

SINTESIS, CARACTERIZACION
Y ACTIVIDAD DE CATALIZADORES
SOL-GEL

MAXIMILIANO J. ASOMOZA PALACIOS

TESIS DE DOCTORADO

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
ABRIL 1993

SINODALES

PRESIDENTE

Dr. Isaac Schifter

Instituto Mexicano del Petróleo

SECRETARIO

Dr. Pedro Bosch Giral

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

ASESORA

Dra. Tessy López Goerne

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Dr. Carlos Maldonado Mendoza

Instituto Mexicano del Petróleo

Dr. Ricardo Gómez Romero

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Agradecemos el apoyo económico a

CONACyT, OEA y NSF

para la realización de esta tesis.

A G R A D E C I M I E N T O S

A Lorenzo Razo Morales
Por su amistad

Al Dr. Ricardo Gómez Romero
Por el apoyo que siempre me ha brindado

A la Dra. Tessy López Goerne
Por su ayuda

A mi Madre

A mis Hermanos

A SILVIA

A ERIC

I N D I C E

OBJETIVOS	1
CAPITULO 1. Introducción conceptos generales.	3
1.1 Catalizadores tradicionales.	3
1.1.1 Catálisis.	3
1.1.2 Clasificación.	3
1.1.3 Tipos de catalizadores.	4
1.1.4 Catalizadores soportados.	6
1.1.5 Dispersión.	6
1.1.6 Tipos de soportes.	7
1.2 Catalizadores no tradicionales.	8
1.2.1 Proceso sol-gel.	9
Bibliografía.	20
CAPITULO 2. Soportes sol-gel.	23
2.1 Sílice.	23
2.1.1 Policondensación de ácido silícico.	26
2.1.2 Síntesis de sílice por el método sol-gel.	27
2.2 Silicoaluminatos.	33
2.2.1 Síntesis de silicoaluminatos.	36
2.2.2 Síntesis de silicoaluminatos sol-gel.	38
2.3 Parte experimental de la síntesis de silicoaluminatos sol-gel.	39
2.3.1 Caracterización.	41

2.4	Resultados y discusión.	42
2.4.1	Actividad catalítica.	48
	Bibliografía.	52
CAPITULO 3.	Catalizadores Pt/SiO ₂ sol-gel.	55
3.1	Introducción	55
3.2	Parte experimental.	58
3.3	Resultados y discusión.	61
3.3.1	Estudio por infrarrojo.	61
3.3.2	Estudio UV-Vis.	64
3.3.3	Area específica.	73
3.3.4	Quimisorción.	76
3.3.5	Actividad catalítica.	78
3.3.5.1	Hidrogenación de Fenilacetileno.	78
3.3.5.2	Hidrogenación de benceno, orto-xileno y 1-hexeno	83
	Bibliografía.	89
CAPITULO 4.	Catalizadores Ru/SiO ₂ sol-gel.	93
4.1	Introducción.	93
4.2	Parte experimental.	94
4.2.1	Catalizadores Ru/SiO ₂ sol-gel Ru-SG-3.	94
4.2.2	Catalizadores Ru/SiO ₂ Impregnados Ru-Imp-3.	94
4.3	Caracterización.	94
4.3.1	Actividad catalítica.	97
4.4	Resultados y discusión.	97

4.4.1	Estudio de reflectancia difusa UV-Vis.	97
4.4.2	Estudio de espectroscopía infrarroja.	99
4.4.3	Difracción de rayos x.	102
4.4.3.1	Función de distribución radial.	105
4.4.3.2	Difracción de rayos x a ángulos pequeños (SAXS).	109
4.4.4	Actividad catalítica.	112
4.5	Discusión.	116
4.5.1	Efectos de la actividad catalítica.	121
	Bibliografía.	125
CAPITULO 5.	Catalizadores de Pd/SiO ₂ sol-gel.	129
5.1	Introducción.	129
5.2	Experimental.	130
5.3	Caracterización.	132
5.3.1	Dispersión.	132
5.3.2	Espectroscopía UV-Vis y FT-IR.	132
5.3.3	Area específica.	133
5.3.4	Actividad catalítica.	133
5.4	Resultados y discusión.	133
5.4.1	Area específica.	139
5.4.2	Dispersión metálica.	141
5.4.3	Actividad catalítica.	145
	Bibliografía.	149
CONCLUSIONES GENERALES.		151

SINTESIS, CARACTERIZACION Y ACTIVIDAD DE CATALIZADORES SOL-GEL

O B J E T I V O S

Los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

- a) Síntesis y caracterización de sílice y sílice-alúmina (silicoaluminatos) por el método sol-gel para emplearse como soportes catalíticos.
- b) Obtención, por el método sol-gel, de catalizadores que contengan como fase activa un metal del grupo VIII, i.e., Pt, Ru y Pd.
- c) Obtención de materiales con propiedades catalíticas diferentes a las de los catalizadores convencionales.
- d) Caracterización de los sólidos con los siguientes métodos: FT-IR, DRX, ATD, ATG, Adsorción de N_2 (BET), Quimisorción, MEB, MET, y UV-VIS (reflectancia difusa).
- e) Determinar de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados, en las siguientes reacciones:

Hidrogenación de orto-xileno

Hidrogenación de 1-hexeno

Hidrogenación de fenilacetileno

Deshidratación de isopropanol

CAPITULO 1

I N T R O D U C C I O N

CONCEPTOS GENERALES

1.1 CATALIZADORES TRADICIONALES

1.1.1 CATALISIS

El término catálisis fue empleado por Berzelius en 1836 para describir el efecto en un sistema reactivo de la presencia de una sustancia capaz de modificar la velocidad de la reacción sin que dicha sustancia aparezca en la ecuación estequiométrica.

1.1.2 CLASIFICACION

La catálisis se puede clasificar en: a) catálisis homogénea y b) catálisis heterogénea.

Cuando el catalizador se encuentra en el reactivo se denomina Catálisis Homogénea.

Cuando el catalizador esta constituido por una fase diferente a la del reactivo, siendo aquél generalmente un sólido y se realiza la reacción en la superficie de contacto, entonces la reacción se denomina de Catálisis Heterogénea.

Los mecanismos de la catálisis heterogénea comprenden una serie de etapas que ocurren en sitios específicos sobre la superficie de los catalizadores. Las reacciones catalíticas heterogéneas [1] se realizan a través de los siguientes pasos:

1. Difusión de los reactivos a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
3. Reacción de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos de la superficie del catalizador.

Los puntos 1 y 5 consideran las propiedades difusionales de reactivos y productos los puntos 2, 3 y 4 están íntimamente relacionados con las energías de activación de adsorción y desorción de reactivos y productos y del grado de transformación de las especies adsorbidas. La velocidad de la reacción estará determinada por la etapa más lenta del proceso.

1.1.3 TIPOS DE CATALIZADORES

La catálisis heterogénea comprende a los catalizadores metálicos y a los no metálicos.

Los metales, en general, se usan para catalizar reacciones que involucran adición o remoción de átomos de hidrógeno, pero son malos catalizadores para la adición o remoción de átomos de oxígeno. Los metales son capaces de quimisorber sustancias reversiblemente. La acción de estos catalizadores se basa en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta, los cuales contienen orbitales "d" disponibles, siendo esto lo que determina sus propiedades catalíticas. Pauling propone la existencia de tres tipos de orbitales "d" asociados

a cada átomo en el estado sólido, siendo los orbitales "d" de enlace los que participan en enlaces híbridos del tipo dsp; los orbitales "d" metálicos que se encuentran involucrados en la conducción eléctrica; y los orbitales "d" atómicos que son de no enlace. El porcentaje de carácter "d" es una medida del grado de participación de los electrones "d" en los enlaces híbridos dsp.

Los catalizadores óxidos metálicos se pueden subdividir de acuerdo a su conductividad eléctrica en: óxidos semiconductores y óxidos no conductores.

Los óxidos presentan cierta conductividad eléctrica y ganan o pierden oxígeno por acción del calor. En este grupo se encuentran la mayoría de los óxidos de los elementos de las tres series de transición. La facilidad con que intercambian oxígeno superficial estos compuestos, les permite ser buenos catalizadores en procesos de oxidación parcial o total.

Los óxidos semiconductores que pierden oxígeno se conocen como tipo n (negativo) (ZnO , Fe_2O_3 , V_2O_5) y los óxidos que ganan oxígeno se conocen como semiconductores tipo p (positivo) (NiO , CoO , Cu_2O), su comportamiento puede estar relacionado con la energía de estabilización del campo cristalino de los complejos superficiales formados durante el proceso catalítico.

Los materiales no conductores agrupan a los catalizadores preparados con óxidos estequiométricos (SiO_2), los cuales carecen de electrones libres y dan lugar a intermediarios iónicos del tipo ion carbonio. La actividad de estos materiales se debe a la presencia de centros activos ácidos y básicos en su superficie. De acuerdo con

Brönsted, la sustancia capaz de ceder un protón es un ácido. Según Lewis, un ácido es un aceptor de electrones [1].

Entre los materiales no conductores más importantes se encuentran la sílice, la alúmina y los silico-aluminatos, con aplicaciones principalmente en reacciones de isomerización, deshidratación, alquilación etc., pero es mínima su habilidad para catalizar reacciones de hidrogenación y oxidación.

1.1.4 CATALIZADORES SOPORTADOS

Los catalizadores soportados son aquellos en donde la fase activa se coloca sobre un material que presente una área específica grande y pueda dispersarse en pequeñas partículas a través del sistema de poros del soporte, dando como resultado una gran superficie de metal activo en relación al peso del metal empleado. El contenido metálico que se adiciona a los soportes ha disminuido notablemente a través del tiempo, en un principio los porcentajes eran de 10 a 50 % en peso, cantidad que ha variado a 0.5 y 0.1 % en peso de platino o paladio depositado sobre γ -alúmina, η -alúmina, geles de sílice, de alúmina y de sílice-alúmina, entre otros.

1.1.5 DISPERSION

La dispersión del metal sobre el soporte se define como la razón de átomos de metal en la superficie al número total de átomos metálicos. El papel del soporte permite la disipación del calor de reacción, retarda la sinterización de los cristalitos metálicos y aumenta la resistencia al envenenamiento, con lo que se obtiene una larga vida

del catalizador.

En los catalizadores bifuncionales [2, 3] tanto el metal como el soporte son catalíticamente activos y tienen aplicación en el proceso de reformación de naftas, produciendo combustibles para los motores de combustión interna. La transformación se obtiene, por ejemplo, con un catalizador bifuncional, que consta de:

- a) Un componente metálico para hidrogenar y deshidrogenar hidrocarburos, con porcentajes de platino comprendidos entre 0.1 y 1.0 %, en peso.
- b) Un soporte ácido, como alúmina, con área específica entre 150 y 300 m²/g, con un radio de poro promedio de 30 a 60 Å, para isomerizar hidrocarburos saturados.

1.1.6 TIPOS DE SOPORTES

Los materiales que se emplean como soportes son muy variados y se clasifican de acuerdo con sus diferentes características texturales y estructurales, por ejemplo: alúmina (α, γ, η), sílice, vidrio molido, piedra pomez, kieselghur, silicoaluminatos, óxidos de zinc, carbón activado, óxido de titanio, asbesto, etc. Otro de los objetivos que se buscan al soportar un metal son: prevenir la sinterización del metal manteniendo dispersas a las partículas. La afirmación de que no existe interacción química entre el metal y el soporte, y que la interacción del soporte es puramente física, cada vez es menos aceptada, pues existen muchas evidencias que sugieren que las diferencias entre los metales soportados y los no-soportados, pueden atribuirse a efectos del soporte.

La selección del soporte depende en gran parte de la aplicación requerida. Soportes con áreas pequeñas son útiles cuando los metales son extremadamente activos, soportes con áreas grandes nos proporcionan condiciones de actividad y estabilidad máxima. En la selección del soporte también se debe tomar en cuenta el efecto de éste sobre la selectividad hacia ciertos productos.

La actividad catalítica de los óxidos semiconductores depende de los defectos de la estructura los cuales se pueden generar por adición de iones. El método de preparación de estos materiales debe tener en cuenta reducir al mínimo las impurezas y depositar el metal sobre la superficie del soporte sin formar cúmulos [4-6].

1.2 CATALIZADORES NO TRADICIONALES

La tendencia hacia el estudio de nuevos materiales en los cuales se puede controlar las propiedades estructurales y catalíticas desde la síntesis, ha generado interés en la última década [7-10].

La actividad que presentan los catalizadores se encuentra relacionada directamente con efectos metal-soporte, metal-metal, con el grado de dispersión del metal, con el área específica del soporte, etc. Los metales más empleados son Pt, Ru y Pd. El método tradicional de preparación de catalizadores presenta algunos parámetros no controlables durante su obtención, como son:

- a) Que el precursor metálico no se fije directamente sobre la superficie del soporte.
- b) Que el precursor metálico tienda a cristalizarse.
- c) Que el precursor metálico se descomponga parcial o

totalmente sobre la superficie.

- d) Que la calcinación de lugar a que el óxido metálico se distribuya en forma heterogénea sobre la superficie del soporte, formando islas de metal y zonas que no contengan metal, etc.
- e) Que exista sublimación del metal durante el proceso de calcinación y reducción.

El desarrollo de nuevos materiales que posean propiedades catalíticas, implica la modificación de éstos, controlando desde la síntesis la homogeneidad, la generación de superficies aptas para fijar elementos activos y la resistencia a la desactivación de la especie activa.

Los esfuerzos para la obtención de los materiales que se requieren para mejorar los procesos existentes o realizar procesos nuevos, se han dirigido hacia la síntesis de materiales por el método sol-gel, donde es posible controlar los parámetros que intervienen [11-15].

DEFINICIONES

1.2.1 Proceso sol-gel

Consiste en la transformación de una solución coloidal a gel. Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa tiene tamaños entre 1 y 1000 nm. Bajo estas condiciones la fuerza de gravedad es despreciable y las interacciones entre las partículas están afectadas por fuerzas de van der Waals, además de cargas en la superficie [16].

La fase dispersa es tan pequeña que llega a mostrar movimiento

Browniano (generado por el movimiento impartido por las colisiones de las moléculas suspendidas).

Una solución o sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Es posible gelificar partículas amorfas o cristalinas u obtener partículas amorfas que se pueden cristalizar por disolución y re-precipitación. Este proceso tiene la ventaja de que presenta un alto grado de reproducibilidad. Si la solubilidad es limitada, las partículas tienden a aglomerarse formandose cúmulos, de forma tal que es imposible obtener un ordenamiento hacia la estructura en el equilibrio. Cuando ocurre esto, los racimos poliméricos formados presentan una estructura fractal, que es muy diferentes de la estructura de las cerámicas. Un gel consiste en una red sólida continua rodeada por una fase líquida continua. La red resulta de la desestabilización de un sol por reducción de la fuerza de repulsión entre sus partículas o por la eliminación de una barrera estérica. También se puede formar por entrecruzamiento de cúmulos poliméricos.

Los geles presentan transformaciones en el sentido de aumentar la densidad de su estructura, en base a la movilidad adquirida por la elevación de la temperatura o por la presencia de solventes. La densidad de la estructura de los geles aumenta con la temperatura, formando nuevos entrecruzamientos. Cuando se somete un gel a temperaturas elevadas, se sinteriza al eliminarse la interfase sólido-vapor. El conjunto de procesos disminuyen la energía libre del gel, en forma espontánea [16].

Un aerosol es una suspensión de partículas en un gas, (la suspensión se puede denominar bruma si las partículas son líquidas o

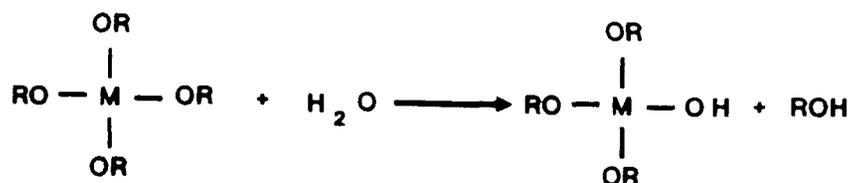
humos si las partículas son sólidas).

Una emulsión es una suspensión de gotas de líquidos en otro líquido.

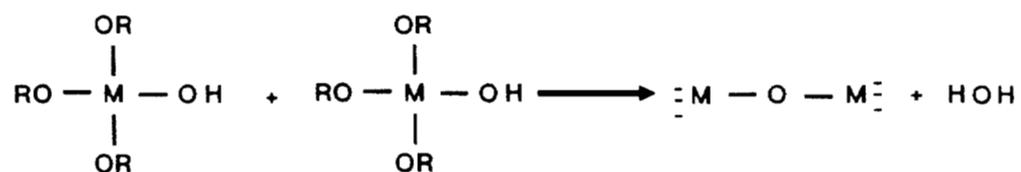
Todos estos tipos de coloides pueden generar polímeros o partículas, a partir de las cuales se obtienen cerámicas, óxidos metálicos, nitruros y carburos cristalinos y no cristalinos.

En el proceso sol-gel se emplean alcóxidos para preparar un coloide y están formados por un elemento metálico rodeado de varios ligandos orgánicos. Dicho alcóxido se hidroliza formando intermediarios alcoxi e hidroxilo, para después condensarse y obtener como producto final un óxido, el cual va a ser empleado como soporte catalítico, de acuerdo al siguiente esquema:

(I) Hidrólisis:

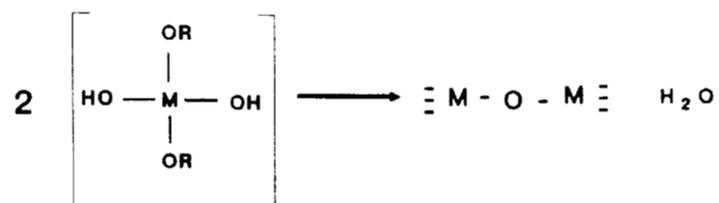


(II) Condensación lineal:

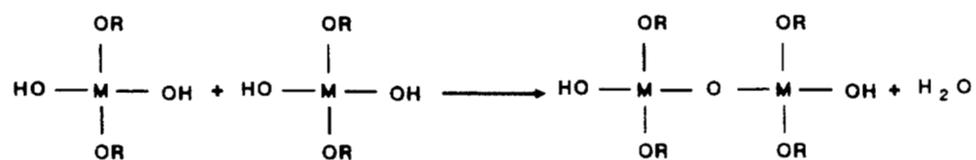


La gelación se puede llevar a cabo también de la siguiente manera:

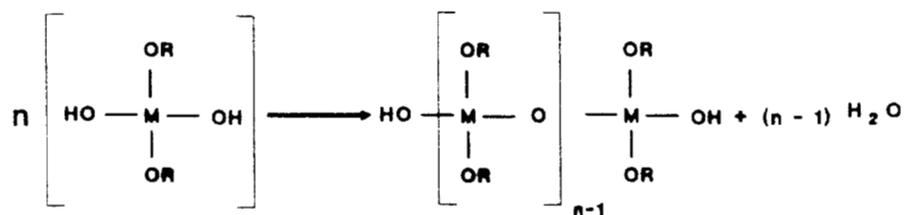
a) SE PUEDE PARTIR DE UN MONOMERO:



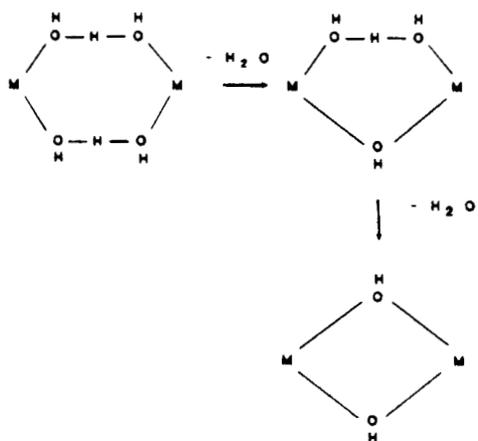
b) DE UN DIMERO:



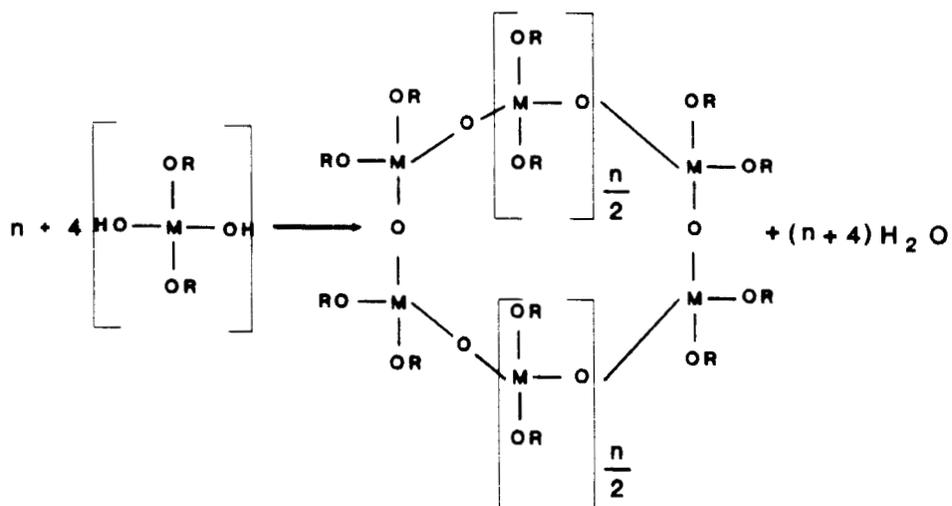
c) O DE UN POLIMERO (CADENA):



d) CONDENSACION EN ANILLOS:



e) ANILLO

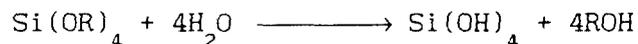


Debido a la bondad del método, el metal activo puede ser incorporado al soporte desde el inicio de la reacción (en el sol), es decir el soporte se forma al mismo tiempo que el metal se deposita, y parte de éste queda dentro de la red y el resto en la superficie, el resultado es un material con propiedades fisicoquímicas diferentes a los catalizadores tradicionales.

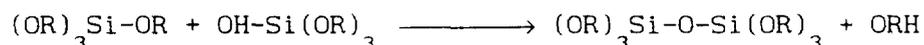
Los alcóxidos metálicos reaccionan fácilmente con agua dando lugar a una reacción de hidrólisis, póngase como ejemplo el Tetraetoxisilano (TEOS):



La hidrólisis alcanza diferentes grados dependiendo de la cantidad de agua y de la presencia de catalizadores ácidos o básicos. Cuando la hidrólisis es completa, todos los grupos OR se substituyen por OH y se forma ácido ortosilícico:



La unión de moléculas parcialmente hidrolizadas, origina la reacción de condensación.



Durante la condensación se tienen como subproductos agua y el alcohol correspondiente. En la reacción se pueden unir varias moléculas en un proceso de polimerización, dando lugar a oligómeros, los cuales son moléculas de tamaño intermedio, más grande que un monómero pero menor que una macromolécula.

El número de enlaces que puede formar un monómero se conoce como funcionalidad (f).

f=2 Bifuncional

f=3 Trifuncional

f=4 Tetrafuncional

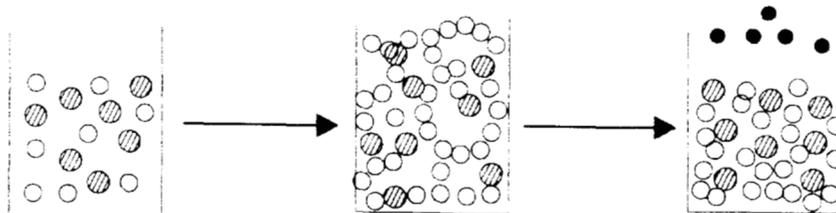
Cuando un metal M tiene cuatro ligandos, $M(OR)_2(OH)_2$, siendo muy reactivos los (OH) y no reactivos los (OR), se pueden formar monómeros, cadenas lineales o anillos.

Si una unidad polifuncional presenta $f > 2$ las cadenas se pueden unir por entrecruzamiento, formando estructuras en tres dimensiones.

Flory y Rabinovich [17,18] sugieren el término de "sol", para aquella solución en la que la fase dispersa consiste de partículas sólidas no polimerizadas, hay que distinguir un "sol" formado en solución acuosa en el cual el único líquido presente es agua y el "sol" en donde las soluciones son no-acuosas.

Las reacciones de hidrólisis y condensación permiten el crecimiento de capas que interaccionan entre ellas dentro del gel.

Los geles se definen algunas veces como fuertes y otras como débiles, de acuerdo a si los enlaces son permanentes o reversibles, sin embargo, la diferencia entre fuerte y débil es función del tiempo. Las reacciones que se realizan en la gelación continúan más adelante del punto de gelificación, provocando cambios graduales en la estructura del gel. Una forma de interpretar la gelación es que permite un crecimiento de racimos por la condensación de polímeros o la agregación de partículas hasta que los cúmulos se unen entre sí, formando un cúmulo mayor al cual se le llama gel. En este punto el sol residual continua fijando cúmulos al gel formado, interconectando de esta forma la red y por lo tanto aumentando su rigidez.



SOL

- ALCOXIDO
- AGUA
- HIDROXILO

Diagrama de gelación

De acuerdo a esta descripción, el gel aparece cuando se forman los últimos enlaces entre los grandes racimos formados previamente. Los enlaces son responsables de la elasticidad por la formación de redes sólidas continuas. En este proceso no se genera un calor latente de gelación, sin embargo la viscosidad aumenta rápidamente y aparece una respuesta elástica al esfuerzo de compresión o de tensión. Las propiedades reológicas de estos materiales permite definir en forma burda el punto de gelación. Se acostumbra relacionar el tiempo de gelación t_{gel} con valores de viscosidad η . El problema con las propiedades reológicas es que la viscosidad varía con las condiciones de preparación, lo cual conduce a obtener valores mayores de viscosidad en un tiempo dado para un sistema y valores muy diferentes de viscosidad para el mismo tiempo pero con sistemas diferentes.

Un modo más formal de describir la gelación, es midiendo el

comportamiento viscoelástico del gel en función de la velocidad del esfuerzo cortante [16]. La viscosidad aumenta conforme el polímero crece, esto se verifica en función del esfuerzo necesario para hacer fluir el sol.

Una de las principales características de los geles es su porosidad. Las grandes áreas específicas BET de los geles los hace atractivos para aplicaciones en catálisis como soportes para catalizadores o como catalizadores ácidos en procesos como la deshidratación de alcoholes. La síntesis controlada de geles permite preparar materiales con macroporos o microporos, dependiendo de la aplicación requerida. La porosidad de los geles permite que su aplicación sea muy diversa.

La alta proporción de enlaces no puenteados en los geles produce coeficientes de expansión térmica muy grandes [19,20] y sitios adecuados para ser modificados químicamente. La estructura abierta de los geles proporciona una conductividad iónica excepcional [21].

Una característica muy notable de los geles es su capacidad para incorporar componentes orgánicos e inorgánicos [22-25]. Estos materiales tienen propiedades que permiten permeabilidades altas o bajas de gases, con alta resistencia mecánica y se pueden aplicar como recubrimiento sobre placas.

