

094308

UAM-I
✓CBI

✓"ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CATALITICO
DE SISTEMAS DE RUTENIO SOPORTADOS"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

✓DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

✓RUTH PATRICIA VILLAMIL AGUILAR

MEXICO, D.F., FEBRERO DE 1990 ✓

JURADO ASIGNADO

Dr. RICARDO GOMEZ ROMERO

PRESIDENTE

Dr. ANTONIO CAMPERO CELIS

SECRETARIO

Dr. ALBERTO ALARCON DIAZ

Dr. CARLOS MALDONADO MENDOZA

VOCAL

Dr. JOSE MANUEL DOMINGUEZ ESQUIVEL

Amor, 16 jul. 90 LHC

Este trabajo fué realizado en el Laboratorio
de Catálisis del Departamento de Química
de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
bajo la dirección del Dr. Ricardo Gómez R.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ricardo Gómez Romero, director de esta Tesis.

Un agradecimiento especial a los Dres. Antonio Campero Celis, Alberto Alarcón Díaz, Carlos Maldonado Mendoza y José Manuel Domínguez Esquivel por haber aceptado formar parte del Jurado de esta Tesis.

A la Dra. Annik Vivier y al M. en C. Alejandro López Gaona, les expreso mi agradecimiento por su valiosa ayuda, y muy especialmente por su amistad.

Al Dr. Noe Rosas por su colaboración en la síntesis de los cúmulos de rutenio.

Al IF-UNAM y al IMP por las facilidades otorgadas en la realización de los análisis de microscopía electrónica.

Al área de electroquímica de la UAM-I por las facilidades para realizar las medidas electroquímicas.

A mis compañeros y excelentes amigos del área de Catálisis: Margarita Viniegra, Nancy Martín, Julia Aguilar y Gilberto Córdova, por todo su apoyo.

A los integrantes del área de Biofisicoquímica del Departamento de Química de la UAM-I, por su amistad.

A Matias, por su apoyo y por su amor.

A Eugenia, la razón de mis actos.

Con cariño:

A mi madre

A la memoria de mi padre

A mis hermanos: Yrma, Eduardo, Antonieta, Ana María y Guillermo

A mis queridísimos: José Antonio, Raúl, Karen y Guillermo

A todos aquellos que me han impulsado y motivado

CONTENIDO

OBJETIVO	i
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
CATALIZADORES DE Ru SOPORTADOS EN MgO, SiO ₂ Y TiO ₂ . EFECTO DEL PRECURSOR.	15
I-1: Introducci3n	15
I-2: Sintesis de Catalizadores	18
I-3: Caracterizaci3n	19
I-4: Hidrogen3lisis de metilciclopentano	25
I-5: Discusi3n	31
I-6: Conclusiones	36
I-7: Referencias	37
CAPITULO II	
CATALIZADORES DE Ru-Pt SOPORTADOS EN GRAFITO Y SILICE EN LA HIDROGENACION DE BENCENO Y LA ELECTRORREDUCCION DE OXIGENO	40
II-1: Introducci3n	40
II-2: Sintesis de catalizadores	42
II-3: Caracterizaci3n	43
II-4: Actividad catal3tica	44
II-5: Experimental	53
II-6: Resultados	53

II-7: Discusión	56
II-8: Conclusiones	58
II-9: Referencias	59

CAPITULO III

CATALIZADORES BIMETALICOS Ru-Pt SOPORTADOS EN SILICE Y GRAFITO. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA HIDROGENACION DE O-XILENO

III-1: Introducción	62
III-2: Actividad catalítica	65
III-3: Resultados	68
III-4: Discusión	68
III-5: Conclusiones	70
III-6: Referencias	70

CAPITULO IV

ESTUDIO DE LA AUTODESACTIVACIÓN EN CATALIZADORES Ru-Pt SOPORTADOS EN SILICE Y GRAFITO, EL LAS REACCIONES DE HIDROGENACION DE BENCENO Y O-XILENO

IV-1: Introducción	72
IV-2: Experimental	76
IV-3: Resultados	76
IV-4: Discusión	81
IV-5: Conclusiones	83
IV-6: Referencias	84

CONCLUSIONES GENERALES	85
------------------------	----

OBJETIVO

El propósito de este trabajo, es el de analizar cómo se altera el comportamiento catalítico de sistemas soportados de rutenio, por efecto de:

- a).-Variación del precursor.
- b).-Variación del soporte.
- c).-Aleación con otro metal, catalíticamente activo.
- d).-Autodesactivación.

INTRODUCCION

La eficiencia de los catalizadores metálicos puede ser mejorada considerablemente, aumentando la dispersión del metal. Los procesos catalíticos con metales soportados han adquirido gran importancia en las industrias química y del petróleo, por lo que últimamente se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar métodos de preparación que permitan obtener a los metales con un alto grado de dispersión.

Hasta la fecha, se han propuesto varios métodos para conseguir una buena dispersión del metal, pero de entre ellos, el más común ha sido dispersar al metal activo en un soporte de alta área superficial. Los primeros estudios consideraban que el efecto del soporte era el de estabilizar al metal en la forma de pequeñas partículas metálicas, produciendo un gran aumento en la relación átomos superficiales metálicos/átomos metálicos en la masa, sin cambiar la especificidad del catalizador. Este enfoque fué rápidamente incapaz de explicar los resultados experimentales. Posteriormente, se sugirió que el soporte podía ejercer alguna influencia sobre el metal, de acuerdo a algunas observaciones aisladas o parciales (1-3); algunas de estas observaciones podían ser explicadas por efectos de tamaño de partícula, pero otras concernían a diferencias de un soporte a otro (3). Los primeros intentos para estudiar las interacciones metal-soporte fueron realizados por Schwab (4) y Solymosi (5), quienes

mostraron, que al cambiar las propiedades semiconductoras del soporte por adición de iones de diferente valencia, se afectaban las energías de activación de varias reacciones. Sin embargo, su aplicación fué limitada por la falta de métodos analíticos adecuados en el momento de realizarse.

Hace algunos años se sugirió que el soporte podía alterar las propiedades catalíticas del metal a través de un efecto geométrico: el soporte favorece el crecimiento preferencial de un plano cristalográfico específico (6); o a través de un efecto electrónico: el soporte induce transferencia de carga (7).

Puesto que en la reacción catalítica la fase metálica del catalizador debe formar enlaces químicos con otros átomos o grupos, con diferentes grados de estabilidad, es necesario que las propiedades físicas del metal sean las adecuadas. Los metales de transición han sido utilizados como catalizadores en un gran número de reacciones. El catalizador actúa adsorbiendo químicamente a uno o más de los reactivos, lo cual ocasiona una perturbación de la estructura electrónica y geométrica de la molécula, provocando un cambio en la velocidad de la reacción catalítica. En general, se espera que el máximo en la actividad catalítica se consiga en una especie quimisorbida con una fuerza moderada, ya que una adsorción muy débil, implicaría una modificación demasiado pequeña en la molécula de reactante y su reactividad prácticamente no se alteraría, mientras que una adsorción muy fuerte, implicaría la formación de un compuesto

"estable", que cubriría una parte de la superficie del catalizador. En forma global, la actividad catalítica de los metales de transición cumple con este requisito. La reactividad química de los metales de transición tiende a disminuir al recorrer de izquierda a derecha cada período de la Tabla. En el lado derecho de los períodos de transición, es decir, metales del grupo VIII, se encuentran las mejores condiciones de adsorción química y por lo tanto, con ellos se consiguen los mejores catalizadores metálicos. Sin embargo, no es conveniente considerar solamente este factor, ya que tiene limitaciones. En muchos casos, la fuerza de la adsorción del intermediario catalíticamente importante, tiene poca o nula relación con el calor de adsorción medido directamente, ya que puede haber un espectro de especies adsorbidas, de las cuales, la que tiene importancia catalítica puede ser un componente menor. El enfoque general también ignora la especificidad estereoquímica, a menudo presente en la quimisorción y que es de particular importancia en catálisis (8).

Desde hace mucho tiempo se ha despertado el interés en conocer cómo depende la especificidad catalítica de algunas reacciones, con el tamaño de partícula y, con la estructura superficial del metal. La presencia de especies adsorbidas, diferentes a los intermediarios específicos de la reacción, puede tener un efecto marcado en el comportamiento del catalizador. Estas especies pueden originarse de varias maneras. Por ejemplo, se pueden originar a partir del propio reactivo. Esto ocurre frecuentemente, por ejemplo, en reacciones de

hidrocarburos sobre metales de transición, particularmente con aquellos catalizadores que se prepararon con una superficie en alto estado de pureza: estos residuos son adsorbidos fuertemente y se forman por deshidrogenación profunda y fragmentación de las moléculas de hidrocarburo. Otra forma, es depositar deliberadamente especies en la superficie metálica durante la preparación del catalizador. También se puede formar componente fuertemente adsorbido de una forma no controlada. Esto ocurre con frecuencia con catalizadores metálicos industriales, en los cuales, la preparación no se ha optimizado.

Aunque la presencia de especies fuertemente adsorbidas reduce el área superficial metálica, disponible para la adsorción de reactivos, su presencia no siempre es dañina para el comportamiento del catalizador. El componente adsorbido puede alterar (normalmente reduce) el calor de adsorción de los reactivos, de tal manera que aumenta su reactividad. Además, un promotor adsorbido puede provocar una disminución del autoenvenenamiento por reactivos adsorbidos irreversiblemente, de tal manera, que la concentración de los intermediarios cinéticamente importantes puede incrementarse. Finalmente, el componente adsorbido puede funcionar generando sitios de adsorción de una configuración específica: entonces, si la reacción es sensible a la geometría de los sitios, el curso de la reacción total puede modificarse.

Generalmente, el metal se introduce al soporte a partir de una solución acuosa. En todos los catalizadores soportados existe la

tendencia a formar partículas metálicas de tamaño promedio grande, conforme aumenta la concentración del metal en el soporte. Además, si el catalizador se mantiene por periodos de tiempo a temperaturas sucesivamente mayores, se encuentra, que a una temperatura dada, el tamaño promedio de la partícula metálica aumenta con el tiempo y tiende a una constante, la cual aumenta con la temperatura. Sin embargo, la influencia de estos factores: temperatura, tiempo y concentración del metal, es dependiente de otras variables, tales como la naturaleza del soporte, particularmente su estructura porosa, y la atmósfera con la que está en contacto el catalizador durante el calentamiento (8).

El proceso de sinterización es muy importante durante la etapa de preparación, pero también puede ocurrir durante el uso del catalizador, si las condiciones de reacción son relativamente severas y entonces contribuye al fenómeno general de desactivación catalítica (9, 10).

La desactivación catalítica es un fenómeno complicado al cual pueden contribuir distintos procesos (11). Un soporte de alta área superficial puede sufrir una reducción en porosidad y área superficial, originando no solo que parte del metal dispersado se vuelva inaccesible, sino que la pérdida puede ser más directa si el soporte tiene una función catalítica propia (12). También se puede perder porosidad por taponamiento directo del poro con material extraño, tal como materia fina proveniente del flujo de reactivos, o

por la formación de productos de reacción sólidos dentro de la estructura porosa.

En relación a la función del metal en un catalizador disperso, el grado de desactivación, que es indicado por la velocidad de reacción, no está necesariamente acompañado por una disminución del área metálica superficial total. Desde luego, si la reacción es sensible a la estructura (13), es posible que la actividad catalítica disminuya como consecuencia del cambio en la topografía superficial del metal disperso, sin el correspondiente cambio en la dispersión metálica. O también, si la desactivación fuera causada por la adsorción de veneno en la superficie metálica, no debería haber necesariamete correspondencia entre la disminución en la actividad y cualquier cambio en la dispersión metálica.

Aunque generalmente se puede decir que la susceptibilidad de un catalizador metálico a presentar desactivación por aglomeración de las partículas metálicas, es más alta entre más disperso esté el metal, la susceptibilidad a la desactivación por envenenamiento, generalmente es menos elevada, ya que, para cantidades fijas de metal y veneno, la fracción de la superficie metálica cubierta es menor conforme aumenta el grado de dispersión metálica (14).

La descomposición de un compuesto metálico para formar el óxido metálico, que posteriormente puede reducirse en hidrógeno para dar al metal, es un procedimiento importante en la preparación de

catalizadores. En algunos casos, en que el óxido metálico se genera por un proceso de descomposición en el cual existe evolución de algún gas, se produce el óxido con cierto grado de porosidad. Esto es el resultado de un fraccionamiento incompleto de la estructura original en regiones en las cuales se generan los productos volátiles. Esta porosidad es importante ya que facilita la reducción posterior para producir el metal. El grado de fraccionamiento depende del contenido de impurezas y del tamaño de partícula del precursor, pero los detalles dependen de la naturaleza de la reacción de descomposición (15, 16). Cuando el vapor de agua es un producto de descomposición, se debe eliminar rápidamente para mantener un área superficial interna alta en el producto, ya que pueden producirse reacciones hidrotérmicas. Estas observaciones generales también involucran a derivados metálicos que se descomponen para producir el metal en lugar del óxido. En este caso, el tamaño de partícula metálica final, depende fuertemente de la sinterización de las partículas metálicas producidas inicialmente (17).

Es importante diseñar las condiciones de reducción para obtener un alto grado de dispersión en los catalizadores metálicos reducidos. En particular, las condiciones en los primeros pasos de la reducción son de vital importancia, ya que en ese momento se determina el número de núcleos metálicos. En general, se favorece una alta densidad de núcleos metálicos realizando la reducción inicial lo más rápido posible, lo cual significa mantener la presión parcial del vapor de agua lo más pequeña posible, y usando una temperatura de reducción lo

más alta posible, sin producir sinterización del catalizador. La presión parcial del vapor de agua se minimiza usando una velocidad de flujo de hidrógeno alta, y puede ser ventajoso utilizar una baja temperatura de deshidratación del catalizador antes de someterlo a reducción. Estas conclusiones concuerdan con las observaciones experimentales respecto a la influencia de las condiciones de reducción en la dispersión de catalizadores de platino soportados vía métodos de impregnación (18, 19).

