemente favorece la eliminación de los catalizadores que no presentan características apropiadas para su uso.

Algunas reacciones pueden ser elegidas para producir aproximadamente las posibles transformaciones (primarias o secundarias) que suceden en los procesos industriales. Por ejemplo se puede obtener importante información acerca del rompimiento catalítico desde la transformación de alcanos, en donde, la actividad del catalizador no sólo da craking catalítico, sino también puede activar reacciones secundarias, tales como: transferencia de hidrógeno, formación de coque, etc. A este tipo de reacciones se les conoce como reacciones modelo.

El uso de reacciones modelo nos permite ir más allá del simple estudio del catalizador. Sus sitios activos superficiales pueden ser definidos y esto conlleva a poder descubrir por que un sólido es mejor catalizador que otro. Para obtener estos resultados, las propiedades de estos sitios naturaleza, disposición espacial y fuerza deben de ser conocidas. Por ejemplo, la reacción de descomposición de 2-propanol ha sido considerada durante mucho tiempo como una reacción típica para investigar las propiedades ácido-base de los sitios catalíticos de óxidos

---

metálicos. Los catalizadores pueden ser clasificados de acuerdo a si presentan actividad en deshidratación para producir propeno o deshidrogenación para formar acetona [21]. La acidez está relacionada con la habilidad para deshidratar, sin embargo la deshidrogenación requiere la presencia de sitios tanto ácidos como básicos [22-23].

Básicamente la descomposición de 2-propanol puede conducir a la formación de propeno y agua (deshidratación) o de acetona e hidrógeno (deshidrogenación). A altas temperaturas (300-600°C) puede dar lugar a la ruptura de enlaces C-C para dar alcanos, CO y CO<sub>2</sub>. Además se ha encontrado la formación de éteres a bajas temperaturas a partir de etanol [24]. El primer paso en la reacción de deshidratación es la formación de un ion carbonio, debido a la eliminación del grupo OH del alcohol por los sitios ácidos del catalizador.

La descomposición de alcoholes a olefinas puede llevarse a cabo con algunos catalizadores sólidos ácidos así como también con catalizadores sólidos básicos. Algunos catalizadores ácidos empleados frecuentemente en la deshidratación industrial son alúmina, fosfatos metálicos, óxidos metálicos y resinas de intercambio catiónico.

En la deshidratación sobre catalizadores ácidos generalmente se obtienen productos Saytzeff, mientras que la deshidratación sobre óxidos básicos como TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> se obtienen productos de eliminación Hoffmann [25]. La deshidratación sobre catalizadores fuertemente básicos, tales como MgO y CaO, está siempre acompañada por una apreciable deshidrogenación.

La descomposición de 2-propanol se llevó a cabo en un microreactor, utilizando un reactor tubular de vidrio pyrex operando en continuo y a presión atmosférica; el alcohol se alimentó por arrastre con He a 40°C. Los productos de reacción se analizaron cada 15 minutos por medio de un cromatógrafo de gases, Varian modelo 3700, con detector de flama con una columna cromatográfica

capilar de Megaboro. La actividad catalítica de los diferentes sólidos se hizo usando 30 mg de muestra y una relación de He/2-propanol=5. La temperatura de reacción para las muestras no sulfatadas fue de 250°C y la temperatura de las muestras sulfatadas fue de 150°C.

El procedimiento para la evaluación catalítica fue el siguiente: se colocaron 30 mg de catalizador en el reactor, cuidando que la superficie quede homogénea, posteriormente se dio tratamiento durante una hora a 450°C con el objeto de eliminar la humedad existente del catalizador. El calentamiento de las muestras se realizó a una velocidad de 2.5°C/min y en flujo de helio de 40 ml/min. Una vez activado se disminuyó la temperatura hasta 150°C, temperatura a la cual se realizó la prueba de actividad en el caso de las muestras sulfatadas y en el caso de las no sulfatadas se bajó a 250°C. A estas temperaturas y después del tratamiento se hacen las pruebas de actividad cada 15 minutos durante 3 horas. El reactivo utilizado fue 2-propanol (Baker, 98.9% de pureza).

### **3.8.1 Evaluación catalítica en la reacción de oxidación de CO.**

El procedimiento para la evaluación catalítica fue el siguiente: se colocaron 100 mg de catalizador en el reactor, cuidando que la superficie quede homogénea, posteriormente se dio tratamiento durante una hora a 450°C. El calentamiento de las muestras se realizó a una velocidad de 2.5°C/min y en flujo de helio de 240 ml/min. Una vez activado se disminuye la temperatura hasta 260°C, temperatura a la cual se empezó la prueba de actividad. Posteriormente se incrementa la temperatura de 100°C en 100°C hasta 500°C, estas pruebas de actividad se realizaron cada 30 minutos. Los reactivos utilizados fueron CO con un flujo molar 0.76E-03 (mol/min) y O<sub>2</sub> con un flujo molar de 0.38E-03 (mol/min).

Los productos de reacción se analizaron cada 30 minutos con un cromatógrafo de gases Varian modelo 3700 con detector de conductividad térmica, provisto de una columna de 2 m x 3.1 mm, empacada con malla

molecular de 5A de 60/80 mallas y un integrador (I) de la señal cromatográfica.

### 3.8.2 Evaluación catalítica en la oxidación de fenol.

La evaluación de los catalizadores se realizó en un reactor tipo semintermitente de acero inoxidable con capacidad de 1 litro. Los catalizadores fueron evaluados para determinar su actividad catalítica en la reacción de oxidación de fenol en solución acuosa. El reactor se cargó con soluciones de fenol en agua, y se llevó a condiciones de reacción. El reactor trabaja con flujo continuo de oxígeno para realizar la oxidación, sin embargo durante el tiempo de estabilización de la planta, el flujo de gas se realizó con nitrógeno para evitar reacciones antes de tiempo. A la entrada del gas al reactor se colocó un burbujeador con el fin de alimentar el oxígeno en burbujas finas. Una vez alcanzadas las condiciones de reacción, se realiza la sustitución de nitrógeno por oxígeno mediante una válvula de tres vías tomándose el tiempo cero de reacción. El flujo de gas se controla mediante un controlador de flujo másico. Para evitar fugas de fenol a la atmósfera, se colocó un filtro lavador en línea de salida con solución de hidróxido de sodio 1N. La toma de la muestra se realiza con una válvula de aguja, y para evitar arrastre de catalizador se colocó un filtro de metal sinterizado a la entrada de la línea de muestreo.

El seguimiento de la desaparición de fenol fue realizado mediante cromatografía de gases. Se usó un estándar interno que cubre la determinación desde 0.05 hasta 4% peso agua. Se utilizó un cromatógrafo de gases HP modelo 580 con detector de ionización de flama equipado con una columna capilar de copolímero 5% difenil 95% dimetil silicon entrelazado de 25 m de largo x 0.22 mm de diámetro interno y 0.33  $\mu\text{m}$  de espesor de película.

### 3.8.3 Evaluación catalítica en la Reducción de NO vía CO.

La actividad catalítica de los catalizadores se realizó en un sistema de micro reactor. El sistema micro reacción dispone de control automatizado de alimentación de gases y de temperatura. El micro reactor es de cuarzo con cama fija. El análisis de productos se hizo por espectroscopia infrarroja (FT-IR) en un analizador de gases Nicolet 8220 y por cromatografía de gases(TCD), utilizando una columna 10 ft x 1/8", empacada con Carbosphere 80/100, en un cromatógrafo HP-5890, con estación química (EQ).

Las condiciones de evaluación catalítica de los catalizadores fueron las siguientes.

Presión de operación	Atmosférica
Carga de catalizador	50 mg
Flujo total	30 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
Temperatura de reacción	300°C
Relación CO/NO	2:1



---

### 3.9 BIBLIOGRAFÍA.

1. - S., Lowell., *"Introduction to Poder Surface Área"*, Chater Four 13-15 (1979).
2. - S. J. Gregg, and K. S. W. Sing, *"Adsorption Surface Area and Porosity"*. Second Edition, 111-190 (1995).
3. - K. S. W. Sing, *"The use of Physisorption for the Determinación of Surface Area and Poro Size Distribution"*. Vol. II, pp. 12-29 (1982).
4. - Meisel, J. *Termal Anal.*, 29 (1984) 1379.
5. - M.E. Brown, *"In Introd. to Thermal Analysis. Techniques and Applications"*. London Chapman and Hall New York 1988.
6. - C. Duval, *"Inorganic Thermogravimetric Analysis"*. Elsevier, Amsterdam, 2nd ed.
7. - R. C. Mackenzie, *"In Differential Thermal Anaysis"*. Vol. 1 and 2, Academic Press, London, 1969.
8. - M. I. Pope and M. D. Judd, *"In Differential Thermal Analysis"*. Heyden, London, 1977.
9. - M. May, M. Asomoza, T. Lopez, and R. Gomez, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2395-2399.
- 10.- C. W. Turner and K. J. Franklin, *J. Non-Cryst. Solids.* 91 (1987) 402-415.
- 11.- R. J. Hook, *J. Non-Cryst. Solids.* 195 (1996) 1-15.
- 12.- J. C. Pouxviel and J. P. Boilot, *J. Non-Cryst. Solids.* 89 (1987) 345-360.
- 13.-H. Hamdan, M. Nazlan, M. Muhid, S. Endud, E. Listiorini, Z. Ramli., *J. Non-Cryst. Solids.* 211 (1997) 126-131.
- 14.-N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman, and J. H. Lunsford, *"Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis"*. Academic Press, New York, 1979.
- 15.- J. A. P., W. G. Sachneider and H. J. Bernstein, *"High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance"*. McGraw-Hill, New York, 1959.
- 16.- M. C. Kung and H. H. Kung. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27(3) (1985) 425-460.
- 17.- T. Lopez, J. Navarrete, R. Gomez, O. Novaro, F. Figueras, and H. Armendariz, *Appl. Catal. A: General* 125 (1995) 217-232.

- 18.- T. Masuda, Y. Fujikata, H. Ikeda, S. Matsusheta, K. Hashimoto, **Appl. Catal. A: General** 162 (1997) 29-40.
- 19.- R. S. Drago, "**Physical Methods in Chemistry**". W. B. Saunders Company, 1977.
- 20.- Wang, O. Novaro, Bokhimi, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos and E. López-Salinas, **J. Phys. Chem. B.** 101 (1997) 7448-7451.
- 21.- Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras and F. J. Urbano. **React. Kinet. Catal. Lett.** 53(2) (1994) 397-404.
- 22.- A. J. Marchi, J. L. G. Fierro, J. Santamaría, A. Monzón, **Appl. Catal. A:General** 142 (1996) 375-386.
- 23.- R. Valarivan, C. N. Pillai and C. S. Swamy. **React. Kinet. Catal. Lett.** 53(2) (1994) 429-440.
- 24.- Y. Saito, P. N. Cook, H. Niyama and E. Echigoya, **J. Catal.** 95 (1985) 49.
- 25.- A. J. Lundennn and R. van Hoozer, **J. Org. Chem.** 32 (1979) 3386.

## 4. DISCUSION DE RESULTADOS.

### 4.1 Propiedades Texturales.

Las áreas específicas obtenidas mediante la adsorción de  $N_2$  de los diferentes sólidos se muestran en la Tabla 1, se observa que los sólidos gelados a pH3 poseen áreas específicas mayores en comparación con los obtenidos a pH9. Este mismo efecto ha sido reportado por los grupos de Kirkbir, Klein y González [1,2,3]; ellos observaron que conforme se incrementa el valor del pH de gelificación existe una disminución del área específica de los sólidos resultantes, debido a la modificación que sufren las etapas de hidrólisis y de condensación. El sólido Cu/4MgSi-pH3 tiene un área específica de  $623 \text{ m}^2/\text{g}$ , pero cuando este sólido es sulfatado su área disminuye a  $556 \text{ m}^2/\text{g}$ , debido probablemente a la incorporación del sulfato dentro de la red. En la muestra Cu/6.7MgSi-pH3 el área es de  $507 \text{ m}^2/\text{g}$ , sin embargo, cuando se sulfata su área se ve incrementada, este mismo comportamiento ocurre con los sólidos gelados a pH9 (ver Tabla 1). En la etapa de sulfatación "in situ" de los sólidos obtenidos a pH3 se utilizó  $H_2SO_4$  por dos razones, actúa como catalizador de hidrólisis para la etapa de gelificación y como promotor de grupos sulfato ( $SO_4^-$ ). Por este método se obtiene un área específica de  $582 \text{ m}^2/\text{g}$  en el sólido Cu/4MgSi-pH3- $SO_4$ -insitu, similar al área obtenida por el sólido sulfatado de manera convencional (Cu/4MgSi-pH3- $SO_4$ ), sin embargo, cuando aumenta la cantidad de óxido de magnesio (MgO) se obtiene una menor área en la muestra Cu/6.7MgSi-pH3- $SO_4$ -insitu en comparación con la muestra Cu/6.7MgSi-pH3- $SO_4$  sulfatada de manera convencional.

En cuanto a la distribución del tamaño de poro se observa que a pH básico el tamaño de poro es mayor que a pH ácido, debido a la modificación que sufren las etapas de hidrólisis y de condensación con el pH de gelificación [1,2,3], así mismo, vemos que el tamaño de poro disminuye cuando la muestra

es sulfatada, y más aún si el sulfato es incorporado desde la preparación del sólido

En general todos los sólidos de CuO soportados en MgO-SiO<sub>2</sub> presentan una mayor área que los sólidos de MgO-SiO<sub>2</sub> sin cobre, reportados en la bibliografía [4,5].

**Tabla 1. Propiedades texturales de los sistemas Cu/MgO-SiO<sub>2</sub>.**

Muestra*	Area Bet (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
Cu/4MgSi-pH3	623	61
Cu/6.7MgSi-pH3	507	50
Cu/4MgSi-pH9	180	95
Cu/6.7MgSi-pH9	184	107
Cu/4MgSi-pH3-SO <sub>4</sub>	556	28
Cu/6.7MgSi-PH3-SO <sub>4</sub>	535.	41
Cu/4MgSi-pH9-SO <sub>4</sub>	258.	49
Cu/6.7MgSi-pH9-SO <sub>4</sub>	268	67
Cu/4MgSi-pH3-SO <sub>4</sub> -insitu	582	21
Cu/6.7MgSi-pH3-SO <sub>4</sub> -insitu	362	15

\*Sólidos calcinados a 450°C.

Las isotermas de adsorción-desorción de los sólidos gelados a pH3 sin sulfatar, mostrados en la figura 1, tienen una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de BDDT (Brunauer, Demig, Demig y Teller) [6] y ciclos de histéresis tipo A ó H1 en el caso del sólido Cu/4MgSi-pH3 y los poros son cilíndricos abiertos en ambos lados de acuerdo a la clasificación de de BOER y IUPAC [7,8]. En el caso del sólido Cu/6.7MgSi-pH3 presenta ciclos de histéresis tipo E ó H2 y de acuerdo a esta clasificación el tipo de poro corresponde a poros en forma de tintero con cuello estrecho, conforme a esta asociación se trata de sólidos mesoporosos, siendo confirmados en la tabla 1 con diámetros de poros que van de 50 a 61 Å de acuerdo a la clasificación de Gregg & Sing [9]. La distribución del tamaño de poro en ambos casos es unimodal. Los sólidos sulfatados a pH3 son también del tipo IV, con un tamaño de poro que oscila entre 28 y 41 Å (ver Tabla 1), ambos presentan un ciclo de histéresis de tipo E ó

H2, (figura 1) siendo menor en el sólido Cu/6.7MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>, y esto se ve reflejado en la distribución del tamaño de poros, ya que se observan microporos, mientras que en el sólido Cu/4MgSi-pH3-SO<sub>4</sub> presenta una distribución de poros correspondiente a la región de los mesoporos.