La etapa de postgelación [26] se presenta después del punto de gelación e incluye los fenómenos que ocurren durante las etapas de secado y calcinación del gel. Se pueden mencionar evaporación de H_2O , evaporación del solvente, calcinación de los residuos orgánicos deshidroxilación y cambios estructurales y microestructurales.

Durante el secado a 100 °C, se desorben el agua y el solvente ocluidos en el gel. La calcinación de 200 a 900 °C, da lugar a un material cada vez más denso hasta formar un vidrio. Durante el proceso el material pierde impurezas y residuos orgánicos que permanecen dentro de su estructura durante la etapa de secado, y además existe una considerable contracción de la red del sólido arriba de 400 °C.

La etapa de postgelación se puede estudiar con los siguientes métodos fisicoquímicos:

análisis térmico diferencial (ATD), análisis termogravimétrico (ATG), espectroscopía infrarroja, rayos X, microscopía electrónica.

Las ventajas en la obtención de materiales por el método sol-gel sobre los métodos tradicionales en la obtención de vidrios, cerámicas, soportes y catalizadores se resumen a continuación:

- a) Los precursores (alcóxidos) son fáciles de purificar.
- b) Los materiales que se obtienen son homogéneos debido a que se parte de una mezcla homogénea.
- c) Se pueden introducir elementos diferentes en la red.
- d) Se pueden controlar las reacciones químicas.
- e) Con catalizadores ácidos y básicos se puede controlar la gelificación, la velocidad de la reacción y las características del sólido final.
- f) Facilita la obtención de polvos cerámicos activos.
- g) Se obtienen materiales útiles para catálisis.
- h) El área específica se puede variar dependiendo de las condiciones de reacción.

- i) Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie del sólido.
- j) Las síntesis son altamente reproducibles.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. J.E. Germain in "Catalyse Heterogene", Ed. Dunod, Paris , 1959.
- [2]. J. H. Sinfelt, Advan. Chem. Eng. 5, (1964) 39.
- [3]. V. Haensel, Industrial Catalysis, Ind. and Eng. Chem., 57, 19, 1965.
- [4]. S.J. Thomson and G. Webb, Heterogeneous Catalysis
- [5]. J.M. Thomas and W.J. Thomas, Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis.
- [6]. J.R. Anderson, Structure of Metallic Catalysts.
- [7]. G. Carturan, G. Facchin, V. Gottardi y G. Navazio, J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 273.
- [8]. G. Cocco, L. Schiffini, G. Strukul y G. Carturan, J. Catal. 65 (1980) 348.
- [9]. G. Carturan, G. Cocco, L. Schiffini y G. Strukul, J. Catal 65 (1980) 359.
- [10]. T. Lopez, A. Romero y R.Gomez, J. Non-Cryst. Solids 127 (1991) 105.
- [11]. C. J. Brinker; G.W. Scherer, Journal of Non-Cryst. Solids 70 (1985) 301.
- [12]. D.P. Partlow y B.E. Yoldas; Journal of Non-Cryst.Solids 46 (1981) 153.
- [13]. R.E. Iler, The Chemistry of Silica (Wiley Nueva York 1979).
- [14]. R.C. Menhrota, Journal of Non-Cryst. Solids 100 (1988) 1-15.
- [15]. H. Schmidt Journal of Non-Cryst. Solids 100 (1988) 51-64.
- [16]. C. J. Brinker y G. W. Scherer, sol-gel science: the Physics

- and Chemistry of sol gel processing, Academic Press Inc.1990.
- [17]. P.J. Flory, Faraday Disc. Chem. Soc., 57 (1974) 7-18.
- [18]. E.M. Rabinovich. in Sol-Gel Technology for Thin Films, Fiber, Preform, Electronics and Speciality Shapes, ed. L.C. Klein (Noyes, Park Ridge, N.J. 1988), p 260-294.
- [19]. N. Tohge, G.S. Moore, y J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst.Solids, 63 (1984) 95-103.
- [20]. T. Kawaguchi, J.Jura, N. Taneda, H. Hishikura, y Y. Kokubu, J. Non-Cryst. Solids, 82 (1986) 50-56.
- [21]. J.P. Boilot and P. Colomban in Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes, ed. L.C. Klein (Noyes, Park Ridge, N.J., 1988) p 303-329.
- [22]. H. Schmidt in Better Ceramics Through Chemistry, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark y D.R. Ulrich (North-Holland, New York, (1984) p 327-335.
- [23]. H. Schmidt y B. Seiferling in Better Ceramics Through Chemistry II, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986) p 739-750.
- [24]. H. Schmidt, G. Rinn, R. Nass y D. Sporn in Better Ceramics Through Chemistry III, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark y D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1988) p 743-754.
- [25]. H. Schmidt, B. Seiferling, G. Philipp and K. Deichmann in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, ed. J.D. Mackenzie y D.R. Ulrich (Wiley, Nueva York, 1988) p 651-660.
- [26]. T. López, en Tesis de Doctorado "Obtención de soportes y Catalizadores por el Método Sol-Gel", UAM-I 1989.

CAPITULO 2

S O P O R T E S S O L - G E L

2.1 SILICE.

La sílice porosa es una de las formas de la sílice amorfa. Otras formas son precipitados no porosos, hidrogeles de sílice, materiales pirogenéticos como es aerosil, el mineral ópalo, etc. Estos compuestos varían considerablemente en su apariencia, su dureza y su grado de hidratación, pero todos ellos se pueden considerar como productos de la policondensación del ácido ortosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$. La sílice amorfa es un sistema de unidades policondensadas de partículas elementales cuyo tamaño y empaquetamiento son factores determinantes en su estructura y textura. las partículas elementales consisten de una red de tetraedros de silicio, SiO_4 . En la superficie, se mantiene la configuración tetraédrica del silicio debido a los grupos hidróxilos Figura 1. En sílice fresca (muestra que no ha sido calentada), existen grupos hidróxilos dentro de las partículas elementales, debido probablemente a que no ha finalizado la reacción de condensación. La estructura de la superficie de sílice es muy similar a las superficies de cristobalita o tridimita. En una superficie de sílice totalmente hidratada los grupos OH son atraídos por átomos de silicio superficiales, siendo poco probable que los OH se agrupen como $\text{Si}(\text{OH})_2$ o $\text{Si}(\text{OH})_3$.

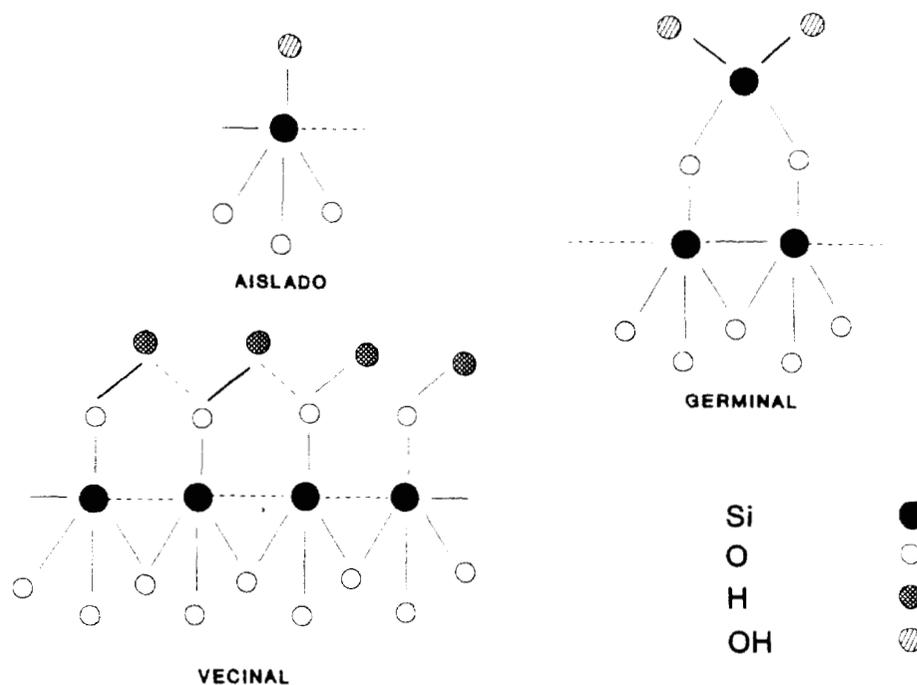


Figura 1. Grupos OH sobre la superficie de Sílice.

El método tradicional de preparación, es la precipitación con ácido a partir de soluciones de silicatos [1] o la hidrólisis de derivados de silicio como tetracloruro de silicio [2] o tetraetoxisilano, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

El descubrimiento de la sílice se atribuye a Sir Thomas Graham (1861) [3], quien preparó sílice por la mezcla de silicato de sodio con ácido clorhídrico en solución acuosa.

La sílice tiene muchas aplicaciones: como adsorbente, como catalizador para la oxidación de NO a NO_2 , como soporte de catalizadores metálicos, así como para la formación de óxidos mixtos. Actualmente se le ha dado importancia a la modificación química de la

superficie de la sílice con sustancias orgánicas, intercambiando los grupos hidróxilos por grupos etoxi, fenil y otros grupos orgánicos lo cual permite obtener cambios drásticos en las propiedades adsorptivas. La sílice recubierta con grupos etoxi es un fuerte repelente al agua y atrayente de grupos orgánicos. Sin embargo, la sílice normal es un fuerte atrayente de agua por lo que se emplea como agente desecador.

La estructura física de la sílice se puede describir como un agregado de partículas elementales de forma esférica irregular [4], con diámetros del orden de 100 Å. El sistema poroso de estos aglomerados se forma por los espacios abiertos entre las partículas elementales.

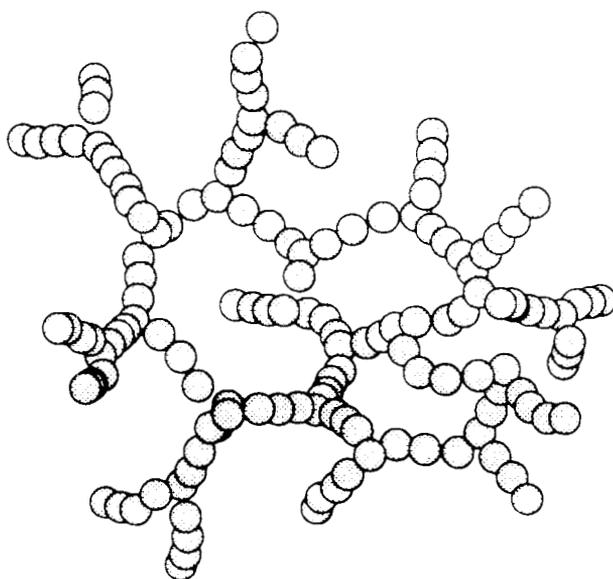


Figura 2. Estructura de Sílice.

La textura porosa de la sílice caracterizada por el área específica, el volumen de poro y el diámetro de poro, dependen del tamaño y el empaquetamiento de las partículas elementales. Estudios de rayos x muestran que la sílice no es cristalina [5].

Una partícula elemental consiste de una red irregular tridimensional de tetraedros de SiO_4 , cada átomo de sílice está enlazado a 4 oxígenos y cada oxígeno se enlaza con 2 silicios. La superficie está cubierta con grupos OH los cuales son responsables de la naturaleza hidrofílica de la sílice Figura 1.

2.1.1 POLICONDENSACION DE ACIDO SILICICO.

El desarrollo de la estructura porosa de la sílice depende directamente de las etapas de hidrólisis y condensación. La formación de sílice monomérica y polimérica formada por la neutralización de una solución de metasilicato de sodio, puede condensarse de acuerdo a la siguiente reacción.



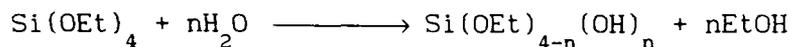
Como resultado de esta condensación se forma una macromolécula de ácido silícico, la cual gradualmente crece formando una partícula polimérica de carácter coloidal. En los sitios en donde aún no se realiza la condensación de los grupos OH, existirán átomos de silicio que contendrán uno, dos o tres grupos OH. En la etapa de gelación la condensación también se realiza a partir de los grupos OH de las diferentes partículas elementales.

2.1.2 SINTESIS DE SILICE POR EL METODO SOL-GEL.

La primera síntesis conocida de tetracloruro de silicio (SiCl_4) se realizó en 1824 [6]. Ebelman [7] realizó la reacción de SiCl_4 con etanol para formar tetraetoxisilano (TEOS) en 1845.

Alrededor de 1870 Mendeleev hidrolizó el SiCl_4 para producir Si(OH)_4 y después de condensaciones repetidas, obtuvo polisiloxanos de grandes masas moleculares.

Los alcoxisilanos son muy importantes en los materiales formados por silicio y sus aplicaciones son muy variadas, entre las que se encuentran la preparación de vidrios, cerámicas, soportes para catalizadores y catalizadores [8]. El proceso se realiza en dos etapas, la primera es la obtención de una solución homogénea de TEOS (tetraetoxisilano), H_2O , y EtOH, produciéndose la hidrólisis del alcóxido.



Posteriormente, se realiza la etapa de condensación, donde se agrupan las especies presentes para formar la estructura que tendrá el material.

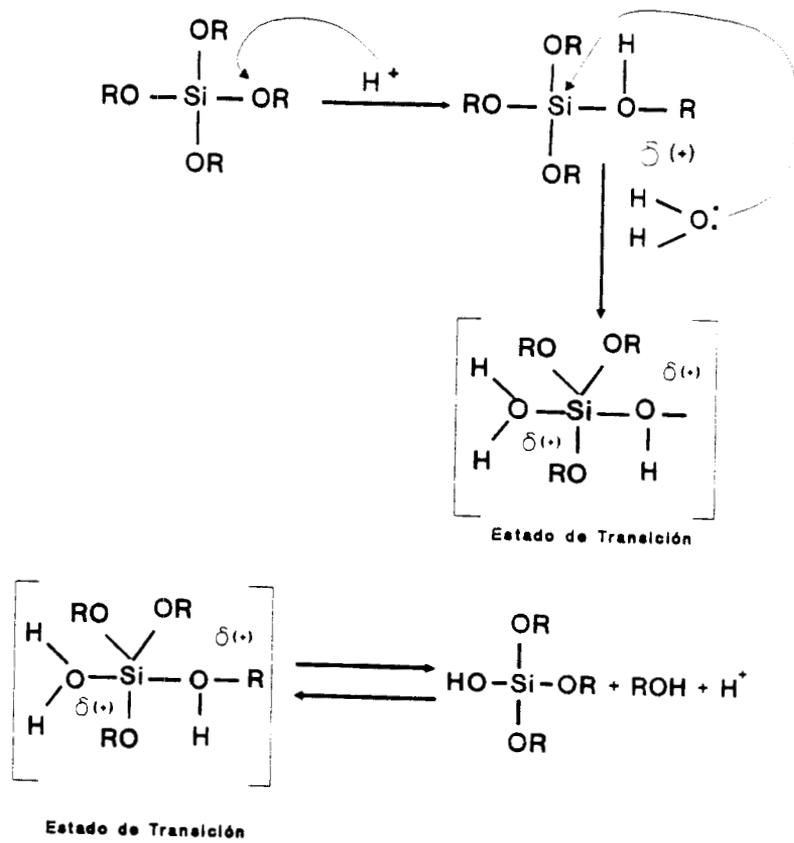


La reacción de hidrólisis se puede catalizar por ácidos o bases,

obteniéndose etapas intermedias donde aparecen grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$), grupos etoxi ($\equiv\text{Si-OEt}$), oligómeros de ácido silícico y oligómeros de éter.

La reacción de condensación [9-12] ocurre entre los silanoles y los grupos etoxi, dando lugar a los siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), permaneciendo en solución los intermediarios que no polimerizan. Los productos obtenidos se conocen como alcogel cuando el solvente [13] es etanol e hidrogel cuando el medio es agua [14]. En base a un tratamiento térmico se eliminan todos los residuos orgánicos e intermediarios que no polimerizan durante el proceso de gelación o condensación.

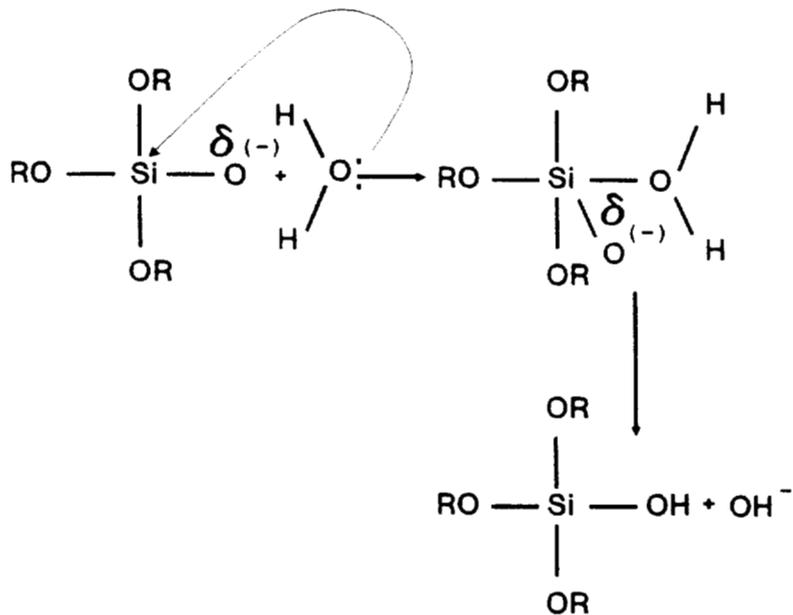
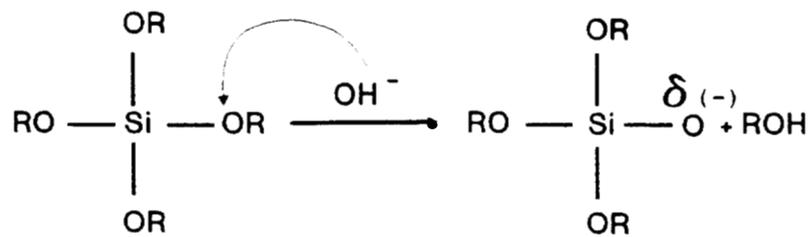
La reacción de hidrólisis en medio básico se realiza por medio de una sustitución nucleofílica molecular SN_2 [15,16], planteando un estado de transición similar a la formación de un ion carbonio, esto en el caso de silicio sería la formación de un ion siliconio. En base a lo anterior, se plantea que bajo condiciones ácidas el mecanismo es una sustitución electrofílica y el grupo alcóxido se protona, generando una densidad de carga positiva para formar el estado de transición. Al usar una base como catalizador el grupo OR es susceptible de ser atacado nucleofílicamente por un OH^- , produciéndose una inversión en la configuración Figuras 3 y 4.



MEDIO ACIDO



Figura 3. Microfotografía de un sólido obtenido por gelación en medio ácido.



MEDIO BASICO

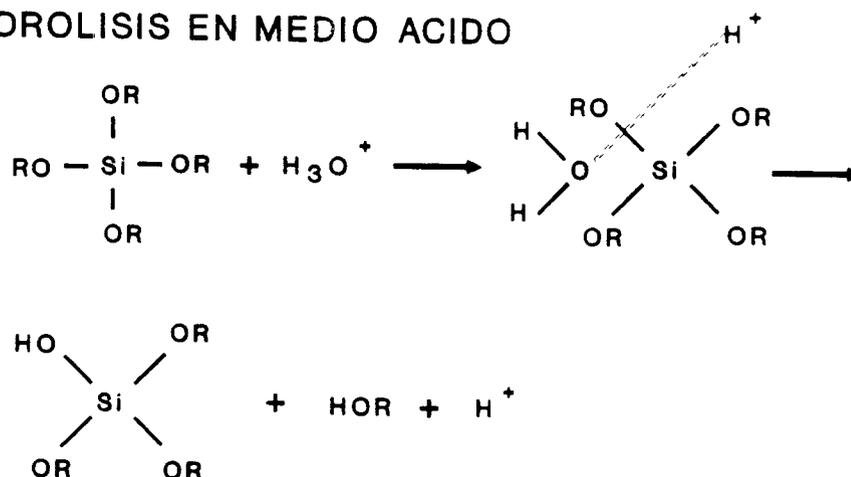


Figura 4. Microfotografía de un sólido obtenido por gelación en medio básico.

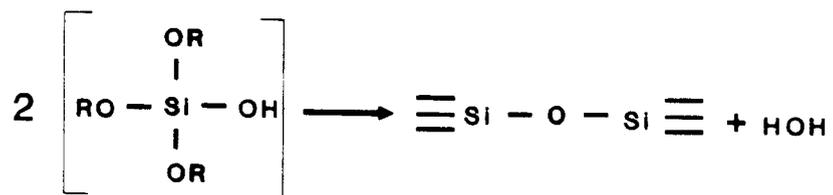
Algunos de los parámetros que intervienen en el grado de hidrólisis y condensación son la relación de TEOS/H₂O, la concentración del catalizador empleado, pH, solvente, temperatura de reflujo, etc.

Shaefer [17] propone que para una relación baja de TEOS/H₂O en medio ácido, se obtienen redes poliméricas con pocas ramificaciones, sin embargo, para relaciones grandes de TEOS/H₂O se obtienen redes poliméricas altamente ramificadas.

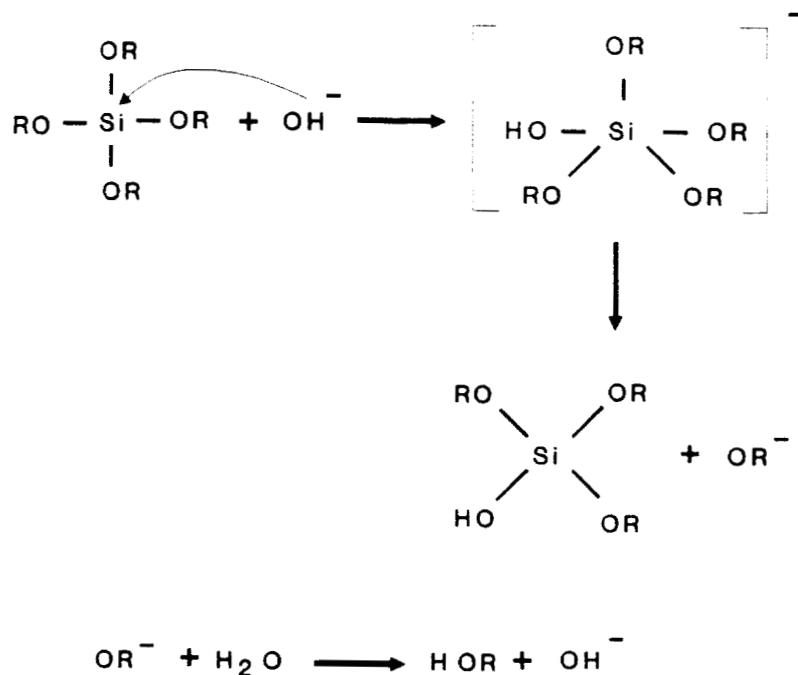
HIDROLISIS EN MEDIO ACIDO



CONDENSACION



HIDROLISIS EN MEDIO BASICO



CONDENSACION

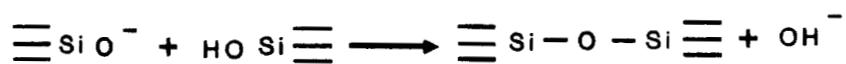


Figura 5. Mecanismo propuesto por Boonstra en medio ácido y básico.

A condiciones intermedias se producen estructuras intermedias (de acuerdo a los dos extremos).

La hidrólisis se realiza con mayor velocidad y en mayor grado con ácidos fuertes como HCl, HF, etc. Boonstra [18] encontró una

influencia muy marcada entre el tiempo de gelación y la presencia de HF, obteniendo para tiempos cortos de hidrólisis tiempos largos de gelación, disminuyendo considerablemente el tiempo de gelación con la presencia de catalizadores básicos como NH_4OH , KOH, etc. Figura 5.

2.2 SILICOALUMINATOS.

La modificación de la superficie de la sílice por interacción con iones aluminato da lugar a un silicoaluminato.

La interacción entre los iones silicio y aluminio se debe probablemente a que bajo circunstancias favorables ambos asumen una coordinación de 4 o 6 con el oxígeno, además de que tienen aproximadamente el mismo diámetro atómico. La geometría de los iones $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ y $\text{Si}(\text{OH})_4$ son similares y pueden ser intercambiados en la superficie de la sílice, originándose sitios aluminosilicato.

El desconocimiento del mecanismo de formación de los silicoaluminatos, conduce a numerosas hipótesis sobre la naturaleza de las especies presentes. Thomas y Trambouse [19, 20] proponen una sustitución isomórfica de átomos de silicio tetravalente por átomos de aluminio equivalentes, neutralizando con un protón el exceso de carga negativa, dándole al sólido la acidez de tipo Brönsted.

Otros autores proponen la formación de estructuras aluminosilícicas, a partir de una parte aniónica ácida (activa catalíticamente) y una catiónica (inactiva catalíticamente). Topchieva [21] propone un silicoaluminato constituido por partículas de sílice y partículas de alúmina, formándose la estructura del silicoaluminato solamente en la zona de contacto. El material que se obtiene presenta tres zonas,

constituidas por alúmina, silicoalúmina y sílice respectivamente
Figura 6.

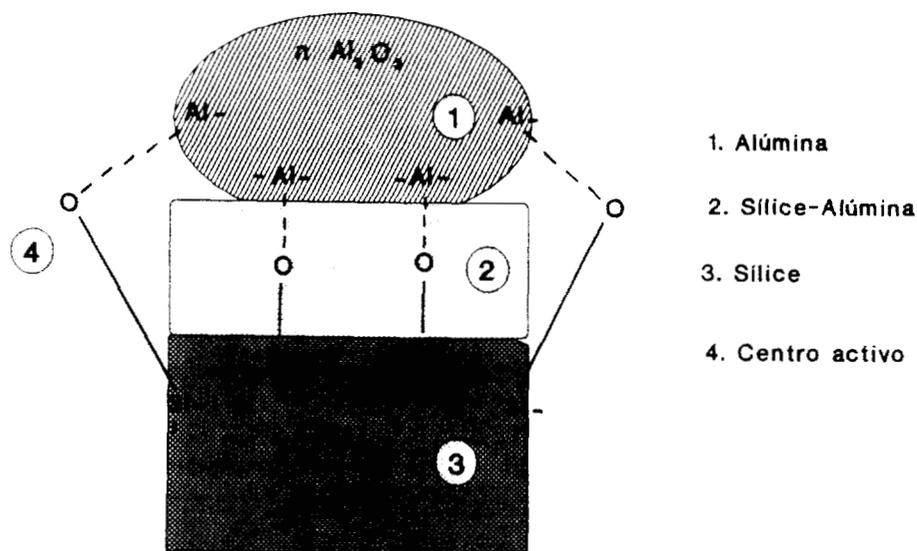


Figura 6. Diagrama de la formación de un silicoaluminato.