El proceso de impregnación para depositar al metal en el soporte es, pocas veces, tan simple como su nombre lo indica, ya que frecuentemente está acompañado por adsorción de la solución sobre la superficie del soporte, y el proceso total es, por lo tanto, una combinación de adsorción junto con un depósito del soluto en los poros del soporte al evaporar el disolvente. Si se usan compuestos metálicos que contienen halógeno (por ejemplo ácido cloroplatinico), parte del halógeno puede ser retenido en la superficie del soporte. Esto puede ser importante si el soporte es alúmina, ya que se sabe que el halógeno puede afectar las propiedades superficiales. También existe la posibilidad de que el halógeno quede retenido en la superficie del metal (20, 21).

Como el número de elementos químicos que pueden usarse como catalizadores en estado metálico es muy limitado, se ha propuesto combinarlos para preparar los llamados catalizadores bimetálicos (ó multimetálicos). Estos sistemas han despertado gran interés para

investigar la relación entre la actividad catalítica y la estructura electrónica de los metales (22 - 30). En el estudio de estos catalizadores se han utilizado polvos, filamentos, películas y sistemas soportados, encontrándose frecuentemente que presentan efectos sinérgicos (31, 32). Una reacción catalítica puede servir como una prueba sensitiva para obtener evidencia de la interacción entre los átomos de los dos componentes metálicos. En un estado de alta dispersión, los sistemas incluyen una variedad de combinaciones metálicas que no corresponden a aleaciones másicas conocidas. Por esta razón, se utiliza el término de catalizadores bimetálicos al referirse a sistemas soportados altamente dispersos que muestran un comportamiento catalítico que implica interacción entre los componentes metálicos. Estos trabajos han permitido constatar que ciertas reacciones son más afectadas que otras al añadir un segundo metal y que la selectividad de las reacciones puede modificarse por efecto de la aleación (33, 34).

En la preparación de catalizadores bimetálicos soportados, es de gran importancia el hecho de que el metal pueda depositarse en el soporte de dos maneras, es decir, por adsorción y por oclusión de la solución del soluto. Si se tienen en la solución iones de dos metales, y ambos iones se adsorben en el soporte con igual fuerza, no surgen complicaciones adicionales ya que se forma la mezcla a partir de un precursor común: en el caso de adsorción fuerte, una mezcla de capa adsorbida y, en el caso de una adsorción muy débil, soluto mezclado ocluido. Sin embargo, si uno de los iones se adsorbe fuertemente, pero

el otro solo de manera débil, el soporte separará a los iones, distribuyendo a los iones fuertemente adsorbidos sobre la superficie del soporte y, los iones débilmente adsorbidos permanecerán como soluto ocluido (20).

En términos prácticos, se debe estar consciente de que al colocar la solución en el soporte, existe la posibilidad de que el soporte sufra un fuerte ataque por la solución, si el pH es, o muy alto, o muy bajo. El grado en que es atacado el soporte dependerá obviamente, entre otras cosas, del área superficial del soporte. El carbón es relativamente inerte, particularmente en la forma altamente grafitizada, pero las alúminas de alta área (γ , ϵ , θ), son susceptibles al ataque por soluciones de alto o bajo pH, mientras que la sílice de alta área es atacada por soluciones de alto pH. Cuando existe este problema, casi siempre va relacionado con el ajuste del pH de la solución usada para la impregnación, de tal manera que se estabilice algún ión metálico específico en solución: entonces, debe establecerse la prioridad entre la estabilidad del ión y el ataque al soporte. Es necesario señalar que cuando esto sucede, deben escogerse cuidadosamente al ácido o a la base que se van a añadir, pues si se desea evitar la contaminación del catalizador, no deben ser volátiles. Además, cuando se usan ácido o base en una solución de pH no controlado, el problema del ataque al soporte puede ser difícil de evitar completamente, aún cuando el pH de la solución inicial se haya ajustado a un valor consistente con la estabilidad del soporte, ya que la concentración del ácido o la base puede aumentar durante el proceso

de secado. Aún cuando la solución usada para la impregnación no contenga ácido o base adicionados, la habilidad de un soporte para reaccionar con ácidos o bases puede ser importante. Por ejemplo, si el soporte funciona como una base, el grado de hidrólisis del soluto se realzará, si va acompañada por la liberación del ácido.

Basándonos en los antecedentes expuestos anteriormente, en este trabajo se realizó un estudio del comportamiento catalítico de sistemas constituidos por rutenio soportado.

Puesto que el rutenio es un metal difícil de dispersar, se seleccionaron algunos cúmulos metálicos de rutenio, para observar si la variación en el precursor originaba mejores dispersiones y alteraciones en el patrón de selectividad en la reacción de hidrogenólisis de metilciclopentano, así como el efecto del soporte (Capítulo I).

Para poder estudiar variaciones tanto en actividad como en selectividad, se procedió a adicionar un segundo metal, catalíticamente activo, como es el platino, y simultáneamente se analizó el efecto de cambiar el soporte. Las reacciones que se eligieron fueron la hidrogenación de benceno (un solo producto de reacción: Capítulo II), y la hidrogenación de o-xileno (permite estudiar variaciones en la selectividad: Capítulo III).

Finalmente, se analizó el comportamiento de los sistemas descritos respecto al autoenvenenamiento, ya que el rutenio manifiesta una fuerte pérdida de actividad en función del tiempo (Capítulo IV).

REFERENCIAS

- 1.-G. C. Bond and J. Turkevich, Trans. Faraday Soc., **49**, 281 (1953).
- 2.-D. Briggs, J. Dewing, A. G. Burden, R. B. Moyes and P. Wells, J. Catal., **65**, 31 (1983).
- 3.-J. H. Sinfelt, Catal. Reviews, **3**, 175 (1970).
- 4.-G. M. Schwab, Adv. Catal., **27**, 1 (1978).
- 5.-F. Solymosi, Catal. Reviews, **16**, 191 (1977).
- 6.-M. J. Yacamán, S. Fuentes y J. M. Domínguez, Surf. Sci., **106**, 472 (1981).
- 7.-"Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis". Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 11. Elsevier Scientific Publishing Co. (1982).
- 8.-J. M. Thomas. "Introduction To The Principles Of Heterogeneous Catalysis". Academic Press, London, New York, (1967).
- 9.-P. Wynblatt y N. A. Gjostein, Prog. Solid State Chem., **9**, 21 (1973).
- 10.-P. C. Flynn y S. E. Wanke, J. Catal., **37**, 432 (1974).
- 11.-"Catalyst Deactivation". Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 6. Elsevier Scientific Publishing Co. (1980).
- 12.-A. Ozaki y K. K. Kimura, J. Catal., **3**, 179 (1964).

- 13.-M. Boudart, Adv. Catal., 20, 153 (1969).
- 14.-J. Barbier, A. Morales, P. Marecot y R. Maurell, Bull. Soc. Chim. Belg., 88, 569 (1979).
- 15.-A. Román y B. Delmon, J. Catal., 30, 333 (1973).
- 16.-B. Delmon, Bull. Soc. Chim. France, 590 (1961).
- 17.-H. Charcosset, R. Frety, Y. Trambonze y M. Pettre In "Reactivity of Solids": Proc. 6th Int. Symp. on the "Reactivity of Solids". Wiley-Interscience, New York, p. 171 (1969).
- 18.-C. Corolleur, F. G. Gault, D. Juttard, G. Maire and J. M. Muller, J. Catal., 27, 466 (1972).
- 19.-T. A. Dorling and R. L. Moss, J. Catal., 7, 378 (1967).
- 20.-J. R. Anderson. "Structure of Metallic Catalysts". Academic Press Inc. London (1975).
- 21.-T. A. Dorling, B. W. J. Lynch y R. L. Moss, J. Catal., 20, 190 (1971).
- 22.-G. M. Schwab, Disc. Faraday Soc., 8, 166 (1950).
- 23.-D. A. Dowden and P. Reynolds, Disc. Faraday Soc., 8, 184 (1950).
- 24.-R. J. Best and W. W. Russell, J. Amer. Chem. Soc., 76, 838 (1954).
- 25.-W. K. Hall and P. H. Emmet, J. Phys. Chem., 62, 816 (1958).
- 26.-W. K. Hall and P. H. Emmet, J. Phys. Chem., 63, 1102 (1959).
- 27.-J. S. Campbell and P. H. Emmet, J. Catal., 7, 252 (1967).
- 28.-J. H. Sinfelt, J. L. Carter and D. J. C. Yates, J. Catal. 24, 283 (1972).
- 29.-V. Ponc and W. M. H. Sachtler, J. Catal., 24, 250 (1972).
- 30- G. C. Bond, "Catalysis by Metals", p. 484, Academic Press, New York, (1962).

- 31.-G. Leclercq, H. Charcosset, R. Maurel, C. Betizeau, C. Bolivar, R. Frety, D. Jaunay, H. Mendet y L. Tournayan, Bull. Soc. Chim. Belg., **88**, 577 (1979).
- 32.-A. O'Cinneide y F. G. Gault, J. Catal. **37**, 311 (1975).
- 33.-J. R. Van Shaick, R. D. Dessing y V. Ponec, J. Catal. **38**, 273 (1975).

CAPITULO I.

CATALIZADORES DE Ru SOPORTADOS EN MgO , SiO_2 Y TiO_2

EFECTO DEL PRECURSOR

En general, los catalizadores metálicos más empleados están constituidos por un gran número de átomos dispersados en un soporte óxido poroso de alta área superficial. Es una práctica común para los investigadores de reacciones catalizadas por metales, determinar de qué manera se convierten las moléculas de hidrocarburo de reactivos a productos. Sin embargo, los catalizadores convencionales normalmente contienen una amplia variedad de tipos de sitios en la superficie, y esta distribución de tamaños de partículas de los cristalitos metálicos, casi siempre dificulta la determinación de la dependencia del carácter catalítico con el tamaño del cristalito metálico y la estructura superficial. En consecuencia, la actividad observada es un promedio estadístico, obtenido sumando las actividades presentadas por sitios con configuraciones atómicas diferentes.

Por estas razones, ha surgido la necesidad de implementar nuevos métodos para la preparación de catalizadores metálicos soportados que permitan experimentos sistemáticos con muestras que posean cristalitos prácticamente uniformes en tamaño y estructura.

En la literatura reciente se reportan un gran número de métodos preparativos, por medio de los cuales, se forman catalizadores a

partir de materiales que incorporan complejos mononucleares o cúmulos moleculares enlazados al soporte (1 - 5). Controlando la velocidad de las reacciones químicas de "ataque" a los complejos o cúmulos, y controlando la velocidad de difusión de las especies metálicas en el soporte, se esperaría poder "diseñar" la distribución de tamaños de los cristalitas resultantes. Desde luego, esta distribución estará influenciada por el metal, los ligandos unidos originalmente al metal y, por las características del soporte.

Los cúmulos metálicos por sí mismos, o son catalíticamente inactivos, o su actividad es muy pequeña. Sin embargo, estos compuestos pueden activarse y convertirse en buenos catalizadores, impregnándolos en soportes convencionales y eliminando a sus ligandos por efecto de temperatura. La descomposición de los cúmulos soportados da lugar a la formación de partículas superficiales dispersas que contienen un número indefinido de átomos metálicos. Por ejemplo, se ha observado que la reducción de cúmulos organometálicos soportados de Ni, Pd, y Pt, produce partículas metálicas con dispersiones esencialmente mayores que las obtenidas por técnicas tradicionales de preparación de catalizadores (6 -8).

Además, los catalizadores preparados a partir de cúmulos metálicos, pueden combinar la alta reactividad asociada a los catalizadores metálicos heterogéneos con la alta selectividad característica de algunos cúmulos metálicos catalíticamente activos en solución homogénea. Si se pudieran obtener sitios con estructuras nuevas, ésto podría originar selectividades especiales.

Uno de los primeros estudios que reportan la estabilización de cúmulos metálicos en soportes óxidos típicos fué el de Robertson and Webb (9), en el cual se soportó $\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\}$ en sílice. Ellos reportan que a bajas temperaturas ($<127^\circ\text{C}$), la estructura del esqueleto metálico permanece intacta en la superficie, pero a mayores temperaturas, el cúmulo se descompone formando complejos de Ru mononucleares.

Kuznetsov y col (10), prepararon catalizadores de Ru soportados en SiO_2 y Al_2O_3 usando como precursores $\{\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\}$, $\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\}$ y $\{\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}\}$. Los espectros de IR mostraron que todos los cúmulos se convirtieron en cúmulos mononucleares, que aparentemente incluían las mismas especies observadas por Robertson y Webb (9). Los catalizadores de Ru soportados en SiO_2 y Al_2O_3 , después de reducirse en hidrógeno a temperaturas mayores a 400°C , sufrieron agregación y formaron cristalitos.

A últimas fechas, el número de publicaciones que involucran síntesis de catalizadores soportados a partir de cúmulos metálicos, es bastante grande. La mayoría de estos trabajos utilizan como precursores, cúmulos de osmio y, en menor número, de rodio, pero también existen ejemplos en que se utilizan cúmulos de rutenio (11 - 13).

Puesto que el rutenio es un metal difícil de dispersar utilizando técnicas convencionales se pensó en la posibilidad de utilizar como

precursores, cúmulos de Ru bien caracterizados como son $\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\}$ y $\{\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\}$ y, soportarlos en SiO_2 , TiO_2 y MgO . De esta manera, se tendría la opción de analizar paralelamente el efecto producido por un precursor no tradicional, y el efecto del soporte. Se eligió la hidrogenólisis de metilciclopentano como reacción prueba, para medir actividad y selectividad. Para poder realizar comparaciones, se sintetizaron catalizadores tradicionales de Ru soportado en los mismos soportes, usando como precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en medio acuoso.

SINTESIS DE CATALIZADORES

La síntesis de los precursores $\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\}$ y $\{\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\}$, se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura (14, 15). Para la obtención de los catalizadores, se procedió a impregnar a los precursores en los tres diferentes soportes: SiO_2 (F-2 Akzochemie, $440 \text{ m}^2/\text{g}$), TiO_2 (Degussa, $40 \text{ m}^2/\text{g}$) y MgO (Baker, $31 \text{ m}^2/\text{g}$), en solución de n-hexano puro. Posteriormente, los catalizadores se llevaron a sequedad en corriente de nitrógeno puro.

Los catalizadores tradicionales se prepararon por impregnación de los soportes con soluciones acuosas de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ICN Pharmaceutical, Inc.), y se llevaron a sequedad.

El contenido metálico de todos los catalizadores (a base de cúmulos metálicos o tradicionales) fué de 1% en peso.