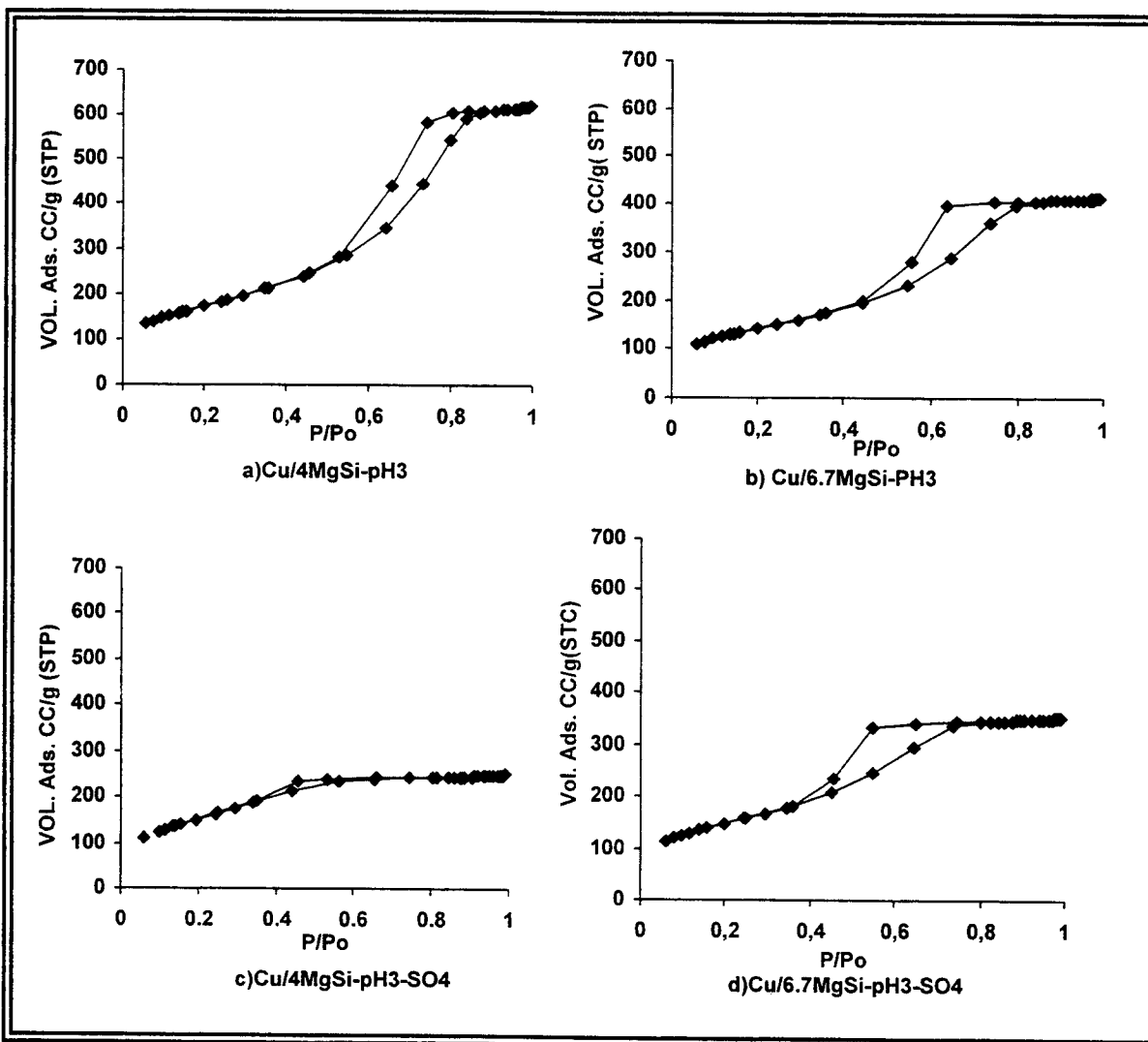


Figura 1. Isothermas adsorción-desorción de sólidos obtenidos a pH3 de gelación sulfatados y sin sulfatar.

Los catalizadores preparados a pH9 tanto sulfatados como sin sulfatar presentan una isoterma tipo III, ver figura 2, la cual implica fuertes interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato. Presentan además un ciclo de histéresis del tipo A característico de los poros tubulares abiertos por ambos extremos con

una distribución del tamaño de poro bimodal, se muestra un bajo volumen de adsorción a presiones relativamente bajas con un incremento en el volumen de adsorción a presión alta. El diámetro de poros en las no sulfatadas oscila entre 95 y 107 Å (ver Tabla 1) aumentando con el contenido de MgO. En los catalizadores sulfatados se tienen distribuciones de tamaño de poro que va de 49 a 67 Å aumentando también con el contenido de Mg.

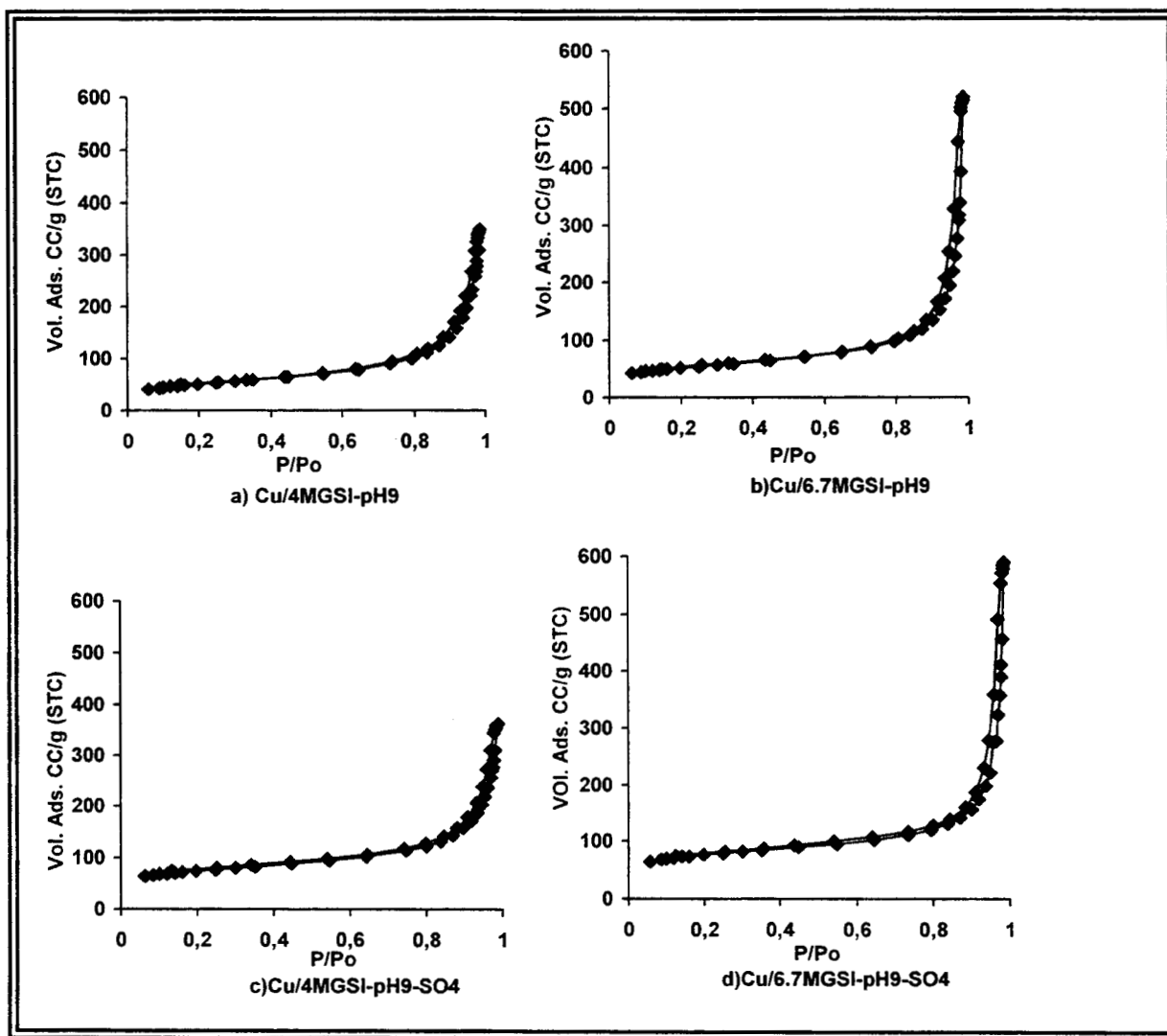


Figura 2. Isothermas adsorción-desorción de sólidos obtenidos a pH9 de gelación sulfatados y sin sulfatar

Cuando se realiza la etapa de sulfatación "insitu" utilizando  $H_2SO_4$ , se observo la formación de microporos con isothermas tipo I (figura 3), sin ciclo de histéresis y con un diámetro de poro que oscila entre 15 y 21 Å, siendo los poros de mayor tamaño los que tienen menor contenido de MgO (figura 3), con una distribución unimodal mostrada en la Tabla 1.

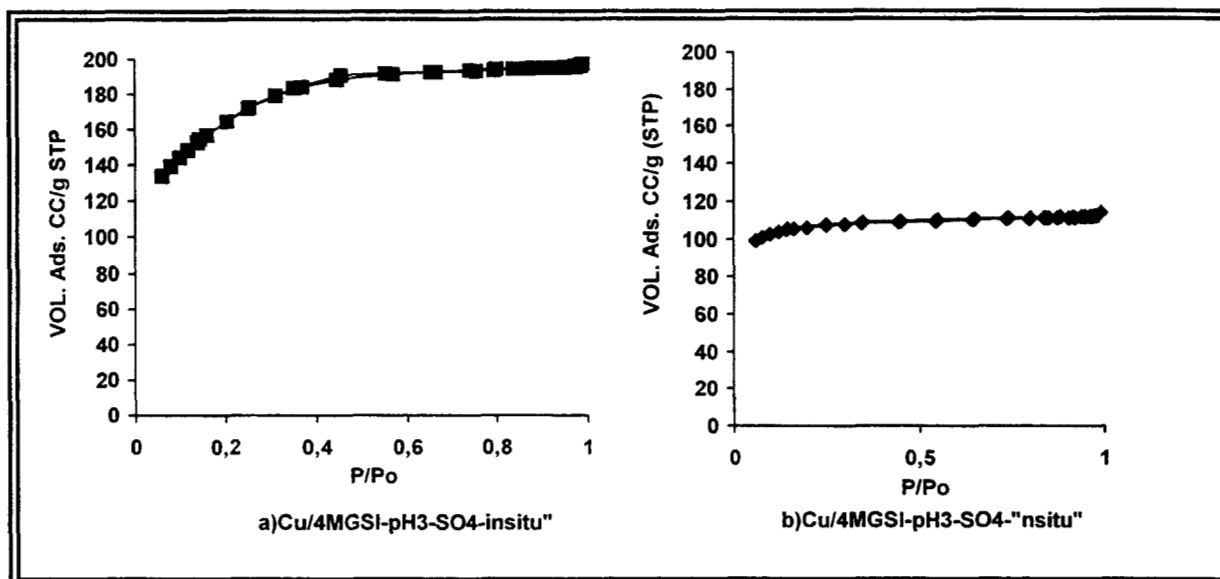


Figura 3. Sólidos sulfatados desde la preparación y calcinados a 450°C.

#### 4.2 Análisis Térmico (ATG y ATD).

En la figura 4 se muestran los termogramas obtenidos mediante el análisis térmico diferencial (ATD) de los sólidos sin sulfatar. Podemos observar que los sólidos con 4 y 6.7 % de MgO obtenidos a pH3, presentan un pico endotérmico a 95 y 132°C, respectivamente, debido a la desorción intersticial de agua y probablemente etanol (utilizado como solvente) ocluidos dentro de la red del gel, observándose una pérdida de peso de 18.8 y 30.6% respectivamente. También se pueden apreciar picos exotérmicos a 217, 298, 334 y 356°C, debidos a cambios estructurales en los sólidos. En los termogramas de los sólidos preparados pH9 se observó el mismo primer pico endotérmico que apareció en los sólidos a pH3, con la diferencia de que presentan una posición de los picos a más baja temperatura (64 y 100°C) y son más anchos. La anchura de estos picos endotérmicos se debe

principalmente al efecto del pH de síntesis, ya que a pH básicos se obtienen sólidos con grupos OH débiles, que con el incremento de la temperatura se desprenden de la superficie. La pérdida de peso de los sólidos Cu/4MgSi y Cu/6.7MgSi a pH 9 fue de 7 y 9.4 %, respectivamente. También se observa el pico exotérmico asociado a cambios estructurales del sólido a 342 y 383<sup>0</sup>C respectivamente. La anchura de este pico se debe principalmente, a que la etapa de condensación para obtener el gel se favorece a pH básico, lo que produce un sólido mas ordenado. Sin embargo, cuando se obtienen sólidos a pH ácidos se favorece mas la etapa de hidrólisis que la de condensación, por lo que se observa en los termogramas picos exotérmicos adicionales, los cuales nos sugieren procesos de hidrólisis y de condensación que se efectúan con el incremento de temperatura.

En el caso de las muestras sulfatadas la pérdida de peso es muy similar en cada uno de ellos, presentando una disminución gradual del peso de aproximadamente 35% desde temperatura ambiente hasta 1000<sup>0</sup>C. Esta pérdida corresponde principalmente a la salida de compuestos orgánicos como etanol y al grado de deshidroxilación de las muestras. En la Figura 5 se muestran los termogramas (ATD) de los sólidos sulfatados, en todas las muestra sulfatadas se observa un pico endotérmico entre 100 y 200<sup>0</sup>C, debido a la perdida de etanol y agua principalmente. Entre 200 y 400<sup>0</sup>C no se observan etapas de deshidroxilación ni de reacciones remanentes de hidrólisis y de condensación en los sólidos. En los sólidos obtenidos a pH9 sulfatados se observó ligeramente un pico exotérmico a 500<sup>0</sup>C, debido a cambios estructurales del sistema. A 900<sup>0</sup>C se observó un pico endotérmico el cual corresponde posiblemente a la salida del sulfato de las muestras o bien a grupos OH fuertemente adsorbidos, este pico es mayor en el sólido con mayor concentración de MgO, sin embargo, en sólidos sulfatados "insitu" la intensidad de este pico es mínima, es decir, casi no se observa, debido probablemente a que la mayor parte de los iones sulfatos forma parte de la estructura, es decir, se encuentran encapsulados por lo que difícilmente pueden salir.



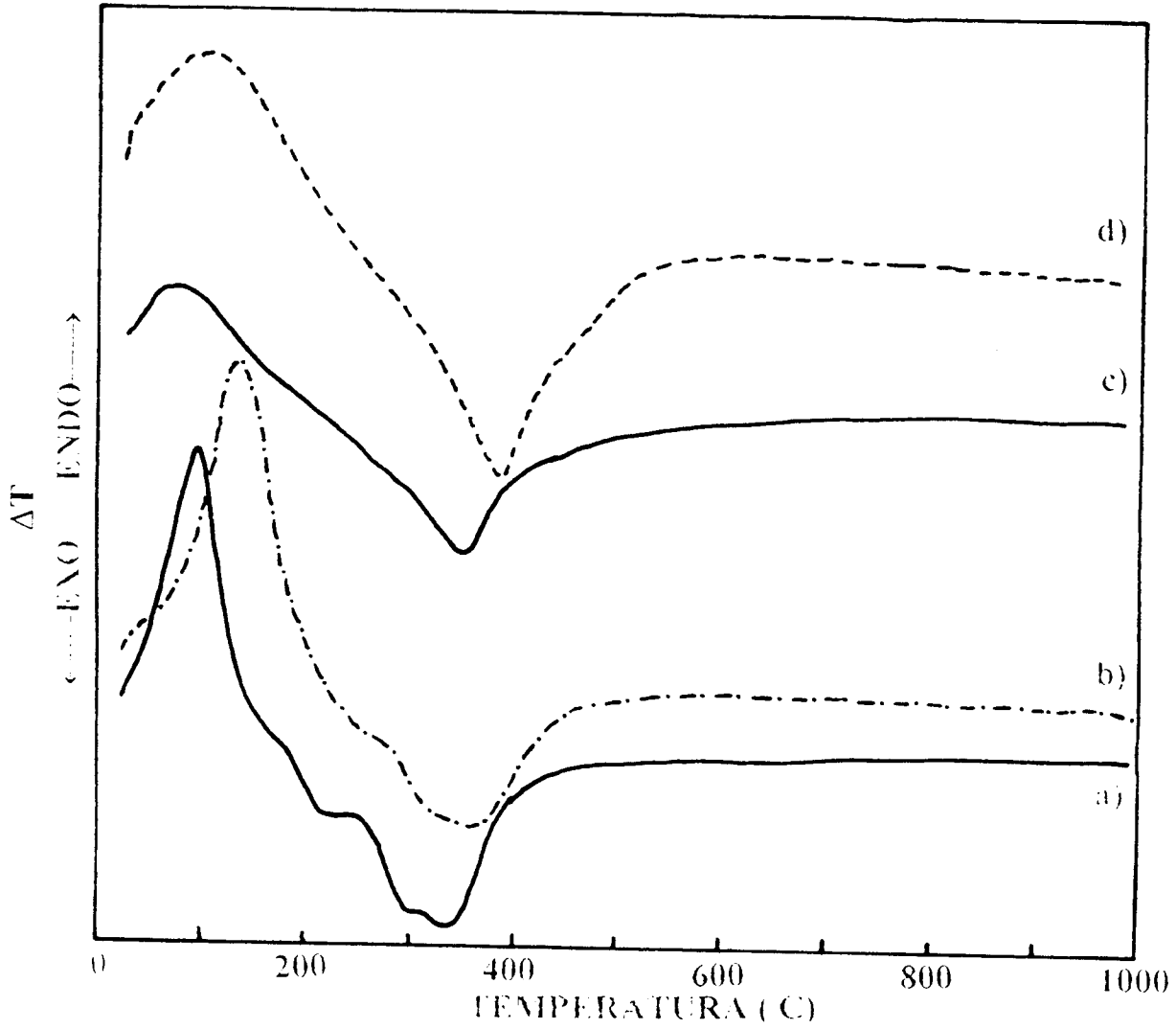


Figura 4. Análisis térmico de los sólidos sin sulfatar. a) Cu/4MgSi-pH3, b) Cu/6.7MgSi-pH3, c) Cu/4MgSi-pH9 y d) Cu/6.7MgSi-pH9.