Por otro lado Ryland [22] propone que el aluminio tetracoordinado en la red de sílice tiene sus oxígenos situados en los vértices de los tetraedros AlO_4^- , los cuales son muy móviles debido a las tensiones existentes en el sólido. Este aluminio puede perder un oxígeno regresando a la coordinación 3 y a sus propiedades de ácido de Lewis.

La acidez del material tiene una relación directa con la hidratación de la superficie, por lo tanto, es importante estudiar por termogravimetría las diferentes formas de agua retenidas en el silicoaluminato.

La naturaleza de los grupos OH se puede determinar con base en métodos físicos tales como: la absorción IR, que muestra la

interacción OH-sólido; RMN que identifica los diferentes OH dependiendo del entorno químico del protón.

Un hidrogel de sílice-alúmina se prepara por co-precipitación de ambos componentes o por la precipitación de un hidrogel de alúmina en presencia de un hidrogel de sílice recién preparado [23].

La morfología de los geles de sílice-alúmina es muy similar a la morfología de los geles de sílice, obteniéndose un material amorfo detectado por difracción de rayos x. Este material se cristaliza por tratamientos térmicos a temperaturas del orden de 1000 °C.

Las primeras partículas esféricas que se forman tienen un diámetro promedio entre 3-5 nm, con un diámetro de poro promedio del mismo orden. Las áreas específicas varían entre 200-700 m²/g. Algunos silicoaluminatos tienen un contenido de alúmina de 10% a 30% mol, el aluminio se encuentra distribuido en la estructura del gel en forma irregular, lo cual depende de la preparación. Sin embargo, en algunos casos [23-25] se ha reportado una distribución uniforme.

Si se considera el gel deshidratado, su estructura debe estar relacionada a la forma en que se enlazan los tetraedros de SiO₄ y AlO_x (x=4 o 6). La unión se puede realizar por las esquinas o compartiendo caras o lados y aprovechando los defectos estructurales para conservar la neutralidad de carga en el sólido.

En su forma más simple, Thomas [26] propone una estructura basada en compartir una esquina de un tetraedro de SiO₄ y AlO₄. Si se mantiene una coordinación de oxígeno tetraédrica alrededor del aluminio, se puede neutralizar una carga con la carga positiva de un ion en forma alterna Figura 7 (a), los requerimientos de valencia

pueden satisfacerse si el aluminio tiene tres enlaces de oxígeno, unido a un grupo silanol, Figura 7 (b). Si los centros de las figuras 7 (a) y (b) fueran accesibles a reactivos externos, funcionarían como centros Brönsted y Lewis respectivamente.

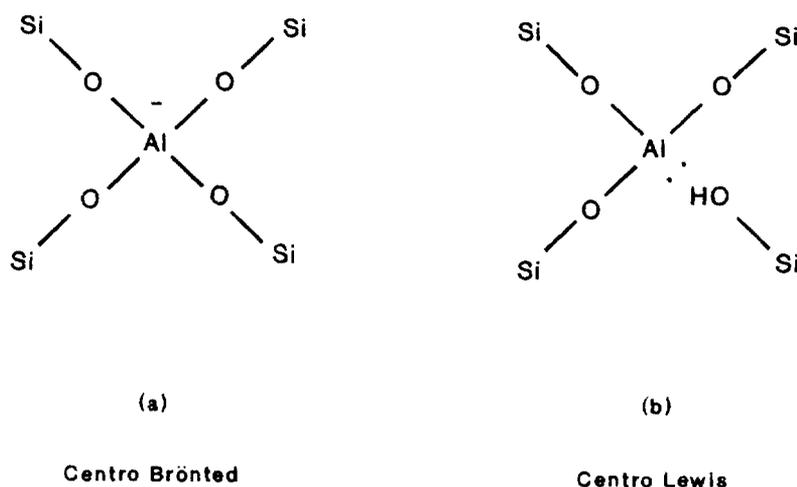
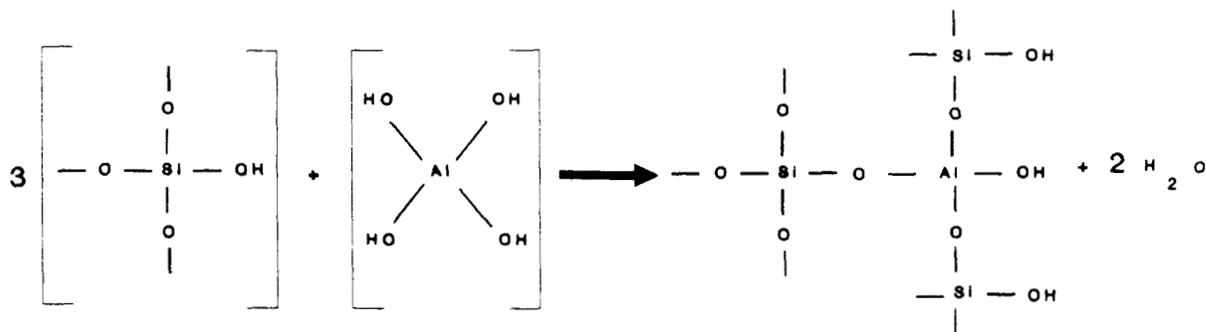


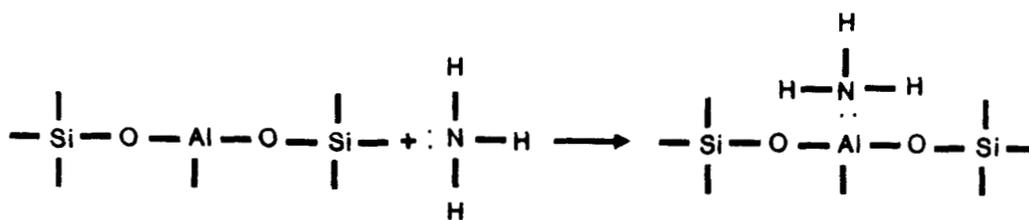
Figura 7. a) y b) Silicoaluminatos propuestos por Thomas.

2.2.1 SINTESIS DE SILICOALUMINATOS.

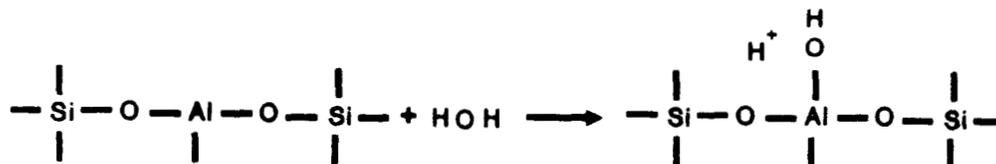
Cuando se modifica la estructura de la sílice con iones aluminato $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ se producen los materiales conocidos como silicoaluminatos. La sustitución de silicio por aluminio es posible debido a que ambos elementos llegan a presentar coordinación 4 o 6 con el oxígeno y su radio atómico tiene valores cercanos. La formación del anión silicoaluminato por la reacción de un ion aluminato con sílice, se puede representar de acuerdo a la siguiente reacción:



Las propiedades ácidas de los silicoaluminatos son afectadas por la adsorción de compuestos básicos como amoniaco, trimetil-amina, piridina, etc. En los silicoaluminatos los átomos de aluminio sustituyen a los átomos de silicio lo cual da lugar a sitios de interés catalítico.



Acido Lewis (aceptor de electrones)



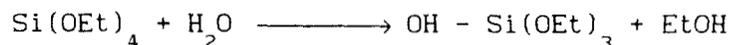
Acido Brønsted (donador de protones)

2.2.2 SINTESIS DE SILICOALUMINATOS SOL-GEL.

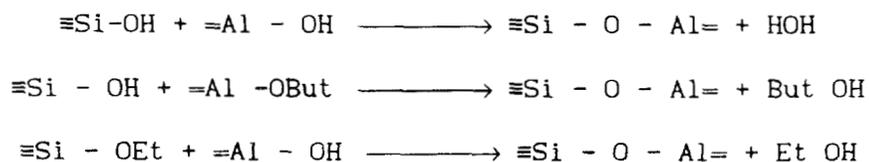
El empleo de silicoaluminatos amorfos en reacciones orgánicas ha sido tema de muchos estudios [27]. Se ha visto que su actividad en reacciones ácido-base esta relacionada con aspectos tales como el método de preparación y la relación Si/Al y se ha hecho una extensa caracterización de las propiedades de la superficie de estos compuestos [28, 29]. Debido a la gran importancia que presentan en el desarrollo industrial, se plantea la síntesis de silicoaluminatos preparados por el método sol-gel, en el cual un sólido se forma a partir de una solución homogénea de alcóxidos de aluminio y silicio en medio alcohólico.

En primer lugar ocurre la hidrólisis de los alcóxidos al adicionar agua, dando lugar a la formación de las especies $\equiv\text{Si-OH}$ y $=\text{Al-OH}$ [30]. El grado de hidrólisis es función de la cantidad de H_2O adicionada, y la relación Si/Al dependerá del grado de hidrólisis.

Hidrólisis.



Condensación.



2.3 PARTE EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DE SILICOALUMINATOS SOL-GEL.

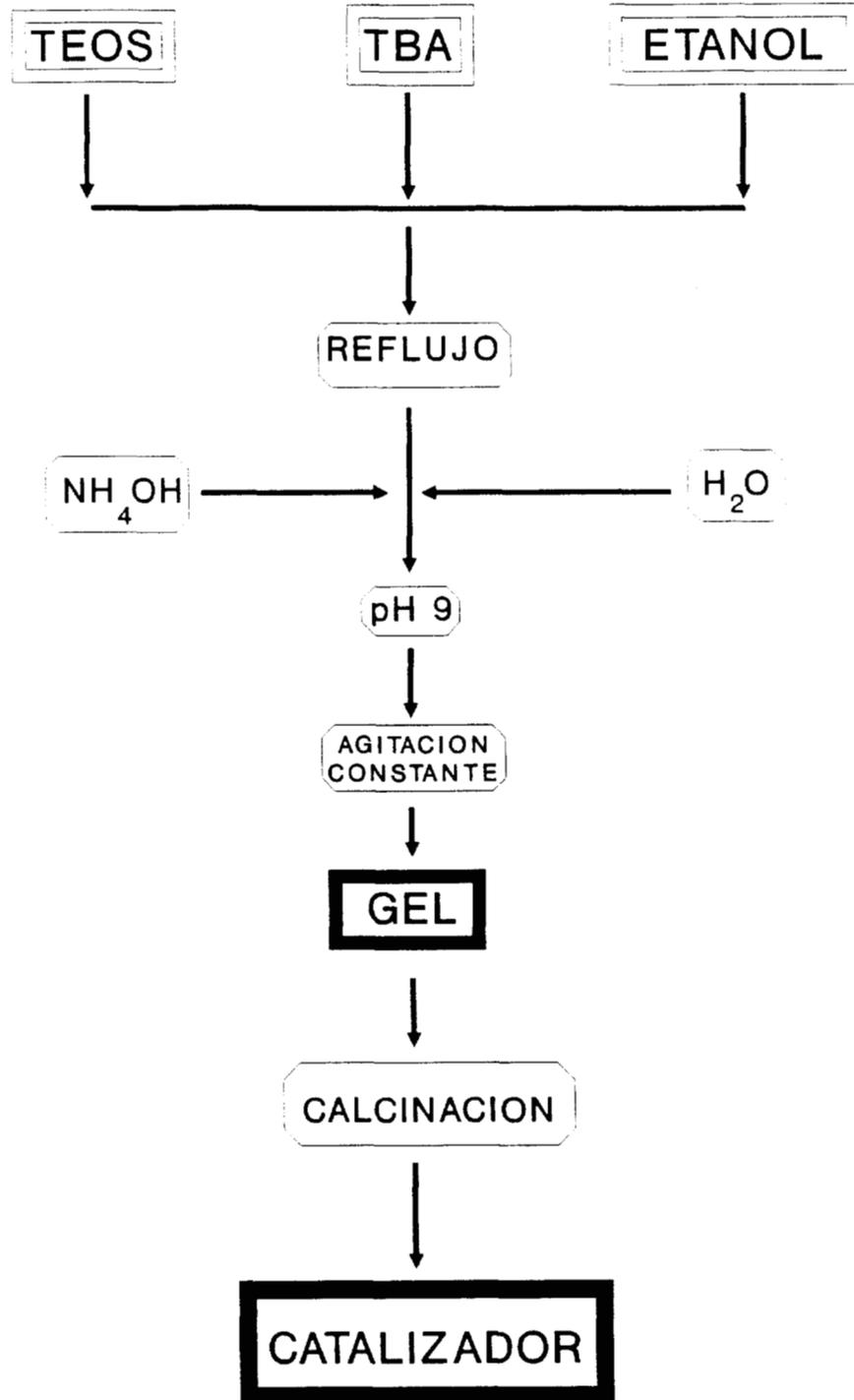
La gelación de tetraetoxisilano (TEOS) con trisecbutóxido de aluminio (TBA) se obtiene mezclando 0.11 moles de TEOS, 0.019 moles de trisecbutóxido de aluminio, y 0.25 moles de etanol, se mantiene a reflujo durante 10 minutos para obtener una solución homogénea, posteriormente se adiciona 0.27 moles de H_2O y 0.04 moles de NH_4OH para obtener pH 9 en la solución. La solución se mantiene a reflujo con agitación constante hasta la gelación. Los grados de hidrólisis y las diferentes relaciones Si/Al se obtienen variando la cantidad de H_2O y de TBA en las diferentes preparaciones. La Tabla 1 muestra la composición de los silicoaluminatos preparados.

Catalizador	moles de H_2O	moles de TBA	% en peso de Al_2O_3
SA-1	0.27	0.019	8
SA-2	0.55	0.019	8
SA-3	1.36	0.019	8
SA-4	1.36	0.039	16
SA-5	1.36	0.058	24
SA-6	1.36	0.078	32

TABLA 1. Composición de silicoaluminatos sol-gel

Al producto de la síntesis se le dió tratamiento térmico para caracterizarlo posteriormente. El tratamiento consistió en secado a

DIAGRAMA DE GELACION DE SILICOALUMINATOS



70 °C para eliminar H₂O y solvente, calcinando a 300, 600, y 900 °C durante 72 horas, permitiendo la estabilización del material.

2.3.1 CARACTERIZACION.

El área específica BET de los sólidos se midió en un equipo Micromeritics modelo 2300 empleando nitrógeno como adsorbente.

Los estudios de espectroscopía infrarroja se realizaron con un equipo Nicolet MX-1 con transformada de Fourier, de 4600 a 400 cm⁻¹, se usaron pastillas transparentes de las muestras puras.

El estudio térmico consistió en la obtención de termogramas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (ATG). Para esto se utilizó un analizador térmico Shimadzu, modelo DT-30, obteniéndose en forma simultánea las señales de ATG y ATD. Los termogramas representan el comportamiento térmico de los geles, pudiéndose determinar las diferentes transiciones endotérmicas, exotérmicas y pérdidas de masa y de esta forma, seleccionar los intervalos de temperatura a los que se deben tratar las muestras para su caracterización por otros métodos.

La actividad catalítica se determinó en un reactor convencional de flujo, para la reacción de deshidratación de isopropanol con conversiones del orden de 15%, el gas acarreador fue N₂, la temperatura de reacción se fijó a 150 °C y la presión parcial de reactivo a 22.4 Torr, la columna empleada se empacó con SE-30 al 8% sobre cromosorb W. Bajo estas condiciones los únicos productos detectados fueron propeno y éter isopropílico.

2.4 RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 8 muestra el efecto de la concentración de H_2O en el área específica para las muestras tratadas a $70^\circ C$, siendo de $783\text{ m}^2/g$ para SA-1 con concentraciones de H_2O menor a la estequiométrica y $501\text{ m}^2/g$ para SA-3 con la mayor cantidad de agua de reacción. Las determinaciones del área específica de las muestras sometidas a tratamientos térmicos, nos indican que los materiales estudiados son muy estables térmicamente. La pérdida de área es menor del 10 % para temperaturas del orden de $600^\circ C$. Los efectos de la concentración de TBA y del tratamiento térmico sobre el área de las muestras SA-4, SA-5 y SA-6, se resumen en la Figura 9, donde se observa que el área es función de la concentración de TBA. La concentración de TBA en las muestras SA-4, SA-5 y SA-6, modifica la velocidad de polimerización y produce un efecto directo sobre el área.

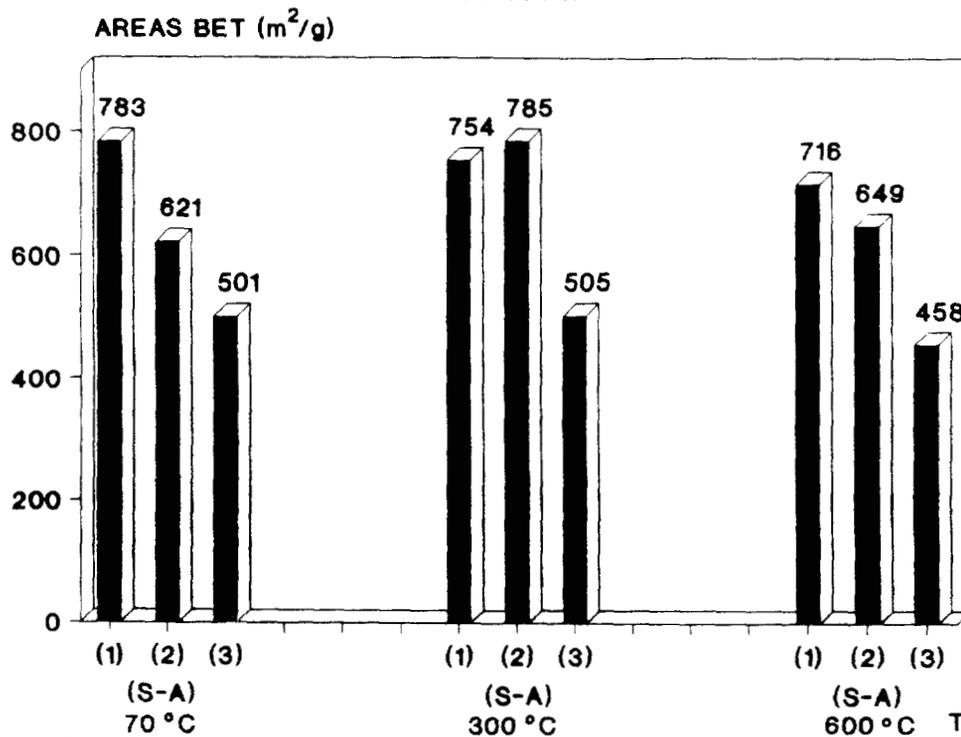


Figura 8 Áreas específicas BET de los silicoaluminatos sol-gel SA-1, SA-2 y SA-3. Contenido de Agua y efectos de la temperatura.

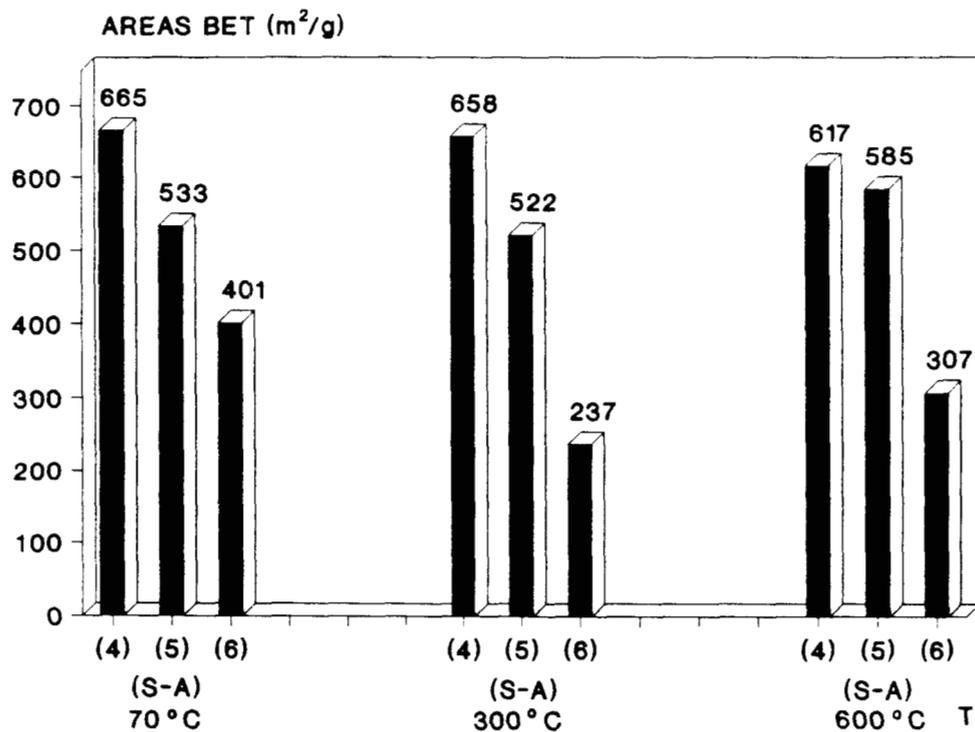


Figura 9. Areas específicas BET de los silicoaluminatos sol-gel SA-4, SA-5 y SA-6. Efectos de la concentración de TBA y de la temperatura.

Con base en lo anterior, la menor área corresponde a la mayor concentración de TBA. El tratamiento térmico tiene poco efecto en el área específica de estas muestras. El estudio infrarrojo de SiO₂, preparada vía sol-gel bajo las mismas condiciones con las que se prepararon los silicoaluminatos, muestra una banda a 3468 cm⁻¹, atribuida a una vibración de alargamiento de los OH de los grupos silanol, al etanol y al agua ocluidos en el gel. A 1614 cm⁻¹ aparece una banda correspondiente a la flexión OH de agua, la banda en 1064 cm⁻¹ se relaciona con la vibración de alargamiento del enlace Si-O, la

banda a 903 cm^{-1} corresponde a las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces Si-OH y Si-O-H y finalmente a 793 cm^{-1} y 457 cm^{-1} se observan vibraciones de flexión O-Si-O^- .

Al estudiar los silicoaluminatos se ve un claro desplazamiento de las bandas.

En el caso de la muestra SA-3 tratada a $70\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 10, se observa a 3200 cm^{-1} la banda que en sílice aparece a 3468 cm^{-1} . Este desplazamiento hacia regiones de menor energía y la variación en la intensidad de la banda es debido a la vibración de alargamiento OH de los grupos silanol monoméricos. La banda que aparece a 1605 cm^{-1} se asigna a enlaces formados entre moléculas de agua con iones de aluminio octaédrico [31], dando lugar de esta forma a sitios ácidos débiles.

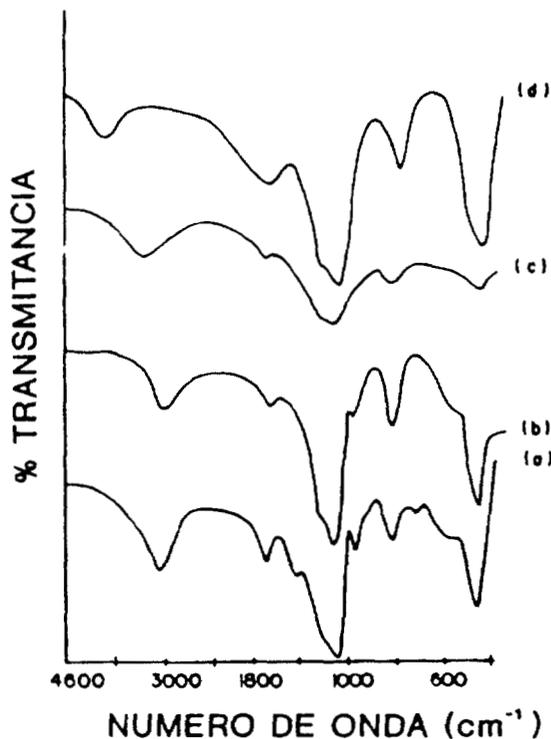


Figura 10. Espectro infrarrojo del silicoaluminato sol-gel SA-3 tratados termicamente (a) 70 , (b) 300 , (c) 600 y (d) $900\text{ }^\circ\text{C}$.

A 1400 cm^{-1} aparece una banda pequeña, la cual se debe a moléculas de agua unidas a iones de aluminio y cuyo estado de coordinación es menor a 6, dando lugar a sitios ácidos fuertes [32]. A 1097 cm^{-1} se ve una banda debida a la vibración de alargamiento del enlace Al-O. A 966 cm^{-1} aparece una banda, correspondiente a la que aparece en 903 cm^{-1} en sílice. Dicho desplazamiento hacia regiones de mayor energía se debe a la existencia de las especies $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ en el silicoaluminato, cuya intensidad aumenta en función del aumento de la relación TBA/TEOS, indicativo de una mayor sustitución de Al por Si.

El efecto del tratamiento térmico se presenta en la Figura 10. Las principales diferencias son:

i) La banda a 3200 cm^{-1} se desplaza a regiones de mayor energía debido a la desorción de agua y etanol permaneciendo los grupos silanol. ii) La banda de 1400 cm^{-1} desaparece por efecto de la temperatura ya que se desorbe el agua de coordinación. iii) En el caso de las bandas a 1605 cm^{-1} y 1097 cm^{-1} , la primera disminuye y la segunda no presenta ningún cambio.

El estudio térmico de las muestras SA-1, SA-2, y SA-3 proporcionó información complementaria para la interpretación del grado de polimerización en función de la cantidad de agua adicionada. La polimerización es mayor si la cantidad de H_2O es mayor, por lo tanto, la hidrólisis es más completa y en el sólido final hay pocos grupos etoxi y butoxi residuales, lo cual se ve reflejado en el análisis térmico diferencial ya que en SA-1 se tiene una gran cantidad de picos exotérmicos los cuales van disminuyendo, en SA-2 y SA-3.

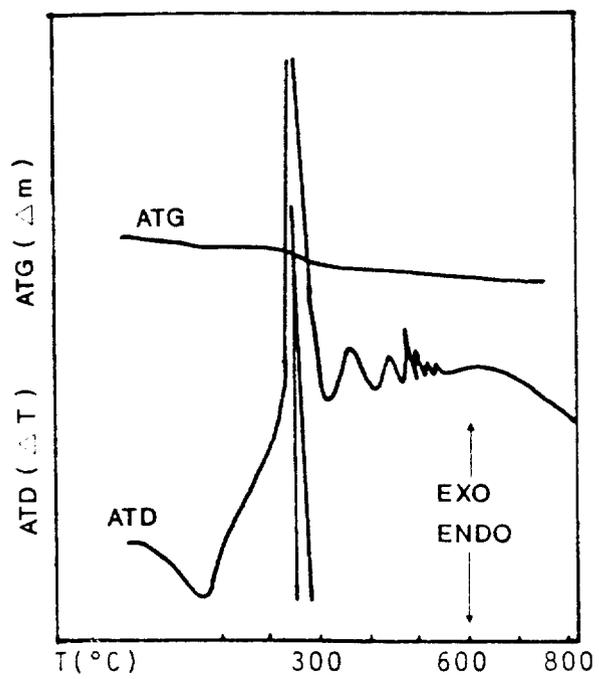


Figura 11. Termograma de la muestra SA-1.