Todas las muestras se sometieron a reducción a 400 °C en flujo de hidrógeno (10 ml/s), durante 4h.. En ningún caso se realizó el tratamiento de calcinación, ya que el rutenio tiende a formar óxidos muy estables.

CARACTERIZACION

La caracterización de la superficie de los catalizadores se realizó por quimisorción de CO (Matheson UHP), en un sistema volumétrico convencional (Fig. 1.1).

En la literatura, se ha reportado que en algunos casos, el CO forma enlaces múltiples con los átomos de Ru superficiales. La formación de policarbonilos se ha observado a altas dispersiones, de acuerdo a estudios realizados con IR (16 - 18), detectándose la presencia de grupos $\text{Ru}(\text{CO})_2$. Un método alternativo para evitar la formación de policarbonilos consiste en precubrir la superficie con hidrógeno, antes de la adsorción de CO (19).

En un estudio por IR, de la adsorción de CO sobre las formas reducida y oxidada de Ru/SiO_2 , Brown y González (20) encuentran que el CO se adsorbe de diferente manera en cada forma del Ru. Para la forma reducida, se observan una banda intensa a 2030 cm^{-1} y dos bandas débiles a 2150 y 2080 cm^{-1} , asignándose la primera al alargamiento vibracional de la molécula de CO linealmente adsorbida sobre un sitio superficial de Ru y las otras dos a la adsorción de CO sobre sitios

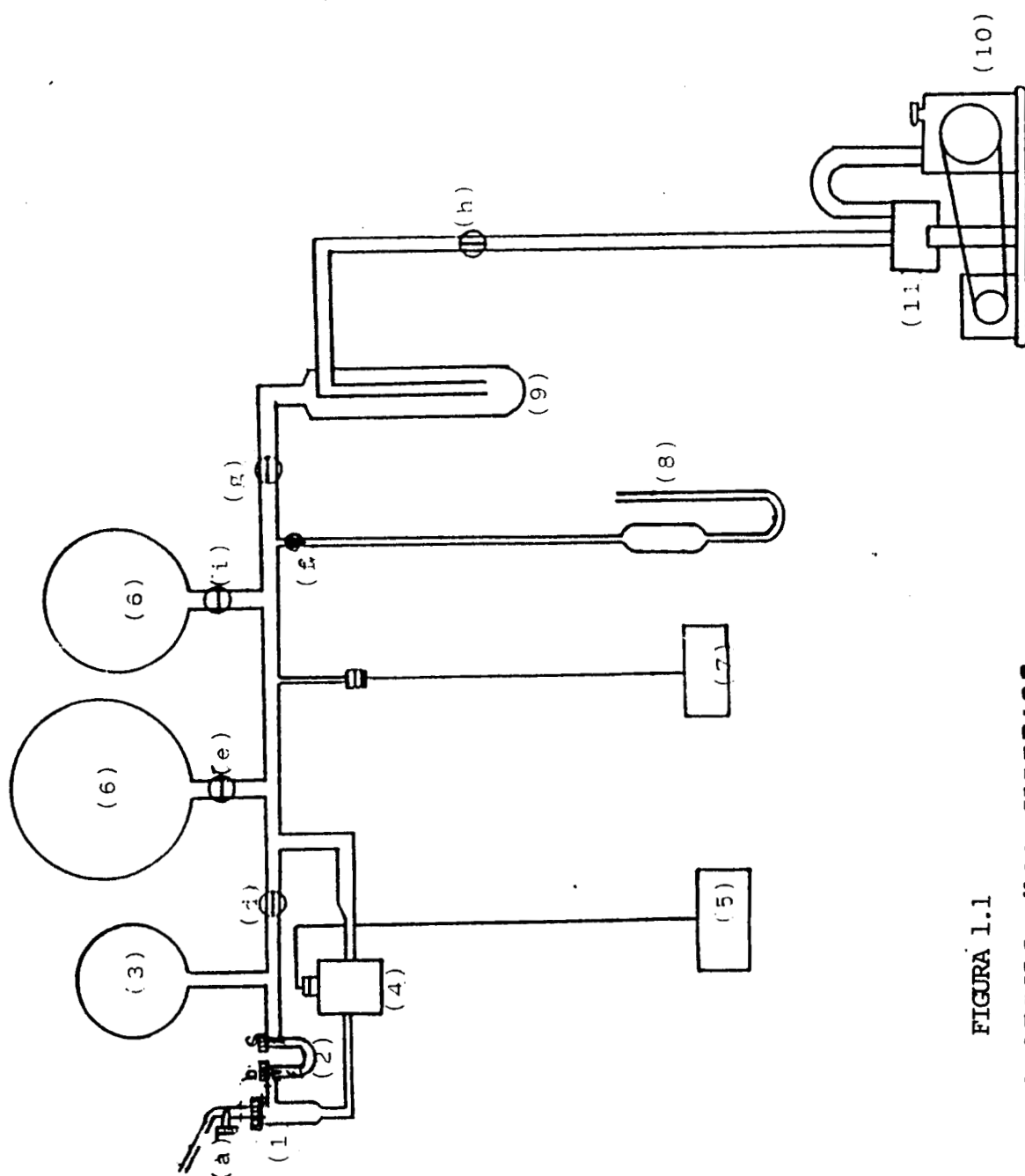


FIGURA 1.1

SISTEMA VOLUMETRICO

SISTEMA VOLUMETRICO

- 1.-Celda de adsorción.
 - 2.-"U" de vidrio con un volumen conocido.
 - 3.-Matraz de reserva para gases.
 - 4.-Transductor.
 - 5.-Lector digital de presión.
 - 6.-Matraces para almacenamiento de gases.
 - 7.-Medidor de presión.
 - 8.-Manómetro diferencial de mercurio.
 - 9.-Trampa de impurezas, a temperatura de nitrógeno líquido.
 - 10.-Bomba mecánica de paletas.
 - 11.-Bomba de difusión de aceite.
- a-h Llaves sin grasa para alto vacío.

de Ru perturbados por átomos de oxígeno. Las dos bandas no pueden ser asignadas a adsorciones múltiples como han sugerido algunos investigadores (21, 16), ya que la intensidad de la banda en 2030 cm^{-1} no sufre cambios por la presencia de estas bandas. Para la forma oxidada, las intensidades de las bandas observadas a 2135 y 2080 cm^{-1} se incrementan, y la banda de 2030 cm^{-1} decrece. La banda de 2135 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de una molécula de CO adsorbida sobre un sitio superficial de RuO; la banda de 2080 cm^{-1} se debe a la molécula quimisorbida sobre un átomo de rutenio perturbado por un átomo de oxígeno cercano. Así, en base a las intensidades relativas de las tres bandas de CO, se puede saber cuando el rutenio superficial está en estado oxidado o reducido (22). Es claro, que bajo estas condiciones experimentales, no se evidencia la formación de policarbonilos.

En nuestro caso, la determinación experimental se realizó reactivando muestras de 200 mg de cada catalizador a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante una hora en flujo de hidrógeno (1 ml/s). Las muestras se evacuaron posteriormente durante una hora a esa temperatura. Después se disminuyó la temperatura a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se introdujo hidrógeno; posteriormente, se bajó la temperatura a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se quimisorbió CO. Se utilizó la relación estequiométrica $\text{CO/Ru} = 1$ para calcular la dispersión y el tamaño de partícula (19).

Para corroborar los resultados obtenidos por quimisorción de CO, se estudiaron algunas muestras por microscopía electrónica. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.1

Tabla 1.1- Dispersión (%) y tamaño de partícula (d: nm) de los catalizadores de Ru (al 1%) soportados.

	SiO ₂			TiO ₂			MgO		
	%D _{CO}	d _{CO}	d _{ME}	%D _{CO}	d _{CO}	d _{ME}	%D _{CO}	d _{CO}	d _{ME}
RuCl ₃	51	1.8	1.2	23	4.2	-	12	8.1	2.2
Ru ₃ (CO) ₁₂	32	3.0	2.7	20	4.8	-	38	2.5	2.6
H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂	32	3.0	2.5	31	3.1	-	46	2.1	2.4

CO: quimisorción de CO

ME: microscopía electrónica

HIDROGENOLISIS DE METILCICLOPENTANO (MCP)

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor diferencial de lecho fijo, conectado a un cromatógrafo de gases para el análisis de los productos (Fig. 1.2). Las características y condiciones experimentales del cromatógrafo fueron: Perkin Elmer 3920, con detector de ionización de flama, columna de acero inoxidable de 1/8" de diámetro y 2m de longitud, empacada con SE-30 como soporte y 8% Carbowax W como fase activa. La temperatura de la columna fué de 40 °C. El integrador acoplado al cromatógrafo fué Shimadzu modelo C-R1A.

Muestras de catalizador de 100 mg, se reactivaron a 400 °C durante una hora en flujo de hidrógeno (1 ml/s). La temperatura de reacción fué de 220 °C, para asegurar que el principal producto de reacción fuera el metano. La presión de vapor del MCP fué de 13.51 torr. Puesto que los catalizadores mostraron una fuerte desactivación, las medidas se realizaron por la técnica de pulsos.

En la Tabla 1.2, se muestran las actividades por sitio (TOF) obtenidas para los diferentes catalizadores. En las Tablas 1.3 y 1.3a, se reporta el patrón de selectividad, observándose que el principal producto es el metano, ya que el Ru metálico a altas temperaturas, presenta hidrogenólisis extensiva (23, 24).

Para poder obtener una información más completa del comportamiento catalítico de estos sistemas, también se hicieron medidas de desactivación en continuo, bajo las mismas condiciones

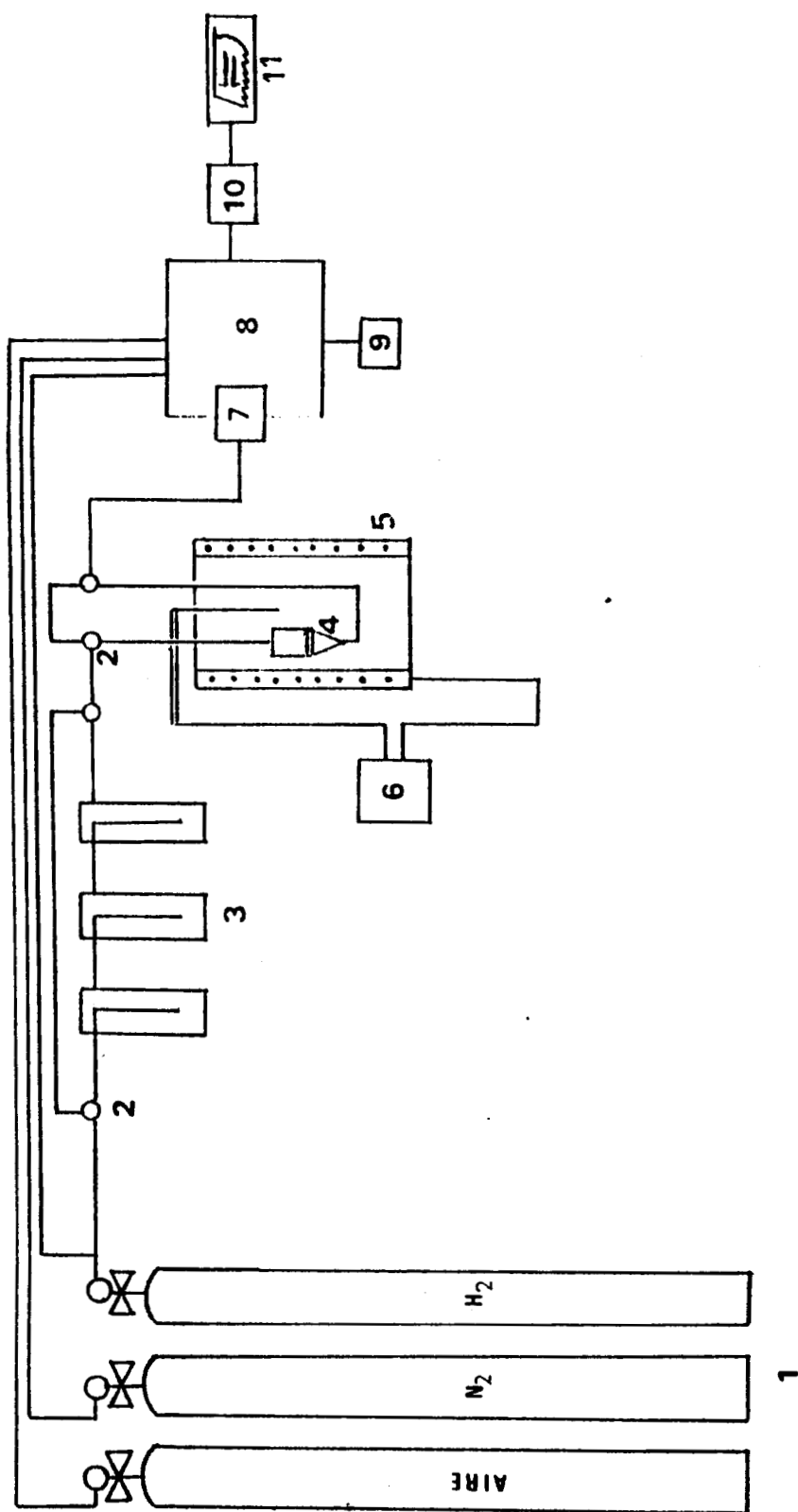


FIGURA 1.2
SISTEMA CATALITICO

SISTEMA CATALITICO

- 1.-Suministro de gases.
- 2.-Llaves de cuatro vías que permiten aislar el saturador, de tal modo, que sólo pase hidrógeno a través del reactor, o aislar el reactor, para que no haya flujo de gas a través de él, o bien, hacer pasar hidrógeno a través del saturador para arrastrar al sustrato y pasar la mezcla a través del reactor.
- 3.-Saturador: Contiene al sustrato y se encuentra sumergido en un baño a temperatura constante, para controlar la presión de vapor del sustrato.
- 4.-Reactor diferencial de lecho fijo.
- 5.-Horno eléctrico.
- 6.-Lector digital de temperatura.
- 7.-Válvula de muestreo.
- 8.-Cromatógrafo de gases.
- 9.-Medidor de flujo.
- 10.-Detector.
- 11.-Registrador-integrador.