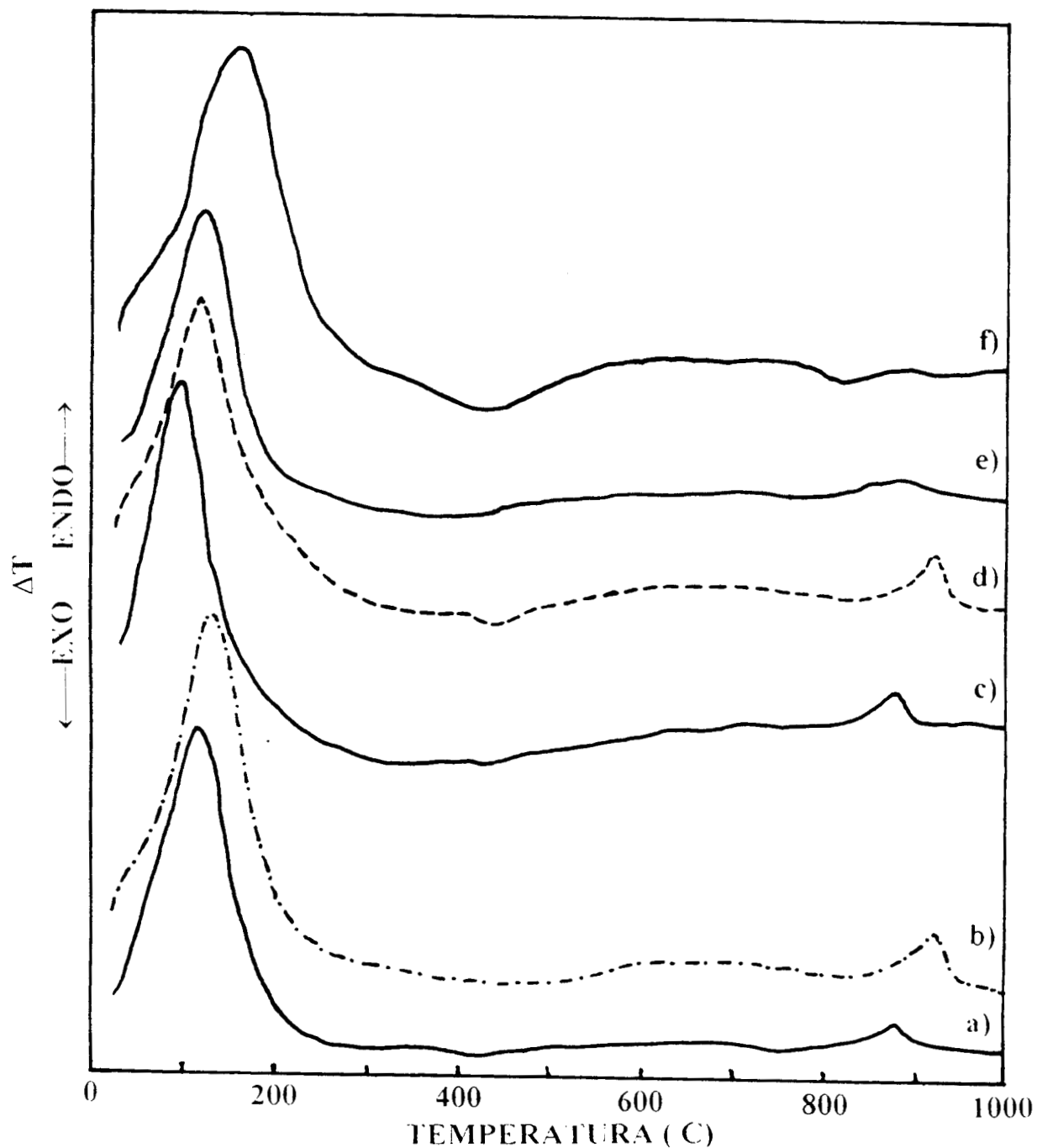


Figura 5. Análisis térmico de los sólidos sulfatados. a) Cu/4MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>, b) Cu/6.7MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>, c) Cu/4MgSi-pH9-SO<sub>4</sub>, d) Cu/6.7MgSi-pH9-SO<sub>4</sub>, e) Cu/4MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>-"insitu" y f) Cu/6.7MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>-"insitu".

### 4.3 Resonancia magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$ .

Los espectros RMN- $^{29}\text{Si}$  de los sólidos consisten de picos intensos en un intervalo de corrimiento químico de -90 a -120 ppm. Estos espectros muestran tres señales importantes que son asignadas a diferentes especies de silicio. La posición de estos picos es de -91, -101 y -110 ppm asignados [10] a átomos de silicio en grupos de silanodiolos  $[(\text{OH})_2^*\text{Si}(\text{OSi})_2]$ , a grupos silanoles  $[(\text{OH})^*\text{Si}(\text{OSi})_3]$  y a tetraédros silicio-oxígeno de la estructura de la sílice  $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ , siendo etiquetadas como unidades  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  y  $\text{Q}^4$ , respectivamente, donde el superíndice indica el número de enlaces siloxano. Las unidades  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$  corresponde a señales de  $^{29}\text{Si}$  que se encuentran en la superficie mientras que  $\text{Q}^4$  corresponde a núcleos de  $^{29}\text{Si}$  de la red interna.

En la figura 6 se puede observar que en los sólidos sin sulfatar obtenidos a pH3, además de la existencia de la señal  $\text{Q}^4$ , se observó un crecimiento en las señales de las bandas  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$ , en comparación con los obtenidos a pH9. La existencia de grupos silanodiolos y silanoles ( $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$ ) se debe, como se ha mencionado en subcapítulos anteriores, a que en medios ácidos se favorece la etapa de hidrólisis por lo que se obtienen sólidos con una mayor cantidad de grupos OH, lo que no sucede cuando se obtienen los sólidos en medio básico, por lo que las señales  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$  son menos intensas y se ensancha la señal  $\text{Q}^4$ . En la figura 7 se muestran los espectros RMN de  $^{29}\text{Si}$  de los sólidos sulfatados, se puede observar que existe un aumento de señal en las bandas  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$ , debido a que el ion sulfato genera efectos electrónicos lo que produce un incremento de grupos OH en la superficie, esto se puede corroborar con nuestros resultados de adsorción de piridina, donde se observa la generación de sitios ácidos del tipo Brønsted.

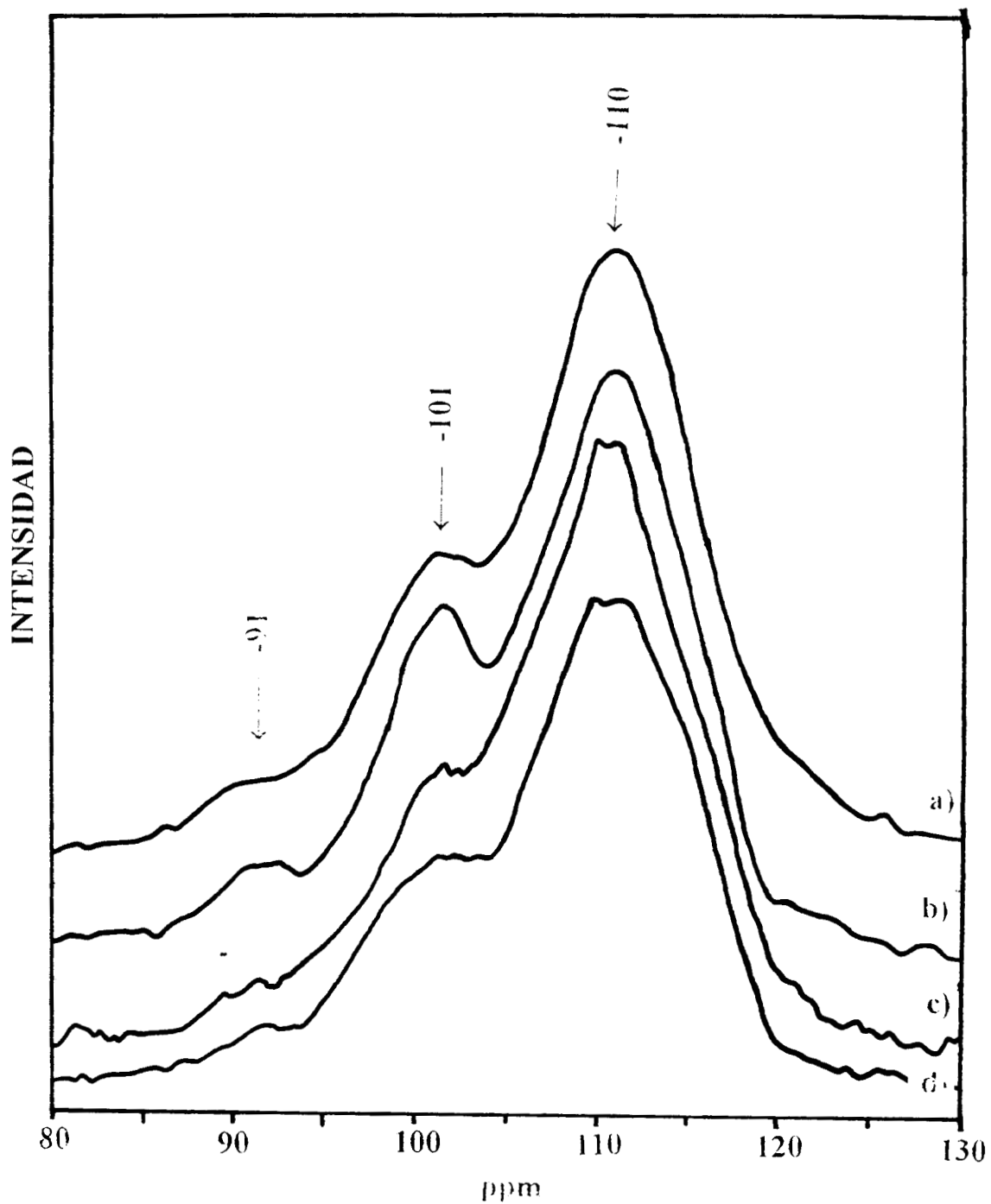


Figura 6. RMN de  $^{29}\text{Si}$  de los sólidos sin sulfatar. a) Cu/6.7MgSi-pH3, b) Cu/4MgSi-pH3, c) Cu/6.7MgSi-pH9 y d) Cu/4MgSi-pH9.

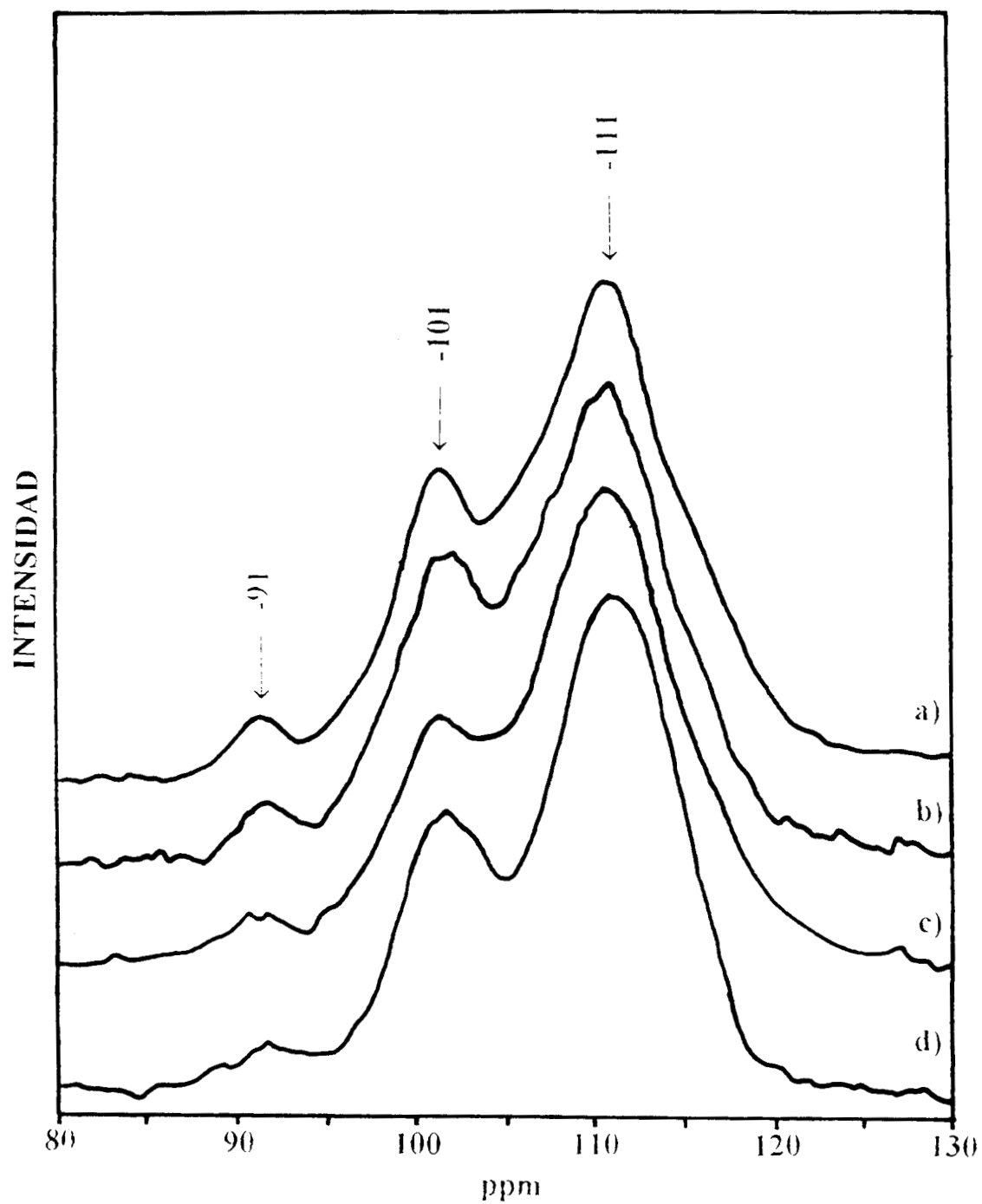


Figura 7. RMN de  $^{29}\text{Si}$  de los sólidos sulfatados. a)  $\text{Cu}/6.7\text{MgSi-pH3-SO}_4$ , b)  $\text{Cu}/4\text{MgSi-pH3-SO}_4$ , c)  $\text{Cu}/6.7\text{MgSi-pH9-SO}_4$  y d)  $\text{Cu}/4\text{MgSi-pH9-SO}_4$ .