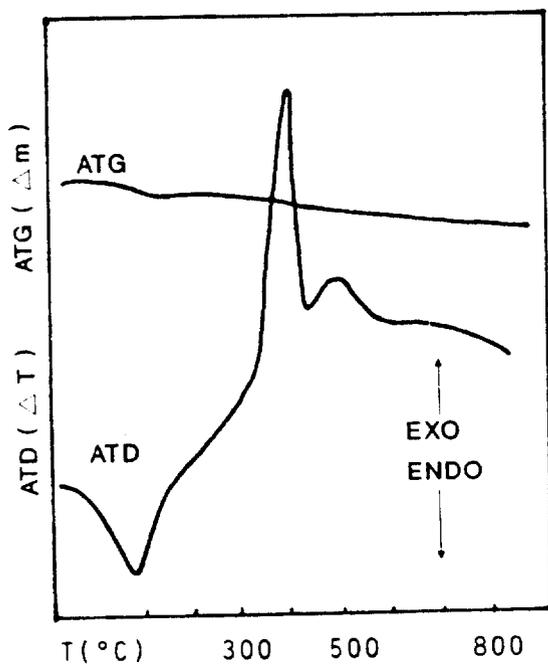


Figura 12. Termograma de la muestra SA-2.

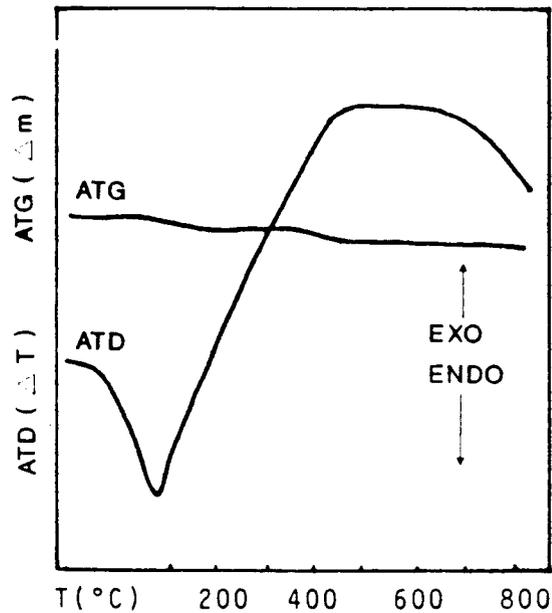


Figura 13. Termograma de la muestra SA-3.

La curva ATG de la Figura 11. presenta pérdidas de masa en tres etapas bien definidas, dichas etapas corresponden a los efectos térmicos observados en la curva ATD. El pico endotérmico inicial (a 56 °C) es ocasionado por la pérdida de agua, posteriormente aparece un pico exotérmico muy intenso a 280 °C y representa la descomposición de los grupos etoxi y butoxi residuales. Finalmente, la carbonización de los residuos orgánicos ocluidos en el sólido produce 6 picos exotérmicos pequeños que aparecen entre 300 y 600 °C. La Figura 12 (SA-2) muestra un pico endotérmico a 80 °C debido a pérdida de agua, el pico exotérmico intenso a 280 °C que presenta el termograma de la muestra SA-1, desaparece en el termograma de la muestra SA-2 y solamente permanecen dos picos exotérmicos a mayor temperatura. Debido a los

diferentes grados de polimerización entre las muestras SA-1 y SA-2, los picos exotérmicos varían en intensidad y sufren desplazamientos en la temperatura en que aparecen, de 450 y 510 °C para SA-1 pasan a 410 y 515 °C para SA-2.

La muestra SA-3 Figura 13, presenta un termograma totalmente diferente a los de las muestras SA-1 y SA-2. En esta muestra la cantidad de agua es mayor a la estequiométrica y la hidrólisis es total, por lo tanto, no hay grupos orgánicos residuales y en el termograma no aparecen picos exotérmicos.

2.4.1 ACTIVIDAD CATALITICA.

La actividad catalítica en la reacción de deshidratación de isopropanol se determinó con las condiciones descritas en la pagina 39. La muestra se trató térmicamente a 600 °C en flujo de aire. La determinación se realizó en un reactor convencional de flujo a conversiones del orden del 15 % empleando N₂ como gas acarreador. La actividad inicial considerada como la que presenta una muestra fresca, se obtuvo extrapolando la actividad catalítica a tiempo cero, usando la ley de desactivación de segundo orden [33].

Los resultados de la actividad para los silicoaluminatos se presenta en la Tabla 2. Los datos de actividad muestran que no existen cambios significativos en función de la adición de TBA o agua. Sin embargo, los datos de selectividad hacia propeno muestran un valor máximo cuando el contenido de Al₂O₃ es de 24% (muestra SA-5). Las curvas de desactivación de la reacción de deshidratación en función del tiempo para los silicoaluminatos estudiados, se presentan en la

Figura 14. Las muestras que tienen una mayor desactivación son aquellas con un mayor contenido de Al_2O_3 . Los resultados anteriores prueban que las concentraciones de H_2O y de TBA determinan las propiedades texturales y catalíticas de los silicoaluminatos.

La actividad catalítica de los silicoaluminatos depende de la cantidad total de sitios Brönsted y Lewis. Estos sitios se generan

Catalizador	Velocidad (10^{-5}) mol/g seg	Selectividad % propeno
SA-1	4.7	95.8
SA-2	1.7	92.2
SA-3	2.0	86.2
SA-4	2.9	94.4
SA-5	2.7	100.0
SA-6	2.0	94.1

TABLA 2. Resultados de actividad en la conversión de isopropanol.

por la sustitución isomórfica de las especies Si^{+4} por Al^{+3} en una red de sílice. La coordinación tetraédrica u octaédrica del ion aluminio con oxígeno, depende del contenido de aluminio.

Los resultados IR de la muestra SA-3 indican que en los catalizadores sol-gel coexisten sitios Brönsted y Lewis, sin embargo es difícil distinguir entre ellos tomando como base la actividad para la conversión de isopropanol Tabla 2. Los resultados de la Tabla 2

muestran que la formación de olefina pasa por un máximo en el catalizador SA-5, el cual puede ser causado por una disminución de la relación Al^{IV}/Al^{VI} si el contenido de alúmina es mayor que el 30 % [32]. Debido a lo anterior parece ser que la formación de olefina depende de sitios ácidos fuertes. La desactivación se presenta debido a que el agua molecular obtenida durante la deshidratación, se adsorbe fuertemente sobre los sitios ácidos, o bien porque hay una formación de oligómeros de propeno, los cuales se depositan en la superficie del sólido.

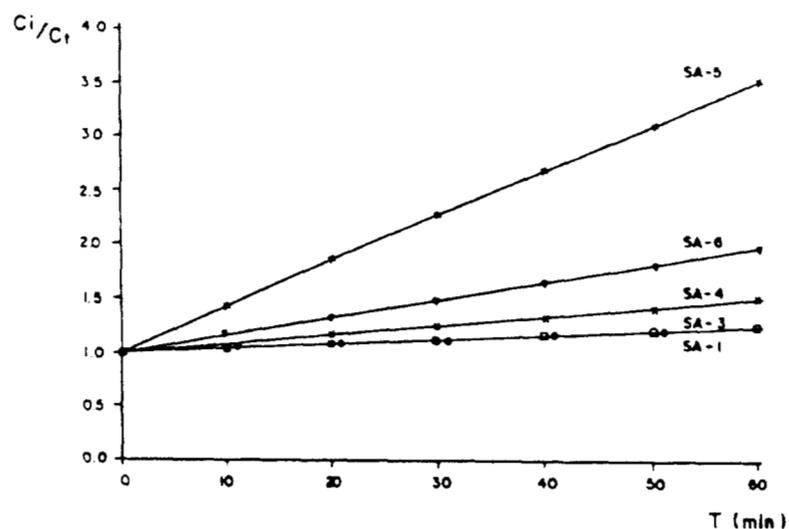


Figura 14 Desactivación catalítica en función del tiempo, de los silicoaluminatos sol-gel, para la reacción de deshidratación de isopropanol.

La Tabla 2, muestra que los valores mayores de la constante de desactivación, corresponden a la muestra SA-5. La preparación de

silicoaluminatos por el método sol-gel es interesante en la obtención de sólidos amorfos con alta resistencia térmica. Las áreas específicas alcanzan valores del orden de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ con propiedades selectivas hacia propeno, en la reacción de deshidratación de isopropanol, con una considerable resistencia a la desactivación.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Vail, J. C. "Soluble silicates" Vol 1 y 2 Reinholds, 1952 N.Y.
- [2]. Bartell, F.E. y Fu, Y. J. Phys.Chem. 33, 676 1929.
- [3]. Graham, Sir Thomas " Encyclopedia of chemical Technology" Vol 1 y 2 1954 interscience, New York.
- [4]. R.K.Iler, "The colloid chemistry of silica and silicates" Cornell University Press, Ithaca, Nueva York 1955.
- [5]. G.W. Cherlov, S.P. Freidman, E.Z. Kurmaev, G. Viech y V.A. Gubanov Journal of Non-Cryst. Solids 94 (1987) 276-281.
- [6]. Andrianov K.A. Organic silicon compounds (state scientific publishing House for chemical literature, Moscow, 1955). Translation 59, 11239 US Dept. of coerce, W. D.C. Washington.
- [7]. Ebelmen, M. Ann. Chim. Phys. 15, 319 1845.
- [8]. Schmidt. H. J. Non-Cryst.Solids, 100, 51 (1988).
- [9]. L.C. Klein., Ann. Rev. Mater. Sci., 15 (1985) 227.
- [10]. D.P. Partlow, B.E. Yoldas., J. Non-Cryst. Solids, 46 (1981) 153.
- [11]. A. Duran, C. Serna, V. Fornes, J.M. Fernandez Navarro., J. Non-Cryst. Solids, 82 (1986) 69.
- [12]. A.H. Boonstra, T.N.N. Benards, J. **Non-Cryst. Solids.**, 105 (1988) 207.
- [13]. S.H. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, G.E.E. Gardes, Adv. Colloid interface Sci, 5 (1976) 245.
- [14]. G.A. Nicolaon, S.J. Teichner, Bull. Soc. Chim. Fr., 8 (1968) 3107.
- [15]. K.J. Mcnell, J.A. Dicarpio, D.A. Walsh, R.F. Pratt, J. Am. Chem.

- Soc. 102 (1980) 1859.
- [16]. E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 87 (1986) 185.
- [17]. D.W. Schaefer y K.D. Keefer, in: Better ceramics through chemistry II, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark y D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburg, 1986) p. 277.
- [18]. A. Boonstra, T. Benards, J. Non-Cryst. Solids, 105 (1988) 207.
- [19]. C.L. Thomas, Ind. Eng. Chem., 41 (1949) 2564.
- [20]. Y. Trambouse, L. Mourgues, M. Perrin., J. Chim. Phys., 51 (1954) 723.
- [21]. K.V. Topchieva et al., Vth World Petroleum Cong. N.Y. 1959, section 3, paper 10.
- [22]. L.B. Ryly, M.W. Tamele, J.N. Wilson., "Catalyst". Editor Emmett, VII, p. 1.
- [23]. L.B. Ryly, M.W. Tamele, y J.N. Wilson En "Catalyst " (P.H. Emmet, ed.), Vol,7 Reinhold, New York 1960. p. 1.
- [24]. W.K. Hall, H.P. Leftin, F.J. Cheselske y D.E. O'Reilly, J. Catal. 2 (1963) 506.
- [25]. M.R. Basila, T.R. Kantner, y K.H. Rhee, J. Phis. Chem. 68 (1964) 3197.
- [26]. C.L. Thomas, Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 2564.
- [27]. E. Licht, Y. Schachter y H. Pines, J. Catal. 38 (1975) 423.
- [28]. P. Yarlagadda, C.R.F. Lund y E. Ruckenstein, J. of Catal. 125 (1990) 421
- [29]. N. Cardona Martínez y J. Dumesic, J. Catal. 125 (1990) 427.
- [30]. T. Lopez, M. Asomoza, L. Razo y R. Gómez, J. Non-Cryst. Solids

108 (1959) 45.

[31]. L. Vlaev, D. Damyanov y M.M. Mohamed, *Colloids Surf.* 36
(1989) 427.

[32]. A. Leonard, S. Suzuki, J.J. Fripiat y C. Dekimpe, *J. Phys.*
Chem. 68 (1964) 2608.

[33]. T. López, A. López-Gaona y R. Gómez, *Langmuir* 6 (1990) 1343.

CAPITULO 3

CATALIZADORES Pt/SiO₂ SOL - GEL

3.1 INTRODUCCION

El soporte en un catalizador tiene gran importancia debido a que permite la estabilización de la fase metálica, el soporte en un catalizador tiene la función de agente dispersante de la fase metálica aumentando los sitios activos expuestos (ver paginas 5 y 6).

El Proceso sol-gel, i.e. la síntesis de óxidos metálicos, parece ser una alternativa para la obtención de soportes y catalizadores metálicos con propiedades singulares, [1-4].

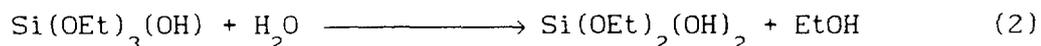
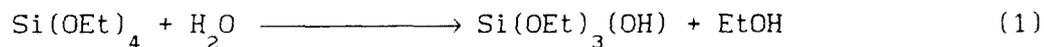
La producción de soportes tales como la sílice [5-7], la alúmina [8,9], la magnesia [10,11], la sílice-alúmina [12] y la síntesis de catalizadores metálicos soportados, por el método sol-gel ha adquirido gran interés en la actualidad [13-21]. En los catalizadores Pt/SiO₂ se ha observado un incremento en la actividad hidrogenante de olefinas, lo cual se puede correlacionar con la alta dispersión que presentan, [16-17]. La preparación [22-24], consiste en la formación de una solución homogénea o sol, a partir de un alcóxido metálico, realizándose la reacción de gelación en presencia del precursor metálico (ácido hexacloroplatínico, cloruro de paladio o cloruro de rutenio, etc.). Los catalizadores preparados por este método presentan altas dispersiones metálicas, resistencia al depósito de carbón, selectividades no usuales en la hidrogenación selectiva de

acetilénicos [25], porque durante la etapa de gelación el alcóxido en estado hidrolizado interacciona con el precursor metálico.

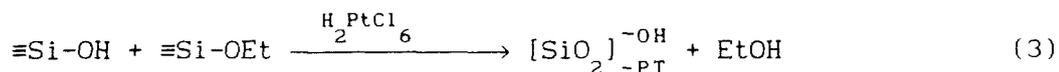
La síntesis de catalizadores Pt/SiO₂ por el método sol-gel, consiste en la hidrólisis y policondensación de un alcóxido de silicio [22-24, 30] el cual, se le adiciona, desde el inicio, ácido hexacloroplatínico con diferentes concentraciones. Como producto se obtiene un gel altamente hidroxilado.

Las reacciones que se realizan son las siguientes:

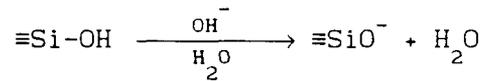
Hidrólisis



Condensación



Las reacciones 1 y 2 ocurren cuando el alcóxido y el agua se mezclan a un pH de 9 utilizando etanol como solvente. La reacción 3 ilustra la polimerización entre los grupos etoxi e hidroxilo, para dar lugar a la formación de siloxanos. La segunda etapa es importante, porque en ella se definen las propiedades que tendrá el producto final. El metal interacciona con los nucleófilos de sílice formados en el medio durante la etapa de polimerización causando repulsión electrostática en el medio reaccionante. El gel resultante es homogéneo con parte del metal totalmente disperso sobre la superficie. El proceso de



preparación es análogo al propuesto por Yermakov [26] para la preparación de catalizadores metálicos altamente dispersos.

El método de preparación presentado, tiene las siguientes ventajas sobre los ya conocidos:

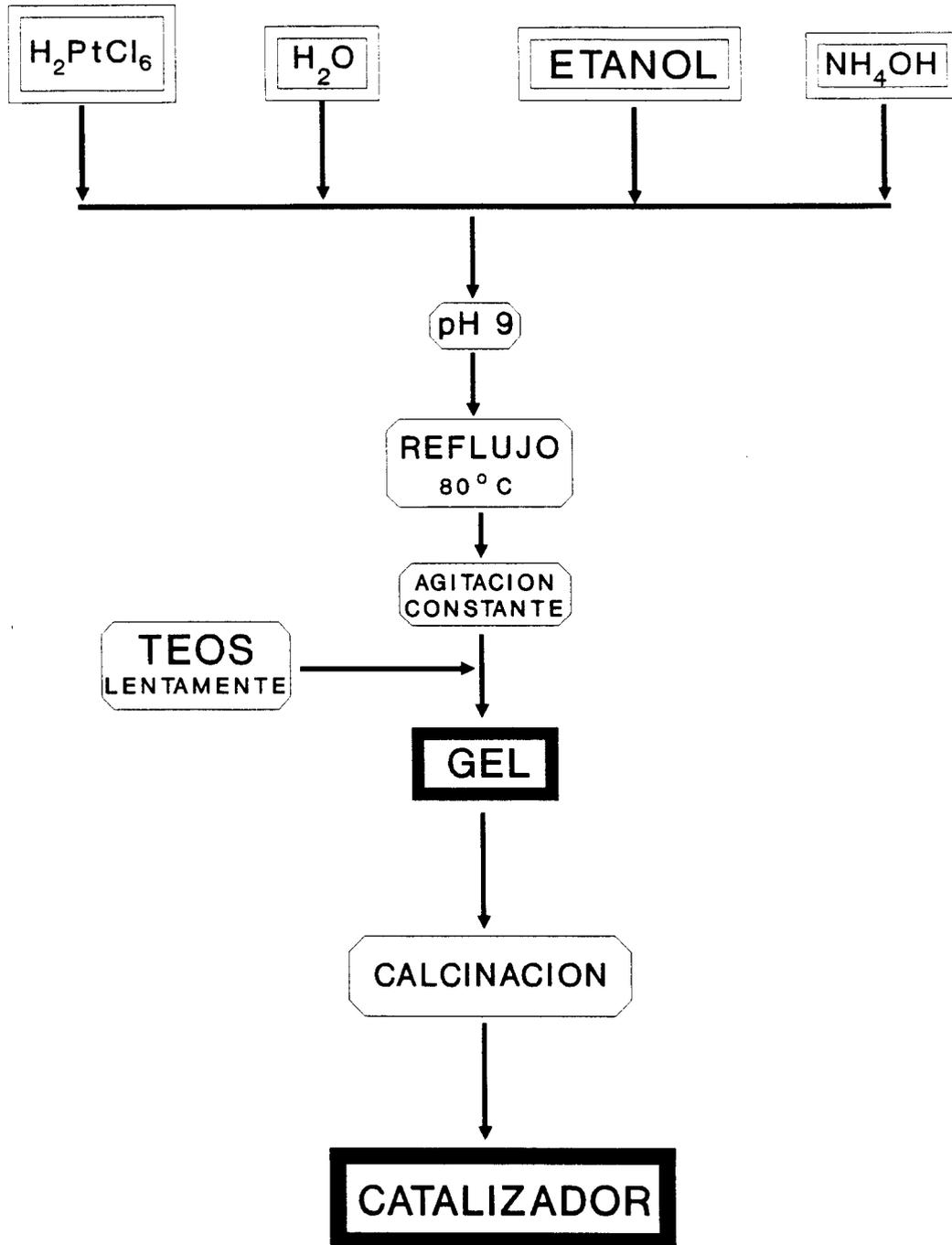
- a). Los precursores se pueden purificar.
- b). El material obtenido es homogéneo.
- c). Se pueden introducir nuevos elementos a la red.
- d). Es posible mantener un control de la reacción en su etapa inicial.
- e). Permite la formación de una pre-red en la solución.
- f). El sólido resultante y la velocidad de la reacción se pueden controlar durante la etapa de hidrólisis.
- g). Se puede controlar el área específica de acuerdo a las condiciones de reacción.
- i). Permite controlar el grado de hidroxilación sobre la superficie del sólido.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL.

Para preparar un catalizador de Pt al 0.1% en peso, soportado en SiC, se mezclan 0.017 g de ácido hexacloroplatínico (ICN K&K inc., con pureza de 99.9%), 10 ml de H₂O, 20 ml de etanol (Baker 99%) y 1.5 ml de NH₄OH (Baker, 99%) manteniendo la solución a pH 9 y a reflujo a 80 °C, con agitación constante. Se adicionan lentamente 24.1 ml de tetraetoxisilano (TEOS Alfa Products, 99%) a la solución inicial, manteniendo en reflujo con agitación constante al sistema hasta la formación del gel. Los catalizadores preparados por este método son: Pt-SG-0.0, Pt-SG-0.1, Pt-SG-0.3, Pt-SG-0.5, Pt-SG-1.0, Pt-SG-2.0, Pt-SG-3.0. La numeración final, representa el porcentaje de metal en peso.

Los catalizadores Pt-SG-I-0.5 y Pt-SG-I-3.0 se prepararon por impregnación tradicional de un soporte de sílice obtenido por el método sol-gel, a partir de TEOS a pH 9, y una solución de ácido hexacloroplatínico a la concentración adecuada. Se prepararon catalizadores de referencia a partir de un soporte comercial (sílice Ketjen F2 con 380 m²/g) el cual fue impregnado por el método tradicional con una solución de ácido hexacloroplatínico, con la concentración adecuada para obtener porcentajes metálicos de 0.5 y 5.0 % en peso; la suspensión obtenida se calentó a 45 °C y se mantuvo en agitación durante 2 horas, posteriormente el exceso de agua se evaporó a 110 °C. Todas las muestras fueron secadas a 70 °C por 12 h y tratadas térmicamente a 450 °C durante 4.5 h en flujo de aire.

DIAGRAMA DE GELACION DE CATALIZADORES DE Pt



La caracterización de las muestras se hizo por espectroscopia infrarroja, con un equipo Nicolet FTIR, MX-1, con una pastilla transparente de catalizador. La espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS se obtuvo con un espectrofotómetro Varian Cary 17 D.

El área específica se midió, en muestras calcinadas a 450 °C por 4 h y reducidas a 400 °C en flujo de hidrógeno, con un equipo Micromeritics 2300, usando N₂ como gas adsorbente. El área de la isoterma se calculó, por el método de BET.

El número de sitios activos fue determinado por la quimisorción de H₂ y O₂ a temperatura ambiente. La presión en la parte lineal de la isoterma fue de 100 Torr para ambos gases. Las titulaciones se realizaron a 75 °C empleando el método de Benson y Boudart [27].

La actividad catalítica se evaluó para las reacciones de hidrogenación de benceno, orto-xileno, 1-hexeno y fenilacetileno. Antes de la reacción las muestras se redujeron en flujo de hidrógeno, a 400 °C, durante 2 h; la velocidad de reacción se midió en un reactor convencional de flujo, a conversiones bajas [28], para evitar transferencias de calor y de masa.

Las condiciones de operación para la reacción de hidrogenación de benceno fueron: temperatura 100 °C, presión parcial del hidrocarburo 56 Torr y presión parcial de hidrógeno 704 Torr.

En el caso de la reacción con orto-xileno, la temperatura fue de 100 °C y las presiones parciales del hidrocarburo y del hidrógeno fueron 3.6 y 756 Torr, respectivamente. Bajo estas condiciones las reacciones fueron de orden cero para benceno y orto-xileno, obteniendo como productos de reacción: ciclohexano para el benceno y 1,2 cis y

trans dimetilciclohexano para el orto-xileno.

La hidrogenación de 1-hexeno se realizó a una temperatura de 30 °C, con una presión parcial de la olefina de 42 Torr. Los únicos productos detectados bajo estas condiciones fueron: n-hexano y 2-metilpentano.

La actividad catalítica para la reacción con fenilacetileno se determinó a 25 °C. Las reacciones se efectuaron a presión atmosférica, con hidrógeno como gas de arrastre, la presión parcial del reactivo (fenilacetileno Aldrich >99.0%) fue de 3.5 Torr. Bajo estas condiciones sólo se detectaron estireno y etilbenceno como productos hidrogenados. La selectividad a estireno se obtuvo mediante la relación de la composición molar de (estireno/estireno + etilbenceno).

3.3 RESULTADOS Y DISCUSION.

3.3.1 ESTUDIO POR INFRARROJO:

Los espectros infrarrojo de las muestras, sin tratamiento térmico, se presentan en la Figura 1. El espectro A muestra una banda intensa y ancha a 3800 cm^{-1} , que pertenece a los grupos OH de los silanoles ($\equiv\text{SiOH}$). Esta banda se desplaza hacia menor energía cuando aumenta la concentración del metal. A 1600 cm^{-1} aparece una banda debida a la flexión del grupo OH proveniente de la humedad contenida en la muestra. Esta banda es más intensa en el catalizador impregnado, (Figura 1 D) y se puede explicar en base al proceso de impregnación. A 2300 cm^{-1} se observa la vibración del enlace C-H de los residuos del grupo etoxi.

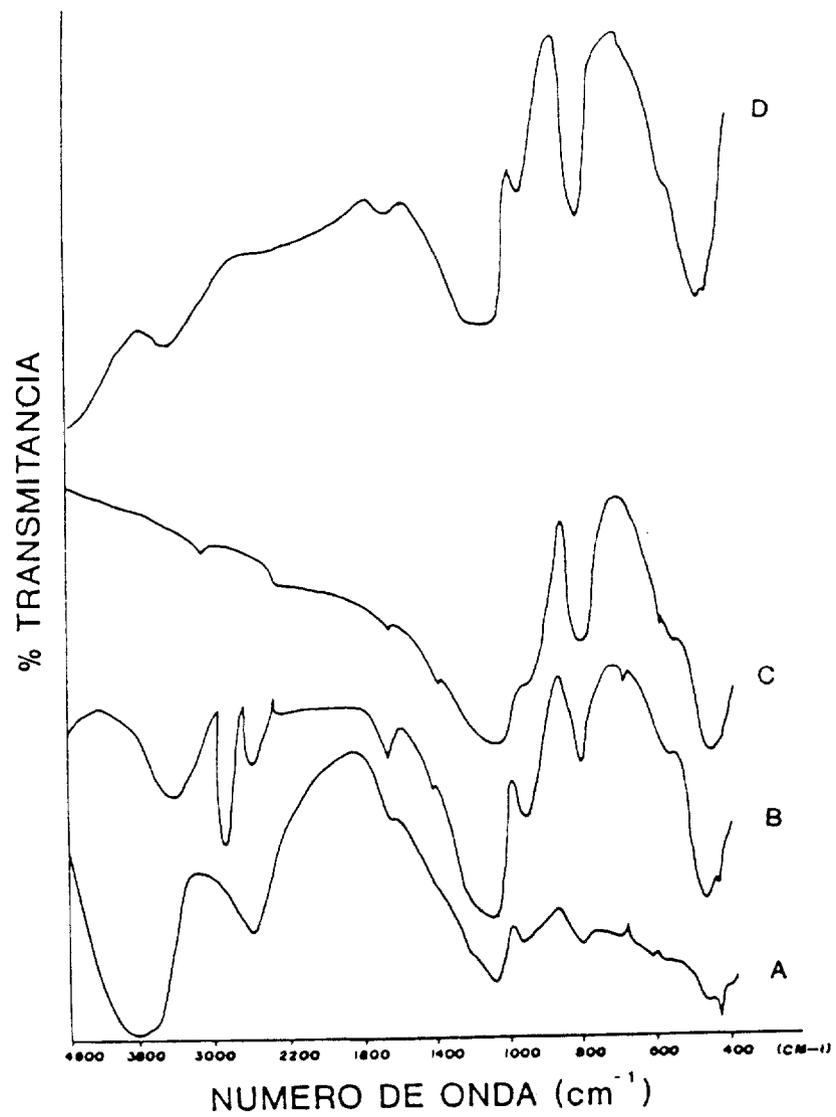


Figura 1. Espectros infrarrojos de los catalizadores A) Pt-SG- 0.1, B) Pt-SG-0.3, C) Pt-SG-0.5 y D) Pt-SG-I-0.5.