Tabla 1.2. - Actividad catalítica (TOF) de los catalizadores de rutenio soportados en la hidrogenólisis de metilciclopentano a 220 °C.

	SiO ₂	TiO ₂	MgO
RuCl ₃	8.3	6.9	49.0
Ru ₃ (CO) ₁₂	14.0	8.0	7.8
H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂	4.0	3.9	3.0
TOF (10 ³) molécula/sitio seg.			

TABLA 1.3.-Patrón de selectividad en la hidrogenólisis de metilciclopentano con catalizadores de Ru soportados.

	%C _T	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	iC ₅	nC ₅	2MeP	3MeP	nH
Ru ₃ /S	10.0	64.3	3.5	8.6	1.5	6.4	1.2	8.6	4.5	1.3
Ru ₄ /S	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ru/S	6.0	66.3	3.5	6.8	1.5	5.3	1.3	8.5	5.3	1.4
Ru ₃ /T	2.3	53.9	3.5	6.9	1.8	8.1	2.2	15.2	8.2	—
Ru ₄ /T	1.7	54.7	3.8	6.5	1.8	7.1	2.0	14.3	7.8	1.8
Ru/T	2.4	51.9	3.9	5.0	2.4	6.7	3.2	17.0	9.8	—
Ru ₃ /M	2.7	44.8	4.9	6.6	2.3	7.8	2.5	19.4	8.6	2.8
Ru ₄ /M	2.1	44.8	2.5	2.9	1.1	5.0	1.4	26.2	13.0	3.0
Ru/M	8.1	97.3	0.7	1.2	0.1	0.5	—	0.2	—	—

Ru₃: Ru₃(CO)₁₂

S: SiO₂

Ru₄: H₄Ru₄(CO)₁₂

T: TiO₂

Ru: RuCl₃

M: MgO

Tabla 1.3a. -Selectividad a metano (% mol) en la hidrogenólisis de metilciclopentano a 220 °C, con los catalizadores de rutenio soportados.

	SiO ₂	TiO ₂	MgO
RuCl ₃	66.3	51.9	98.0
Ru ₃ (CO) ₁₂	64.0	53.8	44.3
H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂	—	54.7	43.4

experimentales utilizadas para medir actividad. En la Tabla 1.4, se reportan las constantes de desactivación de los catalizadores, que fueron calculadas de acuerdo a la literatura (25, 26). Al graficar el inverso de la conversión en función del tiempo, se obtuvieron líneas rectas que evidenciaron una desactivación de segundo orden (Fig. 1.3).

DISCUSION

Del análisis de los resultados experimentales, podemos observar que, de acuerdo a la Tabla 1.1, existe una buena concordancia entre los valores obtenidos por quimisorción de CO y por microscopía electrónica, para todos los catalizadores soportados en SiO_2 o TiO_2 y para los catalizadores soportados en MgO que usaron como precursores cúmulos de Ru. Sin embargo, existe una diferencia considerable en los valores obtenidos por estas dos técnicas para el catalizador preparado con RuCl_3 y soportado en MgO ($d_{\text{CO}} = 8.1 \text{ nm}$, $d_{\text{me}} = 2.2 \text{ nm}$). De modo que podemos pensar que el método de preparación influye en las propiedades quimisorptivas del Ru soportado en MgO.

La gran diferencia en tamaño de partícula podría ser explicada asumiendo que la quimisorción de CO se ve disminuida por la presencia del cloro (proveniente del RuCl_3), ya que se ha reportado que las propiedades quimisorptivas de los metales pueden modificarse por la presencia del cloro (27). Sin embargo, de ser así, este efecto también debería manifestarse en cualquier soporte y, en este caso no se observa en los catalizadores preparados a partir de RuCl_3 y soportados

Tabla 1.4.- Constantes de desactivación (10^3) para la
hidrogenólisis de metilciclopentano.

	SiO ₂	TiO ₂	MgO
RuCl ₃	1.36	0.70	0.07
Ru ₃ (CO) ₁₂	1.19	0.58	0.33
H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂	1.17	0.69	0.44

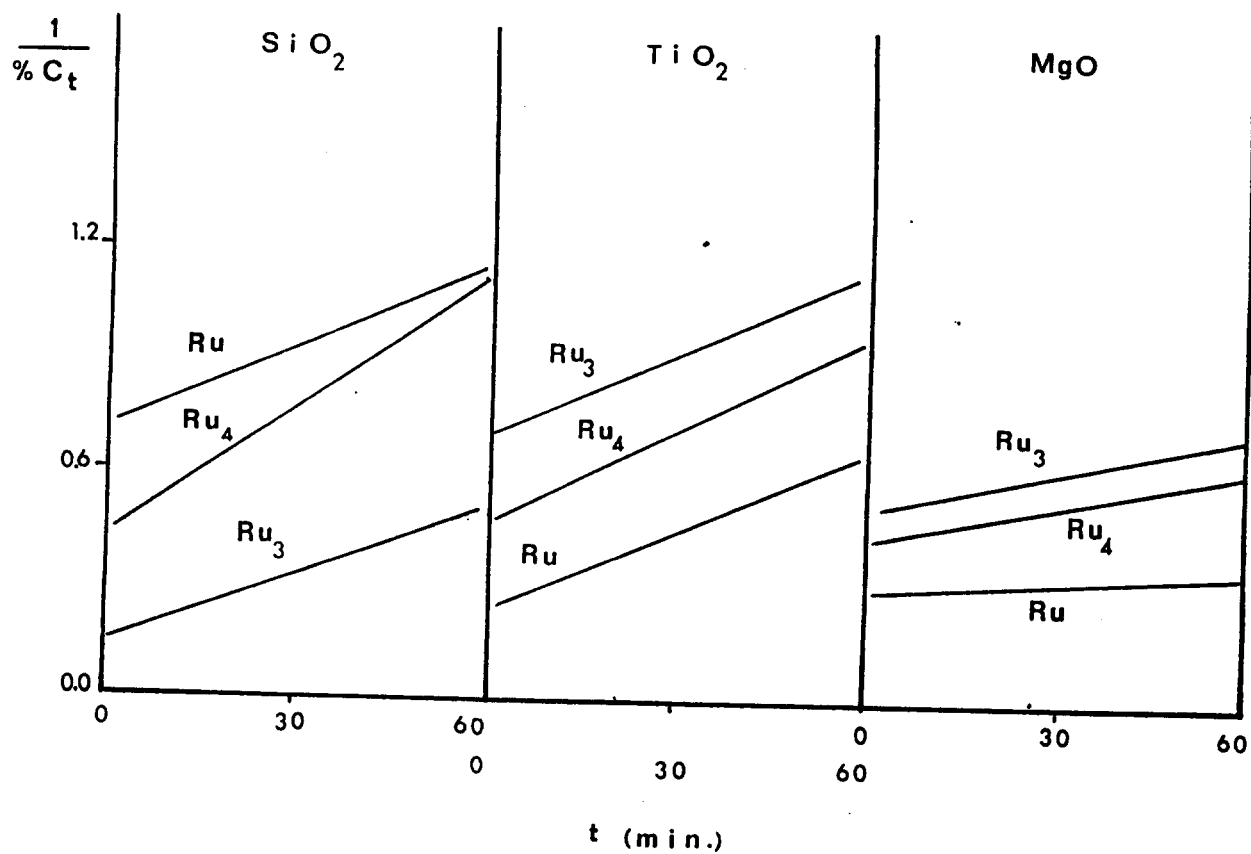


FIGURA 1.3. Curvas de desactivación para los diferentes catalizadores Ru/Soporte

$\text{Ru}:\text{RuCl}_3$ $\text{Ru}_3:[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ $\text{Ru}_4:[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$

en SiO_2 y TiO_2 . Ahora bien, la diferencia también podría explicarse considerando que las partículas de Ru están oxidadas, ya que se ha establecido (28), que el rutenio se oxida más fácilmente cuando está soportado en MgO que cuando está soportado en SiO_2 . Sin embargo, con esta explicación no podría justificarse la alta actividad mostrada (Tabla 2), con átomos de rutenio oxidados. Una hipótesis alternativa, es que la solución acuosa del RuCl_3 reacciona con el soporte produciendo, ya sea compuestos tipo perovskita (MgRuO_3) (29) (lo cual no es muy probable ya que estos compuestos solo se forman a altas temperaturas y en tratamientos con O_2 , y nuestros catalizadores se redujeron sin precalcínación), o que, el MgO se hidroliza en el medio acuoso produciendo especies del tipo $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Recientemente, Poels et al (30), en el estudio de la síntesis de metanol con rodio y paladio soportados en magnesia, reportan que las especies de MgO hidrolizada pueden ser las responsables de los pequeños valores de quimisorción de CO y H_2 observados. Este material puede bloquear las partículas metálicas durante los tratamientos de reducción-deshidratación, dando lugar a una dispersión menor que la esperada a través de microscopía electrónica. Aparentemente, en nuestro estudio, el catalizador RuCl_3/MgO se comporta de la misma manera que la propuesta por Poels (30). Desde luego, este efecto no se observa en los catalizadores preparados a base de clusters y soportados en magnesia, ya que se usaron soluciones de n-hexano en su preparación.

En la Tabla 1.2 puede observarse que al comparar los valores de las actividades por sitio de los sistemas estudiados, ya sea para un mismo soporte o para un mismo precursor, las diferencias encontradas

son muy pequeñas (menores a 3 veces), si los soportes son SiO_2 o TiO_2 . Sin embargo, cuando el soporte es magnesia, las diferencias en actividad son mayores, siendo el catalizador tradicional el más activo. En general, las reacciones de hidrogenólisis se consideran sensibles a efectos de tamaño de partícula (31 - 33). Algunos autores han reportado que las pequeñas partículas son las menos activas (31), mientras que otros autores (32), han reportado lo contrario. Para unificar estas observaciones contradictorias, Schepers et al (33), han reportado recientemente, que además de las diferencias intrínsecas en el comportamiento de las pequeñas y grandes partículas, también existen diferencias inducidas por venenos.

El alto valor de la actividad por sitio observado en el catalizador RuCl_3/MgO , puede explicarse por la formación de pequeños aglomerados metálicos, producidos a consecuencia del bloqueo con el soporte, siendo las partículas pequeñas las que muestran la mayor actividad (32). Sin embargo, el catalizador $\text{RuCl}_3/\text{SiO}_2$ también posee un tamaño de partícula pequeño, pero su actividad es mucho menor que la observada en el catalizador RuCl_3/MgO . Es por esto, que pensamos que en este sistema catalítico, los efectos propuestos por Schepers et al (33) juegan un papel importante en la actividad catalítica.

En la Tabla 1.4, podemos observar que el valor de la constante de desactivación del catalizador $\text{RuCl}_3/\text{SiO}_2$, es mayor que la mostrada por el catalizador RuCl_3/MgO . La autodesactivación puede ser consecuencia de una mayor producción de compuestos olefínicos, que originan un amplio depósito de coque en el soporte (34). El bloqueo parcial de las

partículas metálicas con el soporte puede inhibir la polimerización de productos deshidrogenados, lo cual, puede explicar que la constante de desactivación del catalizador RuCl_3/MgO sea tan pequeña.

CONCLUSIONES

Las observaciones experimentales discutidas anteriormente pueden resumirse en los siguientes puntos:

- a)-No existe efecto de la naturaleza del precursor en la dispersión de los catalizadores soportados en SiO_2 y TiO_2 .
- b)-El catalizador preparado con RuCl_3 en MgO presenta propiedades totalmente diferentes a las de sus homólogos.
- c)-La diferencia en el tamaño de partícula obtenido por microscopía electrónica y quimisorción, la mayor actividad por sitio, la ausencia de desactivación y la enorme selectividad a la formación de metano, presentados por el catalizador RuCl_3/MgO , deben tener su origen en el medio acuoso empleado en su preparación.
- d)-La hidrólisis del MgO , conduce a la formación de compuestos estables que se depositan en la superficie metálica, impidiendo la quimisorción de CO y la desactivación y, por lo tanto, manifestando una mayor actividad por sitio.

REFERENCIAS

- 1.-J. P. Collman, L. S. Hegedus, M. P. Cooke, J. R. Norton, G. Dolcetti and D. N. Marquardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1789 (1982).
- 2.-J. R. Anderson, P. S. Elmes, R. F. Howe and D. E. Mainwaring, *J. Catal.*, **50**, 508 (1977).
- 3.-M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 2268, 2273 (1978).
- 4.-J. L. Bilhou, V. Bilhou-Bougnol, W. F. Graydon, J. M. Basset, A. K. Smith, G. M. Zandeighi and R. J. Ugo, *Organometal. Chem.*, **153**, 73 (1978).
- 5.-M. S. Jarrell, B. C. Gates and E. D. Nicholson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5727 (1978).
- 6.-Yu. I. Yermakov, *Cat. Rev. -Sci. Eng.*, **13** (1), 77 (1976).
- 7.-Yu. I. Yermakov, "Catalysis", Ed. by J. W. Hightower, V. 1, p. 705, North-Holland Publishing Co., Amsterdam-London, (1973).
- 8.-Yu. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, *Kinetika i Kataliz*, **18**, 1167 (1977).
- 9.-J. Robertson and G. Webb, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **341**, 383 (1974).
- 10.-V. L. Kuznetsov, A. T. Bell and Yu. I. Yermakov, *J. Catal.*, **65**, 374 (1980).
- 11.-Z. Otero-Schipper, J. Lieto and B. C. Gates, *J. Catal.*, **63**, 175 (1980).
- 12.-Y. Doi, K. Yano, A. Yakota, H. Miyake and K. Soga, *Proc. Int. Cong. Catal IV*, 689, Berlin (1984), Ed. Dechema.
- 13.-S. Uchiyama and B. C. Gates, *J. Catal.*, **110**, 388 (1988).