Los espectros de los sólidos sulfatados in situ se muestran en la figura 8, observándose un efecto similar al de los sólidos sulfatados de manera convencional, disminuyendo la señal de la banda  $Q^2$  (grupos silanodiolos) y aumentando la banda  $Q^3$  de los grupos silanoles, debido a esto se obtienen propiedades ácidas del tipo Brønsted en estos sólidos (ver resultados FTIR de piridina absorbida).

Mediante un proceso de deconvolución de las señales obtenidas en RMN, es posible establecer los desplazamientos químicos de  $^{29}\text{Si}$  y porcentajes de cada una de las bandas ( $Q^2$ ,  $Q^3$  y  $Q^4$ , respectivamente). En la tabla 2 se muestran los desplazamientos químicos y los porcentajes de las señales de los sólidos sulfatados y sin sulfatar obtenidos por RMN de  $^{29}\text{Si}$ .

Tabla 2 Resultados RMN- $^{29}\text{Si}$  del sistema Cu/MgO-SiO<sub>2</sub> calcinados a 450°C.

Muestra	Desplazamiento químico (ppm)		Desplazamiento químico (ppm)		Desplazamiento químico (ppm)	
	$Q^2$	(%)	$Q^3$	(%)	$Q^4$	(%)
Cu/4MgSi-pH3	-90.83	2.91	-100.92	40.90	-111.03	56.18
Cu /6.7MgSi-pH3	-90.30	2.58	-100.60	17.92	-111.14	79.50
Cu/4MgSi-pH9	-92.59	8.16	-100.65	20.01	-110.78	71.83
Cu/6.7MgSi-pH9	-93.00	8.75	-100.49	16.48	-110.79	74.78
Cu/4MgSi-pH3-SO <sub>4</sub>	-91.84	3.87	-101.39	27.49	-110.79	68.64
Cu/6.7MgSi-PH3-SO <sub>4</sub>	-91.21	1.95	-101.16	21.61	-111.11	76.44
Cu/4MgSi-pH9-SO <sub>4</sub>	-92.02	4.18	-101.45	27.97	-111.22	67.86
Cu/6.7MgSi-pH9-SO <sub>4</sub>	91.20	4.36	-100.86	22.81	-110.98	72.83
Cu/4MgSi-pH3-SO <sub>4</sub> -ins	91.05	3.02	-101.42	41.13	-110.25	55.85
Cu/6.7MgSi-pH3-SO-ins	91.61	5.57	-101.00	32.10	-110.64	62.33

Si analizamos las muestras sin sulfatar preparadas a pH3 (figura 6) observamos que hay un aumento en el porcentaje de la señal  $Q^2$ , en comparación con los sólidos preparados a pH9, el aumento de esta señal en el caso de los sólidos preparados a pH3 se debe posiblemente a que hay un mayor ataque de los iones Mg o Cu a los OH's del silanodiol ( $Q^2$ ), es decir, podemos tener especies de silicio coordinadas a dos átomos de magnesio o de cobre o bien a uno de magnesio y uno cobre.

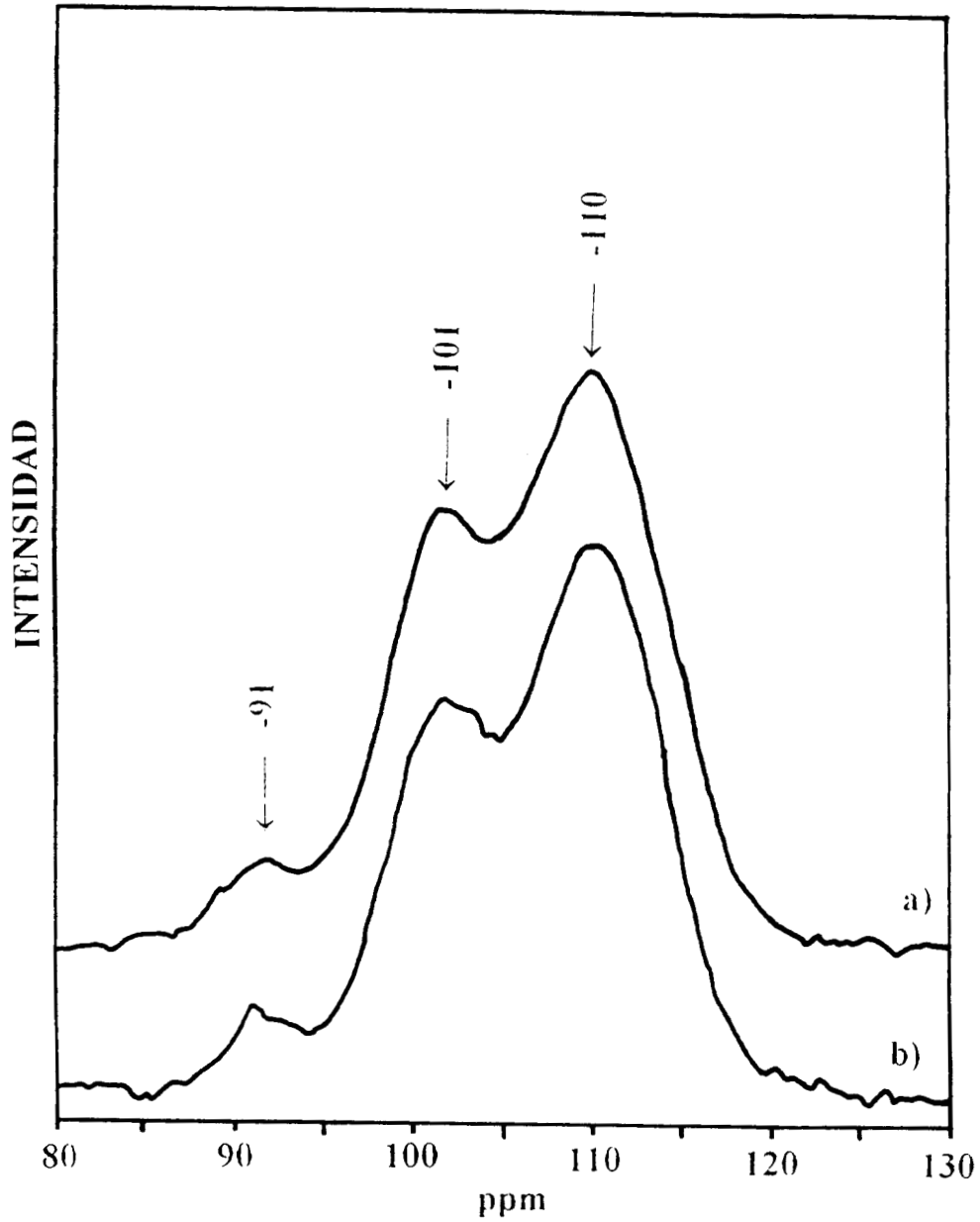


Figura 8. RMN de  $^{29}\text{Si}$  de los sólidos sulfatados "insitu". a)  $\text{Cu}/6.7\text{MgSi-pH3-SO}_4$ - "insitu" y b)  $\text{Cu}/4\text{MgSi-pH3-SO}_4$ - "insitu".

En el caso de la banda localizada en  $-102$  ( $Q^3$ ) se observa una intensidad mayor en la muestra Cu/4MgSi-pH3, lo cual significa una mayor sustitución de magnesio y cobre sobre estas especies. En el caso de las muestras sin sulfatar a pH9 ocurre el mismo efecto, puesto que la banda  $Q^3$  es más intensa en el sólido Cu/4MgSiO-pH9. La banda localizada en  $Q^4$  se observa más intensa en las muestras preparadas con un mayor contenido de óxido de magnesio, lo cual indica mayor sustitución de cobre y magnesio sobre estas especies.

Para de las muestras preparadas a pH3 sulfatadas (figura 7) se observa que el pico localizado en  $Q^2$  y la banda localizada en  $Q^3$  es más intensa en la muestra Cu/4MgSiO<sub>2</sub>-pH3 con respecto a la muestra Cu/6.7Mg-SiO<sub>2</sub>-pH3, lo cual indica mayor sustitución de cobre y magnesio, además puede existir la sustitución de iones sulfato sobre estas especies. Con respecto a las muestras a pH9 sulfatadas no se observa mucha diferencia en la banda  $Q^2$ , por tanto podemos decir que la sustitución o bien el número de especies en cada muestra es la misma. La intensidad de la banda  $Q^3$  en las sulfatadas pH9 es mayor en la muestra Cu/6.7MgSiO<sub>2</sub>-pH9-SO<sub>4</sub>.

Las muestras preparadas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 8) muestran que la banda  $Q^2$  es más intensa en el sólido que contiene mayor concentración de magnesio sin embargo el sólido con menor concentración muestra una intensidad mayor en la banda  $Q^3$  teniendo una mejor sustitución de cobre, magnesio y sulfato en las especies de (SiO)<sub>3</sub>Si(OH).



#### 4.4 Determinación de sitios ácidos mediante FTIR de adsorción de piridina.

Con la finalidad de determinar el tipo de sitios ácidos (Lewis y/o Brønsted) presentes en los catalizadores calcinados a 450<sup>0</sup>C, los sólidos se expusieron a un ambiente de piridina y se tomó el espectro IR en el intervalo de 1400 a 1700 cm<sup>-1</sup> (figura 9). En los espectros de adsorción de piridina de los sólidos Cu/4MgSi-pH3 y Cu/6.7MgSi-pH3 (figuras 9a y 9b, respectivamente), observamos a temperatura ambiente, bandas a 1448 y 1610 cm<sup>-1</sup> asignadas a sitios ácidos Lewis fuertes [11], bandas débiles a 1598 y 1637 cm<sup>-1</sup> adscritas a los sitios ácidos Lewis y Brønsted débiles, respectivamente. La banda a 1489 cm<sup>-1</sup> ha sido adscrita tanto a los sitios ácidos totales Lewis y Brønsted [11]. Cuando los sólidos son evacuados a 100<sup>0</sup>C, las bandas asignadas a los sitios ácidos Lewis y Brønsted débiles desaparecen casi completamente. Sin embargo, las bandas a 1448 y 1610 cm<sup>-1</sup> son visibles cuando el sólido es evacuado a 200, 300 y 400<sup>0</sup>C. Estos resultados nos indican que estas bandas son originadas por la presencia de sitios ácidos del tipo Lewis fuertes en la superficie de los sólidos. Además, de que al incrementar el contenido de MgO en los sólidos existe una mayor cantidad de piridina adsorbida.

Cuando los sólidos son preparados a un pH básico, aparecen bandas a 1448 cm<sup>-1</sup> asignada a los sitios ácidos Lewis fuertes, 1596 y 1637 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la piridina coordinada a sitios Lewis y Brønsted débiles, estos espectros se muestran en las figuras 9c y 9d. Se puede observar que la intensidad de estas bandas y la estabilidad térmica de la piridina adsorbida es mayor, cuando el sólido contiene una mayor concentración de MgO. Sin embargo, cuando los sólidos son tratados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se observa la formación de sitios ácidos tipo Brønsted, esta banda aparece a 1544 cm<sup>-1</sup> característica de los iones piridinio. La fuerza ácida de los iones piridinio, es estimada también por su estabilidad térmica, la cual es comparable con la fuerza ácida de los sitios tipo Lewis. En los espectros IR de las figuras 10a y 10b de los sólidos preparados a pH3, observamos la aparición de sitios ácidos tipo Brønsted, además de que la intensidad de las

bandas asociadas a los sitios ácidos tipo Lewis aumenta debido al incremento de acidez causado por la incorporación de los iones  $\text{SO}_4^{=}$ . Cuando las muestras son evacuadas con el incremento de temperatura, podemos ver, que las bandas asociadas a los sitios Lewis y Brønsted débiles desaparecen a  $200^\circ\text{C}$ , sin embargo, los sitios ácidos tipo Brønsted fuertes fueron más estables en el sólido con mayor concentración de magnesio, ya que la retención de los iones piridinio permanece hasta  $400^\circ\text{C}$ , mientras que la acidez tipo Lewis permaneció hasta los  $500^\circ\text{C}$ .

Cuando los sólidos después de ser obtenidos en medio básico son tratados con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para generar acidez en su superficie, se encontró mediante FTIR de piridina adsorbida, que ambos sólidos (figuras 10c y 10d) no presentan la formación de sitios ácidos tipo Brønsted como ocurrió con las muestras obtenidas a pH3. La banda a  $1448\text{ cm}^{-1}$  adscrita a los sitios ácidos Lewis fuertes es más intensa con el aumento en la concentración de MgO, estos sitios Lewis de ambos catalizadores son retenidos a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . En los sólidos sulfatados "insitu" a pH3, la intensidad de las bandas en los sitios Lewis y Brønsted es mayor que en los sólidos sulfatados de manera convencional. En las figuras 11a y 11b podemos ver que la retención de la piridina sobre ambos sitios ácidos permanece hasta  $300^\circ\text{C}$  y posteriormente desaparecen a  $400^\circ\text{C}$ , además de que, la intensidad de estas bandas fue mayor en el sólido  $\text{Cu}/6.7\text{MgSiO}_2\text{-pH3-SO}_4\text{-"insitu"}$ .

De estos resultados podemos deducir, que en los sólidos sin sulfato existen grupos OH superficiales que al estar interaccionando, con el Cu o con el Mg, poseen una determinada basicidad muy débil, por lo que no presentan acidez tipo Brønsted sino únicamente acidez tipo Lewis fuerte. Al incorporar sobre estos sólidos iones  $\text{SO}_4^{=}$ , estos iones producen una desestabilización electrónica ocasionando que los grupos OH cambien su basicidad por acidez tipo Brønsted; sin embargo, los sólidos obtenidos a pH9 no presentan este efecto debido

probablemente a que el medio en el que fueron obtenidos ocasiona que estos grupos OH tengan una fuerza básica mayor, por lo que no sufren cambios cuando se les incorpora iones  $\text{SO}_4^{=}$ . En los sólidos sulfatos "insitu" también presentan la generación de sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis, sin embargo, esta acidez no es tan fuerte ya que desaparece con el incremento de temperatura, esto se puede deber a que los iones  $\text{SO}_4^{=}$  se encuentran dentro de la red del sólido, lo que no permite la interacción directa con los grupos OH superficiales, por lo que la acidez tipo Brønsted es débil.

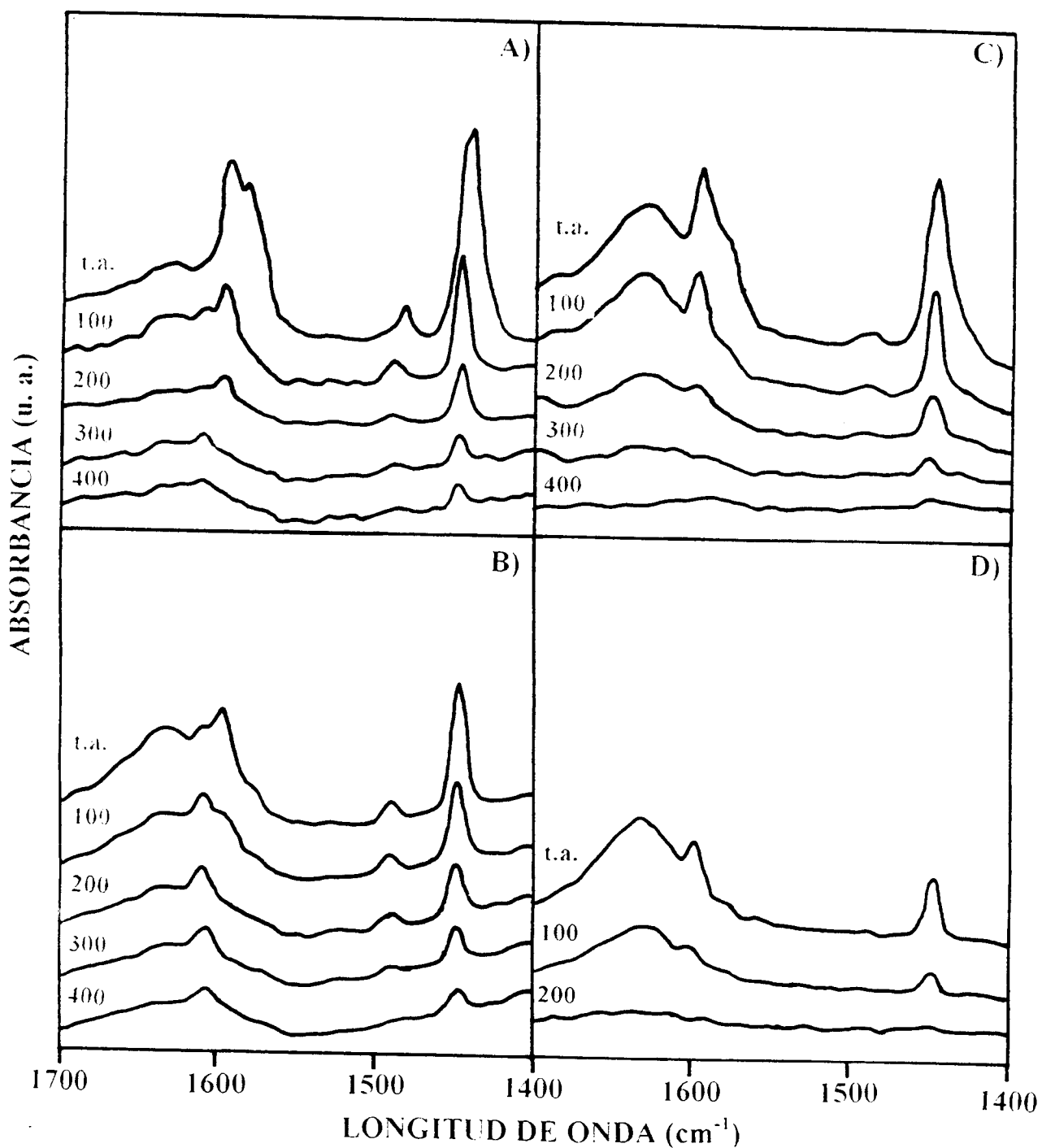


Figura 9. FTIR de piridina adsorbida sobre los sólidos sin sulfatar. A) Cu/6.7MgSi-pH3, B) Cu/4MgSi-pH3, C) Cu/6.7MgSi-pH9 y D) Cu/4MgSi-pH9.