A 1080 cm^{-1} , en todos los espectros aparece una banda Si-O de alargamiento, que corresponde a la sílice. En el caso del espectro C, esta banda tiene un corrimiento hacia 1106 cm^{-1} y hacia 1122 cm^{-1} en el espectro D.

Aproximadamente a 960 cm^{-1} , se observa la vibración de alargamiento del enlace Si-OH de los silanoles. La banda es pequeña debido a que al gotear lentamente el TEOS, la condensación es mayor. Las bandas de flexión de los nucleófilos, grupos Si-O^- y $^-\text{O-Si-O}^-$, formados en la primera etapa de reacción, se observan a 790 y 468 cm^{-1} . Las vibraciones que corresponden al enlace Pt-O se ven a 590 cm^{-1} para la muestra Pt-SG-0.1 (A), a 560 cm^{-1} para la muestra Pt-SG-0.3 (B), a 548 cm^{-1} para la muestra Pt-SG-0.5 (C) y finalmente en 552 cm^{-1} para la muestra Pt-SG-I-0.5 (D).

Los espectros infrarrojos de las muestras calcinadas, son muy similares entre sí. Si los comparamos con los espectros de los geles sin tratamiento térmico, las diferencias más significativas son:

- 1) La banda observada a 3800 cm^{-1} en la muestra Pt-SG-0.1, se desplaza a 3480 cm^{-1} debido a que el agua y el etanol ocluidos, han sido desorbidos, y sólo se puede observar la vibración Si-OH debida a la superficie hidroxilada.
- 2) Las vibraciones a 2300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} desaparecen.
- 3) La banda Si-OH a 960 cm^{-1} se desplaza a frecuencias menores y su intensidad disminuye en Pt-SG-0.1 y Pt-SG-0.3 y desaparece en el catalizador Pt-SG-0.5, Figura 2.

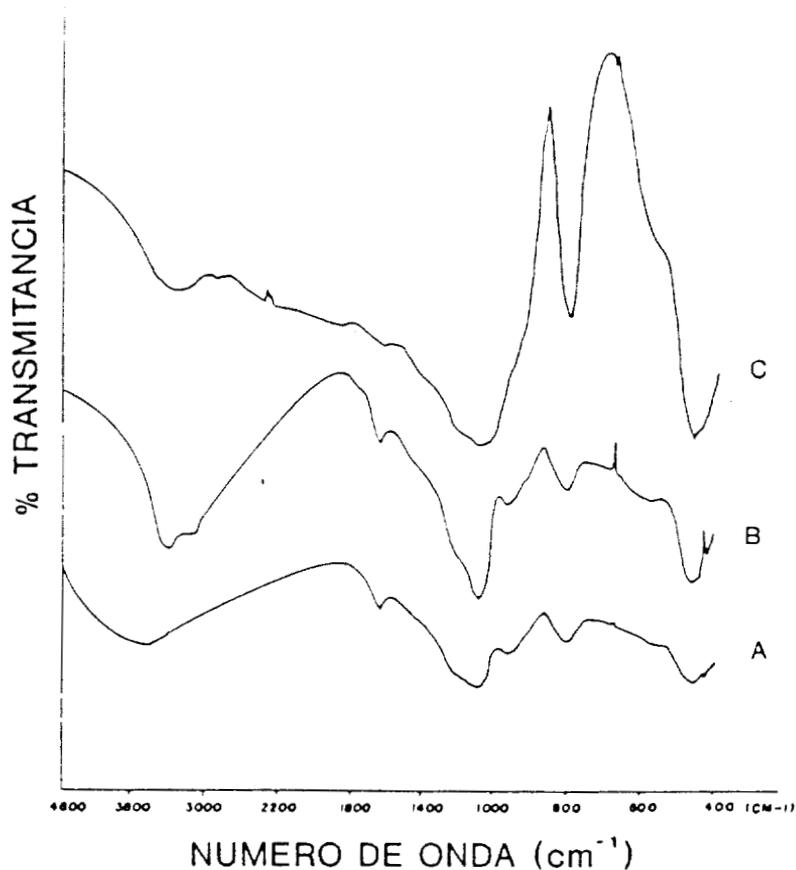


Figura 2. Espectros infrarrojos de catalizadores calcinados A) Pt-SG-0.1, B) Pt-SG-0.3, C) Pt-SG--0.5.

3.3.2 ESTUDIO UV-VIS

A fin de obtener una mayor información acerca de la naturaleza del platino en el soporte, se hicieron estudios de espectroscopia de reflectancia difusa, UV-VIS. Lietz [29], Swihart y Mason [30] reportaron el espectro del complejo $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ soportado en alúmina, el cual presenta bandas de adsorción a 275, 353 y 450 nm en forma muy similar al espectro obtenido cuando el complejo se encuentra en

solución [31]. La primera banda se atribuye a una transferencia de carga entre el cloro y el platino, y las dos restantes son debidas a transiciones d-d.

En el caso de los catalizadores sol-gel, Tabla 1, las bandas de transferencia de carga estan desplazadas hacia regiones de menor energía comparadas con el complejo en solución. Este desplazamiento puede considerarse como una evidencia de la interacción química entre el soporte y el platino.

La interacción superficial puede ser explicada como una reacción de los grupos OH de la sílice en donde se propone un intercambio entre los iones Cl^- del $[\text{PtCl}_6]^-$ y los grupos OH del soporte. La posición de las bandas TC, sugiere un proceso parcial de sustitución $\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^-$, ya que la absorción de menor energía (aproximadamente 260 nm) es debida a transiciones electrónicas entre orbitales p de los ligandos cloro y orbitales vacíos del platino octaédrico, mientras que la de mayor energía (210 nm) es ocasionada por la sílice altamente hidroxilada.

La existencia de Pt octaédricos se confirma por la presencia de las cinco bandas d-d observadas en los espectros en la región de 400 a 590 nm.

Las bandas de transferencia de carga son intensas, de alta energía y con un máximo coeficiente de extinción molar, en contraste con las bandas de las transiciones d-d permitidas, las cuales se localizan en las regiones de baja energía y decrecen en intensidad.

CATALIZADOR	BANDAS (nm)	ASIGNACION
Pt-SG-0.3	238	TC
	264	TC
	485	d-d
	521	d-d
	536	d-d
	555	d-d
	590	d-d
Pt-SG-0.5	214	TC
	240	TC
	521	d-d
	552	d-d
	557	d-d
Pt-SG-I-0.5	204	TC
	262	TC
	460	d-d
	485	d-d
	544	d-d

TC: Transferencia de Carga.

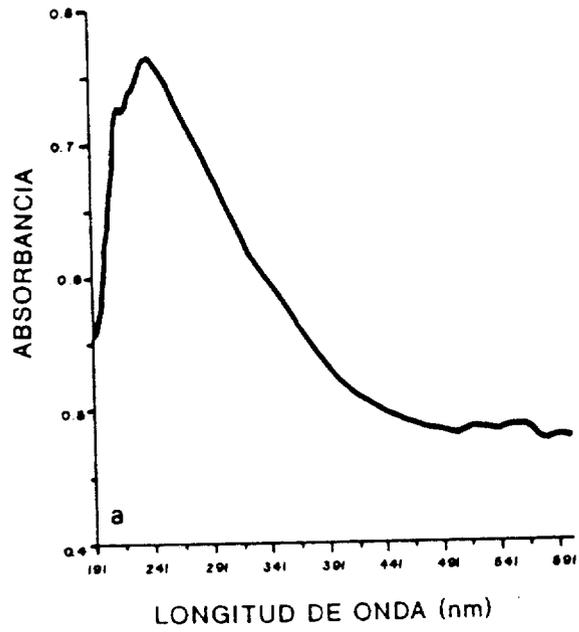
d-d: Transiciones (d-d).

Tabla 1. Bandas UV-VIS (reflectancia difusa) de los catalizadores Pt/SiO₂ sol-gel.

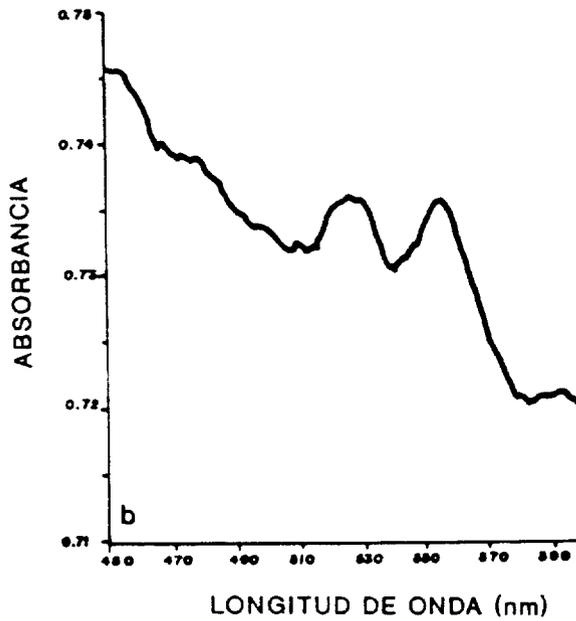
Las bandas a 238 y 264 nm observadas en la muestra Pt-SG-0.3 y 214 y 240 nm en la muestra Pt-SG-0.5 son asignadas a la transferencia de electrones entre el metal y los ligandos [$L\sigma \rightarrow M$, $L\pi \rightarrow M$], Tabla 5.

Las transiciones que ocurren son totalmente permitidas $1t_{2u}(\Pi) \rightarrow 2e_g(z^2, x^2 - y^2)$ i.e. [${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u}$], e involucra dos orbitales Π ligando. La segunda banda es debida a la transición $1T_{1u}(\sigma) \rightarrow 2e_g(z^2, x^2, -y^2)$, i.e. [${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u}$], e incluye orbitales σ de los ligandos. En el catalizador Pt-SG-0.5, la banda a 214 nm se ve como un pequeño hombro de la banda a 240 nm, sin embargo, en el catalizador Pt-SG-0.3 dicha banda se encuentra desplazada y el hombro aparece a 260 nm. por efecto de la concentración del metal, Figuras 3 y 4.

Existe una clara influencia del metal en el catalizador sol-gel, ya que en Pt-SG-0.5 hay menor hidroxilación de la sílice, lo cual dificulta el intercambio de los Cl^- y los grupos OH^- , variando de esta manera el espectro electrónico. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por R.D. Gonzales et al. [32] en estudios de catalizadores de Pt/SiO₂, obtenidos por impregnación convencional.

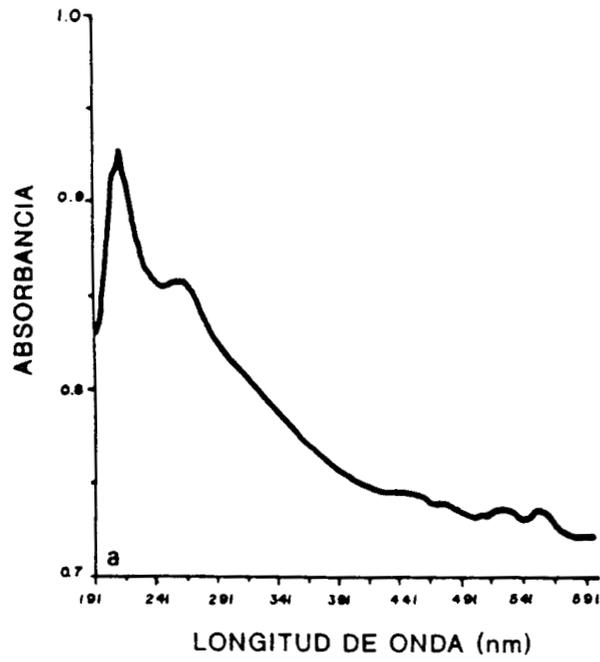


a)

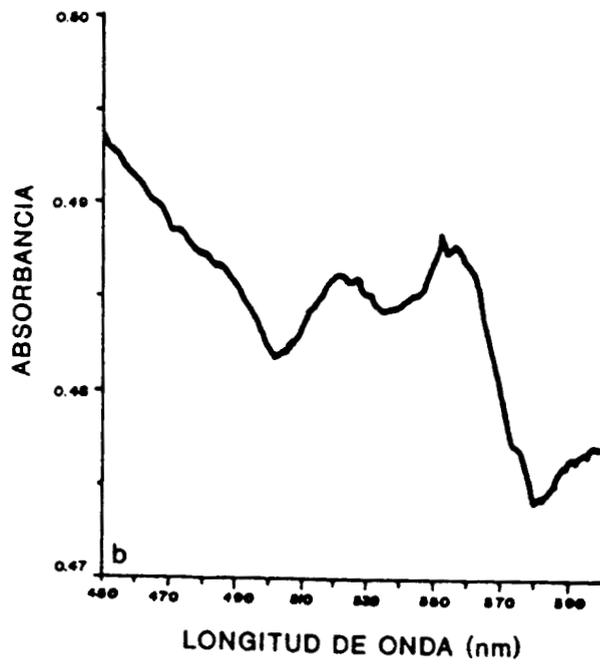


b)

Figura 3. Espectros de reflectancia difusa UV-VIS de Pt-SG-0.3 :
 a) Región UV; b) Región VISIBLE.



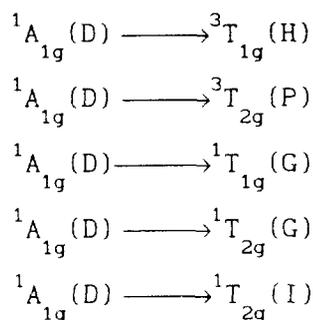
a)



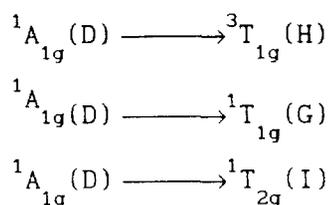
b)

Figura 4. Espectros de reflectancia difusa UV-VIS de Pt-SG-0.5
 a) Región UV; b) Región VISIBLE.

En la región d-d aparecen 5 bandas de absorción para la muestra Pt-SG-0.3 las cuales se desplazan ligeramente por efecto del aumento de la concentración del metal y son asignadas a las transiciones desde el estado basal del platino $^1A_{1g}$ (D) a los siguientes estados excitados:

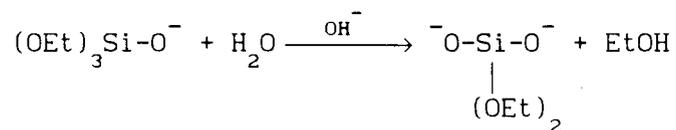
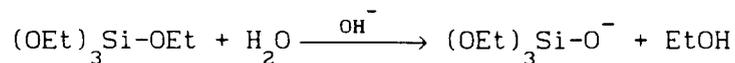


Se tendrán tres transiciones permitidas por el espín y dos transiciones de espín prohibidas. En el catalizador Pt-SG-0.5 únicamente se observan 3 bandas en esta región, las cuales son asignadas a las transiciones:



En el catalizador Pt-SG-I-0.5, aparecen nuevamente las dos bandas de transferencia de carga en 204 y 262 nm. sin embargo, sus intensidades son menores debido a que la interacción del metal con el soporte es más débil que en los catalizadores impregnados de manera tradicional.

El hecho de que la banda de alargamiento del grupo Si-OH que aparece a 960 cm^{-1} sea muy pequeña en el catalizador Pt-SG-0.5, indica que la policondensación fue completa para esta preparación. El mecanismo es una sustitución molecular SN^2 de acuerdo a:



Lo cual origina bandas debidas a los nucleófilos intermediarios bien definidas a 790 y 468 cm^{-1} en todos los espectros.

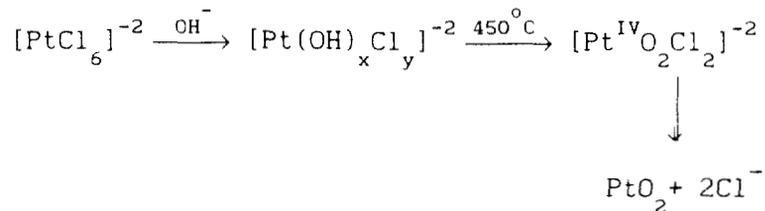
El estudio espectroscópico UV-VIS proporcionó información acerca de la naturaleza del platino en el soporte. La ubicación de las bandas de transferencia de carga, sugiere un proceso de sustitución parcial de $[\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^-]$ de acuerdo con:



donde $x+y=6$.

La interacción superficial puede explicarse con base en la reacción de los grupos OH de la sílice, proponiendo un intercambio entre los iones cloro del complejo con los grupos OH del soporte. Cuando se calcina la muestra existe contracción de la red del soporte debido a los rearrreglos microestructurales que sufre a alta temperatura. La descomposición del complejo metálico sobre la superficie del soporte

probablemente sigue el mecanismo propuesto por Lietz et al. [33].



Se hicieron estudios por difracción de rayos x para ver como se encontraba el platino en el catalizador. La Tabla 2 muestra las distancias interplanares obtenidas. Todos los difractogramas presentan un pico característico de platino metálico, excepto el correspondiente a la muestra Pt-SG-0.1, cuya concentración es muy baja. La muestra preparada por impregnación presenta un pico extra que aparece a $2\theta=64.8^\circ$ en el catalizador Pt-SG-I-0.5, lo cual puede explicar la presencia de cristales $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$ [34].

Catalizador	d_{SiO_2} amorfo	d (Å)		
Pt-SG-0.3	3.87	2.26		1.95
Pt-SG-0.1	-	-		-
Pt-SG-I-0.5	3.87	2.25	1.43	1.96
Asignación	SiO ₂ (Amorfo)	Pt	PtO ₂ Cl ₂	Pt

Tabla 2. Resultados de DRX para los diferentes catalizadores.

A temperaturas altas los grupos OH que se sustituyen en el complejo, se transforman en O^{-2} y agua, para dar lugar a la formación de $[PtO_2Cl_2]^{-2}$, que es responsable de la redispersión del metal en el catalizador.

3.3.3 AREA ESPECIFICA

El área específica de los catalizadores sol-gel calcinados, se determinó con el método BET (Tabla 3). Cuando se impregna con ácido hexacloroplatínico, la sílice sol-gel, con un área de $110 \text{ m}^2/\text{g}$, el área específica del catalizador es del mismo orden ($91 \text{ m}^2/\text{g}$). En el caso del catalizador Pt-SG-0.5 cuya área es de $1134 \text{ m}^2/\text{g}$, en primer lugar ocurre una disociación del ácido hexacloroplatínico formándose el complejo $[PtCl_6]^{-2}$ que interacciona con los nucleófilos intermediarios $\equiv Si-O^-$. Las cargas negativas de ambas especies se repelen entre ellas conduciendo a una distribución uniforme del metal. Los otros catalizadores sol-gel, tienen áreas entre 600 y $800 \text{ m}^2/\text{g}$. En los materiales sol-gel la incorporación del platino en la red de sílice induce una apertura en la red del soporte dando lugar a un aumento en el área específica, pasando por un máximo.

En las Figuras 5 y 6 se observan la isoterma de adsorción de nitrógeno y la distribución del tamaño de poro del catalizador Pt-SG-0.3 el cual, al igual que todos los demás catalizadores sol-gel, presenta una pequeña histéresis y una estructura porosa compuesta, principalmente, por microporos.

Catalizador	Area BET m ² /g
Pt-SG-0.0	110
Pt-SG-0.1	614
Pt-SG-0.3	794
Pt-SG-0.5	1134
Pt-SG-1.0	840
Pt-SG-2.0	550
Pt-SG-3.0	450
Pt-SG-I-0.5	91
Pt-SG-I-3.0	91
Pt-F2-0.5	357
Pt-F2-5.0	357

Tabla 3. Area específica (BET) de los catalizadores tratados térmicamente a 450 °C.

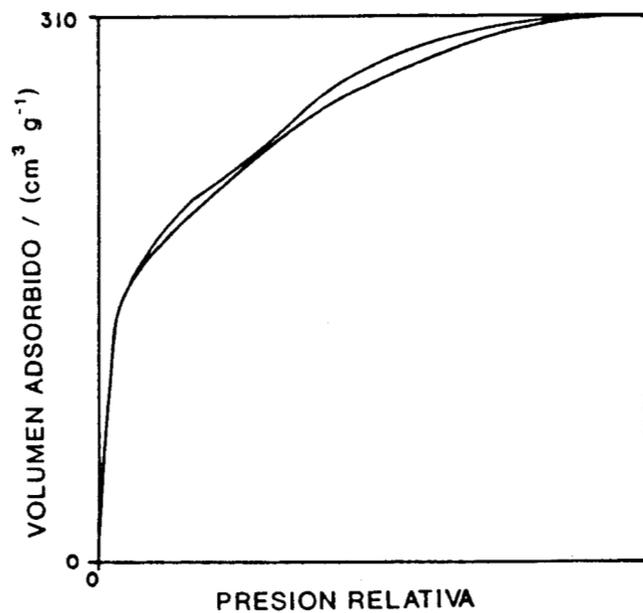


Figura 5. Isotherma de adsorción de nitrógeno para el catalizador Pt-SG-0.3.

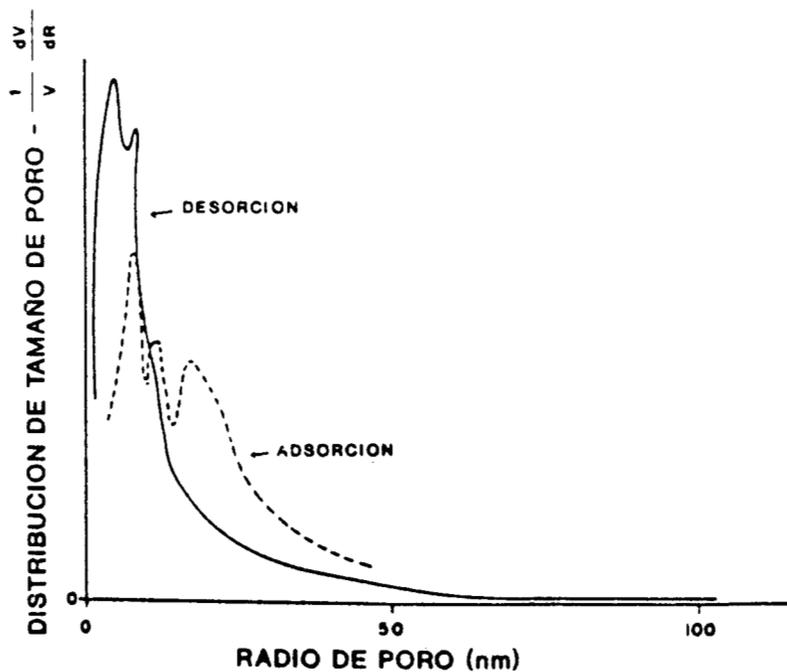
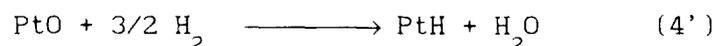


Figura 6. Distribución del tamaño de poro para el catalizador Pt-SG-0.3.

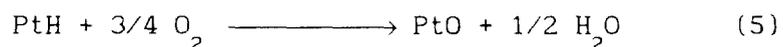
3.3.4 QUIMISORCION

La sensibilidad del método de quimisorción directa, puede aumentarse en un factor de tres hidrógenos quimisorbidos titulando con hidrógeno el oxígeno quimisorbido como lo hacen Benson y Boudart [27].

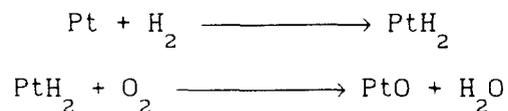
La estequiometría asumida es:



Barboux et al. [35] estudiaron estas reacciones en catalizadores de platino soportado por el método gravimétrico y propusieron la siguiente reacción:



La estequiometría se basa en su relación observada de 1.5 para la titulación de hidrógeno con oxígeno (ecuación 5). Mears and Hansford [36] y más recientemente D.J O'Rear et al. [37] proponen la ecuación



La modificación estequiométrica se observa cuando el tamaño de partícula es menor a 15 Å, [38], así como a cuando hay contaminantes en las partículas metálicas [37]. A pesar de que puede existir un error sistemático en la estequiometría de la quimisorción sobre los valores de velocidad por sitio, por unidad de tiempo (TOF mole/sitio seg), esto no altera el comportamiento comparativo de los catalizadores. El número de sitios de platino en la superficie se calculó usando la estequiometría H/Pt=1 y O/Pt=1 como se propone en las ecuaciones 4 y 5. En los catalizadores sol-gel con concentraciones metálicas bajas (0.1 a 0.5), fue difícil medir la

quimisorción de hidrógeno y oxígeno, sin embargo, en catalizadores con contenidos metálicos mayores se determinó con facilidad el H₂ y O₂ quimisorbido. El número de átomos de platino en la superficie determinado por este método se reporta en la Tabla 4.

Catalizador	Átomos de Pt en la superficie x 10 ⁻¹⁸
Pt-SG-0.1	-
Pt-SG-0.3	1.4
Pt-SG-0.5	2.6
Pt-SG-1.0	3.4
Pt-SG-2.0	4.3
Pt-SG-3.0	5.2
Pt-SG-I-3	8.9
Pt-F2-0.5	3.4
SiO ₂ -SG	-

Tabla 4. Átomos de platino en la superficie.