- 14.-S. A. R. Knox, J. W. Koepke, M. A. Andrews and H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., **97**, 3942 (1975).
- 15.-C. R. Eady, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, M. Mcpartlin and W. J. H. Nelson, J. Chem. Soc. Dalton, **383** (1980).
- 16.-R. A. Dalla Betta, J. Phys. Chem., **79**, 2519 (1975).
- 17.-C. S. Kellner and A. T. Bell, J. Catal., **75**, 251 (1982).
- 18.-Wei Chem Hsiu, Z. Zhong and J. M. White, J. Catal., **90**, 119 (1984).
- 19.-G. Corro and R. Gómez, React. Kinet. Catal. Lett., **12**, 145 (1979).
- 20.-F. M. Brown and D. R. González, J. Phys. Chem., **80**, 15 (1976).
- 21.-M. Kobayashi and T. Shirasaki, J. Catal., **28**, 239 (1973).
- 22.-F. M. Brown and D. R. González, J. Catal., **44**, 477 (1976).
- 23.-J. H. Sinfelt, Catal. Rev., **223** (1968).
- 24.-J. H. Sinfelt and D. J. S. Yates, J. Catal., **10**, 368 (1968).
- 25.-S. Fuentes, F. Figueras and R. Gómez, J. Catal., **68**, 419 (1981).
- 26.-L. E. Germain and R. C. R. Maurel, Acad. Sci. Ser. C, **247**, 1854 (1958).
- 27.-T. Narita, H. Miura, K. Sugiyama, T. Matsuda and R. González, J. Catal., **103**, 492 (1987).
- 28.-A. Bossi, F. Garbassi, G. Petrini and L. Zanderighi, Faraday Trans. I., **78**, 1029 (1982).
- 29.-S. J. Tauster, L. L. Maurel and J. P. De Luca, J. Catal., **48**, 258 (1977).
- 30.-E. D. Poels, P. J. Mangnus, S. V. Welzen and V. Ponec, Proc. 7th Int. Cong. Vol. II, p. 59 (1984), Berlin, Ed. Dechema.

- 31.-E. H. Van Brookhoven, J. W. F. Schoonhoven and V. Ponec, Surf. Sci., 156, 899 (1985).
- 32.-G. C. Bond and P. A. Sermon, Gold Bull., 6, 102 (1973).
- 33.-F. J. Schepers, E. H. Van Brookhoven and V. Ponec, J. Catal. 96, 82 (1985).
- 34.-J. Barbier and P. Marecot, J. Catal., 102, 21 (1986).

CAPITULO II.

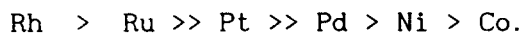
CATALIZADORES DE Ru-Pt SOPORTADOS EN GRAFITO Y SILICE EN LA HIDROGENACION DE BENCENO Y LA ELECTORREDUCCION DE OXIGENO

La hidrogenación catalítica, es una de las reacciones más utilizada en la síntesis orgánica. La mayoría de los grupos funcionales pueden ser rápidamente reducidos bajo condiciones suaves y, frecuentemente, con alta estereoselectividad. Sin embargo, es necesario elegir para cada proceso, la forma física del catalizador, así como sus características químicas y catalíticas, a fin de llevar a cabo la reacción deseada y, a la vez, evitar reacciones indeseables.

Cuando se usan metales nobles en la preparación del catalizador, éstos están casi siempre soportados, con lo cual se forma un catalizador más efectivo. Se han utilizado un gran número de materiales como soportes de catalizadores en reacciones de hidrogenación, en particular alúmina, sílice-alúmina, o alguna variedad de carbón. La concentración del metal en los catalizadores de hidrogenación varía entre 100% y menos de 1%. A menor concentración del metal, mayor velocidad específica (1). La temperatura afecta de manera importante la velocidad, la selectividad y la vida del catalizador. En general, la velocidad de la hidrogenación aumenta al aumentar la temperatura.

Los anillos aromáticos son más difíciles de hidrogenar que los dobles enlaces olefínicos aislados, debido a su resonancia de

estabilización, y el principal problema que se presenta, es el control de la estereoquímica o la regioselectividad. Greenfield (2), de acuerdo con otros autores, ha establecido la siguiente secuencia, en orden decreciente de la velocidad en la actividad de hidrogenación de benceno e isobutilbenceno:



El Rh (3) y el Ru, son excelentes catalizadores para la reducción de anillos aromáticos. Con estos catalizadores puede prevenirse la reducción de otras funciones (4 - 10). El agua posee un poderoso efecto promotor únicamente en la catálisis con Ru (11). El platino, especialmente como óxido de platino, ha sido utilizado por muchos investigadores.

Las reacciones de hidrogenación (12, 13) y deshidrogenación (14) con catalizadores Ru-Pt, ya han sido estudiadas, y en general, se atribuye un efecto sinérgico a estos catalizadores. La actividad catalítica de estos catalizadores bimetálicos es mayor que la de los catalizadores monometálicos de Pt o Ru. Este efecto también se ha encontrado en las reacciones de intercambio con deuterio (15). Para la hidrogenación de benceno, se ha observado un máximo en la actividad por sitio catalítico a una fracción de 55% de átomos de Ru (12). Bond et al (16), han observado para la hidrogenación de nitrobenceno y nitroanilina en fase líquida, un máximo en la actividad cuando el catalizador contiene 30% de Ru. Engels et al (14), han estudiado la deshidrogenación de ciclohexano con catalizadores Pt-Ru no soportados, y han encontrado dos máximos en la actividad catalítica,

correspondientes a 20% y 40% atómico de Ru, respectivamente, dependiendo del tratamiento con hidrógeno de los catalizadores.

La hidrogenación de benceno es una reacción insensible a la estructura, es decir, es del tipo clasificado por Boudart (17) como fácil. Por lo tanto, resulta adecuada para el estudio de efectos metal-metal/soporte. Aunque probablemente procede a través de pasos que involucran al ciclohexadieno y al ciclohexeno, estos productos intermediarios no han sido aislados bajo las condiciones de hidrogenación usuales. La razón de esto, es aparentemente el valor de las constantes de velocidad para su hidrogenación (18). Por lo tanto, sólo se detecta un producto de reacción, ciclohexano, lo cual facilita la determinación de la actividad catalítica.

En este trabajo, se realiza un estudio comparativo de la actividad catalítica de catalizadores mono y bimetalicos de Ru y Pt soportados en SiO_2 y grafito, en la reacción de hidrogenación de benceno. Se analizan paralelamente, el efecto de la adición del platino (metal catalíticamente activo) a catalizadores de rutenio y, el efecto del soporte.

SINTESIS DE CATALIZADORES

Los catalizadores mono y bimetalicos de Ru, Pt y Ru-Pt, se prepararon por impregnación de los soportes con las cantidades apropiadas de soluciones acuosas de las sales H_2PtCl_6 (Merck) y

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ICN Pharmaceutical, Inc.), de tal manera que el contenido metálico total fuera de 2% en peso. Como soporte se utilizó grafito (Graphite E.G. de la Societé Carbone Lorraine). Los catalizadores soportados en SiO_2 (Cab-O--Sil grado M-5) se prepararon de tal manera, que en todos los casos se tuvieran 0.29 mmoles de metal por gramo de SiO_2 (19). Las soluciones se calentaron con agitación constante hasta sequedad. Los sólidos secos se redujeron a 400 °C en flujo de hidrógeno (1 ml/s) durante 5 h y se almacenaron.

CARACTERIZACION

Para la determinación de la dispersión de los catalizadores mono y bimetálicos Ru-Pt/grafito, se utilizaron gravimetría (electrobalanza CAHN - RH - UHV) y volumetría (equipo convencional). Las muestras se reactivaron a 400 °C durante una hora en flujo de hidrógeno (1 ml/s), y posteriormente se evacuaron durante una hora a esa temperatura.

Para las medidas de adsorción se utilizaron hidrógeno y monóxido de carbono de alta pureza (Matheson UHP).

En las medidas gravimétricas se realizaron adsorción selectiva de CO (20) y titulación de $\text{H}_2\text{-O}_2$ (21 - 25). Las condiciones utilizadas fueron, para la adsorción de CO: 70 °C, 400 torr hidrógeno y 100 torr CO. Para la titulación: 70 °C, 100 torr hidrógeno y 100 torr oxígeno.

En las determinaciones volumétricas, las isothermas de adsorción de hidrógeno, se midieron a temperatura ambiente.

Las condiciones experimentales utilizadas para los catalizadores Ru-Pt/SiO₂ se encuentran reportadas en un trabajo previo (19).

Para corroborar los resultados obtenidos por quimisorción, algunos catalizadores fueron analizados por microscopía electrónica.

En la Tablas 2.1 se muestran los resultados obtenidos, de acuerdo a los cálculos realizados con lo reportado en la bibliografía (26, 27).

ACTIVIDAD CATALITICA

La actividad catalítica de las aleaciones bimetálicas puede depender marcadamente de su composición (28 - 31). Existe evidencia experimental (31 - 33) y argumentos teóricos (24 y 34) que sugieren que la superficie de las aleaciones puede estar fuertemente enriquecida en uno de los componentes de la aleación, debido a fenómenos de segregación superficial. Los datos disponibles parecen apoyar la regla de que el componente que posee el menor calor de sublimación se segrega a la superficie. Sin embargo, otros efectos como interacciones metal-soporte (35), interacciones entre el metal y la capa quimisorbida (36), y el contenido metálico, también pueden jugar un papel importante en la modificación de la composición superficial.

Tabla 2.1a. -Caracterización de los catalizadores Ru-Pt/Grafito

%Ru masa	at. sup. tot. $_{(Q)} (10^{-18})$	%D	$\phi_{(nm)} (nm)$	$\phi_{ME} (nm)$
100	9.3	8.3	12.5	12.6
85	8.1	7.7	12.9	9.8
66	8.4	9.3	10.8	10.1
39	8.6	11.3	8.9	9.5
00	5.3	7.9	11.5	11.8

Tabla 2.1.b. -Caracterización de los catalizadores Ru-Pt/Sílice

%Ru masa	at. sup. tot. _(Q) (10^{-18})	%D	$\phi_{(nm)}$ (nm)	ϕ_{ME} (nm)
100	11.6	6.5	14.9	—
75	19.8	11.0	8.8	—
50	26.2	15.0	6.4	—
25	29.1	17.0	5.7	—
00	22.8	13.0	7.4	7.7

Uno de los estudios teóricos que conciernen con el fenómeno de segregación superficial, es el realizado por Burton y Hyman (25). Para el cálculo, utilizan la teoría de soluciones y demuestran que el componente más volátil de la aleación, se espera que en el equilibrio, segregue a la superficie. Si la aleación no presenta separación de fases en la masa, la composición superficial, X^s , se relaciona con la composición de la masa, X^m , por:

$$X_A^s / X_B^s = (X_A^m / X_B^m) e^{\Delta F/RT} \quad (1)$$

donde X_A y X_B son las fracciones atómicas de los componentes A y B respectivamente, y ΔF es la pérdida de energía libre cuando un átomo A en la masa, se mueve hacia la superficie. Si se describe la segregación superficial por la fórmula (1), solo se necesita utilizar la teoría de soluciones para calcular la entropía de la aleación, y no afecta cuál modelo se elija para calcular ΔF . Si las interacciones en la aleación son del tipo de interacciones con vecinos cercanos, y si el diagrama de fases de la aleación másica puede describirse adecuadamente por la teoría de soluciones, entonces ΔF puede aproximarse a:

$$\Delta F = \Delta Z (H_B - H_A) / Z \quad (2)$$

donde H_A y H_B son los calores de sublimación de A y B, Z es el número de vecinos cercanos que posee un átomo de la masa, y ΔZ es la deficiencia en vecinos cercanos de un átomo superficial.

Eligiendo a los metales que forman la aleación y utilizando las ecuaciones (1) y (2) para un plano cristalográfico específico y a una temperatura determinada, se puede obtener un gráfico de la concentración superficial calculada del componente A, en función de la concentración en la masa de ese mismo componente, y conocer en qué medida se presentó la segregación superficial.

En el caso en que los metales que formen la aleación sean platino y rutenio, se presenta el problema de que el sistema de cristalización del platino es cúbico, mientras que el del rutenio es hexagonal. Por lo tanto, se necesitaría conocer de manera precisa la composición superficial para conocer qué sistema va a utilizarse y con esto, hacer los cálculos. Miura et al (37) al estudiar sistemas bimetálicos Ru-Pt soportados en SiO_2 y Al_2O_3 , encuentran que en todos los casos estudiados existe enriquecimiento superficial en platino. Sin embargo, cuando el soporte es alúmina, la segregación superficial del platino se realiza en mayor grado.

Para la determinación de la actividad catalítica en la hidrogenación de benceno (Phillips Petroleum Company), se utilizó un sistema compuesto por un saturador del gas de arrastre, un reactor de vidrio de lecho fijo, un horno eléctrico, un cromatógrafo de gases y un integrador.

Las características del cromatógrafo son: Perkin Elmer modelo 3920 con detector de ionización de flama. La columna es de acero inoxidable de 1/8" de diámetro y 2m de longitud, empacada con Carbowax

20M al 8%/Chromosorb W. La columna se mantuvo a una temperatura de 70 °C, y los flujos de gases fueron: nitrógeno, 30 ml/min; hidrógeno 44 psi y aire, 32 psi. El integrador utilizado es marca Shimadzu modelo C - R1A.

En el reactor se colocó una muestra de catalizador tal que la conversión total no excediera del 10%. Se elevó la temperatura a 400 °C en flujo de hidrógeno (1 ml/s), para reactivar al catalizador a esta temperatura durante una hora. Posteriormente, se enfrió a 50 °C, que fué la temperatura de reacción. El saturador se mantuvo a 14 °C que corresponde a una presión parcial del benceno de 56 torr. Iniciada la reacción, se dejaron pasar 15 min para alcanzar el equilibrio, y se realizó la primera inyección al cromatógrafo para su análisis.

En las Tablas 2.2, se muestran las actividades por sitio calculadas de acuerdo a la bibliografía (26), para todos los catalizadores.

Debido a la magnitud del máximo encontrado en la actividad del sistema soportado en grafito, se hizo una prueba adicional aprovechando las propiedades conductoras del grafito. La reacción que se eligió fué la electrorreducción de oxígeno, con el fin de ver si el máximo en la actividad prevalecía en esta reacción.

Como el proceso de transferencia electrónica entre un electrodo y un electrolito se realiza durante la operación de una celda galvánica, en principio, es posible favorecer esta transferencia con el uso de un

Tabla 2.2 a.-Actividad por sitio (TOF) de los catalizadores Ru-Pt/Grafito en la hidrogenación de benceno a 50 °C.