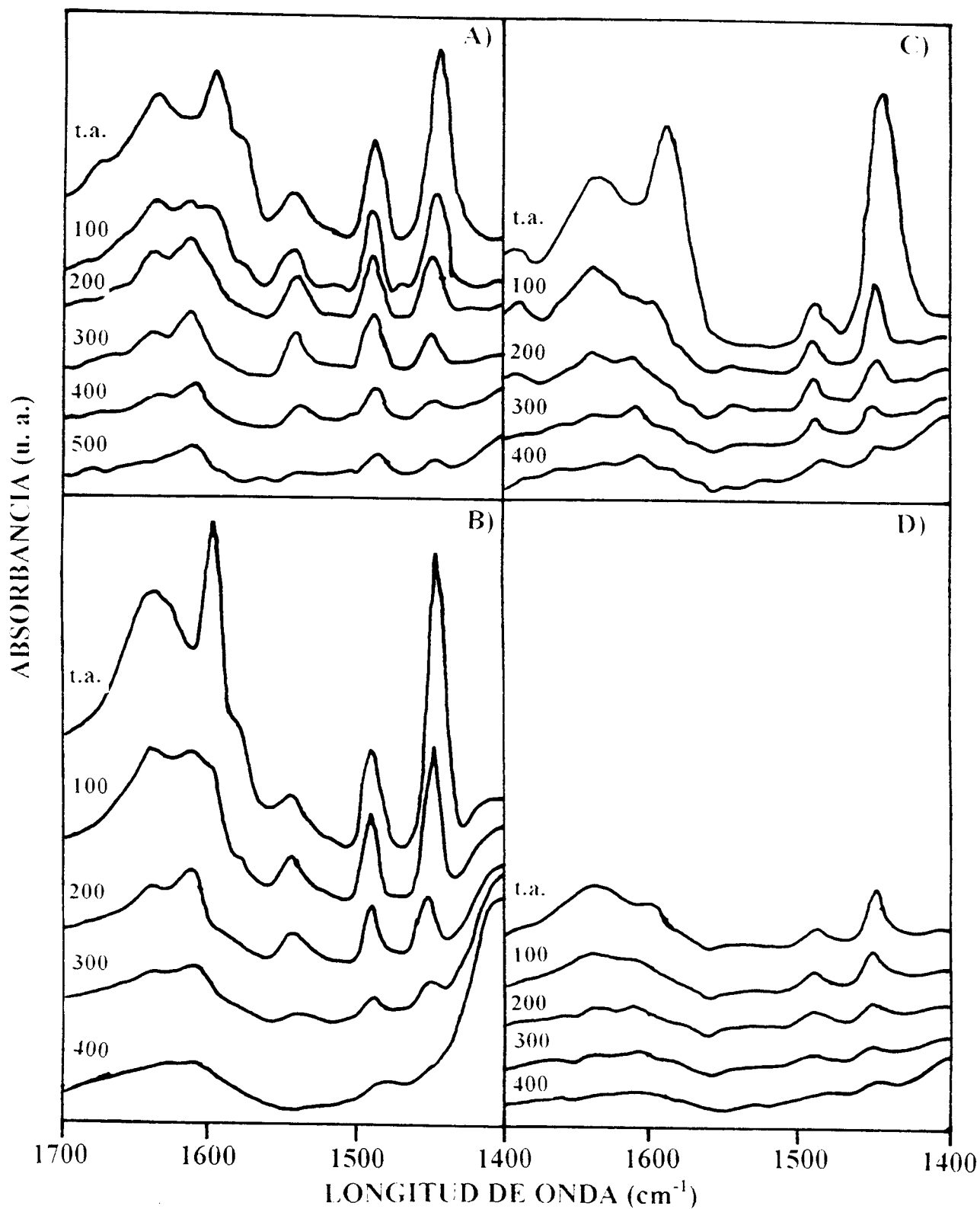


Figura 10. FTIR de piridina adsorbida sobre los sólidos sulfatados. A) Cu/6.7MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>, B) Cu/4MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>, C) Cu/6.7MgSi-pH9-SO<sub>4</sub> y D) Cu/4MgSi-pH9-SO<sub>4</sub>.

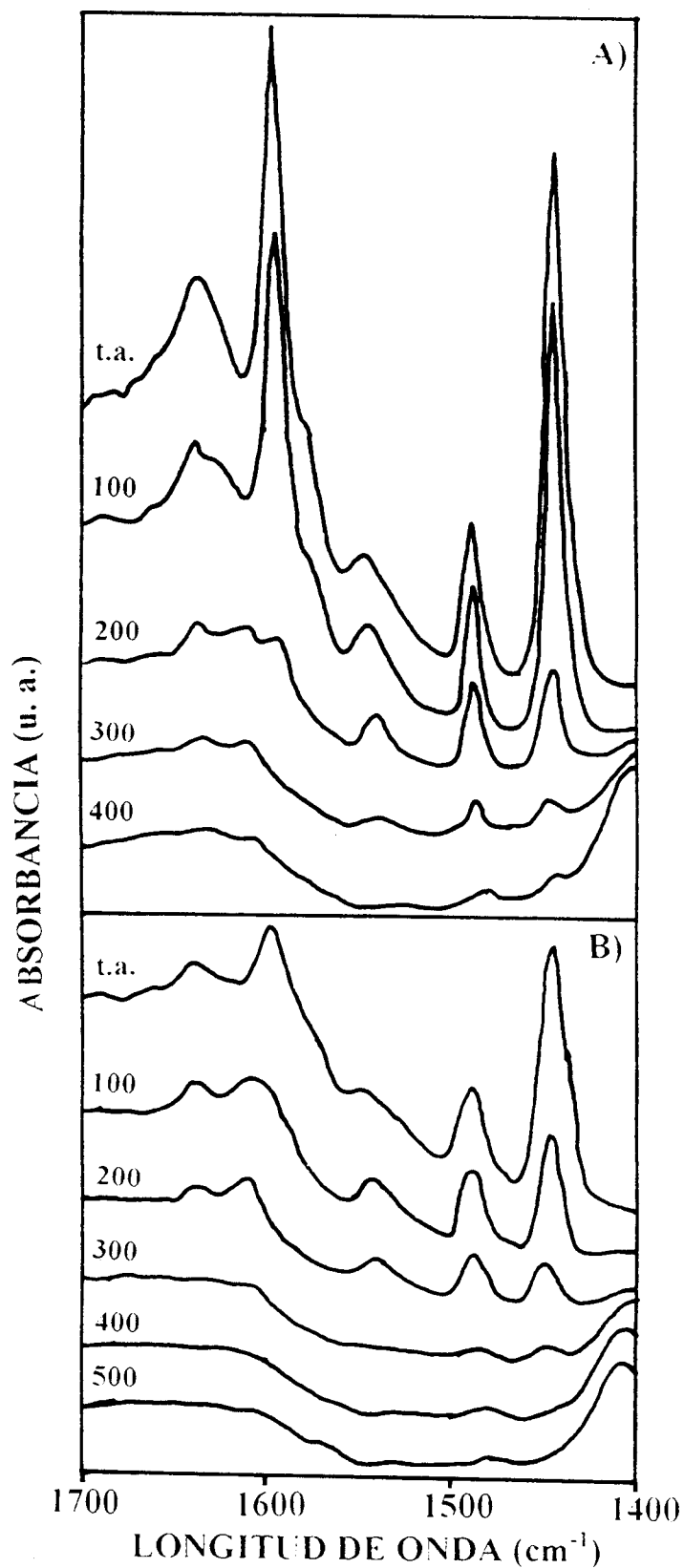


Figura 11. FTIR de piridina adsorbida sobre los sólidos sulfatados "insitu". A) Cu/6.7MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>- "insitu" y B) Cu/4MgSi-pH3-SO<sub>4</sub>- "insitu".

#### 4.5 Estudio de la acidez total mediante Termodesorción Programada de Amoniac (TPD-NH<sub>3</sub>).

En la figura 12 se muestran los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los sólidos CuO/MgO-SiO<sub>2</sub> sin sulfatar. Se observa que los catalizadores preparados a pH9 adsorben menos NH<sub>3</sub> que los sólidos preparados a pH3, sin embargo, podemos ver que la cantidad adsorbida de NH<sub>3</sub> es mayor en muestras que contienen 6.7% de MgO, esto quiere decir, que los sólidos con este contenido de MgO presentan una mayor acidez total, lo cual concuerda con los resultados IR de piridina adsorbida (mayor intensidad en las bandas asociadas a los sitios Lewis y alta estabilidad térmica de estos sitios).

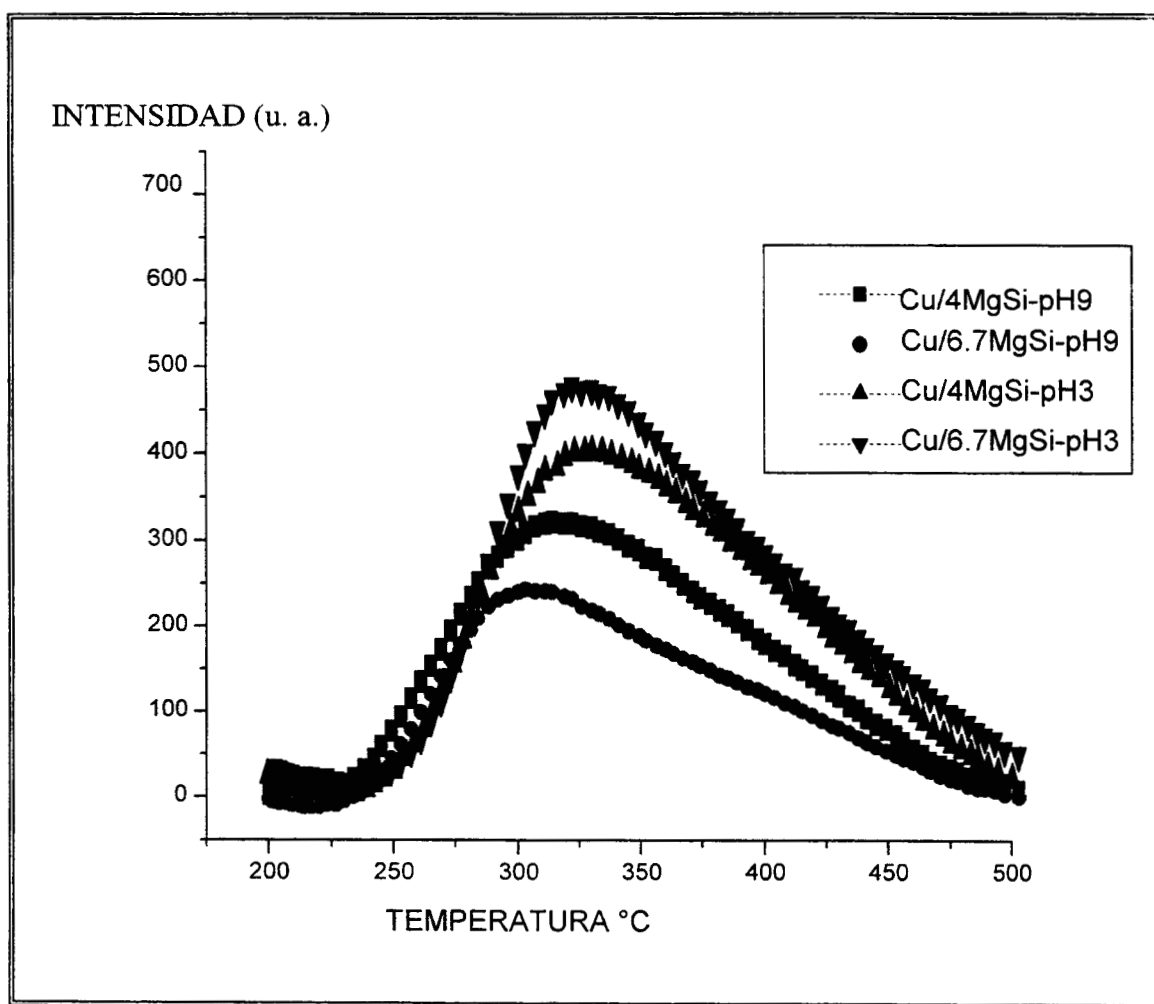


Figura 12. Consumo de NH<sub>3</sub> en sólidos sin sulfatar obtenidos pH3 y pH9.

Sin embargo, cuando estos sólidos son sulfatados se observó un comportamiento diferente, ya que la muestra que presentó un mayor consumo de  $\text{NH}_3$  fue  $\text{Cu}/4\text{MgSiO}_2\text{-pH3-SO}_4$  (ver figura 13). Existe una diferencia muy marcada entre las muestras sulfatadas "insitu" y las preparadas por sulfatación convencional, ya que en las primeras los iones sulfato se encuentran encapsulados dentro de la red del sólido lo que ocasiona una baja acidez superficial, mientras que en las segundas muestras los iones sulfato se encuentran en la superficie lo que produce un aumento notable de la acidez superficial. Por otra parte, cuando se aumenta el contenido de magnesio en los óxidos mixtos  $\text{CuO}/\text{MgO-SiO}_2$  se presenta una disminución de  $\text{NH}_3$  absorbidos, lo cual indica que el aumento de acidez se presenta en muestras con menor concentración de magnesio. Es posible observar que en las muestras con un contenido de 6.7% mol de  $\text{MgO}$  a pH3, sulfatadas "insitu" y por el método convencional, la cantidad de micromoles de  $\text{NH}_3$  adsorbidos permanece casi invariable, siendo ligeramente mayor la sulfatada "insitu". Cuando se trabaja a un pH de hidrólisis básico observamos que el mayor consumo de  $\text{NH}_3$  se da en el sólido con menor concentración de  $\text{MgO}$ , debido probablemente a que cuando se aumenta el contenido de  $\text{MgO}$  se incrementa la existencia de  $\text{OH}$  básicos, los cuales no ayudan al anclamiento de grupos sulfato en la superficie y por lo tanto no se produce un aumento notable de la acidez.