La Tabla 5, reporta los tamaños de partícula metálica calculados a partir de los resultados de quimisorción, así como los obtenidos por MET; los valores nos indican que cuando se aplica el primer método, el metal en los catalizadores sol-gel está, aparentemente mal disperso, con tamaños de partícula entre 60 y 150 Å. Por otro lado, cuando el estudio se realiza por microscopía electrónica se observa que el metal se encuentra totalmente disperso y en ningún caso las partículas son

mayores a 40 Å (Tabla 5). Es difícil que la quimisorción proporcione valores confiables, debido a que parte del platino se encuentra dentro de la red de sílice. Sin embargo, la comparación de estos dos métodos es posible debido a los resultados obtenidos en los catalizadores testigos, preparados por impregnación de una sílice comercial (Pt-F2-0.5 y Pt-F2-5.0), donde existe una magnífica concordancia en el tamaño de partícula de 22 y 38 Å obtenidos por quimisorción contra 25 y 40 Å obtenidos por microscopía electrónica.

Catalizador	Quimisorción Å	Microscopía Electrónica Å
Pt-SG-0.3	60	<1
Pt-SG-0.5	72	<15
Pt-SG-1.0	92	18
Pt-SG-2.0	145	22
Pt-SG-3.0	150	35
Pt-F2-0.5	22	25
Pt-F2-5.0	38	40

Tabla 5. Tamaño de partícula (Å) determinado por quimisorción y microscopía electrónica.

3.3.5 ACTIVIDAD CATALITICA

3.3.5.1 HIDROGENACION DE FENILACETILENO

La diferencia encontrada en el tamaño de partícula por los 2 métodos, indica que existe un criterio diferente para la interpretación de los resultados de los catalizadores preparados por el método sol-gel. Lo anterior se propone con base en los resultados

obtenidos en la actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de fenilacetileno Tabla 6.

Catalizador	Actividad por sitio mole/sitio seg X10 ³	Selectividad inicial % estireno
Pt-SG-0.3	3.5	100
Pt-SG-0.5	4.0	99
Pt-SG-1.0	1.9	90
Pt-SG-2.0	3.1	90
Pt-SG-3.0	1.1	93
Pt-F2-0.5	1.4	98
Pt-F2-5.0	1.0	47

Tabla 6. Actividad y selectividad en la hidrogenación de fenilacetileno a 25 °C de los catalizadores Pt/SiO₂ sol-gel.

Con base en la actividad por sitio calculada a partir del número de sitios activos determinados por quimisorción, se puede ver que no existe una diferencia notable que justifique la diferencia en los valores del tamaño de partícula encontrados por quimisorción y por microscopía electrónica.

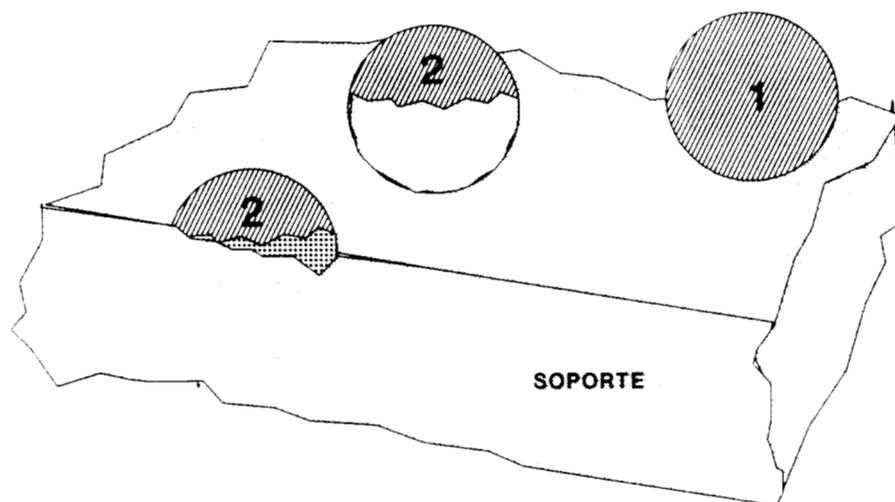
La dispersión en el medio reaccionante del complejo [PtCl₆]⁻, conduce a la formación de partículas comprendidas entre 10 y 35 Å de acuerdo a datos de microscopía electrónica. La discrepancia entre los valores obtenidos por quimisorción y los obtenidos por MEB, se puede explicar de la siguiente manera:

- 1) Los átomos metálicos, en los catalizadores sol-gel, presentan

poca habilidad para activar los átomos quimisorbentes 2) Los gases quimisorbentes (H_2 y O_2) no tienen acceso a los sitios activos. El primer caso sería un fenómeno de naturaleza electrónica (modificación de las propiedades quimisorbentes) y el segundo sería un fenómeno de naturaleza geométrica (partículas o fracción de las mismas inaccesibles). Para poder considerar cual fenómeno prevalece o si ambos están presentes, es necesario recurrir a los resultados de actividad catalítica. Como se puede ver en la tabla 6, los catalizadores sol-gel son activos a cualquier contenido metálico y presentan una actividad por sitio y selectividad a la formación de estireno (>90%) prácticamente constante, tanto los catalizadores sol-gel como los catalizadores impregnados. Los sitios determinados por quimisorción de H_2 - O_2 son accesibles a los dobles y triples enlaces. Este resultado muestra que en el caso de los catalizadores sol-gel no opera el fenómeno de poca habilidad para la activación de moléculas (efecto electrónico), por lo tanto para una interpretación correcta de las diferencias en el tamaño de partícula (Tabla 5) se debe tener en cuenta un efecto de naturaleza geométrica (accesibilidad a los átomos).

El cálculo de la dispersión por quimisorción se efectúa mediante la relación de átomos quimisorbentes/átomos totales presentes en el catalizador. La microscopía electrónica da valores del tamaño de partícula observados a partir de las micrografías. Una fracción de la partícula no es accesible a los gases en la quimisorción, debido a que se encuentra oculta formando un nido en la superficie del soporte por lo tanto, sólo los átomos que emergen son activos, Figura 7. En

apoyo a esta interpretación cabe llamar la atención sobre el comportamiento de los catalizadores sol-gel Pt-SG-3.0 y Pt-F-5.0 que se observa en la Figura 8. Ambos catalizadores presentan



1 : IMPREGNACION

2 : SOL-GEL



Figura 7. Soporte con partículas metálicas sol-gel e impregnadas.

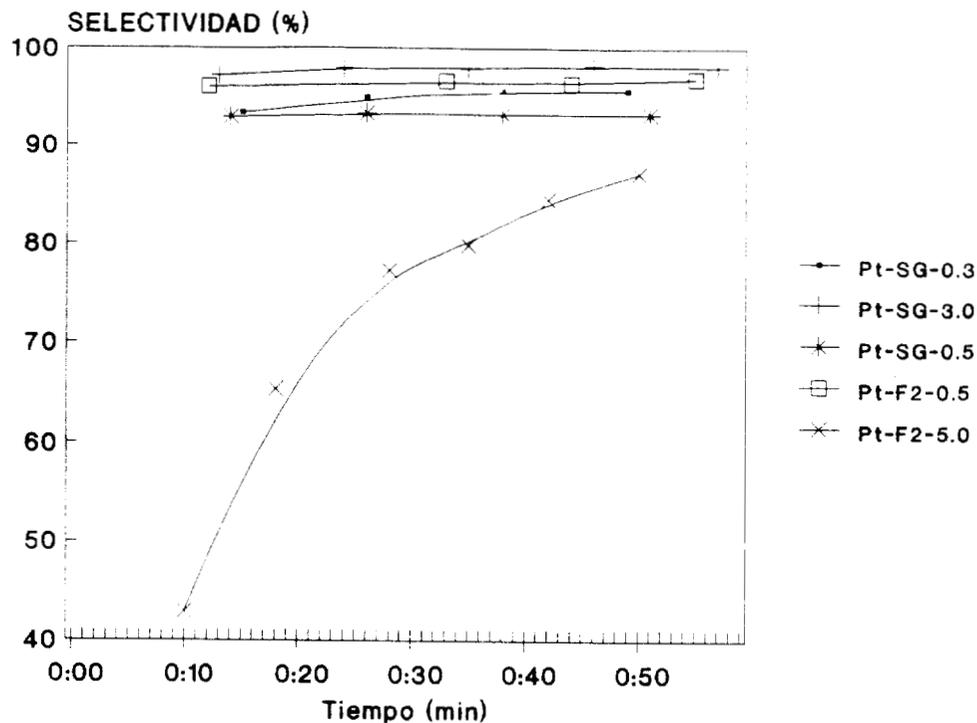


Figura 8. Selectividad a estireno: Catalizadores Pt/SiO₂ sol-gel.

prácticamente el mismo tamaño por microscopía electrónica. Sin embargo, en el catalizador sol-gel la selectividad permanece constante en función del tiempo. Es decir, se comporta como los catalizadores con tamaño de partícula pequeña. Este comportamiento es diferente en el catalizador Pt-F-5.0, ya que la selectividad aumenta en función del tiempo. Un comportamiento de esta naturaleza es interpretado en la hidrogenación de acetileno en Pt/SiO₂, como un efecto del depósito de carbón en las partículas metálicas. A mayor tamaño de partícula mayor depósito de carbón y por lo tanto mayor efecto en la selectividad en función del tiempo [38].

3.3.5.2 HIDROGENACION DE BENCENO, ORTO XILENO Y 1-HEXENO.

La actividad catalítica en la hidrogenación del benceno se reporta en la Tabla 7, y se observa que las preparaciones sol-gel son menos activas que los catalizadores impregnados, ocurriendo lo mismo en el caso de la hidrogenación de orto-xileno Tabla 8.

Catalizador	Velocidad	Actividad por Sitio
% Pt	$\times 10^7$ (mol/s g cat)	$\times 10^3$ (molec/sitio s)
Pt-SG-0.1	-	-
Pt-SG-0.3	-	-
Pt-SG-0.5	-	-
Pt-SG-1.0	15.2	269
Pt-SG-2.0	7.8	110
Pt-SG-3.0	18.9	215
Pt-SG-I-3	60.1	404
Pt-F2-0.5	35.4	628

Tabla 7. Actividad catalítica de catalizadores Pt/SiO₂ sol-gel en la hidrogenación de benceno a 100 °C.

La hidrogenación de benceno esta clasificada como una reacción insensible al tamaño de partícula [39] por lo tanto, las variaciones de actividad por sitio para esta reacción en metales soportados, se correlacionan con modificaciones en las propiedades electrónicas inducidas por el soporte. El efecto del soporte en este tipo de reacciones, se reporta con frecuencia como un efecto producido por la interacción entre los centros ácidos o básicos de Lewis con las

partículas metálicas. Los centros ácidos inducen átomos con deficiencia de electrones [40,41] y los básicos partículas metálicas con exceso de carga negativa [42]. En el primer caso aumenta la actividad y en el segundo se observa el efecto contrario.

Catalizador	Vel ^(a)	Selectividad	Actividad por sitio ^(b)	K _d
%Pt	x10 ⁷	% Cis	x10 ³	x10 ³
Pt-SG-0.1	bajo	-	-	-
Pt-SG-0.3	bajo	-	-	-
Pt-SG-0.5	bajo	-	-	-
Pt-SG-1.0	1.6	71	29	39
Pt-SG-2.0	1.1	73	12	40
Pt-SG-3.0	1.2	75	13	32
Pt-SG-I-3	15.8	70	106	20
Pt-F2-0.5	8.2	78	146	130

(a) mol/s g cat.

(b) molec/sitio s.

Tabla 8. Actividad catalítica y constante de desactivación (tiofeno) de catalizadores de Pt/SiO₂ sol-gel para la hidrogenación de orto-xileno.

En los catalizadores Pt/SiO₂ sol-gel, se encontró que la sílice presenta una superficie altamente hidroxilada [43] donde las partículas metálicas de platino interaccionan con los hidróxilos.

En la reacción de hidrogenación de orto-xileno se observa el mismo efecto, sin embargo, el efecto producido por los grupos metilos de los anillos aromáticos debe aumentar el efecto del soporte sobre las

partículas metálicas. La Tabla 8, muestra los resultados para la hidrogenación de orto-xileno, siendo cinco veces menores para las preparaciones sol-gel que para los catalizadores preparados por impregnación.

Los valores de actividad por sitio de los catalizadores Pt/SiO₂ sol-gel en la hidrogenación de aromáticos son opuestos para la hidrogenación de 1-hexeno Tabla 9. Para esta reacción la actividad por sitio prácticamente es constante para todos los catalizadores. Las partículas metálicas a bajas concentraciones de metal, no pueden activar los anillos aromáticos pero muestran buena actividad para la hidrogenación de 1-hexeno. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Del Angel et al. [44] en catalizadores de Rh soportados en sílice o alúmina. La baja actividad encontrada para la hidrogenación de benceno en catalizadores altamente dispersos, puede ser interpretada como una modificación de la estructura de las partículas metálicas inducida por el soporte.

La reacción de hidrogenación de orto-xileno, ha sido reportada como prueba para estudiar los efectos electrónicos del tiofeno en partículas metálicas [45]. En la Tabla 8 se aprecia que dicha reacción hacia productos cis en nuestros catalizadores no es muy sensible. Sin embargo, la constante de desactivación en las muestras sol-gel es más pequeña, es decir presentan mayor resistencia al envenenamiento, Figura 9. El tiofeno actúa como una molécula donadora de electrones [46] por lo tanto, evitará quimisorberse sobre partículas con exceso de carga negativa como las propuestas para las preparaciones Pt/SiO₂ sol-gel. Los valores de la constante de

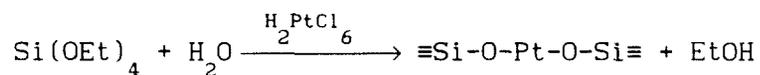
Catalizador	Vel ^(a)	Selectividad	Actividad por sitio ^(b)
%Pt	x10 ⁵	% n-hexano	x10
Pt-SG-0.3	2.0	100	86
Pt-SG-0.5	8.0	99	170
Pt-SG-1.0	4.9	90	96
Pt-SG-2.0	5.4	90	72
Pt-SG-3.0	9.8	93	108
Pt-F2-0.5	8.0	98	128

(a) mol/s g cat.
(b) molec/sitio s.

Tabla 9. Actividad catalítica de catalizadores Pt/SiO₂ en la reacción de n-hexeno a 25 °C.

desactivación Kd para los catalizadores sol-gel reportados en la Tabla 7 son hasta 6 veces menores que los obtenidos para el catalizador impregnado.

Cuando la concentración de Pt es muy baja, como en el catalizador Pt-SG-0.1, la mayor parte del metal forma parte de la red de sílice:



Si la cantidad de Pt aumenta, la red se satura, y parte del platino se dispersa en la superficie del soporte.

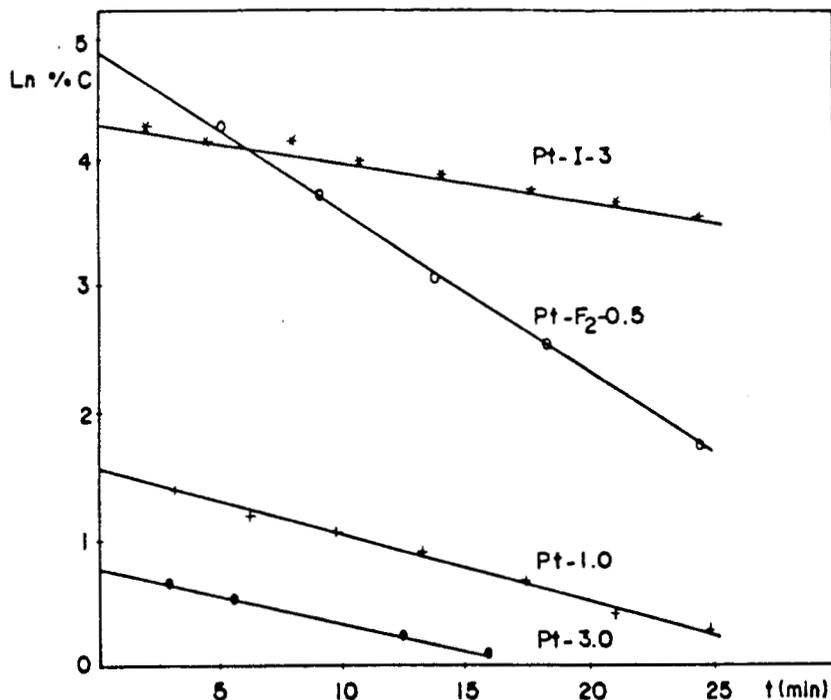


Figura 9 Desactivación de los catalizadores Pt/SiO₂ sol-gel por tiofeno a 100 °C.

La inactividad de los catalizadores con bajos contenidos metálicos sugiere que la mayor parte de los átomos de platino se encuentran ocluidos en el soporte, lo que inhibe la quimisorción y la actividad en la hidrogenación de benceno. Los resultados en el caso de catalizadores con mayor concentración metálica, muestra que la actividad de los átomos metálicos en la superficie para las preparaciones sol-gel e impregnados tienen el mismo valor. Este hecho es una buena razón para promover el uso de catalizadores preparados por el método sol-gel. Resultados recientes sobre catalizadores de Pd, Pt y Ru soportados sobre sílice muestran que las reacciones

laterales como selectividad hacia la hidrogenación de triples enlaces [47], o la resistencia hacia el autoenvenenamiento [48,49] son características que se mejoran con los catalizadores preparados por este método.

En resumen, se podría decir lo siguiente sobre los catalizadores de platino:

Las espectroscopias IR, UV-VIS, y la difracción de rayos X indican que:

- 1) Los catalizadores se encuentran parcialmente hidroxilados después del tratamiento térmico a 450°C.
- 2) En el catalizador de Pt al 0.1%, todo el metal se encuentra incorporado en la red de la sílice, sin embargo, en los otros catalizadores una parte del metal se encuentra sobre la superficie.
- 3) Los estudios de reflectancia difusa sugieren la existencia de fuertes interacciones metal soporte y transferencia de electrones de grupos OH y iones cloro hacia el metal, dando lugar a dos bandas de transferencia de carga.
- 4) La gelación de TEOS en presencia del complejo $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ causa repulsión electrostática con los nucleófilos de sílice en el medio de reacción produciendo un área específica grande.
- 5) El estudio de la difracción de rayos X en muestras calcinadas, indican la formación de cristales de Pt metálico en las preparaciones sol-gel y $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$ en los catalizadores impregnados.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. M. Yamame, S. Aso, S. Okano y T.J. Sakaino, *Mat. Sci.*, 1979, 14,607.
- [2]. B.E. Yoldas, *J. Mart. Sci.*, 1977, 12, 1203.
- [3]. S. Sakka, *Am Ceram. Soc. Bull.*, 1985, 64, 1463.
- [4]. T. Gunji, Y. Nagao, T.Misono y Y.J. Abe, *Non-Cryst. Solids*, 1989, 107, 149.
- [5]. S. Sakka y K.J. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 48, 31.
- [6]. M. Yamanne, S. Aso y T. Sakaino, *J. Mat. Sci.*, 1978, 13, 865.
- [7]. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer y C.S. Ashley, *J.Non-Cryst. Solids*, 1982, 48,47.
- [8]. B.E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1975,54,286.
- [9]. G.V. Rama Rao, S. Venkadesan y Saraswaati, *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, 11, 103.
- [10]. H. Schaper, J.J. Berg-Scot y W.H.J. Stork, *Appl. Catal.*, 1989, 54,79.
- [11]. A.K.Dayte, A.D. Logan y N.J. Long, *J. Catal.*, 1988, 109,75.
- [12]. T. Lopez, M. Asomoza, L. Razo y R. Gómez, *J. Non-Cryst.Solids*, 1989, 108,45.
- [13]. G. Carturan y G. Strukul, *J. Catal.* 1979, 57,516.
- [14]. G. Carturan y V. Gottardi, *J. Mol. Catal.*, 1978,4,349.
- [15]. G. Cocco, G. Fagherazzi, G. Carturan y G. Gottardi, *Chem. Comm.*, 1978, 22, 979.
- [16]. G. Carturan, G. Cocco, L. Schiffini y G. Strukul, *J. Catal.*, 1980, 65, 359.

- [17]. G. Cocco, L. Schiffini, G. Strukul y G. Carturan, J. Catal., 1980, 65, 348.
- [18]. G. Carturan, G. Facchin, G. Cocco, S. Enzo y G. Navazio, J. Catal., 1982, 76,405.
- [19]. G.Carturan, G. Facchin, V. Gottardi, M. Guglielmi y G. Navazio, J. Non-Cryst. Solids, 1982, 48, 219.
- [20]. T. Lopez, A. Lopez-Gaona y R. Gomez, J. Non-Cryst. Solids, 1989, 110, 170.
- [21]. T. Lopez, A. Lopez-Gaona y R. Gomez, Langmuir, 1990, 6, 1343.
- [22]. H. Schimidt, J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 51.22
- [23]. J.D. McKenzie, J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 162
- [24]. M. Guglielmi y G. Carturan, J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988)16.
- [25]. G. Carturan, G. Facchin, V. Gottardi, M. Guglielmi y G. Navazio, J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 226.
- [26]. Yu.I. Yermakov, Catal Rev., 13 (1976) 77.
- [27]. J.E. Benson y M. Boudart, J. Catal., 704, 4, 1965.
- [28]. R.M. Korus y E.J. Nowak, J. Chem. Eng., 1967, 22, 470.
- [29]. G. Lietz, H. Lieske, H. Spindler, W. Hanke y J. Volter, J. Catal., 81 (1983) 17.
- [30]. L. Swihaet y W.R. Mason, Inorg. Chem., 9 (1970) 1749.
- [31]. C.K. Jorgensen, Inorganic Electronic Spectroscopy, (Elsevier, Amsterdam, 1968)p. 316.
- [32]. S. Alerasool, D. Boecker, B. Rejai, R.D. Gonzales, G.del Angel, M. Asomoza, y R. Gomez, Langmuir, 4 (1988) 1083.
- [33]. G. Lietz, H. Lieske, H. Spindler, W. Hanke y J. Volter, J. Catal., 81 (1983) 17.

- [34]. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler y J. Volter, *J. Catal.*, 81 (1983) 8.
- [35]. Y. Barbaux, B. Roger, J.P. Beaufils, y J.E. Germain, *J. Chim. Phys.*, 1970, 67, 1041.
- [36]. D.E. Mears y R.C. Hansford, *J. Catal.*, 1967, 9, 125.
- [37]. D.J. O'Rear, D.G. Loffler y M. Boudart, *J. Catal.*, 1990, 121, 131.
- [38]. G.R. Wilson y W.K. Hall, *J. Catal.*, 1970, 17, 190.
- [39]. M. Boudart, *Adv. in Catal.*, 1969, 20, 153.
- [40]. R.A. Dalla-Betta y M. Boudart, *V Int. Cong. Catal.*, Palm Beach 1972, paper 100.
- [41]. F. Figueras, R. Gomez y M. Primet, *Adv. Chem.*, Series 1973. 43, 480.
- [42]. J.R. Bernard, C. Hoang-Van y S.J. Teichner, *J. Chim. Phys.*, 1975, 72, 735.
- [43]. T. López, Ph D. Thesis UAM, 1989 México.
- [44]. G. Del Angel, B. Coq, G. Ferrat, F. Figueras y S. Fuentes, *Surface Science*, 1985, 156, 943.
- [45]. M. Viniegra, G. Cordoba y R. Gomez, *J. Mol Catal.*, 1990 58, 107.
- [46]. J. P. Boitiaux, J. Cosyns y S. Vasudeman, *Appl. Catal.*, 1985, 15, 317.
- [47]. G. Coco, L. Schiffini, G. Strukul, y G. Carturan, *J. Catal.*, 65 (1980) 348.
- [48]. T. López, A. López-Gaona y R. Gómez, *Langmuir* 6 (1990) 1343.
- [49]. T. López, A. López-Gaona y R. Gómez, *J. Non-Cryst. Solids*, 110 (1989) 170.

CAPITULO 4

C A T A L I Z A D O R E S Ru/SiO₂ S O L - G E L

4.1 INTRODUCCION

La interacción entre el metal y el soporte en un catalizador ha sido objeto de amplios estudios [1-3]. La naturaleza de esta interacción ha sido atribuida a un efecto electrónico metal soporte (transferencia de electrones entre el metal y el soporte) [4-6], o a una contaminación de las partículas metálicas por el soporte [7-11].

El platino [4,5,7], el paladio [6,12], o el rodio [13,14] generalmente se escogen para estudiar el efecto metal soporte, debido a que son metales muy activos y que no se desactivan fácilmente. Sin embargo, el rutenio es más activo que el platino y el paladio para muchas reacciones con hidrocarburos [15-17], siendo difícil estudiar el rutenio soportado debido a su alta velocidad de desactivación [18].

Para el rutenio soportado, el método de preparación determina la estructura del sólido final [19-22].

Debido a lo expuesto anteriormente, parece interesante estudiar el efecto metal soporte en catalizadores de Ru/SiO₂ preparados por el método sol-gel. El objetivo del presente trabajo es describir la interacción metal soporte entre Ru y SiO₂, y explicar los cambios estructurales en los catalizadores. La reacción de hidrogenación de orto-xileno se utiliza como una prueba para las características estructurales y las interacciones del soporte.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL.

La preparación de los catalizadores se realizó por dos métodos: el sol-gel y el tradicional (impregnación).

4.2.1 CATALIZADORES Ru/SiO₂ SOL-GEL; Ru-SG-3:

Se puso a reflujo 24.1 ml de tetraetoxisilano con 10 ml de etanol, 1.5 ml de NH₄OH, y 0.444 g. de RuCl₃.3H₂O durante 10 min, posteriormente se adicionó 10 ml de H₂O manteniendo el reflujo hasta la formación del gel. El contenido metálico fue de 3% en peso de Ru.