%Ru masa	at. sup. tot. _(Q) (10^{-18})	%C _T	V	TOF
100	9.3	0.95	1.14	70
85	8.1	3.0	3.6	267
66	8.4	18.0	21.6	1550
39	8.6	5.0	6.0	420
00	5.3	0.4	0.5	59
TOF (10^3) molécula/sitio seg.		V (10^6) mol/g seg.		

Tabla 2.2.b-Actividad por sitio (TOF) de los catalizadores Ru-Pt/Sílice en la hidrogenación de benceno a 50 °C.

%Ru masa	at. sup. tot. _(Q) (10^{-18})	%C _T	V	TOF
100	22.8	14.54*	1.20	32
75	29.1	20.70	8.24	170
50	26.2	4.51	1.79	41
25	19.8	3.48	1.38	42
00	11.6	0.91	0.06	3

TOF (10^3) molécula/sitio seg. V (10^6) mol/g seg. *medida a 70 °C

catalizador adecuado. El catalizador participará en los procesos de adsorción, de transferencia electrónica y en la reacción superficial. Por lo tanto, el mejor catalizador será aquel que aumente las velocidades de adsorción y la reacción superficial. Sin embargo, el catalizador no debe adsorber al sustrato con un calor de adsorción tan alto que inhiba la formación del complejo activado y la subsecuente separación de productos. Con el descubrimiento de las pilas de combustible como productoras de energía, se han intensificado los esfuerzos para resolver algunos de los problemas menos controlados en catálisis, tal como la selección de un catalizador adecuado que funcione en las condiciones apropiadas para el electrodo reversible, es decir, en el equilibrio químico y en presencia de un electrolito.

Los electrocatalizadores a base de aleaciones parecen tener un gran éxito práctico en procesos industriales, tanto para la oxidación de hidrocarburos combustibles como para la reducción de oxígeno (38 - 40). Entre los sistemas estudiados, parece que el sistema Ru-Pt es uno de los más prometedores (41).

En los sistemas Pt-Ru que contienen bajos porcentajes de rutenio, se muestra que esas aleaciones pueden ser más activas en la electrorreducción de oxígeno, que el mismo platino (42). En estos trabajos se utilizaron placas metálicas como electrodos, sin embargo, casi no existe información sobre estas reacciones utilizando aleaciones Pt-Ru dispersadas, al soportarlas en grafito. Existen una gran cantidad de trabajos que estudian reacciones tales como las oxidaciones de hidrocarburos o de hidrógeno, con estos electrodos,

pero a través de las investigaciones recientes que utilizan Pt disperso soportado, se demuestra la importancia del efecto de dispersión en la cinética de la reacción de reducción del oxígeno (43).

EXPERIMENTAL

Los catalizadores se probaron en una celda electroquímica (Fig. 2.1), usando como electrolito una solución de H_2SO_4 1N saturada con oxígeno, que se obtuvo por un sistema de recirculación descrito en la literatura (44). La actividad catalítica para la electrorreducción de oxígeno se definió por la corriente medida a una polarización del electrodo de 0.25V, respecto al electrodo de referencia de sulfato mercúrico.

RESULTADOS

En la figura 2.2a, se muestra la actividad por gramo de catalizador para la electrorreducción de oxígeno, con los catalizadores Ru-Pt/C, en función del contenido de Pt en la masa. Aquí podemos observar un efecto sinérgico, ya que la actividad de las aleaciones con contenidos de 34 y 61% de Pt, es mayor que la del sistema monometálico de Pt. Sin embargo, al graficar los valores de actividad, pero expresados por átomo metálico (Fig. 2.2b), se observa un aumento de la actividad específica en función del contenido de Pt,

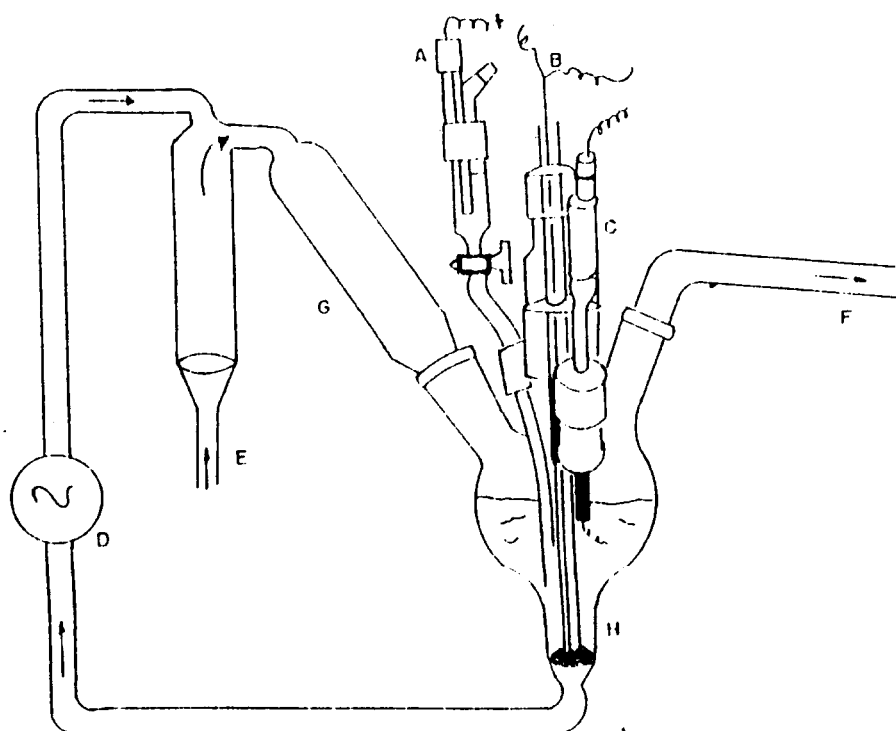


FIGURA 2.1

- A.- Electrodo de referencia y capilar de Luggins
- B.- Electrodo de trabajo
- C.- Contraelectrodo
- D.- Bomba peristáltica
- E.- Entrada de oxígeno
- F.- Salida al exterior
- G.- Columna tipo vigreux
- H.- Vidrio poroso.

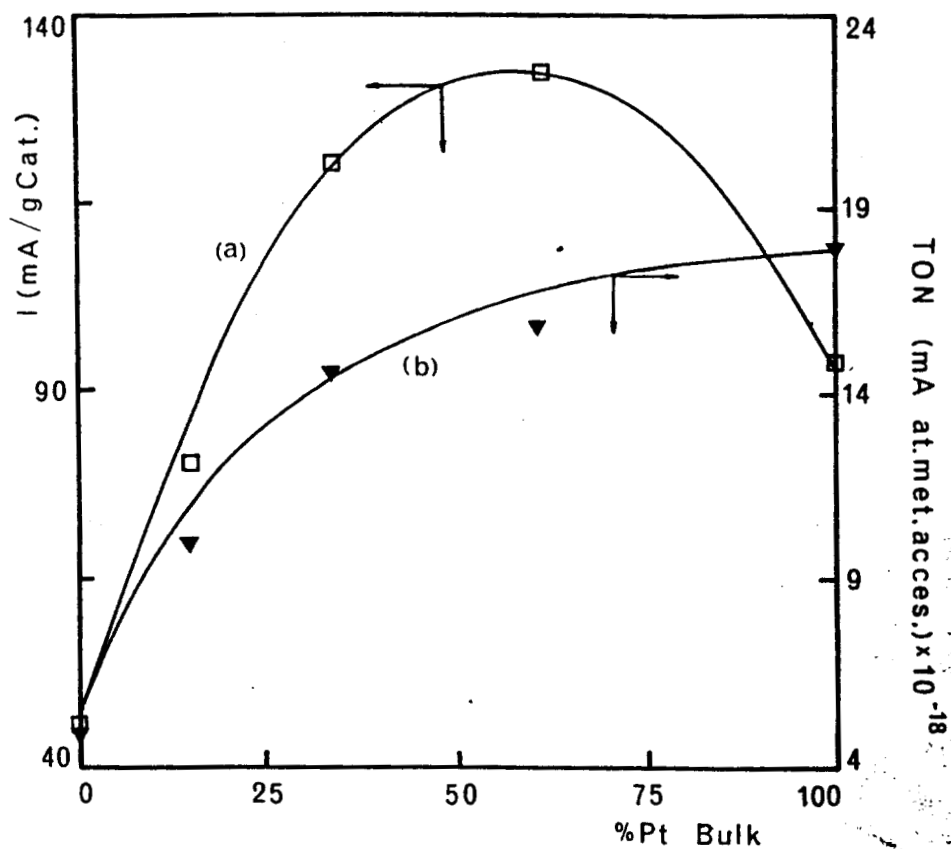


FIGURA 2.2. Actividad por gramo ($\square$) y actividad por átomo superficial ($\blacktriangledown$) en función del contenido de platino en la masa.

hasta alcanzar un valor de 17.7×10^{-18} mA/sitio Pt. Puede observarse que, en este caso, la actividad del sistema bimetalico nunca es superior a la del catalizador monometalico de Pt.

Los resultados mostrados en la Fig. 2.2b, demuestran que el efecto sinergico desaparece cuando se considera el area superficial. Es decir, el comportamiento catalitico del sistema bimetalico Pt-Ru/C para la electrorreduccion, puede explicarse por un efecto de dispersion, sin que se pueda detectar ningun efecto de interaccion electronica apreciable entre ambos componentes.

DISCUSION

De los resultados experimentales, podemos observar que los tamanos de partcula, para todos los catalizadores estudiados, siempre caen en el intervalo de tamaño de partcula grande (> 5.0 nm), y, por lo tanto, se pueden descartar efectos por dispersion en estos sistemas (Tablas 2.1).

Al comparar las actividades por sitio reportadas en las Tablas 2.2, podemos observar que existe un máximo tanto en el sistema soportado en sílice, como en el sistema soportado en grafito. Sin embargo, la magnitud del máximo encontrado en sílice es solo de aproximadamente 1:5, mientras que en grafito es de aproximadamente 1:22.

Puesto que todos los catalizadores caen en el mismo intervalo de tamaño de partícula, y además, como la hidrogenación de benceno se considera como una reacción fácil, el máximo observado para los sistemas en estudio, podría atribuirse a interacciones electrónicas entre el Ru y el Pt.

Ahora bien, la diferencia en la magnitud del máximo podría deberse a las propiedades intrínsecas de cada soporte. Feng et al (45) han reportado, al estudiar catalizadores Ru-Pt soportados en sílice y alúmina, que la sílice intercambia preferencialmente los protones de la superficie hidroxilada produciendo segregación superficial de Pt. Esto podría explicarse asumiendo que las especies catiónicas de Ru de la sal impregnante pueden asociarse a la formación de especies "sujetadoras", como las descritas por Yermakov (46), que actúen como centros de nucleación para los aniones móviles $(PtCl_6)^{-2}$ que no se intercambian en sílice y grafito. Como las sales de rutenio soportadas son muy difíciles de reducir (47), las especies no reducidas de iones Ru^{+} unidas a la superficie del soporte pueden actuar como centros deficientes en electrones (48) capaces de promover la transferencia electrónica entre los metales. Como el grafito es un buen conductor, el efecto promotor de los cationes Ru^{+} se realza, dando especies Ru-Pt mucho más activas que las formadas en sílice.

Sin embargo, al estudiar la electrorreducción de oxígeno con el sistema soportado en grafito y, observar que el máximo encontrado inicialmente desaparecía al considerar el área superficial, se pensó que podría existir algún otro factor, además o en lugar del efecto

sinérgico, que contribuyera a la existencia de un máximo en la actividad por sitio en la hidrogenación de benceno.

CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados podemos concluir:

- a).-Al quedar todos los catalizadores en el intervalo de tamaño de partícula grande, se descarta la posibilidad de variaciones por efecto de dispersión.
- b).-Los sistemas soportados en grafito y sílice muestran un máximo en la actividad por sitio.
- c).-La magnitud del máximo observado en grafito, es mucho mayor que el observado en sílice.
- d).-Se propone que el origen del máximo, sea la transferencia electrónica entre ambos metales.
- e).-En la electrorreducción de oxígeno, no se detecta interacción electrónica.

REFERENCIAS

- 1.-A. S. Hussey, G. W. Keulks, G. P. Nowack and R. H. Baker, J. Org. Chem., 33, 610 (1968).
- 2.-H. Greenfield, Ann. N.Y. Acad. Sci., 214, 233 (1973).
- 3.-G. Leclerc, N. Decker and J. Schwartz, J. Med. Chem., 25, 709 (1982).
- 4.-H. W. Arnold, U.S. Patent No 2555912 (1951).
- 5.-M. Freifelder and G. R. Stone, J. Am. Chem. Soc., 80, 5270 (1958).
- 6.-E. Galantay, Tetrahedron, 19, 319 (1963).
- 7.-J. A. Hirsch and G. Schwartzkopf, J. Org. Chem., 39, 2044 (1974).
- 8.-J. H. Stocker, J. Org. Chem., 27, 2288 (1962).
- 9.-J. H. Stocker, J. Org. Chem., 29, 3593 (1964).
- 10.-Y. H. Wu, W. A. Gould, W. G. Lobeck, Jr., H. R. Roth and R. F. Feldkamp, J. Med. Chem., 5, 752 (1962).
- 11.-P. N. Rylander, N. Rakoncza, D. Steele and M. Bollinger, Engelhard Ind. Tech. Bull., 4, 95 (1963).
- 12.-P. N. Rylander and G. Cohn, Int. Cong. Catal. 2nd Paris, P 42, Vol I (1961).
- 13.-R. Gómez, G. Corro, G. Díaz, A. Maubert et F. Figueras, Nouv. J. Chim., 4, 677 (1980).
- 14.-S. Engels, N. Phuong Kue and M. Wilde, Z. Anor. Allg. Chem., 463, 96 (1980).
- 15.-D. W. McKee and F. J. Norton, J. Phys. Chem., 68, 3 (1964).
- 16.-G. C. Bond and G. Webster, Procc. Chem. Soc., 398 (1964).
- 17.-M. Boudart, Adv. Catal., 20, 153 (1969).