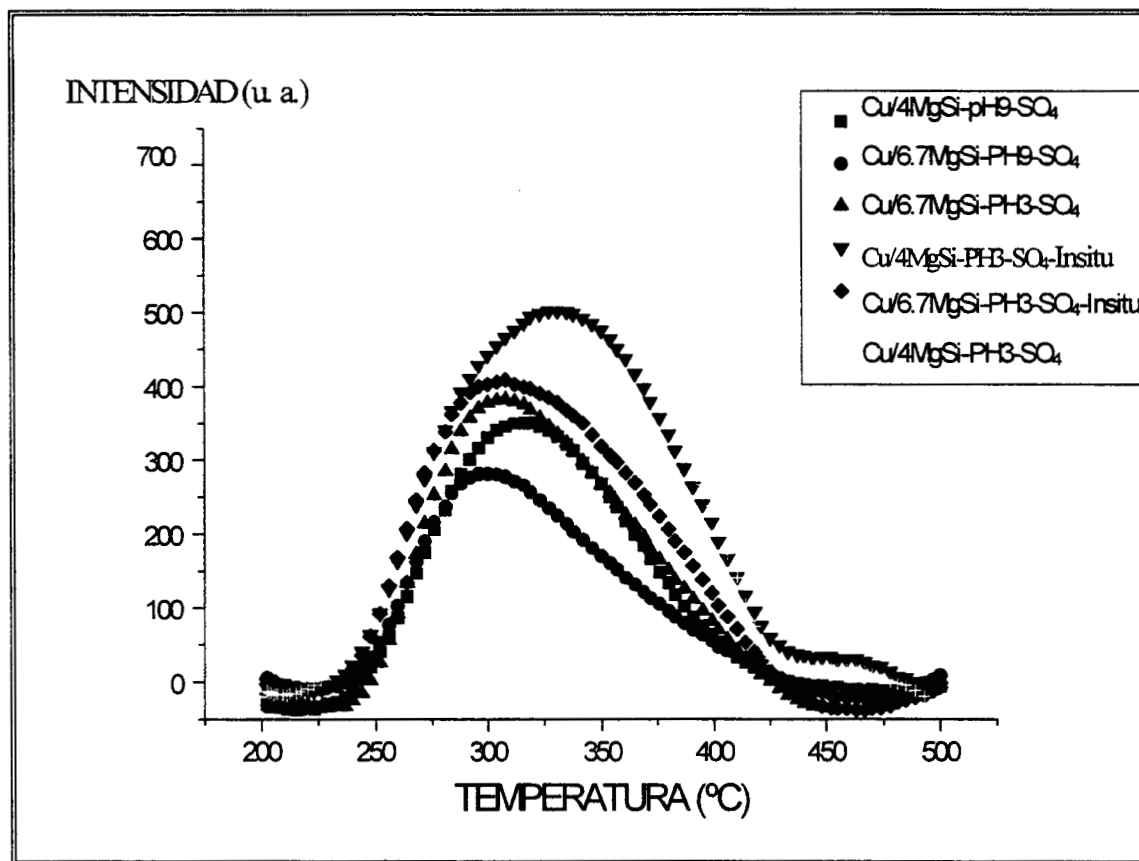


Figura 13. Estudio de acidez mediante TPD de  $\text{NH}_3$  en sólidos Cu/MgSi sulfatados.

En la Tabla 3 se da el valor en micromoles por gramo de todos los catalizadores, tanto los obtenidos a pH3 y pH9 sulfatados y sin sulfatar, se observa que el mayor consumo se da en muestras sulfatadas a pH3 de gelación. Puede también observarse que la cantidad de micromoles en muestras preparadas a pH9 sin sulfatar, es muy similar a los micromoles consumidos en estas mismas muestras pero sulfatadas por método convencional, nuevamente podemos suponer que en muestras preparadas en medio básico existen OH básicas, los cuales impiden el anclamiento del sulfato sobre la superficie del sólido.

**Tabla 3. Acidez total Cu/MgO-SiO<sub>2</sub> a 450°C.**

Muestra	Total de sitios ácidos ( $\mu$ mol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> )
Cu/4MgSi-pH3	548.2
Cu /6.7MgSi-pH3	671.0
Cu/4MgSi-pH9	484.6
Cu/6.7MgSi-pH9	532.8
Cu/4MgSi-pH3-SO <sub>4</sub>	1116.5
Cu/6.7MgSi-PH3- SO <sub>4</sub>	783.5
Cu/4MgSi-pH9- SO <sub>4</sub>	741.0
Cu/6.7MgSi-pH9- SO <sub>4</sub>	538.2
Cu/4MgSi-pH3- SO <sub>4</sub> -''insitu''	1398.7
Cu/6.7MgSi-pH3- SO <sub>4</sub> f''insitu''	902.6

#### 4.6 Basicidad total por termodesorción programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>).

En la figura 14 se muestran los perfiles de adsorción de CO<sub>2</sub> de los catalizadores no sulfatados obtenidos a pH3 y pH9. En los cuales se observa un mayor consumo de CO<sub>2</sub> en las muestras con mayor concentración de MgO. Se pueden apreciar también, que el aumento de adsorción es mayor en muestras preparadas a pH9 en comparación con las muestras obtenidas a pH3, esto se debe a la influencia que tiene el pH al cual se prepararon los sólidos, ya que se ha reportado que sólidos obtenidos a pH básicos presentan ciertas propiedades básicas. En los catalizadores sulfatados el mayor consumo de CO<sub>2</sub>, lo presentó el sólido con 6.7% mol de MgO obtenido a pH3 (ver figura 15). Los catalizadores preparados a pH3 con HCl y que posteriormente fueron sulfatados por método convencional, muestran la misma tendencia que los catalizadores sin sulfatar, puesto que el mayor consumo de CO<sub>2</sub> se da en el sólido con mayor concentración de MgO.

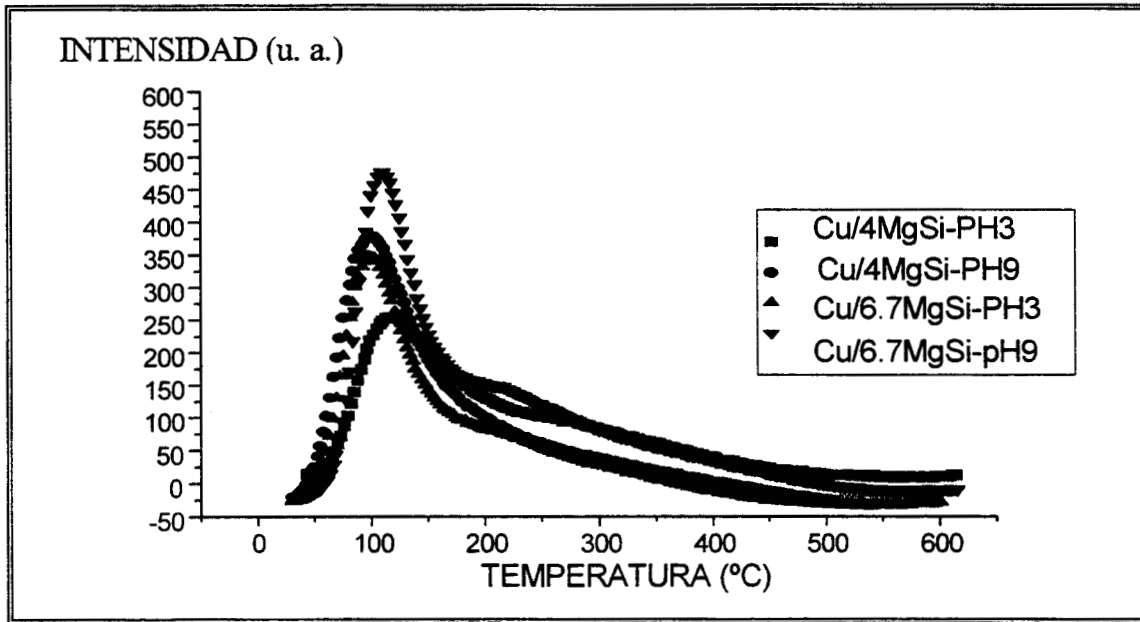


Figura 14. Estudio de acidez mediante TPD de  $\text{CO}_2$  en sólidos Cu/MgSi sin sulfatar.

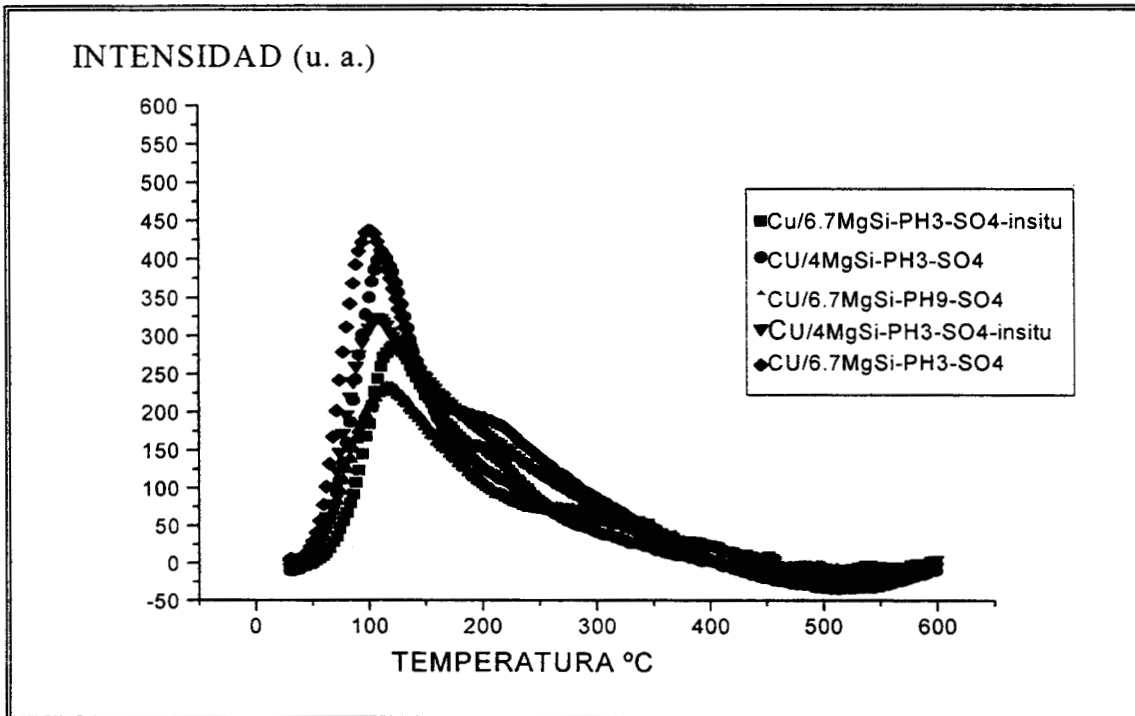


Figura 15. Estudio de acidez mediante TPD de  $\text{CO}_2$  en sólidos Cu/MgSi sulfatados.

La adsorción de CO<sub>2</sub> en sólidos sulfatados fue mayor que en los sólidos sin sulfatar, es decir, en la Tabla 4 se muestra los resultados de los micromoles adsorbidos de CO<sub>2</sub> por gramo de catalizador, en donde se ve claramente el aumento de la basicidad en las muestras sulfatadas. Por resultados anteriores en la adsorción de NH<sub>3</sub>, se puede ver, que en muestras sulfatadas la acidez también es mucho mayor que en muestras sin sulfatar a pH3 y pH9. Por lo tanto, podemos concluir que al sulfatar por el método convencional o "insitu", la acidez y basicidad de las muestras aumenta, ahora bien, la importancia de estas propiedades ácido-base depende de la aplicación catalítica que se les quiera dar. Por ejemplo, aunque en las muestras sulfatadas la acidez y la basicidad son mayores con respecto a las no sulfatadas, estas propiedades no son de gran importancia en la reacción de oxidación de CO, debido a que su acidez es muy alta y fuerte, y además, el CO tiene propiedades ácidas lo que provoca que la interacción entre este tipo de catalizadores con el CO no sea tan impactante. Mientras que en los catalizadores sin sulfatar, como se comprobó, son menos ácidos, por lo que presentan una mayor interacción con el CO, estos resultados se presentaran mas adelante.

**Tabla 4. Basicidad Cu/MgO-SiO<sub>2</sub> a 450°C.**

Muestra	Total de sitios básicos (μ mol CO <sub>2</sub> /g)
Cu/4MgSi-pH3	255.16
Cu /6.7MgSi-pH3	331.84
Cu/4MgSi-pH9	390.97
Cu/6.7MgSi-pH9	471.32
Cu/4MgSi-pH3- SO <sub>4</sub>	481.52
Cu/6.7MgSi-PH3- SO <sub>4</sub>	551.23
Cu/4MgSi-pH9- SO <sub>4</sub>	450.79
Cu/6.7MgSi-pH9- SO <sub>4</sub>	327.89
Cu/4MgSi-pH3 SO <sub>4</sub> -”insitu”	822.04
Cu/6.7MgSi-pH3- SO <sub>4</sub> ”insitu”	340.50

#### 4.7 Densidad de sitios ácidos y básicos.

La densidad de sitios ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), ácidos y básicos, la obtenemos a partir de los resultados del consumo de micromoles de  $\text{NH}_3$  o  $\text{CO}_2$  por gramo de catalizador ( $\mu\text{mol}/\text{g}$ ), dividido entre el área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). En la tabla 5 se observa que los sólidos sin sulfatar muestran un incremento tanto en densidad de sitios ácidos como básicos, conforme aumenta el contenido de  $\text{MgO}$ , siendo los sólidos obtenidos a pH9 los que presentan una mayor densidad de ambos sitios. Cuando estos sólidos son sulfatados se generan nuevos sitios ácidos más fuertes, observando que con 4% en peso de  $\text{MgO}$  se obtiene mayor densidad de sitios ácidos, tanto a pH3 como a pH9. Los sólidos sulfatados "insitu" muestran la misma tendencia que los catalizadores sin sulfatar obtenidos a pH9, esto pueda deberse a la encapsulación de los iones  $\text{SO}_4^-$ , lo que ocasiona, como ya se mencionó, la pérdida de acidez superficial.

**Tabla 5. Densidad de sitios ácidos y sitios básico de los sistemas Cu/MgO-SiO<sub>2</sub>**

Muestra	Area específica ( $\text{m}^2\text{gr}^{-1}$ )	Densidad de sitios ácidos ( $\mu \text{ mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$ )	Densidad de sitios básicos ( $\mu \text{ mol CO}_2 \text{ m}^{-2}$ )
Cu/4MgSi-pH3	623	0.9	0.4
Cu /6.7MgSi-pH3	507	1.3	0.65
Cu/4MgSi-pH9	180	2.6	2.17
Cu/6.7MgSi-pH9	184	2.8	2.56
Cu/4MgSi-pH3-SO4	556	2.0	0.87
Cu/6.7MgSi-PH3-SO4	535	1.5	1.03
Cu/4MgSi-pH9-SO4	258	2.9	1.67
Cu/6.7MgSi-pH9-SO4	268	2.0	1.70
Cu/4MgSi-pH3-SO4-insitu	582	2.4	2.01
Cu/6.7MgSi-pH3-SO <sub>4</sub> -insitu	362	2.5	2.41

#### 4.8 Descomposición de 2-propanol.

En la tabla 6 se muestran los resultados de actividad en la reacción de descomposición de 2-propanol. Se observa que cuando los sólidos son sulfatados la selectividad es únicamente hacia la formación de propeno a una temperatura de reacción de 150°C, debido a que el ion sulfato genera sitios ácidos fuertes que favorecen a la deshidratación del alcohol; pero cuando los sólidos no son sulfatados se produce además de propeno cantidades considerables de acetona, cabe destacar que la temperatura de reacción de los catalizadores sin sulfatar fue de 250°C. De nuestros resultados suponemos que en los sólidos Cu/MgOSiO<sub>2</sub> no sulfatados, la acetona se produce debido al poder deshidrogenante del cobre [12,13] y a las propiedades ácido-base del soporte MgO-SiO<sub>2</sub>, y tanto su actividad como su selectividad dependen de: (1) la concentración de MgO, (2) del pH de hidrólisis, y (3) de la generación de sitios ácidos por la etapa de sulfatación.

También en esta tabla 6 se muestran los valores de la constante de velocidad (Kd) determinado a partir de un mecanismo de desactivación de primer orden [14]. La menor pérdida de actividad se observa en Cu/6.7MgSi-pH3 y Cu/6.7MgSi- pH9 no sulfatadas. Se puede ver también que los sólidos más activos son aquellos en los cuales se generan sitios ácidos fuertes a partir del ion sulfato, pero en muestras en donde se usa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalizador para la hidrólisis y para la sulfatación "insitu" se ve que esta actividad disminuye, posiblemente porque algunos iones sulfatos quedan atrapados dentro de la red, ocasionando una disminución de los sitios ácidos sobre la superficie. Por otra parte, el pH de hidrólisis juega un papel muy importante en esta reacción sobre todo para la producción de propeno, ya que a pH3 se obtienen mejores actividades que a pH9.