4.2.2 CATALIZADORES Ru/SiO₂ IMPREGNADOS; Ru-Imp-3:

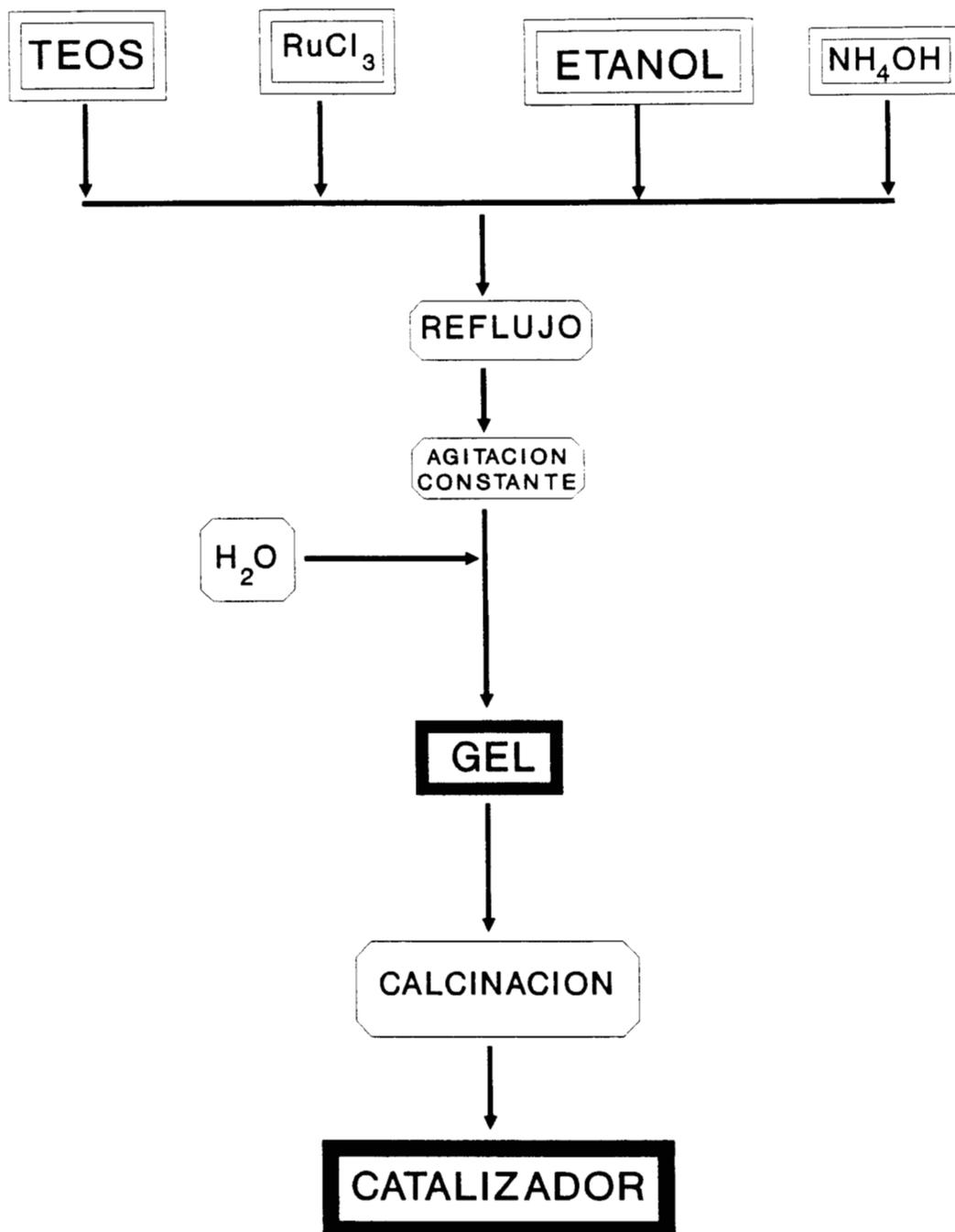
Se prepararon 6 g. de sílice por el método sol-gel, a partir de tetraetoxisilano a pH 9, se calcinó a 400 °C en flujo de aire durante 12 h se impregnaron con una solución de 20 ml de agua y 0.462 g de RuCl₃.3H₂O, el contenido metálico final fue de 3% de Ru. El catalizador resultante se secó a 70 °C durante 12 h en flujo de aire, calcinándolo posteriormente a 200, 400, 600 y 800 °C durante 4 h. en flujo de aire.

4.3 CARACTERIZACION

Los materiales se caracterizaron por los métodos siguientes:

Espectroscopía infrarroja con un espectrómetro Nicolet MX-1 con transformada de Fourier. La muestra se preparó aplicando presión al catalizador, sin la adición de KBr, hasta que la pastilla fue transparente.

DIAGRAMA DE GELACION DE CATALIZADORES DE Ru



Los estudios de reflectancia difusa se hicieron con un espectrofotómetro Varian Cary 17D.

Los patrones de difracción de cada catalizador se obtuvieron con un difractómetro marca Siemens modelo D 500. La radiación se genera en un tubo de rayos x con anticátodo de cobre. La longitud de onda de $\text{CuK}\alpha$ se obtuvo con un filtro de níquel. También se obtuvieron difractogramas de rayos x con un tubo con anticátodo de molibdeno. La radiación $\text{MoK}\alpha$ se obtuvo con un monocromador de haz difractado, haciendo posible alcanzar los altos valores recomendados del parámetro angular ($s=4 \pi \sin \theta/\lambda$, donde θ es el ángulo de difracción y λ la longitud de onda). Los valores de intensidad, leídos a intervalos de $\Delta 2\theta=(1/8)^\circ$, van de $2\theta = 3^\circ$ a $2\theta = 130^\circ$ y fueron los datos de entrada para el programa de Magini y Cabrini [23]. La función de distribución radial así calculada se interpretó en términos de las distancias interatómicas reportadas.

Los espectros de difracción de rayos x a ángulo pequeño (SAXS) se realizaron con una cámara Kratky. La radiación de $\text{MoK}\alpha$ se seleccionó con un filtro de Zr. Con un haz infinitamente alto, se obtuvo la distribución del tamaño de partícula en las dos fases [24]. Se hizo la suposición de que las partículas son esféricas de la misma forma que en [25]. Para facilitar la comparación con las mediciones de adsorción [26] se presenta la distribución superficial en lugar de la distribución de volumen. Como referencia se estimó un diámetro promedio a partir de los valores de área obtenidos por SAXS $\bar{D} = 6/(\rho S)$; donde ρ es la densidad y S el área. Esta área se obtiene de los

coeficientes de Porod y ha sido discutida por Renouprez et al. [25].

4.3.1 ACTIVIDAD CATALITICA.

La actividad catalítica se determinó en un reactor convencional de flujo, acoplado a un cromatógrafo para analizar los productos de la reacción. Como reacción de prueba se escogió la hidrogenación de o-xileno, la medición de la velocidad de reacción se hizo a presión atmosférica. La temperatura de reacción fue de 100 °C y las presiones parciales de o-xileno y de hidrógeno fueron 3.9 y 756 Torr respectivamente. Los únicos productos detectados bajo estas condiciones fueron 1,2-cis-y trans-dimetilciclohexano. La conversión de o-xileno se mantuvo a valores menores al 5% por medio de la variación de masa del catalizador. Durante la reacción se detectó la desactivación en función del tiempo.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSION

4.4.1 ESTUDIO DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS.

En el catalizador sol-gel el rutenio forma un complejo d^5 cuya configuración del estado basal es $[2t_{1g}(xy,xz,yz)]^5$. Este tipo de complejos tienen una banda de absorción de transferencia de carga muy intensa en la región ultravioleta. En el espectro visible se observan cuatro bandas debidas a transiciones d-d. Estas cuatro bandas tienen una intensidad mucho menor que la banda de transferencia de carga. La Figura 1, muestra el espectro del catalizador Ru-SG-3.

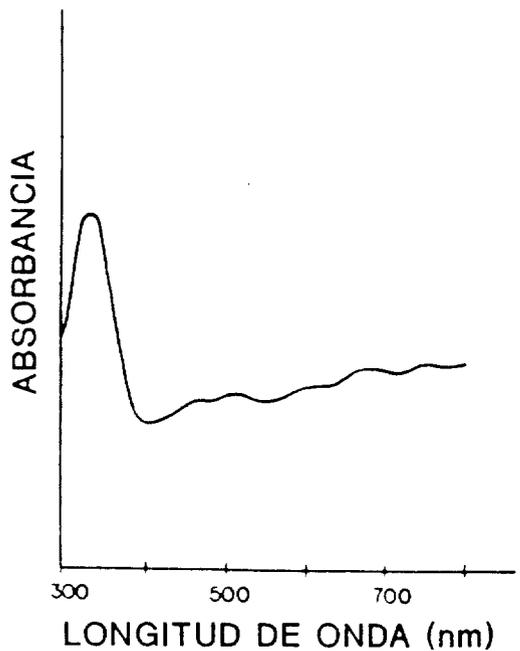
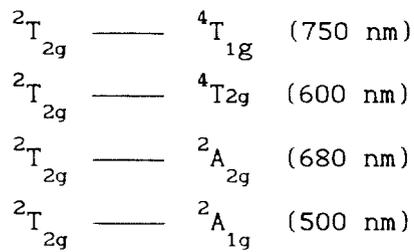


Figura 1. Espectro UV-VIS (reflectancia difusa) catalizador Ru-SG-3.

La banda intensa de transferencia de carga a 325 nm es asignada a una transferencia electrónica entre los orbitales π de los iones de cloro y los orbitales metálicos d [$\pi 1T_{2u} \longrightarrow 2t_{2g}$]. Las bandas d-d restantes son atribuidas a las transiciones entre el estado basal y los estados excitados más cercanos d [27, 28]:



Dos de estas transiciones son prohibidas por el spín y se observan en forma de hombros en el espectro, mientras que las transiciones permitidas presentan bandas más intensas.

El Ru también se puede coordinar con las moléculas de agua presentes en el medio reaccionante, así como con los grupos OH del soporte, produciendo los complejos hexacoordinados $[RuCl_x(OH)_y(H_2O)_z]$ sobre la superficie del soporte, lo que origina un desplazamiento de las bandas con respecto al catalizador impregnado.

El catalizador fresco impregnado Ru-Imp-3 tiene un espectro muy similar al del catalizador sol-gel fresco Ru-SG-3, la única diferencia significativa es el desvanecimiento de la banda observada a 600 nm, así como un pequeño corrimiento de las bandas de transferencia de carga (TC) y las d-d. Dicho decremento en intensidad puede ser atribuido a la ausencia de H_2O en la esfera de coordinación del catalizador Ru-Imp-3. Las bandas d-d están ligeramente corridas hacia la zona de baja energía, debido a que en el catalizador Ru-Imp-3 los nucleófilos $\equiv Si-O^-$ no interaccionan con el metal. Sin embargo, en el catalizador Ru-SG-3 los nucleófilos interaccionan fuertemente con los enlaces Ru-Cl, originando que estos se debiliten y cambie el valor de $10 Dq$. lo cual se ve reflejado en el espectro.

4.4.2 ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El catalizador Ru-SG-3 se subdividió y se trató térmicamente a 200, 400, 600 y 800 °C. La Figura 2, presenta las bandas IR características de los catalizadores Ru/SiO₂ sol-gel estudiados. El

espectro del catalizador Ru/SiO₂ fresco tiene una banda a 3837 cm⁻¹ y un hombro a 3420 cm⁻¹ atribuido a la presencia de grupos OH. La

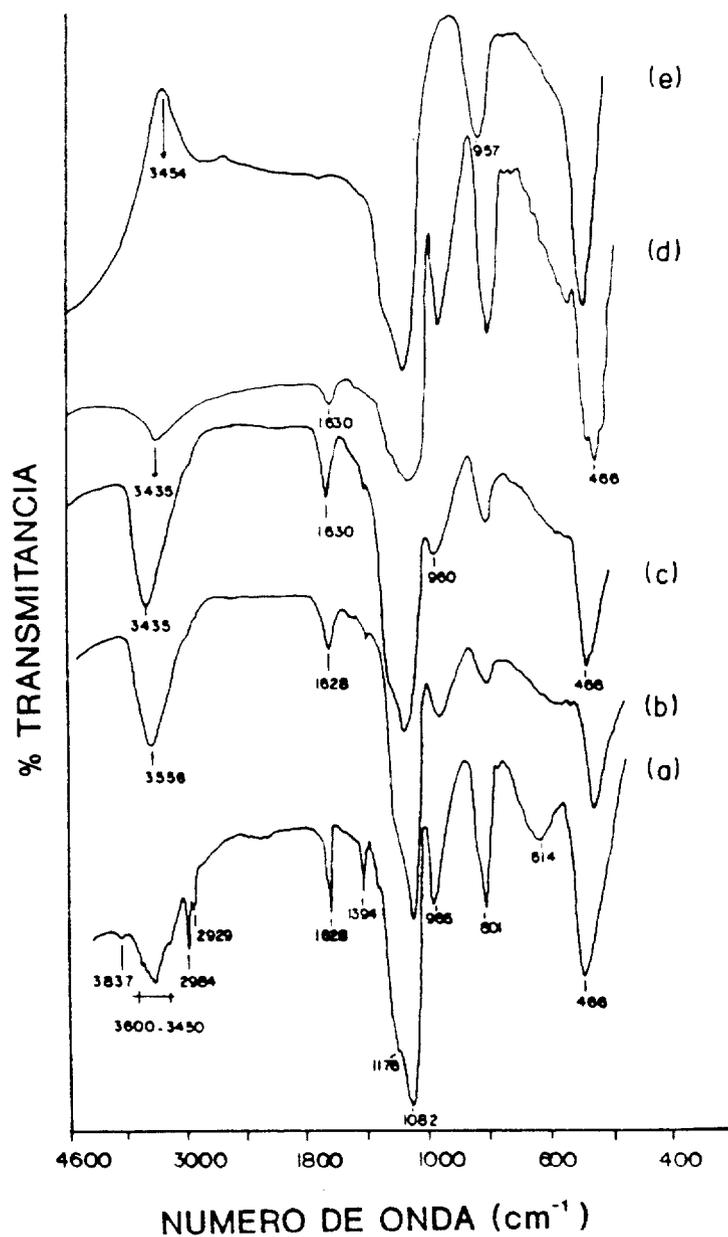


Figura 2. Espectro IR del catalizador Ru-SG-3: (a) temperatura ambiente, (b) tratado a 200 °C, (c) tratado a 400 °C, (d) tratado a 600 °C y (e) tratado a 800 °C.

Las bandas de sílice únicamente se desplazan, ligeramente hacia frecuencias menores. Las bandas de los enlaces C-H desaparecen.

En los catalizadores tratados térmicamente a 400 y 600 °C, la vibración de alargamiento Si-OH se desplaza hacia 3435 cm⁻¹. A esta temperatura los grupos OH se encuentran unidos débilmente a la superficie. La muestra tratada a 800 °C presenta una banda a 3197 cm⁻¹ indicando que la sílice se encuentra parcialmente hidroxilada. La banda de los grupos silanol a 960 cm⁻¹ desaparece completamente, y solo se observa una banda a 957 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de alargamiento del enlace Ru-O.

El catalizador (Ru-Imp-3) preparado por el método tradicional de impregnación se trató térmicamente en flujo de aire a 400 °C durante 12 h. El espectro infrarrojo presenta desplazamientos notables de las bandas. La banda de alta energía se desplaza hasta 3107 cm⁻¹ debido a que no existe metal unido a la red de sílice.

Las bandas típicas del soporte se encuentran en frecuencias mayores (i.e. alargamiento Si-O 1220, 1097 cm⁻¹ y flexión Si-O 662, 473 cm⁻¹), Figura 3.

4.4.3 DIFRACCION DE RAYOS X.

Para catalizadores preparados con 3 % de contenido de rutenio, por difracción de rayos x se observan los picos (110) y (101) de RuO₂ tanto en las preparaciones sol-gel como en las de impregnación, sin embargo varía la posición y el tamaño del pico. En la Figura 4, se compara el pico (110) de los catalizadores Ru-SG-3 y Ru-Imp-3 tratados

térmicamente a 400 °C y 800°C.

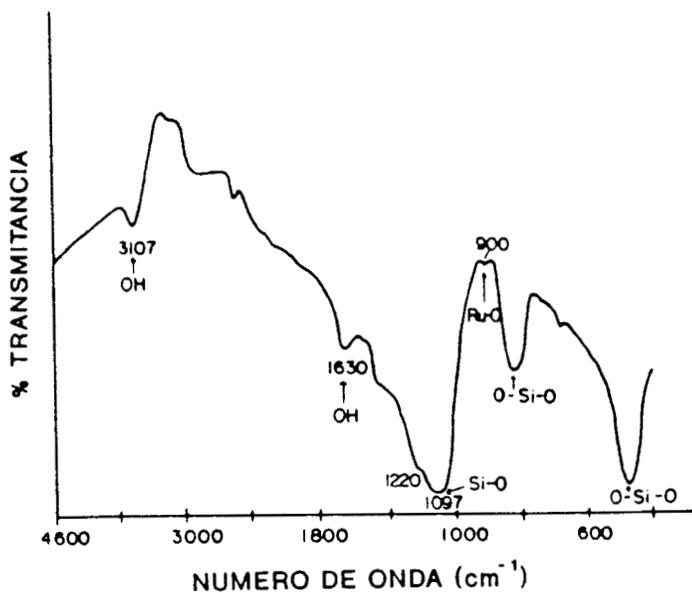


Figura 3. Espectro IR del catalizador Ru-imp-3 (tratado a 400 °C).

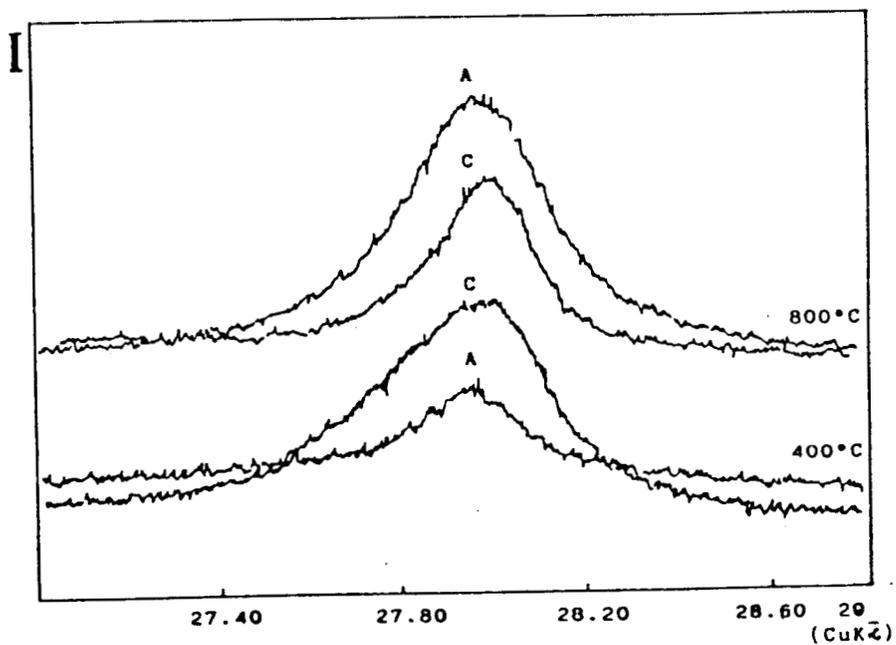


Figura 4. Difractograma de RuO₂ pico (110).

El difractograma del catalizador Ru-SG-3 presenta dos picos bien definidos. El pico (110) es asimétrico y la intensidad decae más lentamente en la zona de los ángulos pequeños. Este perfil podría interpretarse como la convolución resultante de dos picos pequeños o como el resultado de esfuerzos en la red. Resulta muy ilustrativo comparar la asimetría del pico del catalizador Ru-SG-3 con la forma de los picos medidos en los catalizadores Ru-Imp-3 y Ru-SG-3 tratados a 800 °C. Aunque los efectos debidos al tamaño de partícula y al esfuerzo se pueden deslindar, en este caso no se logró debido a que el contenido de rutenio es tan bajo en estos materiales, que sólo se observan dos picos de RuO₂. La intensidad de los picos de RuO₂ en el catalizador Ru-Imp-3 es menor que la que se observa en el catalizador Ru-SG-3, además las posiciones están desplazadas ligeramente, o sea que los parámetros de red varían (Tabla 1). Como la intensidad del pico (110) es mucho menor, la cantidad de material cristalino debe ser menor. Se puede concluir que una fracción alta de rutenio forma cúmulos muy pequeños de RuO₂ que no se pueden detectar por difracción de rayos x o bien que se encuentra incorporada dentro de la red de sílice. La última proposición concuerda con la forma y tamaño de los picos de DRX y con las observaciones de espectroscopía IR.

CATALIZADOR	Ru-Imp-3	Ru-SG-3	RuO ₂
d ₍₁₁₀₎ (Å)	3.173	3.196-3.177	3.170

Tabla 1. Medidas de d₍₁₁₀₎ en catalizadores.

4.4.3.1 FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL.

En la función de distribución radial de las muestras preparadas por el metodo sol-gel que se observan en la Figura 5, cada pico corresponde a distancias interatómicas en sílice amorfa; i.e., Si-O = 1.72 Å, Si-Si = 2.95 Å; Si-O = 4.16 Å y Si-Si = 5.05 Å. La interpretación se basa en los estudios reportados por Warren et al. [29].

Si suponemos que la muestra Ru-Imp-3 tratada a 400 °C es una mezcla de SiO₂ y RuO₂, su función de distribución radial debe ser una serie de picos que corresponden a las distancias interatómicas de SiO₂ y RuO₂ (RuO₂: 2.07, 2.29, 3.11, 3.57, y 4.55 Å). La Figura 6, muestra la distribución radial para la muestra Ru-Imp-3 tratada a 400 y 800 °C.

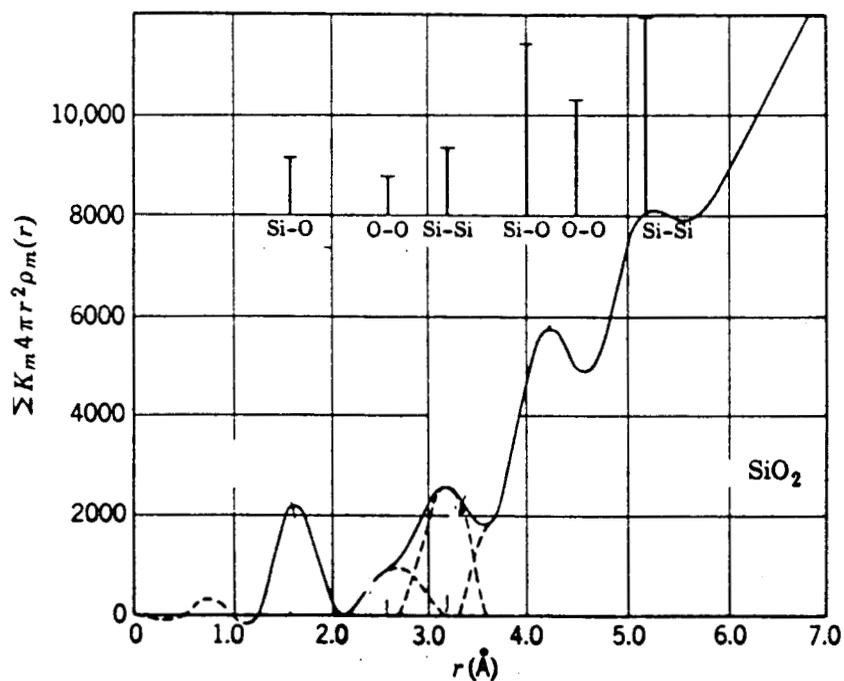


Figura 5. Función de distribución radial del SiO₂.

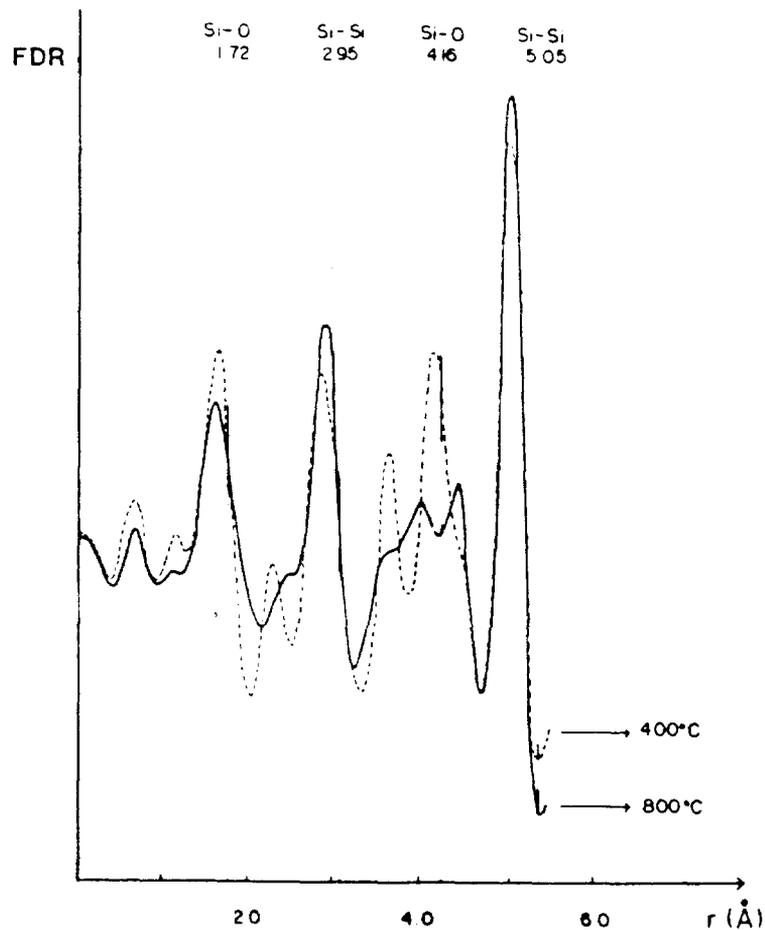


Figura 6. Función de distribución radial del catalizador Ru-imp-3: (---- 400 °C; — 800 °C).

En el caso de las muestras tratadas a 400 °C los picos correspondientes a la sílice, se reconocen fácilmente ($r = 1.64, 2.86, 4.16, \text{ y } 5.03 \text{ \AA}$), aunque se encuentran ligeramente desplazados de los valores que presenta la sílice pura. Los picos a 2.31, 3.67 y 4.44 Å se atribuyen a las distancias interatómicas del RuO_2 . Estos picos presentan un desplazamiento con respecto a los valores esperados para un cristal puro de RuO_2 . La Tabla 2 muestra la comparación pico a

pico, para el catalizador Ru-Imp-3; los dos primeros picos de SiO₂ se encuentran ligeramente desplazados. Cuando el catalizador Ru-Imp-3

	SiO ₂ (bibliografía)	SiO ₂	Ru-Imp-3		RuO ₂ (estimado)
			400 °C	800 °C	
Si-O	r = 1.70	1.72	1.64 2.31	1.57 2.44	Ru-O r = 2.07
Si-Si	r = 2.55	2.95	2.86	2.91	O-O r = 2.29
		3.60 hombro	3.67	3.63	Ru-O r = 3.11
Si-O	r = 4.20	4.16	4.16 4.44	4.01 4.01	Ru-Ru r = 3.57
Si-Si		5.05	hombro 5.04	5.03	Ru-Ru r = 4.55

Tabla 2. Posición radial (Å) de los picos presentes en el catalizador Ru-Imp-3.

se calcina a 800 °C, la curva de distribución radial se modifica ligeramente. Los picos son más angostos y presentan mejor resolución, por ejemplo el pico a 4.44 Å presenta una buena definición, Figura 6. En este caso, el material es más cristalino. En el caso de las muestras preparadas por el método sol-gel (Ru-SG-3), la Tabla 3 y la Figura 7, resumen los resultados. Los materiales tratados a 400 °C son los más interesantes. La distancia Si-O en los tetraedros de SiO₂, es menor que la distancia del mismo enlace en sílice pura. El pico a r = 2.1 Å esta bien resuelto, pero el pico a r = 2.44 Å no se aprecia. Lo anterior nos indica que la suma de los radios iónicos (Ru⁺⁴ y O⁻²) es aproximadamente 2.07 Å por lo tanto, el rutenio se

	SiO ₂	Ru-SG-3		RuO ₂ (estimado)
		400 °C	800 °C	
Si-O	r = 1.72	1.59 2.10	1.79 2.63	Ru-O r = 2.07 O-O r = 2.29
Si-Si	r = 2.95 3.60 hombro	2.93 3.70	3.06 3.90	Ru-O r = 3.11 Ru-Ru r = 3.57
Si-O	r = 4.16	4.31	4.45	
Si-Si	r = 5.05	5.02	5.29	

Tabla 3. Posición radial (Å) de los picos presentes en el catalizador Ru-SG-3.