- 18.-S. Siegel, J. Outlaw Jr. and N. Garti. J. Catal., 58, 380 (1979).
- 19.-M. Asomoza, G. del Angel, R. Gómez, B. Rejai and R. D. González, IX Congreso Mundial de Catálisis, p. 1182, Canada (1988).
- 20.-P. C. Flynn, S. E. Wanke and P. S. Turner, J. Catal., 33, 233 (1974).
- 21.-H. Kubicka, React. Kinet. Catal. Lett., 5, 223 (1976).
- 22.-H. Kubicka and B. Kuznicka, React. Kinet. Catal. Lett., 2, 131 (1978).
- 23.-J. E. Benson and M. Boudart, J. Catal., 4, 704 (1965).
- 24.-J. J. Burton, E. Hyman and D. G. Fedak, J. Catal., 37, 106 (1975).
- 25.-J. J. Burton and E. Hyman, J. Catal., 37, 114 (1975).
- 26.-P. Villamil, Tesis M en C UAM-I, México (1983).
- 27.-R. Portillo, Tesis UAM-I, México (1984).
- 28.-J. H. Sinfelt, J. L. Carter and D. J. C. Yates, J. Catal., 24, 283 (1972).
- 29.-W. K. Hall and P. H Emmet, J. Phys. Chem., 63, 1102 (1959).
- 30.-W. W. Rusell and P. B. Shallcross, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4132 (1959).
- 31.-P. Van Der Plank and W. M. H. Sachtler, J. Catal., 12, 35 (1968).
- 32.-F. L. William and M. Boudart, J. Catal., 30, 438 (1973).
- 33.-C. R. Helms, J. Catal., 36, 114 (1975).
- 34.-J. J. Burton, Phys. Rev., 117, 1346 (1969).
- 35.-M. Chen and L. D. Schmidt, J. Catal., 56, 198 (1979).
- 36.-P. Ramamoorthy and R. D. González, J. Catal., 58, 188 (1979).
- 37.-H. Miura, T. Suzuki, Y. Ushikubo, K. Sugiyama, T. Matsuda and R. D. González, J. Catal., 85, 331 (1984).

- 38.-P. N. Ross, K. Kinoshita, A. J. Scarpellino and P. Stonehart, J. Electroanal. Chem., 59, 177 (1975).
- 39.-P. N. Ross, K. Kinoshita, A. J. Scarpellino and P. Stonehart, J. Electroanal. Chem., 63, 97 (1975).
- 40.-K. Kinoshita and P. Stonehart in "Modern Aspects of Electrochemistry" Ed. J. O'M Bockis and B. E. Conway, Vol 12, p. 183, Plenum Press, New York (1977).
- 41.-Engelhard Industries. Contract DA-36-039-SC-85043, (6/60-6/62) USAERDL/NJ (1962).
- 42.-T. P. Hoar and E. W. Brooman, Electrochim. Acta, 11, 545 (1966).
- 43.-M. Peuckert, T. Yoneda, R. A. Dalla Beta and M. Boudart, J. Electrochem. Soc., 133, 944 (1986).
- 44.-Y. Meas, L. Galicia, M. A. Quiroz, P. Villamil and R. Gómez, VI Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión (RLEC), A-1, p. 45 (1983).
- 45.-S. S. Feng, R. Sameh and R. D. González, ACS Symposium Series (en prensa).
- 46.-Yu I. Yermakov, Proc. 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, p. 57 (1980).
- 47.-A. Bossi, F. Garbassi, G. Petrini and I. Zanderighi, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 78, 1039 (1982).
- 48.-F. Figueras, R. Gómez and M. Primet, Adv. Chem. Ser., 121, 480 (1973).

CAPITULO III.

CATALIZADORES BIMETALICOS Ru-Pt SOPORTADOS EN SILICE Y GRAFITO. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA HIDROGENACION DE ORTO-XILENO

La función de un catalizador es aumentar la velocidad para alcanzar el equilibrio termodinámico; si la sustancia que se añade altera la posición de equilibrio, no es un catalizador. Aún para reactantes de poca complejidad, pueden existir más de un conjunto de productos termodinámicamente posibles. Dependiendo de la elección del catalizador, se puede favorecer un camino de reacción particular, y no existe seguridad de que predomine el conjunto termodinámicamente más estable. Del análisis de estas consideraciones, surgen dos interrogantes. La primera es, cómo puede esperarse que varíe la velocidad de una reacción particular, si se modifica el catalizador. Esta modificación puede conseguirse con el paso principal, cambiando de un metal a otro, o, más sutilmente, aleándolo con otro metal. El patrón de comportamiento que resulta de la investigación sistemática de esta interrogante, ha sido referida como "especificidad catalítica" (1). La segunda interrogante, se relaciona con la forma en que las velocidades relativas de diferentes reacciones superficiales cambian cuando se modifica el catalizador. En este caso, la modificación también incluye cambios en la superficie de un metal particular, por ejemplo, de un plano cristalográfico a otro, o por variación del grado de dispersión de un catalizador metálico soportado.

Los ciclohexanos dialquil sustituidos pueden existir en dos formas isoméricas: en la forma cis, en la cual los dos grupos se encuentran del mismo lado del anillo y, la forma trans, en la cual los dos grupos se encuentran en lados opuestos del anillo. En los derivados 1,2 y 1,4, la configuración trans es la más estable, mientras que en los derivados 1,3 ocurre lo contrario (2).

En el caso general, la hidrogenación de polialquilbencenos produce mezclas complejas de isómeros y solo los productos formados en la hidrogenación de los xilenos han sido detectados con precisión. El número y posición de los grupos metilo, son importantes para determinar la velocidad en la hidrogenación de polimetilbencenos. En presencia de PtO, en solución de ácido acético a 30 °C, el 1,3,5-trimetilbenceno se hidrogena a una velocidad casi dos veces mayor que la del isómero 1,2,4- y cuatro veces mayor que la del 1,2,3-trimetilbenceno. La velocidad relativa de reducción puede atribuirse a la interferencia estérica de los grupos metilo que pueden prevenir, ya sea el ataque del hidrógeno al anillo del benceno, o la adsorción del anillo bencénico en la superficie del catalizador. Este último tipo de impedimento, puede reflejarse en la adsorción relativa de los metilbencenos en la superficie del catalizador. El benceno se adsorbe más rápido que el tolueno, y éste a su vez, más rápido que cualquiera de los xilenos (3).

La facilidad relativa de adsorción de los xilenos, decrece en el orden orto, meta, para, el cual es el contrario del de la velocidad relativa de reducción de los xilenos individuales (3). Esto indica,

que el impedimento estérico en la adsorción, no es el único factor que influye en la velocidad de hidrogenación de los metilbencenos.

Parece que los tres xilenos dan, por hidrogenación a temperatura ambiente, productos con configuración predominantemente cis, pero en el caso de o- y p-xileno, al aumentar la temperatura, aumenta la proporción de los isómeros trans. Además, por arriba de 150 °C. éstos productos pueden ser los más importantes, debido, principalmente, a la epimerización de los isómeros cis formados inicialmente (4). Por lo tanto, la relación cis/trans encontrada, dependerá de la actividad del catalizador y de la duración del experimento. Como la forma cis del 1,3-dimetilciclohexano es la más estable, el rendimiento del isómero trans no aumenta con la temperatura.

Un estudio sobre este tema (5), ha mostrado que los rendimientos del isómero cis sobre Pt Adams, a temperatura ambiente, son respectivamente: 96% para o-xileno, 74% para p-xileno y 86% para m-xileno.

Las reacciones de alquilbencenos con hidrógeno pueden dar lugar tanto a la hidrogenación (6), como a la hidrogenólisis (7, 8). La reacción de hidrogenación solo procede a bajas temperaturas. A altas temperaturas, cercanas a 250 °C, el equilibrio termodinámico de estas reacciones está casi completamente desplazado hacia la deshidrogenación. Solo en el intervalo de altas temperaturas se observa el inicio de las reacciones de hidrodeshidrogenación. Por lo

tanto, parece que las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis están separadas por distintos intervalos de temperatura.

ACTIVIDAD CATALITICA

Los sistemas estudiados en este capítulo son los mismos descritos en el Capítulo II.

La determinación de la actividad catalítica en la hidrogenación de o-xileno (Phillips), se realizó en un sistema compuesto por un saturador del gas de arrastre, un reactor de vidrio de lecho fijo, un cromatógrafo de gases y un integrador.

Las características del cromatógrafo son idénticas a las descritas en el Capítulo anterior.

Las muestras de catalizador se eligieron de tal manera, que la conversión total no excediera el 10%. La temperatura de activación del catalizador fué de 400 °C en flujo de hidrógeno (1 ml/s), y se mantuvo durante una hora. La temperatura de reacción fué de 50 °C. El saturador se mantuvo a 14 °C, que corresponde a una presión parcial del o-xileno de 3.7 torr. Las medidas se realizaron a presión atmosférica. En las Tablas 3.1 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.1.a.-Actividad por sitio (TOF) y selectividad de los catalizadores Ru-Pt/Grafito en la hidrogenación de o-xileno a 50 °C.

%Ru masa	At Sup _T 10 ⁻¹⁸	%C _T	V	TOF	%S _{cis}	%S _{trans}
100	9.3	8.6	0.39	25.3	97.3	2.7
85	8.1	8.2	0.81	60.5	89.7	15.3
66	8.4	23.9	1.58	113.7	85.1	14.9
39	8.6	11.6	0.53	36.9	85.1	14.9
00	5.3	0.9	0.04	5.0	83.7	16.3

TOF (10³) molecula/sitio seg

V (10⁶) mol/g seg

Tabla 3.1.b.-Actividad por sitio (TOF) y selectividad de los catalizadores Ru-Pt/Sílice en la hidrogenación de o-xileno a 50 °C.

%Ru masa	At Sup _T 10 ⁻¹⁸	%C _T	V	TOF	%S _{cis}	%S _{trans}
100	22.8	12.1*	0.80	21.2	93.2	6.8
75	29.1	9.1	3.64	75.5	86.0	14.0
50	26.2	4.13	1.64	37.8	91.9	8.1
25	19.8	7.37	2.93	89.2	80.6	19.3
00	11.6	6.88	0.45	23.7	88.7	11.3

TOF (10³) molécula/sitio seg V (10⁶) mol/g seg *medida a 70°C

RESULTADOS

En las Tablas 3.1 se puede observar que los valores de las actividades por sitio de los dos sistemas, no muestran variaciones mayores de un factor 1:5. En general, este tipo de máximos son difíciles de interpretar, pues su magnitud no es aceptada de manera general, como manifestación de interacciones electrónicas. Sin embargo, para ambos sistemas, los catalizadores bimetalicos muestran actividades por sitio superiores a las de los catalizadores monometalicos.

En relación a la selectividad, puede observarse que tanto para grafito como para sílice, el isómero cis-1,2-dimetilciclohexano, es el principal producto de la reacción. También puede notarse que, conforme aumenta el contenido de Pt en los sistemas bimetalicos (a excepción del catalizador Ru 66% masa/SiO₂), la selectividad hacia el isómero cis se acerca a la del catalizador monometalico de Pt.

DISCUSION

Puesto que en el capítulo anterior se asumió que estos sistemas mostraban actividades por sitio altas debido a interacciones electrónicas entre ambos metales, también para el caso de la hidrogenación de o-xileno podemos asumir que las diferencias

observadas puedan originarse por fenómenos de naturaleza electrónica, aunque de menor magnitud.

Ahora bien, el estudio de la selectividad en la adición de hidrógeno al o-xileno puede ayudar a identificar fenómenos de naturaleza electrónica, ya que parece estar asociada al tiempo de residencia de la molécula en un sitio metálico y, por lo tanto, a la fuerza del enlace formado (9). Esto corresponde a diferentes selectividades, de acuerdo al metal empleado: 97% de cis-adición para Ru, 83% para Pt y 52% para Pd (9 - 11).

La presencia de interacciones metal-metal debería producir variaciones importantes, tanto en la actividad catalítica, como en el patrón de selectividad. Sin embargo, en este caso, siempre se produce el isómero cinéticamente esperado (9) y las variaciones observadas pueden relacionarse con la proporción de Pt presente en cada muestra.

Por lo tanto, la evidencia experimental no permite confirmar la existencia de interacciones metal-metal.

Como la hidrogenación de o-xileno también es considerada como una reacción fácil (12), y además, los efectos de dispersión o geometría quedan descartados, las variaciones observadas deben tener su origen en otro tipo de fenómeno.

CONCLUSIONES

- a).-Las diferencias observadas en las actividades por sitio de los sistemas estudiados, no exceden de un factor 1:5.
- b).-La selectividad en la adición de hidrógeno al o-xileno, siempre produce en mayor proporción al isómero cinéticamente esperado.
- c).-La proporción del isómero cis-1,2-dimetilciclohexano formado, está en función del contenido de Pt.
- d).-La presencia de interacciones electrónicas entre ambos metales no queda confirmada para esta reacción.

REFERENCIAS

- 1.-M. Boudart, 6th Int. Congr. on Catalysis, Vol 1, p. 1, Chemical Society, London, (1977).
- 2.-F. D. Rossini and K. S. Pitzer, Science, 105, 647 (1947).
- 3.-H. Pines in "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions" Academic Press Inc., N.Y. (1981).
- 4.-R. L. Burwell, Chem. Rev., 57, 895 (1957).
- 5.-S. Siegel and M. Dunkel, Adv. Catal., 9, 15 (1957).
- 6.-R. B. Moyes and P. B. Wells, Adv. Catal., 23, 121 (1973).
- 7.-K. Setinek, N. Pecev and V. Bazant, Coll. Czech. Chem. Comm., 33, 1451 (1968).
- 8.-J. H. Sinfelt, Adv. Catal., 23, 91 (1973).

- 9.-M. Viniegra, G. Córdoba and R. Gómez, J. of Molec. Catal. (en prensa).
- 10.-P. Villamil, A. López y R. Gómez, XI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol III, p. 1273, México (1988).
- 11.-M. Viniegra y R. Gómez, X Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol I, p. 458, Venezuela (1986).
- 12.-M. Boudart, Adv. Catal., 20, 153 (1969).

CAPITULO IV.

ESTUDIO DE LA AUTODESACTIVACION EN CATALIZADORES Ru-Pt SOPORTADOS EN SILICE Y GRAFITO, EN LAS REACCIONES DE HIDROGENACION DE BENCENO, Y ORTO-XILENO.

En diversos procesos catalíticos industriales, además de la reacción principal, existen reacciones laterales que provocan la formación y depósito de coque sobre la superficie del catalizador, con la consiguiente pérdida de actividad.