**Tabla 6. Parámetros cinéticos en la descomposición de 2-propanol de los sistemas Cu/MgO-SiO<sub>2</sub>**

Catalizador	Conversión (% mol)	Kd. (10 <sup>-3</sup> )	-ra (10 <sup>5</sup> ) (mol/seg g)	Selectividad (% mol)	
				Propeno	Acetona
Cu/4MgSi-pH3	8.9	2.22	1.91	95.9	4.1
Cu /6.7MgSi-pH3	7.0	1.69	1.37	97	3
Cu/4MgSi-pH9	4.6	2.38	1.10	92	8
Cu/6.7MgSi-pH9	5.1	1.69	1.10	96	4
Cu/4MgSi-pH3-SO <sub>4</sub>	16.5	6.04	3.55	100	0
Cu/6.7MgSi-PH3-SO <sub>4</sub>	8.6	3.03	1.85	100	0
Cu/4MgSi-pH9-SO <sub>4</sub>	1.6	4.61	0.36	100	0
Cu/6.7MgSi-pH9-SO <sub>4</sub>	2.8	3.17	0.61	100	0
Cu/4MgSi-pH3-SO <sub>4</sub> -insitu	13.2	4.41	2.83	100	0
Cu/6.7MgSi-pH3-SO <sub>4</sub> -insitu	5.5	3.36	1.17	100	0

\* Temp. Reac. Muestras no sulf. 250°C. \*\*Temp. Reac. muestras sulf. 150°C. Datos tomados 45 min reacción. Masa cat. 0.03g. He/2-propanol = 5.

Se puede ver en esta misma tabla que en los sólidos no sulfatados al aumentar la concentración de MgO se observó que disminuye la selectividad hacia la formación de acetona. La menor producción de acetona puede deberse, a que se observó una mayor retención de piridina adsorbida en la superficie del sólido y un aumento de la acidez total (resultados FTIR y TPD de NH<sub>3</sub>). Además, cabe destacar que la obtención de sólidos a pH básicos favorece la formación de sitios básicos, debido a esto, se observaron mejores propiedades deshidrogenantes en los sólidos obtenidos a pH9. Podemos concluir que en los catalizadores no sulfatados las propiedades ácido-base juegan un papel muy importante para la producción de acetona.

En la figura 16, se muestra la actividad catalítica en función del tiempo de reacción de los sólidos no sulfatados, se observa que los sólidos más activos fueron los obtenidos a pH3, siendo el sólido Cu/4MgSi-pH3 el que presentó la mayor conversión de 2-propanol (8.9 %). En los sólidos obtenidos a pH9, se observó un efecto inverso, ya que conforme aumenta el contenido de MgO aumenta ligeramente su actividad. La desactivación con el tiempo de reacción de estos catalizadores no fue tan drástica, manteniendo prácticamente su misma actividad.

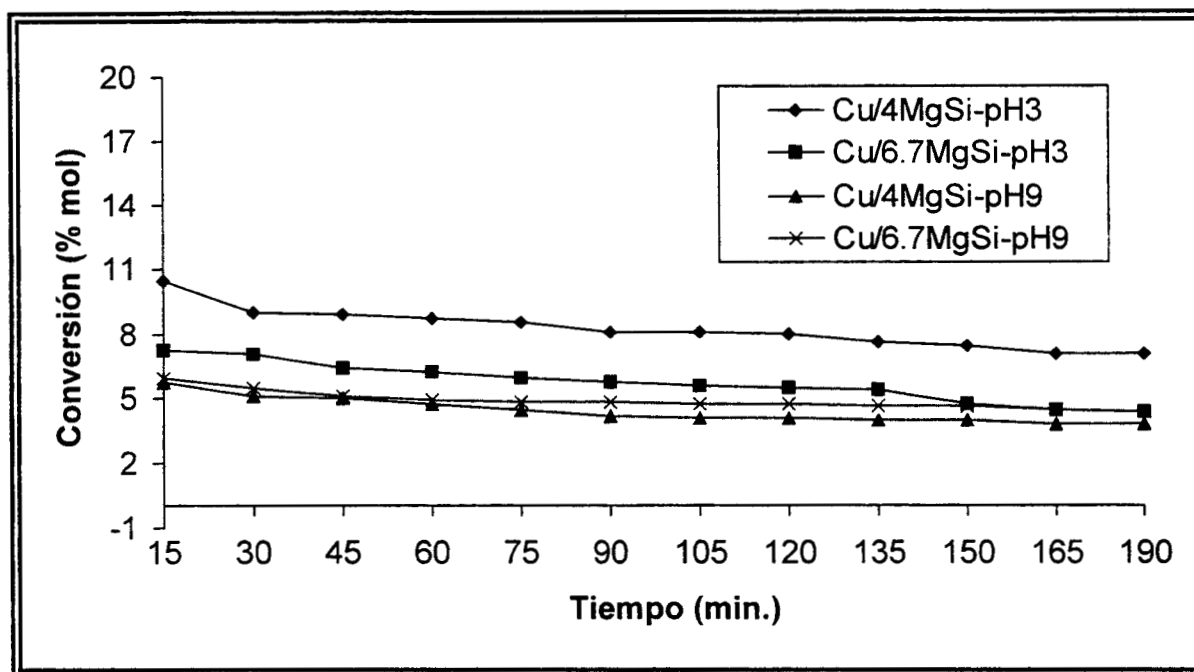


Figura 16.- Descomposición de 2-propanol en función del tiempo en sólidos sin sulfatar obtenidos a pH3 y pH9 de gelación.

La actividad en función del tiempo de reacción de los sólidos sulfatados se muestran en la figura 17, se puede ver el mismo efecto que en la figura anterior, ocasionado por el pH de obtención de los sólidos, ya que presentan una mayor actividad los catalizadores obtenidos a pH3 que los obtenidos a pH9. Al aumentar la concentración de MgO en los sistemas a pH3 se observa una disminución de la actividad debida a la pérdida de sitios ácidos fuertes. En los catalizadores sulfatados obtenidos a pH9 se observa que conforme disminuye la concentración de MgO la actividad también disminuye. La desactivación en los catalizadores sulfatados puede estar relacionada con la mayor producción de: (1) agua, desactivando los sitios ácidos por adsorción de esta y (2) propileno, que pudiera formar oligómeros, que conllevan a la formación de coque que a su vez desactivaría los sitios ácidos del catalizador, o también por envenenamiento de sulfuros.



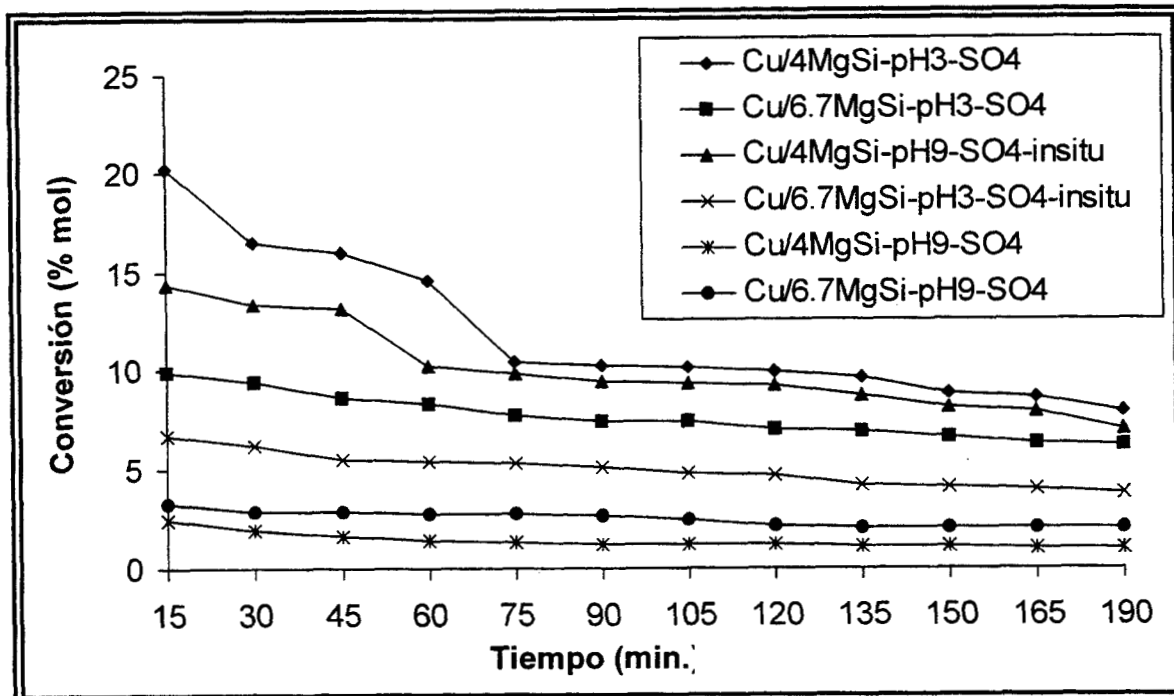


Figura 17.- Descomposición de 2-propanol en función del tiempo en sólidos sulfatados de manera convencional e "insitu", obtenidos a pH3 y pH9 de gelación.

#### 4.9.- Reacción de Oxidación de CO.

De los resultados de actividad en la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, observamos que el CuO en los catalizadores de MgO-SiO<sub>2</sub> sin sulfatar juega un papel importante, podemos ver en la figura 18, el notable incremento de actividad de los catalizadores que contienen 1% de CuO con respecto a los sólidos que no contienen CuO (ver figura 19). En esta reacción el método de preparación de cada sólido es importante, así como también lo es el pH de gelación. En la Figura 18 se observa que la actividad aumenta cuando se incrementa la temperatura en todos los catalizadores. Sin embargo, se observa que a pH3 se tiene menor actividad que en catalizadores preparados a pH básico. También con estas pruebas de actividad podemos decir que la concentración de MgO juega un papel importante en esta reacción, debido a que la actividad aumenta conforme se incrementa la concentración de MgO.

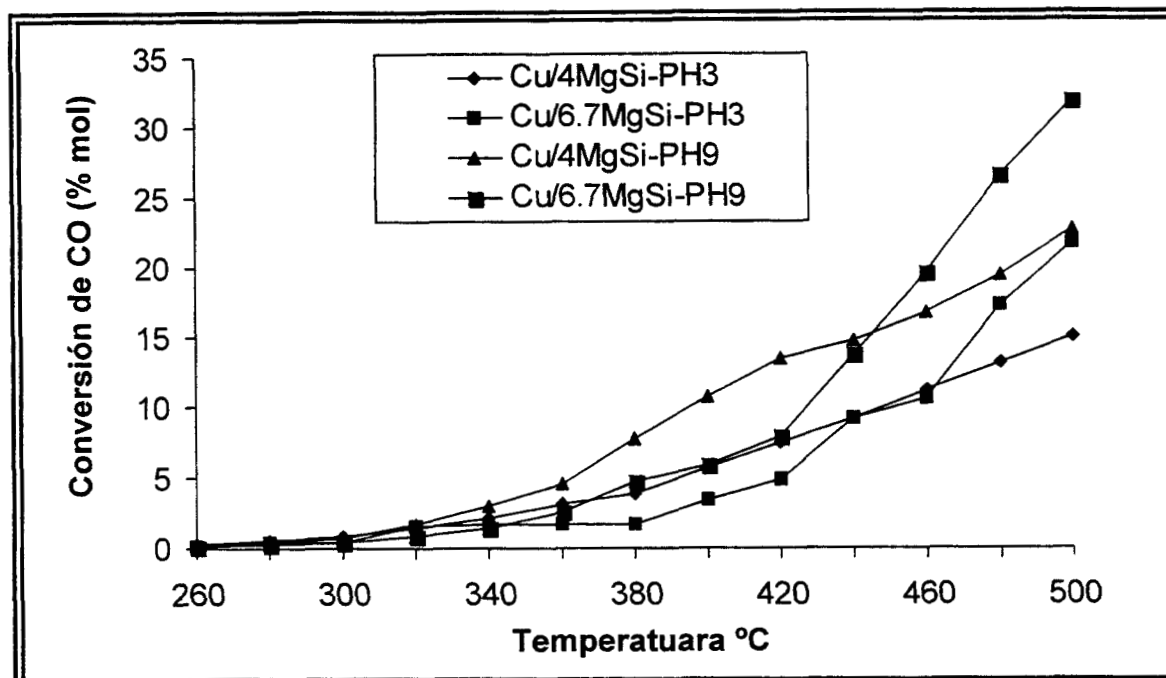


Figura 18. Oxidación de CO de los sólidos Cu soportados sobre MgO-SiO<sub>2</sub> sin sulfatar calcinados a 450°C

Se puede concluir que la actividad de estos catalizadores en la reacción de oxidación se ve influenciada también por las propiedades ácido-base de cada sistema, ya que de los resultados obtenidos por TPD-CO<sub>2</sub> (ver tabla 4), se observó que el consumo de CO<sub>2</sub> en cada muestra aumenta a pH básicos y con el aumento en la concentración de MgO. Por otro lado, de los resultados de TPD-NH<sub>3</sub> (ver tabla 3) se obtuvo que el mayor consumo de NH<sub>3</sub> se da en muestras preparadas a pH ácidos y este disminuye a pH básicos, sin embargo, cuando aumenta la concentración de MgO el consumo de NH<sub>3</sub> es mayor.

En la figura 19 se muestran los resultados de la actividad en la reacción de oxidación de CO a diferentes temperaturas de los sólidos MgO-SiO<sub>2</sub>. En esta figura se observa que la actividad catalítica aumenta conforme se incrementa la temperatura de reacción. Pero como se puede ver, esta también se ve influenciada por pH de hidrólisis y por la concentración de MgO en cada muestra, ya que a pH básicos se obtienen mejores actividades que pH ácidos.

De los sólidos sulfatados sólo se hizo una prueba de actividad en esta reacción de oxidación de CO debido a la poca actividad mostrada, quizás a la poca interacción de CO con las superficies ácidas, cabe hacer notar que el CO tiene propiedades ácidas de ahí que no sea muy afín a superficies ácidas. En el catalizador sulfatado se obtuvo conversiones bajas a muy alta temperatura.