La formación de depósitos carbonáceos sobre los catalizadores, es generalmente inevitable en los procesos de conversión de hidrocarburos, y, constituye uno de los mecanismos más frecuentes de desactivación.

Para explicar esta pérdida de actividad, generalmente se recurre a postular la formación de coque sobre los sitios activos y, a la sinterización de la fase metálica. Como se ha mostrado (1), la sinterización del platino es muy lenta en atmósfera de hidrógeno a bajas temperaturas y se ve limitada por la presencia de cloro y de metales aleantes, de modo que parece que el depósito de coque juega un papel preponderante en el envejecimiento de catalizadores.

La formación de coque, es decir, la formación de compuestos de carbono pesados sobre los catalizadores, que no se desorben, se relaciona con la presencia de esos hidrocarburos en la superficie del

catalizador y no puede separarse del proceso catalítico. Esta es la razón de la importancia de investigarlo, para poderlo minimizar.

En general, se ha admitido que el coque se forma a partir de precursores deshidrogenados formados en la fase adsorbida o en fase gas (2). Trabajos recientes realizados con mezclas mecánicas de dos catalizadores (Pt/ Al_2O_3 y zeolita) (3), parecen confirmar que la mayor parte del coque se encuentra sobre la función ácida. Pero también se ha demostrado, que la función metálica está fuertemente envenenada por el coque. Por ejemplo, en la deshidrogenación del ciclohexano, la actividad de un catalizador Pt/alúmina, medida a 300 °C y a presión atmosférica, disminuye hasta 80% cuando el contenido de carbón alcanza 1% en peso (4). La presencia de carbón, tanto sobre el metal como sobre el soporte, ha podido detectarse por combustión controlada: se observan dos picos debidos al CO_2 , uno a baja temperatura y el otro a una temperatura más alta. Además, la combustión a baja temperatura (270 °C) es suficiente para regenerar la actividad de la fase metálica (5).

Los trabajos recientes de microscopía electrónica (2), hacen resaltar la gran heterogeneidad del depósito de coque. Zonas no coquificadas subsisten en los catalizadores con altos contenidos de carbón (15 - 20% en peso), sin que la existencia de esas zonas, así como de las zonas con alta densidad de coque, puedan ser atribuidas a las características particulares del catalizador.

Los estudios de cinética efectuados en catalizadores nuevos han mostrado que la toxicidad del carbón en la función metálica depende de la reacción considerada (6). De esta forma, las reacciones de hidrogenólisis son más fuertemente inhibidas que la reacción de hidrogenación de benceno, y es por esto, que al carbón se le considera en cinética como agente selectivo.

Aunque la formación de carbón aparece finalmente como una reacción menor, debe procurarse minimizarla para aumentar la estabilidad de los catalizadores. Se ha encontrado (7) en una prueba de envejecimiento acelerado, que se obtiene una importante ganancia de estabilidad al utilizar un catalizador bimetálico Pt-Ir/Al₂O₃, en lugar de un catalizador monometálico Pt/Al₂O₃. Esta ganancia de estabilidad del catalizador se ha interpretado por un aumento de la actividad hidrogenante del catalizador.

En la región de temperatura en la cual la actividad y la selectividad varían reversiblemente cuando se aumenta o reduce la temperatura, también el depósito de carbón puede ser reversible, en el sentido de que el carbón depositado a altas temperaturas, puede hidrogenarse a bajas temperaturas o viceversa. Sin embargo, por encima de cierta temperatura, el depósito de carbón puede hacerse tan masivo, que la capa carbonácea ya formada no puede volver a hidrogenarse. Entonces, los sitios son permanentemente bloqueados y, como resultado, la actividad disminuye. Como el bloqueo puede afectar específicamente solo ciertos sitios en la superficie, la selectividad también puede cambiar por depósito de carbón (8).

De acuerdo con Somorjai y Blakely (9), se sabe que la formación de carbón procede más rápidamente en las caras cristalinas donde los átomos metálicos tienen alta coordinación, pero que los átomos metálicos situados en vértices y aristas, llamados átomos superficiales insaturados en su coordinación, resisten mejor el envenenamiento y se mantienen más tiempo activos en la reacción.

Se han estudiado (5) las toxicidades iniciales del coque para la hidrogenación de benceno, intercambio en benceno e hidrogenólisis de ciclopentano, observando que es un veneno selectivo. Este fenómeno puede explicarse asumiendo que el coque actúa en el metal por un efecto electrónico que altera la actividad específica del resto del área superficial, para las diferentes reacciones. Sin embargo, esta explicación no es consistente con la constante actividad por área encontrada en la hidrogenación de benceno, sin afectar la cantidad de coque en el metal. Como la reacción de hidrogenación de benceno es clasificada como insensible a la estructura, mientras que las reacciones de intercambio e hidrogenólisis han sido clasificadas como sensibles a la estructura, se podría pensar en la producción de sitios especiales, que sean diferentes en cada caso (10). El cambio en la selectividad por envenenamiento por coque puede entonces explicarse asumiendo que la formación de coque ocurre preferencialmente en los sitios donde ocurre la hidrogenólisis. Por lo tanto, la hidrogenólisis se verá más afectada por la coquificación que el intercambio y, éste a su vez, más afectado que la hidrogenación, lo cual concuerda con la evidencia experimental.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores estudiados fueron los utilizados para las reacciones de hidrogenación de benceno y o-xileno.

La cantidad de catalizador se eligió para que la conversión no excediera de 10%. Las condiciones de trabajo fueron idénticas a las descritas en los capítulos II y III y, bajo estas condiciones se analizó el comportamiento catalítico de estos sistemas en función del tiempo. Las constantes de desactivación se calcularon de acuerdo a los modelos propuestos en la literatura (11, 12). Al graficar el inverso de la conversión en función del tiempo, se obtuvieron rectas que evidenciaron una desactivación de segundo orden. En las Tablas 1 y 2, se reportan los resultados obtenidos para las hidrogenaciones de benceno y o-xileno respectivamente.

RESULTADOS

En las Tablas 4.1 y 4.2 se puede observar que los valores de las constantes de desactivación de los catalizadores monometálicos de Ru son mucho mayores que las mostradas por los sistemas bimetálicos y monometálicos de Pt, al grado de que la actividad del catalizador Ru/SiO₂ no pudo medirse a 50°C.

Tabla 4.1.a. -Constantes de desactivación de los catalizadores
Ru-Pt/Grafito en la hidrogenación de benceno a
50°C.

%Ru masa	At Sup _T 10 ⁻¹⁸	TOF	k _e (10 ³)	K _d (10 ⁴)
100	9.3	70	33.000	16.50
85	8.1	267	1.370	0.68
66	8.4	1550	0.17	0.08
39	8.6	420	0.69	0.34
00	5.3	59	0.098	0.05

TOF (10³) molécula/sitio seg.

Tabla 4.1.b.-Constantes de desactivación de los catalizadores
Ru-Pt/Sílice en la hidrogenación de benceno a 50 °C.

%Ru masa	At Sup _T 10 ⁻¹⁸	TOF	k _e (10 ³)	K _d (10 ⁴)
100	22.8	31.8	5.583	1.339
75	29.1	170.6	0.241	0.012
50	26.2	41.2	1.490	0.074
25	19.8	42.1	0.509	0.025
00	11.6	3.1	2.550	0.765

TOF (10³) molécula/sitio seg.

**Tabla 4.2.a.-Constantes de desactivación de los catalizadores
Ru-Pt/Grafito en la hidrogenación de o-xileno a
50 °C.**

%Ru masa	At Sup _T 10 ⁻¹⁸	TOF	k _e (10 ³)	K _d (10 ⁴)
100	9.3	25.3	4.02	1.768
85	8.1	60.5	0.21	0.060
66	8.4	113.7	0.20	0.042
39	8.6	36.9	—	—
00	5.3	5.0	—	—

TOF (10³) molécula/sitio seg.

**Tabla 4.2.b.-Constantes de desactivación de los catalizadores
Ru-Pt/Sílice en la hidrogenación de o-xileno a
50 °C.**

%Ru masa	At Sup _T 10 ⁻¹⁸	TOF	k _e (10 ³)	K _d (10 ⁴)
100	22.8	21.2 *	—	—
75	29.1	75.4	0.53	0.027
50	26.2	37.8	0.79	0.039
25	19.8	89.2	0.09	0.005
00	11.6	23.7	—	—

TOF (10³) molécula/sitio seg.

* medida a 70 °C.

La adición de Pt al Ru, para los dos soportes, origina una fuerte disminución en las constantes de desactivación, hasta caer a valores muy pequeños (o no manifestar desactivación) para los catalizadores monometálicos de Pt.

DISCUSION

La determinación de la velocidad de reacción en catalizadores de Ru es difícil, ya que este sistema evoluciona con el tiempo en forma notable. Esto se comprueba con los altos valores de las constantes de desactivación mostradas por los catalizadores monometálicos de Ru (Tablas 4.1 y 4.2).

También queda de manifiesto que el rutenio es bastante más activo que el platino, en las reacciones analizadas, pero como sufre una fuerte desactivación en un tiempo muy corto, no se puede medir su actividad "real" adecuadamente.

Por otro lado, el platino prácticamente no presenta desactivación, debido probablemente, a que es un buen activador de hidrógeno.

La disminución de las constantes de desactivación para los catalizadores bimetálicos, al adicionar platino al rutenio, puede deberse a diferentes causas:

- a).-El platino está activando continuamente al hidrógeno, lo cual impide el depósito de residuos carbonáceos en la superficie del rutenio (13 - 14).
- b).-Que se forme una aleación de alto punto de fusión más resistente a la sinterización o aglomeración de los sitios activos, dando lugar a una disminución de la desactivación, o que el platino remueva (o impida la formación de) los precursores del coque o de las moléculas que bloquean la superficie activa (15).
- c).-Que se produzcan variaciones en las energías de activación por presencia del platino. Sin embargo, los gráficos de Arrhenius no pueden obtenerse por la fuerte desactivación que presenta el rutenio.
- d).-También se podría explicar por efectos de dispersión, sin embargo, todos los sistemas estudiados mostraron tamaños de partícula muy similares y además, las dos reacciones prueba que se eligieron son clasificadas como insensibles a la estructura.
- e).-Que el soporte interaccione con los metales modificando sus propiedades y favoreciendo que se inhiba la desactivación.

Tomando en consideración las propuestas anteriores, los máximos observados en las hidrogenaciones de benceno y o-xileno, pueden

justificarse por la presencia del platino que actuaría inhibiendo el autoenvenenamiento.

CONCLUSIONES

- a).-Las constantes de desactivación de los catalizadores Ru/soporte, son mayores que las de los sistemas bimetálicos o monometálicos de Pt.
- b).-La fuerte desactivación mostrada por el rutenio, se reduce marcadamente por presencia del platino.
- c).-Los máximos observados en los sistemas Ru-Pt/soporte, para las reacciones de hidrogenación de benceno y o-xileno, pueden explicarse en términos de desactivación.
- d).-La disminución en las constantes de desactivación puede ser originada por diferentes efectos. Con la evidencia experimental obtenida en este trabajo no es posible definir cual(es) de estas propuestas es la que está presente.

REFERENCIAS

- 1.-J. P. Bournonville et G. Martino, "Catalyst Deactivation" Symposium, Anvers (1980).
- 2.-D. Espinat, "These Docteur-Ingenieur", Paris (1982).
- 3.-M. Guisnet et Coll., Université de Poitiers, resultats non publiés.
- 4.-A. Abdeladim, IFP résultats non publiés.
- 5.-J. Barbier, P. Marecot, N. Martin, L. Ellassal et R. Maurel, "Catalyst Deactivation" Symposium, Anvers (1980).
- 6.-L. Ellassal, "These Docteur es Sciences", Poitiers (1980).
- 7.-J. P. Franck et G. Martino, Symposium Franco-Polonais de Pétrochimie, Gdansk (1979).
- 8.-H. C. de Jongste, F. J. Kuijers and V. Ponec, Proc. Symp. Sci. Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Brussels (1975).
- 9.-G. A. Somorjai and D. W. Blakely, Nature, 258, 580 (1975).
- 10.-J. Barbier, A. Morales, P. Marecot and R. Maurel, Bull. Soc. Chim. Belg., 88, (7-8), 569 (1979).
- 11.-S. Fuentes, F. Figueras and R. Gómez, J. Catal. 68, 419 (1981).
- 12.-J. E. Germain and R. Maurel, C. R. Acad. Sci. Ser. C., 247, 1854 (1958).
- 13.-J. W. A. Sachtler and G. A. Somorjai, J. Catal., 89, 35 (1981).
- 14.-M. Viniegra, V. Arroyo y R. Gómez, Appl. Catal., 44, 1 (1988).
- 15.-R. J. Bertolacini and R. J. Pellet in "Catalyst Deactivation". Ed. B. Delmon and G. F. Froment, Elsevier, Amsterdam, 1980.

CONCLUSIONES GENERALES

Del análisis de los resultados presentados y discutidos en este trabajo, podemos concluir que:

- a).- Al comparar el comportamiento catalítico de los sistemas en que se utilizaron cúmulos de rutenio como precursores con los sistemas preparados con RuCl_3 por el método tradicional, no se observaron variaciones importantes. Por lo tanto, al menos en este caso, el uso de cúmulos no mejoró ni la dispersión, ni la actividad, ni la selectividad.
- b).- Al cambiar el soporte se observaron variaciones en todos los casos. Para la hidrogenólisis del metilciclopentano, el catalizador preparado con RuCl_3 como precursor y soportado en MgO , mostró un comportamiento diferente al resto de los sistemas estudiados. Su alta actividad, la gran selectividad a metano y su resistencia a la desactivación pueden originarse en la hidrólisis del MgO . Para las reacciones de hidrogenación de benceno y o-xileno también se encontraron diferencias, tanto en actividad como en resistencia a la desactivación, en función del soporte. Los sistemas soportados en grafito mostraron las mejores propiedades catalíticas.

c).- La presencia del platino en los sistemas soportados de rutenio para las reacciones de hidrogenación de benceno y o-xileno, originó un aumento en las actividades por sitio de todos los sistemas bimetalicos.

d).- El autoenvenenamiento característico del rutenio se vió disminuído por la adición del platino y por la hidrólisis del MgO. Esta inhibición de la desactivación permitió obtener sistemas con mayores actividades por sitio.