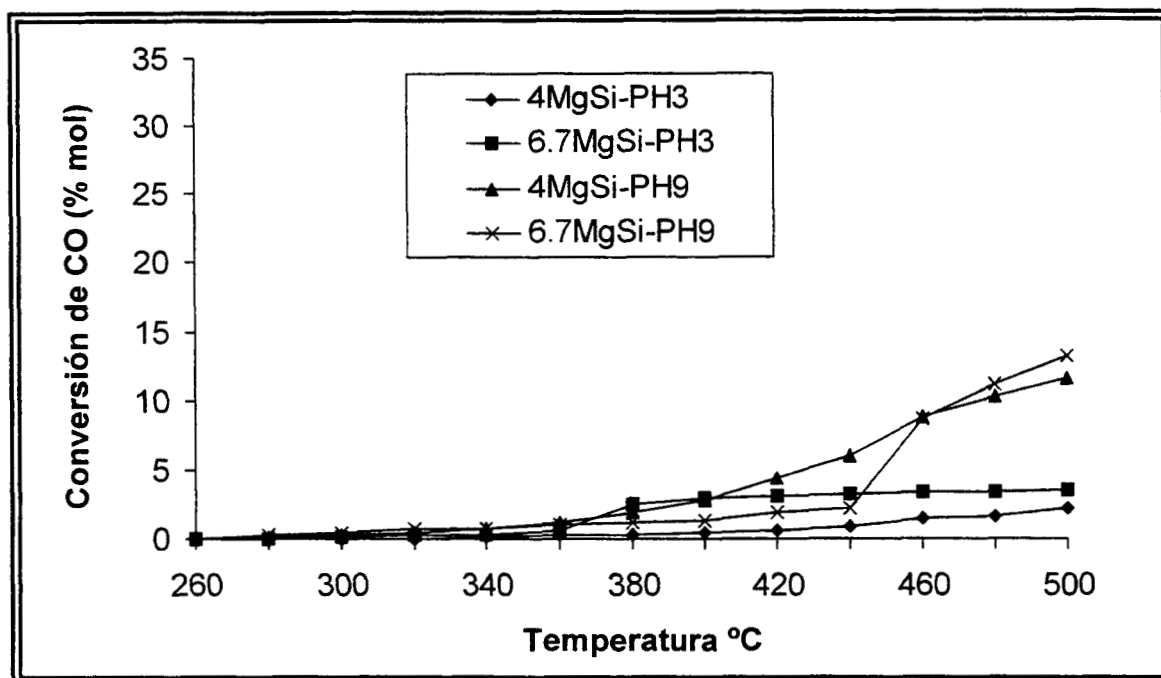


Figura 19. Oxidación de CO de los sólidos MgO-SiO<sub>2</sub> sin sulfatar calcinados a 450°C

#### 4.10 Oxidación de Fenol.

Debido a que esta reacción sólo puede ser catalizada con sólidos que presentan propiedades básicas, sólo se evaluó la actividad catalítica a los catalizadores sin sulfatar (pH 3 y 9) y a los sulfatados obtenidos a pH9. Los catalizadores fueron evaluados en solución acuosa de fenol-agua a 6 Kg/cm<sup>2</sup> y 130°C con el fin de comparar su actividad catalítica en la oxidación de Fenol. En la Figura 20 se muestran las curvas de actividad obtenidas por los catalizadores sulfatados y sin sulfatar preparados a pH9, en esta se observa una disminución paulatina de la concentración de fenol en función del tiempo de análisis. Los puntos obtenidos fueron ajustados a una regresión logarítmica, que fue la que más se ajustó a la tendencia. El catalizador Cu/4MgSi-pH9 fue el que mayor actividad catalítica presentó, ya que disminuye la concentración de fenol a 10 ppm en menos de 25 min, esto puede deberse, a que este sólido mostró una mayor basicidad y baja acidez (TPD de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>) lo que favorece la reacción. En el caso de las muestras sulfatadas las tendencias fueron las mismas, es decir, cuando aumenta la acidez disminuye la actividad catalítica, en este caso el más activo fue el catalizador Cu/4MgSi-pH9-SO<sub>4</sub>, el cual presenta menor acidez con respecto al catalizador Cu/6.7MgSi-pH9-SO<sub>4</sub>. Debido al incremento de acidez superficial por la incorporación de iones sulfato, estos sólidos no fueron tan activos como los catalizadores sin sulfatar.

En el caso de los sólidos obtenidos a pH3 se observó que conforme incrementa el contenido de MgO el sólido presenta mayor actividad (ver figura 21) debido a que se favorece la formación de centros básicos. En esta reacción el sólido Cu/4MgSi-pH3 presenta el doble de tiempo para oxidar el fenol con respecto al sólido Cu/6.7MgSi-pH3. Nuevamente podemos comparar estos resultados con sus propiedades básicas, debido que el sólido Cu/6.7MgSi-pH3 tuvo mayor adsorción de CO<sub>2</sub> que el sólido Cu/4MgSi-pH3 y como se decía anteriormente las propiedades básicas favorecen la reacción de oxidación de fenol.

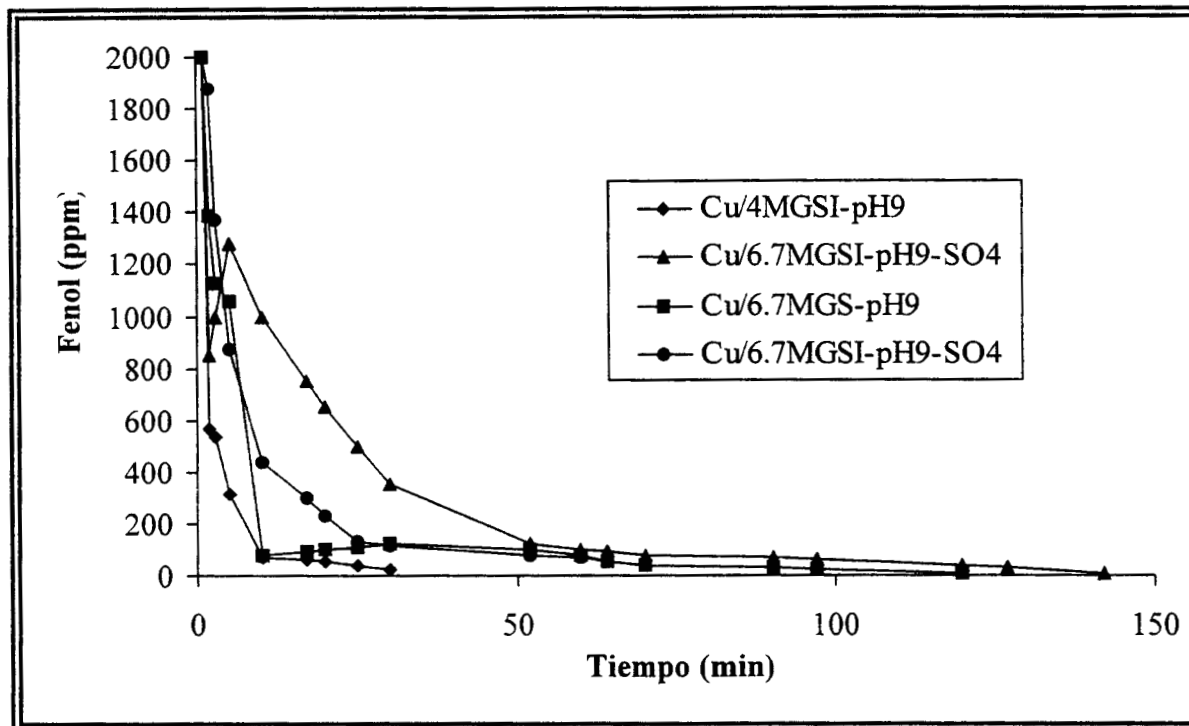


Figura 20. Oxidación de fenol en sólidos Cu/MgSi obtenidos pH9 sulfatados y sin sulfatar.

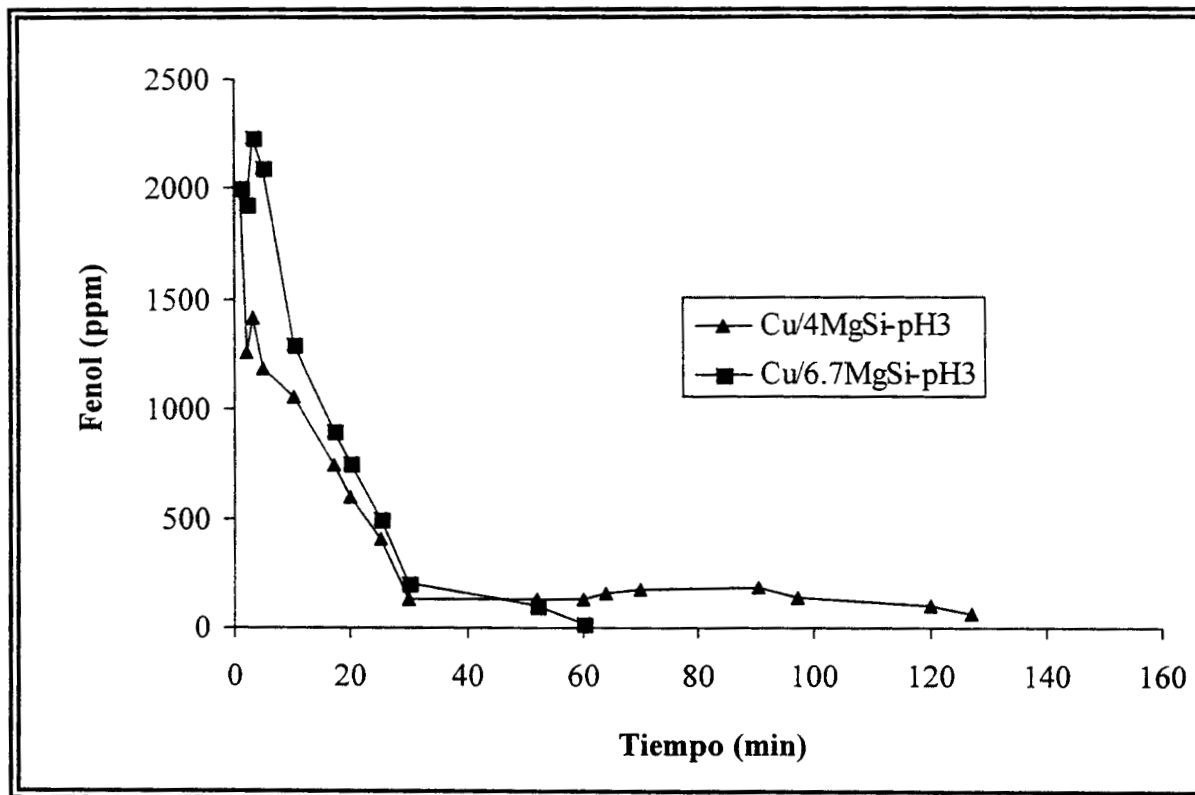


Figura 21. Oxidación de fenol en sólidos Cu/MgSi obtenidos a pH3 sin sulfatar.

Un parámetro de síntesis importante que afecta notablemente la actividad catalítica de los sólidos es el pH de hidrólisis. Ya que como se ha mencionado en párrafos anteriores, a pH básicos se obtienen sólidos con propiedades básicas los cuales muestran mayor actividad, mientras que a pH ácidos se generan propiedades ácidas disminuyendo su actividad.

#### **4.11 Reducción de NO vía CO.**

En esta reacción sólo fueron evaluados los sólidos sin sulfatar preparados a pH3 y pH9. Como puede observarse en la Tabla 7 se muestra que la mayor actividad es observada en el catalizador Cu/6.7MgSi-pH9, esta actividad es atribuida al mayor consumo de CO<sub>2</sub> obtenido por TPD. Como puede verse la actividad decrece con respecto al menor consumo de CO<sub>2</sub>, es decir, al aumentar las propiedades básicas aumenta la actividad. En esta reacción también puede observarse que a pH9 se obtienen mejores conversiones que a pH3. Nuevamente podemos decir que, para la reducción de NO vía CO, las propiedades básicas así como el pH de hidrólisis juega un papel importante. Puede verse también que la actividad de estos catalizadores no es proporcional a la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbidos por gramo de catalizador, debido a que el catalizador Cu/4MgSi-pH3 consume 255 micromoles de CO<sub>2</sub> y presenta una conversión de NO vía CO de 7%, mientras que el catalizador Cu/6.7MgSi-pH3 con mayor concentración de óxido de magnesio muestra un consumo de CO<sub>2</sub> de 331 micromoles por gramo y una conversión de 20%, lo cual nos hace ver que al aumentar ligeramente las propiedades básicas, la actividad catalítica se ve notablemente incrementada. En los catalizadores obtenidos a pH9 en concentración de óxido de magnesio de 4 y 6.7% se presenta una cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por gramo de catalizador similar a los obtenidos a pH3 y sin embargo se muestra que la conversión sólo aumenta ligeramente. La actividad

de estos sólidos presenta también una tendencia lineal con respecto a la densidad de sitios básicos ver tabla 5, debido a que al aumentar la densidad de sitios básicos aumenta la actividad catalítica y por lo tanto se concluye que los catalizadores básicos son mejores en esta reacción.

Tabla 7. Actividad Catalítica en la reacción de reducción de NO vía CO a 300°C.

Muestra	$\mu\text{mol CO}_2 / \text{g cat.}$	% Conv. de NO vía CO
Cu/4MGSI-pH3	255.16	6.6
Cu/6.7MGSI-pH3	331.84	20.0
Cu/4MGSI-pH9	390.97	28.21
Cu/6.7MGSI-pH9	471.32	32.5

## BIBLIOGRAFÍA.

1. - F. Kirkbir, H. Murata, D. Meyers, S. Ray Chaudhuri and A. Sarkar, **J. Non-Cryst. Solids**, 178 (1994) 284.
2. - L. C. Klein, T. A. Gallo and G. J. Garvey, **J. Non-Cryst. Solids**, 63 (1984) 23.
3. - R. D. Gonzalez, T. Lopez and R. Gomez, **Cat. Today**, 35 (1997) 293.
4. - T. López, ME Llanos, J. Navarrete, I. Schifter and P. Salas. **J. Sol-Gel Sci. Tech.** 8 (1997) 321-325.
5. - M.E. Llanos, T. López and R. Gómez. **Langmuir** 13 (1997) 974-978.
6. - Gregg, S.J., Sing, K.S.W.: "**Adsorption Surface Area and Porosity**", Second Edition., 111-190, (1995).
7. - S. Lowell. "**Introduction to Powder Surface Area**" .; Chapter four 13-15
8. - J.H. de Boer, in D.H Everett and F.S Stone (Eds), "**The Structure and Properties of Porous Materials**", Butterworths, London, 1958, p.68.
9. - Sing, K.S.W. "**The use of Physisorption for the Determination of Surface Area and Pore size Distribution**" Vol. II pp. 12-29 (1982).
- 10.- C. A. Fyfe, G. C. Gobbi and G. J. Kennedy, **J. Phys. Chem.** 89 (1985) 277.
- 11.- E. P. Parry, **J. Catal.**, 2 (1963) 374.
- 12.- A.J. Marchi, J.L.G. Fierro, J. Santamaría, A. Monzón **Appl. Catal. A: General** 142 (1996) 375-386.
- 13.- Gabriele Ritter Heinrich Noller and Johannes A. Lercher **J. Chem. Soc., F. Trans. 1.**, 78 (1982) 2239-2249.



## 5. CONCLUSIONES.

- Las áreas específicas de los sólidos obtenidos se ven influenciada por: (1) el medio ácido o básico en la preparación del sólido, (2) el contenido de MgO, y (3) la incorporación del ion sulfato en los sistemas.
- El diámetro de poro oscila en el intervalo de 15-49 Å (región de los microporos y los mesoporos) en los sólidos sulfatados preparados en medio ácido y de 28-107 Å (región de mesoporos a macroporos) en los obtenidos en medio básico.
- En los termogramas de TGA y DTA en sólidos sulfatados de manera convencional se presenta un pico endotérmico a 900°C, debido quizás a la salida del sulfato, la intensidad del pico es proporcional a la cantidad de NH<sub>3</sub> consumidos. Además en sólidos que contienen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> desde la preparación, este pico casi no se observa, indicando quizás que el sulfato este formando parte de la estructura, de ahí que sea mucho más difícil de arrancar.
- Cuando los óxidos son sulfatados se generan sitios Brønsted, y la estabilidad de éstos sitios, se incrementa con el contenido de MgO, mientras que en los sistemas no sulfatados se generan únicamente sitios Lewis, los cuales son estables hasta los 400°C, siendo estos más intensos en las muestras con más contenido de MgO. La acidez total de NH<sub>3</sub> en los sólidos muestra la misma tendencia que la acidez mostrada por FTIR de piridina.
- Las propiedades básicas de los sólidos muestran un incremento en sólidos obtenidos a pH9 sulfatados y sin sulfatar. También estas propiedades aumentan al incrementar la concentración de óxido de magnesio, cabe destacar que el incremento en las propiedades ácido-base en sólidos sulfatados se deben al efecto del sulfato.

- El medio de preparación tiene un papel muy importante en la actividad catalítica, ya que a pH3 en muestras sulfatadas y sin sulfatar se obtienen mayores conversiones de 2-propanol, pero un incremento en el contenido de MgO ocasiona una disminución en la conversión.
- Cuando los sólidos son sulfatados la selectividad es únicamente hacia la formación de propeno, pero cuando los sólidos no son sulfatados además del propileno, se producen cantidades considerables de acetona.
- En la oxidación de CO los mejores resultados se obtuvieron en sólidos preparados a pH9 sin sulfatar. La actividad se incrementa con el aumento en las propiedades básicas, por lo que la menor actividad se obtuvo en sólidos preparados a pH3.
- En los resultados de oxidación de fenol, también los mejores catalizadores fueron los sólidos preparados a pH9 sin sulfatar, por lo que se concluye que en estas reacciones las propiedades básicas y el pH de hidrólisis tiene un papel muy importante. Este mismo efecto se obtuvo en la reacción de NO<sub>x</sub> vía CO, por lo que nuevamente los catalizadores más activos son los preparados a pH9.