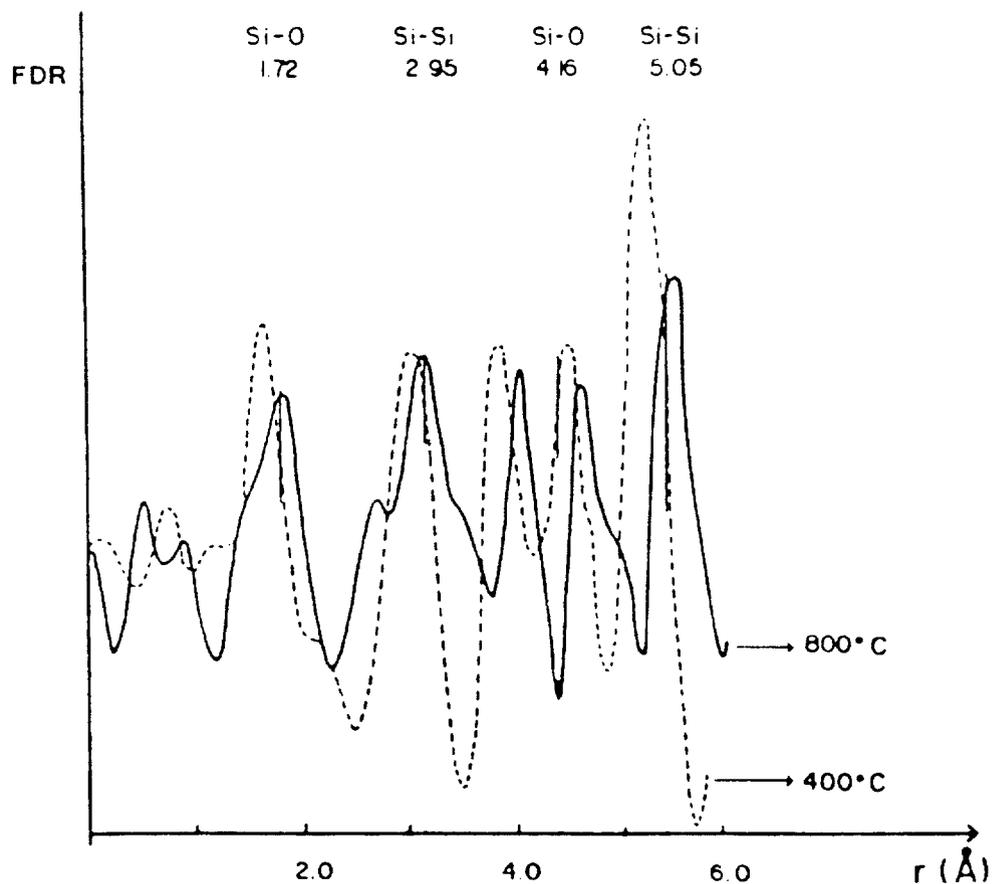


Figura 7. Función de distribución radial del catalizador Ru-SG-3: (— 800 °C; ---- 400 °C).

encuentra enlazado al oxígeno pero en forma diferente a como se encuentra en la estructura de RuO_2 . Es decir puede estar formando un enlace con las especies $\equiv\text{Si-O-}$ dentro de la red de sílice. El pico que aparece a 2.93 Å se atribuye a la distancia del enlace Si-Si. El siguiente pico a 3.70 Å, puede deberse a la distancia Ru-Ru en RuO_2 , ya que no debemos olvidar que el rutenio también se encuentra en este estado.

Cuando el catalizador Ru-SG-3 es tratado a 800 °C, la red de la sílice tiende hacia la estructura de sílice pura. La distancia $r=2.1$ Å asignada a un medio ambiente particular de Ru, desaparece. Parece ser que este enlace Ru-O perturba la red de la sílice y en su lugar se observa la distancia $r = 2.63$ Å. Este valor se puede correlacionar con el de 2.44 Å encontrado en el catalizador Ru-Imp-3 tratado a 800 °C. El entorno debe ser muy similar al encontrado en la muestra Ru-Imp-3, i.e., partículas de RuO_2 mezcladas con partículas de SiO_2 amorfas.

4.4.3.2 DIFRACCION DE RAYOS X A ANGULO PEQUEÑO (SAXS).

La distribución del tamaño de partícula de la muestra de Ru-Imp-3 tratada térmicamente a 400 °C presenta dos máximos, el primero a $D=12$ Å y el segundo a $D=44$ Å, Figura 8. Estos valores están de acuerdo con el diámetro promedio obtenido por la ley de Porod [25]. Si el catalizador Ru-Imp-3 es tratado térmicamente a 800 °C, el diámetro promedio es de 66 Å y los máximos de la distribución del tamaño de partícula se localizan a 18 y 48 Å. Como se esperaba, las partículas de RuO_2 se sinterizaron. Dicho comportamiento se puede predecir en

los catalizadores preparados por impregnación, sin embargo, los catalizadores preparados por el método sol-gel presentan un comportamiento diferente.

La distribución del tamaño de partícula de los catalizadores Ru-SG-3 tratados térmicamente a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ abarca un intervalo amplio, de $D=54\text{ \AA}$ a $D=116\text{ \AA}$, encontrándose el máximo a 94 \AA , Figura 9. El diámetro medio estimado a partir del valor del área específica tiene

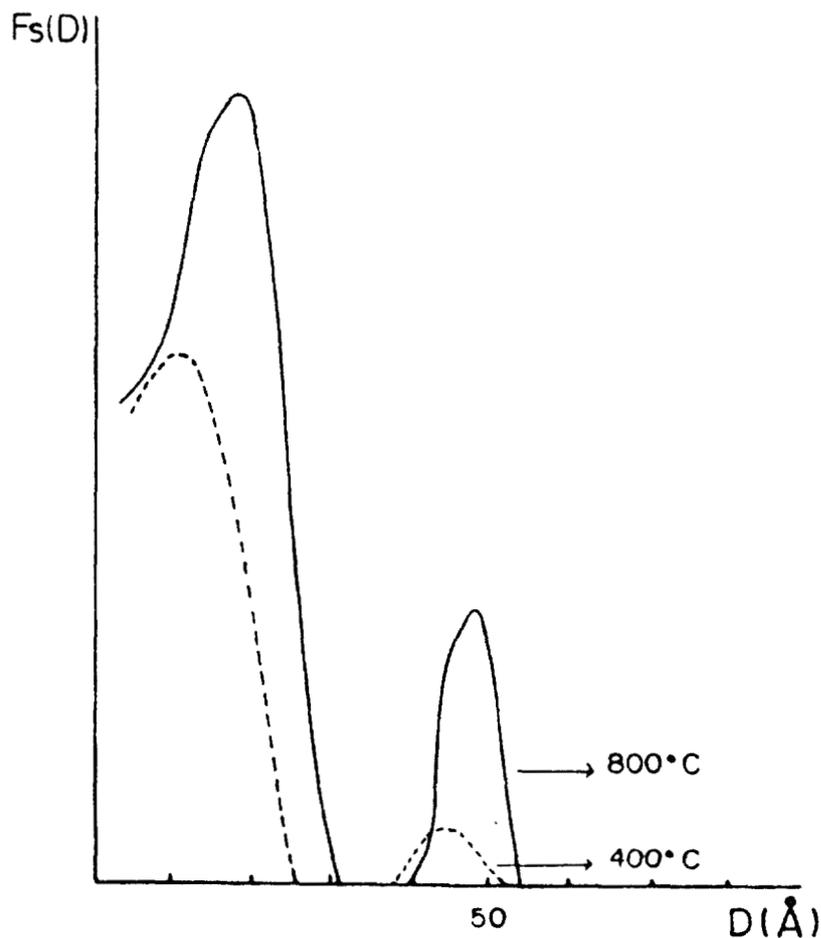


Figura 8. Distribución del tamaño de partícula del catalizador Ru-Imp-3: (— $800\text{ }^{\circ}\text{C}$; ---- $400\text{ }^{\circ}\text{C}$). (Curvas sin normalizar)

un valor de $\bar{D}=267 \text{ \AA}$. Por lo tanto, una gran porción de las partículas tiene un tamaño mayor a 150 \AA y la distribución del tamaño de partícula mostrada aquí, no representa a todas las partículas. Si el catalizador Ru-SG-3 es tratado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, el diámetro promedio es de 120 \AA . La distribución del tamaño de partícula máximo se encuentra a 42 y 72 \AA . En este caso las partículas metálicas son más pequeñas que las encontradas en la preparación Ru-SG-3 tratada térmicamente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos resultados se presentan resumidos en la Tabla 4.

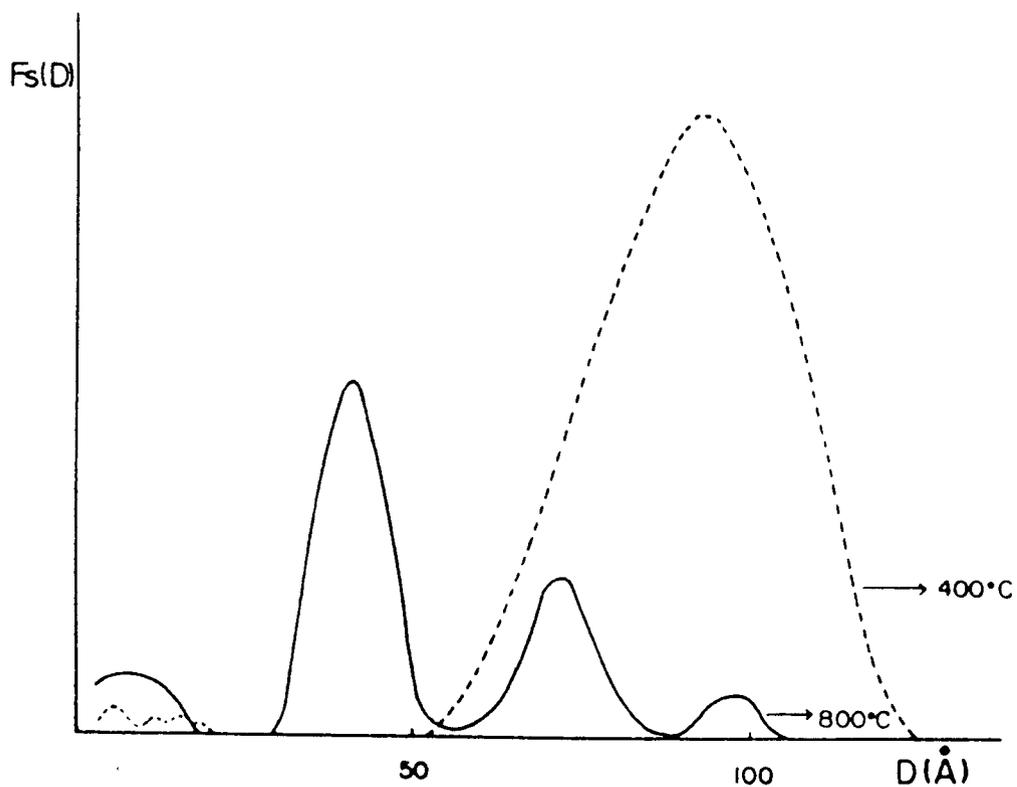


Figura 9. Distribución del tamaño de partícula del catalizador Ru-SG-3: (— 800°C ; ----- 400°C). (curvas sin normalizar)

Catalizador	Temperatura	\bar{D} (Å)	Máximos de la distribución del tamaño de partícula (Å)	
Ru-Imp-3	400 °C	33	12	44
Ru-Imp-3	800 °C	66	18	44
Ru-SG-3	400 °C	267		94
Ru-SG-3	800 °C	120	42	72

Tabla 4. Comparación de la distribución del tamaño de partícula con el diámetro medio (\bar{D}), obtenido de la aproximación de Porod.

4.4.4 ACTIVIDAD CATALITICA

Los resultados de actividad catalítica y la selectividad para los catalizadores preparados por el método sol-gel y por el método tradicional de impregnación, se presenta en la Tabla 5. Debido a que la desactivación es función del tiempo, las velocidades iniciales y la constante de desactivación se calcularon aplicando el modelo de Levenspiel [33] en forma similar al empleado para catalizadores de Rh/Al₂O₃ [34].

El modelo se utiliza para un modelo de desactivación paralela, donde la velocidad se puede describir por:

$$\text{Velocidad} = K_d C_A^n a$$

y la fracción remanente "a" disminuye de acuerdo con:

$$-\frac{da}{dt} = K_d C_A^n a^d$$

siendo K_d la constante de velocidad para la reacción de desactivación, C_A es la concentración del reactivo A, n es el orden de la reacción para la conversión del reactivo A, n' es el orden de la dependencia de la concentración de la desactivación y d es el orden de la desactivación.

La aproximación de Levenspiel nos permite mantener constante la concentración C_A en tiempo y en espacio, agrupando las constantes tendremos

$$K' = K C_A^n \quad \text{Y} \quad K'_d = K_d C_a^{n'}$$

la integración queda como:

$$\left(\frac{W C_{A0}}{F_{A0}} \right)^{(d-1)} = \left(\frac{C_{A0} - C_A}{K'} \right)^{(d-1)} + \left(\frac{C_{A0} - C_A}{K'} \right)^{(d-1)} \left(d-1 \right) K'_d t$$

donde F_{A0} es la velocidad de alimentación y W es la masa del catalizador. Rearreglando tenemos lo siguiente:

$$\frac{1}{X^{(d-1)}} = \left(\frac{F_{A0}}{K'W} \right)^{(d-1)} + \left(\frac{F_{A0}}{K'W} \right)^{(d-1)} \left(d-1 \right) K'_d t$$

Donde X es la fracción de conversión. Si la desactivación se considera de segundo orden, $d = 2$ [34] y la conversión es menor al 5% de forma que se pueda considerar constante a lo largo del reactor y durante el tiempo en que transcurre el experimento, la pendiente (K_e) es proporcional a la constante de velocidad de desactivación (K_d') dividida entre la velocidad de reacción inicial (K'). La pendiente experimental obtenida aplicando el modelo de Levenspiel para los catalizadores Ru-Imp-3 y Ru-SG-3 se presenta en la Figura 10.

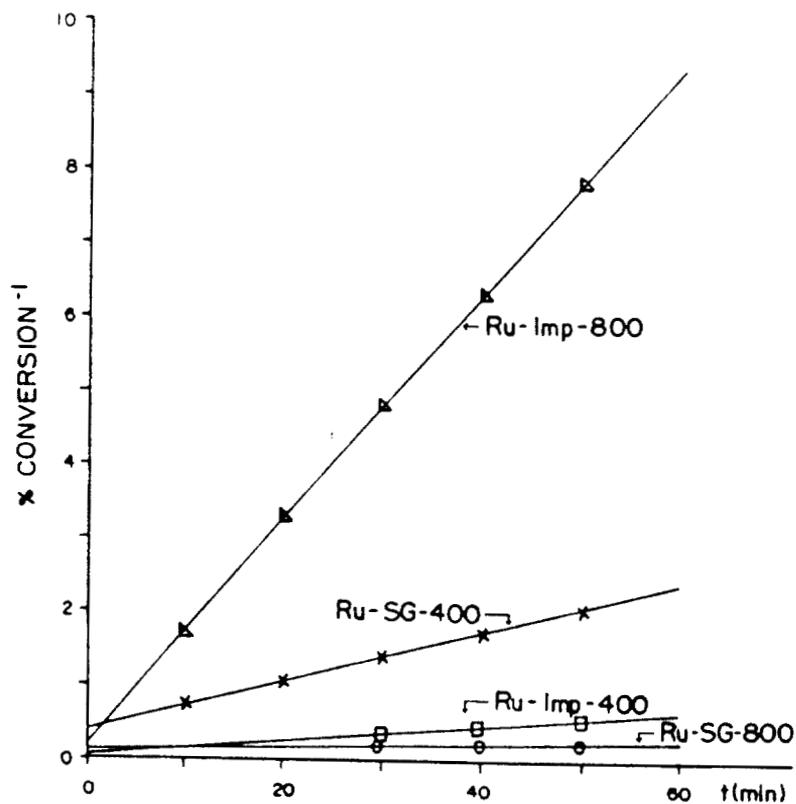


Figura 10. Desactivación de los catalizadores Ru/SiO₂, tratados en aire a diferentes temperaturas, para la reacción de hidrogenación de orto-xileno: (X) Ru-SG-3 (400 °C); (□) Ru-Imp-3 (400 °C); (○) Ru-SG-3 (800 °C); (Δ) Ru-Imp-3 (800 °C).

Catalizador	K_e (10^3) (min^{-1})	K' (10^7) (mol/g cat s)	K'_d (10^{10}) ($K_e K'$)	S (%)	Act $K'\bar{D}$ (u.a.)
Ru-Imp-3 (400 °C)	3.2	21.3	68	95	703
Ru-Imp-3 (800 °C)	153.8	4.4	670	96	290
Ru-SG-3 (400 °C)	33.2	8.1	270	95	2162
Ru-SG-3 (800 °C)	1.7	11.3	20	93	1356

K_e , pendiente experimental; K' , velocidad inicial; K'_d , constante de desactivación, S, selectividad (% de 1,2 dimetilciclohexano).

Tabla 5. Actividad, Selectividad, y Constante de Desactivación de los catalizadores Ru/SiO₂ para la reacción de hidrogenación de o-xileno a 100 °C.

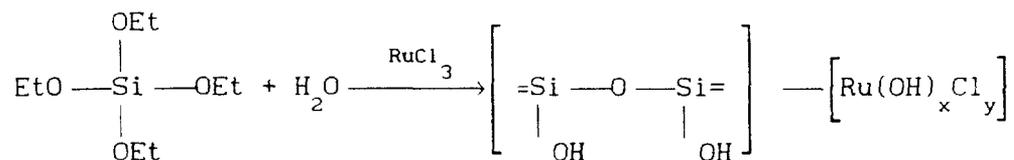
Los valores experimentales de la pendiente K_e (obtenida del modelo de Levenspiel), las velocidades de reacción iniciales K' y las constantes de desactivación K'_d se reportan en la Tabla 5. Los resultados muestran que las constantes de desactivación dependen de los tratamientos térmicos y del método de preparación de los catalizadores.

Los valores mayores de K'_d corresponden al catalizador Ru-Imp-3 tratado a 800 °C. Los valores menores se obtienen en las muestras Ru-SG-3 tratadas térmicamente a 800 °C. Los valores reportados en la Tabla 5 nos indican que las velocidades iniciales así como la selectividad hacia los productos cis son menos sensibles hacia tales efectos. Parece ser que en los catalizadores preparados por el método sol-gel, el efecto principal se observa en las reacciones laterales, tales como la desactivación.

4.5 DISCUSION

Los resultados de la difracción de rayos x, se deben interpretar en términos de la estructura de la masa. La diferencia principal entre los catalizadores de rutenio impregnado y rutenio sol-gel tratados ambos a 400 °C, es un pico a $r=2.1 \text{ \AA}$ en la función de distribución radial. Por otro lado por difracción de rayos x, se observa un pico grande y asimétrico, cuando el catalizador es impregnado. Pero solamente se ve un pequeño pico si el catalizador se prepara por el método sol-gel. Por lo tanto el Ru, en los catalizadores impregnados, se oxida a RuO_2 más fácilmente que en los sol-gel y la estructura del sólido puede verse como un soporte no cristalino de SiO_2 con pequeñas partículas de RuO_2 cuya cristalinidad no es perfecta.

En el catalizador de Ru-Imp-3 tratado a 400 °C las bandas IR se desplazan hacia frecuencias mayores, pero las bandas debidas al enlace Ru-O se encuentran alrededor de 900 cm^{-1} , proponiéndose el siguiente mecanismo:



Donde el rutenio se encuentra coordinado octaédricamente sobre la superficie del soporte como lo mostró la espectroscopía UV-VIS.

El catalizador Ru-SG-3 tratado térmicamente a 400 °C muestra un espectro IR donde la banda debida a el enlace Ru-O aparece a 957 cm⁻¹, el desplazamiento hacia energía mayor indica que la fuerza del enlace Ru-O aumenta en el catalizador. Tal desplazamiento sugiere que parte del rutenio debe estar incorporado dentro de la estructura de la sílice:

En la Figura 11 se presenta la estructura propuesta para explicar como se encuentra el rutenio dentro de la red de sílice [32] en los catalizadores de Ru sol-gel. Se sabe que el rutenio se coordina con los oxígenos del tetraedro de SiO₂ por los vértices y por las aristas.

En la estructura de la Figura 11 se muestra que el rutenio esta rodeado por dos aristas y dos vértices de las celdas elementales de la sílice. La estructura propuesta por Poppe y Mackenzie [33] lo rodea con tres aristas. Las aristas de la celda de la sílice corresponden a sistemas de 2 oxígenos y los vértices a 1 oxígeno, como se ve en la Figura 12. En consecuencia, se decidió modelar las aristas por moléculas O₂ colocadas simétricamente respecto al Ru y con la separación del óxido de rutenio (aproximadamente 2 Å). También los vértices se modelan con moléculas O₂ pero colocadas en geometrías lineales Ru-O-O y con las mismas separaciones Ru-O y O-O para comparar ambas geometrías. En otras palabras, la interacción de rutenio con aristas de sílice se modela con triángulos isósceles y los vértices con estructuras lineales. Dado que esto implica ocho átomos de O alrededor de rutenio en el modelo de la Figura 10 y sólo seis para el modelo de Poppe y Mackenzie Figura 11, se procedió a comparar las

energías de los dos modelos propuestos paso a paso. Esta comparación permitió decidir cual de los dos modelos es más estable energéticamente. Dicha información es muy relevante ya que la estructura del Ru-sol-gel en sílice es responsable de su alta resistencia a la desactivación por formación de coque.

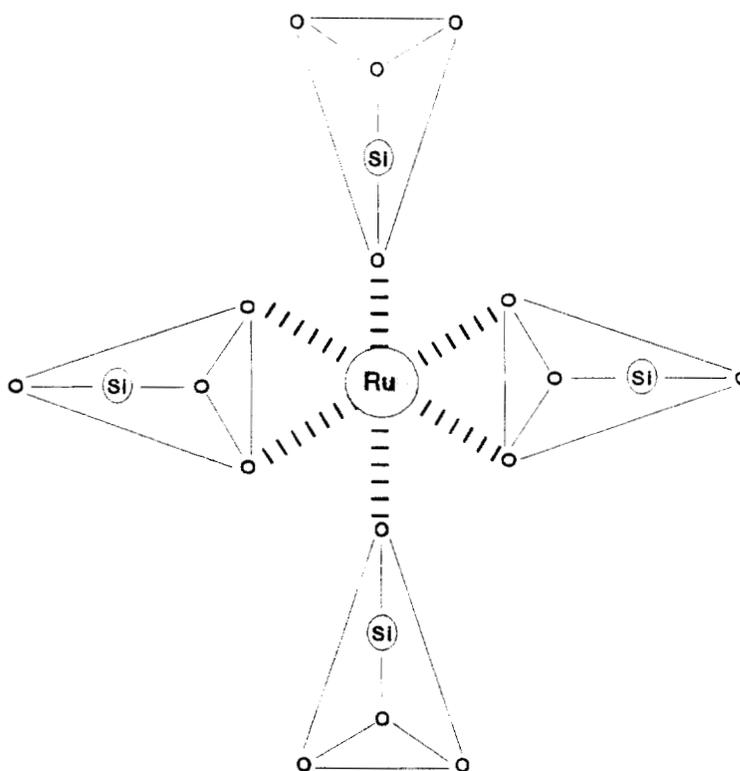


Figura 11. Estructura propuesta de los átomos de Ru en la red de sílice sol-gel.

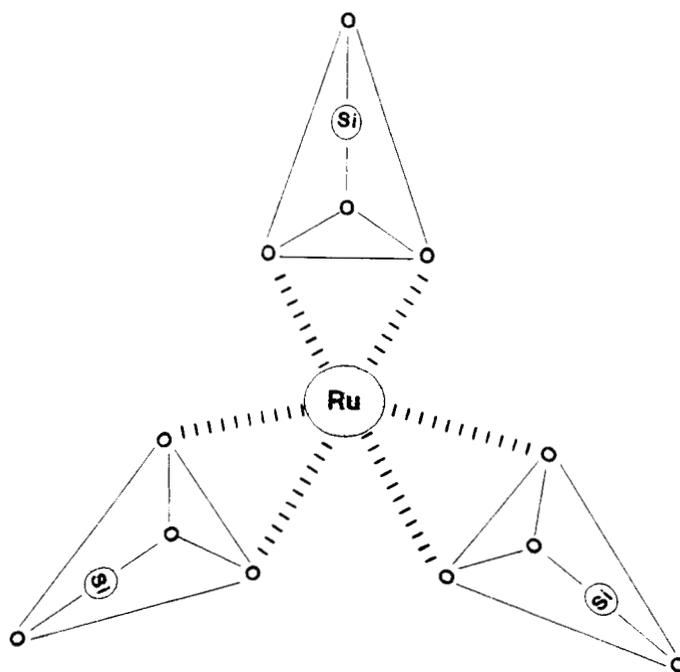


Figura 12. Estructura Propuesta por Pope y Mackenzie.

Los resultados de los cálculos autoconsistentes usando el programa PSHF son los siguientes. Para la interacción del rutenio con una arista de la sílice, representado por el sistema Ru-O_2 en simetría C_{2v} la energía total obtenida es: -46.956191 unidades atómicas. Para la interacción con un vértice de la sílice, representado por el sistema Ru-O-O lineal (simetría C_s), la energía total es: -46.948978 u.a. En

consecuencia, concluimos que la interacción del rutenio con una arista es energéticamente más favorable que con un vértice de la celda de sílice. Al pasar a sistemas más grandes, la evolución de la energía de interacción se puede obtener para RuO_2 , RuO_4 , RuO_6 y RuO_8 . Para este último caso, las energías de interacción son directamente relevantes para determinar cuál de las dos estructuras propuestas es la que corresponde al Ru-sol-gel. La energía de interacción obtenida a partir de nuestros cálculos para la estructura del rutenio unido a dos aristas y dos vértices descrita en la Figura 11, es la más estable de todas las calculadas, resultando entre 4.3 y 14.4 Kcal/mol más estable que todas las alternativas. Otro dato interesante de los cálculos cuánticos es el de la polaridad de los sistemas RuO_n . Para los sistemas RuO_2 la transferencia de carga es de medio electrón del Ru hacia los oxígenos. Para la geometría C_{2v} los dos oxígenos equivalentes tienen carga negativa de $1/4e$, para la geometría lineal el oxígeno más cercano al rutenio más de $1.3e$ y el más lejano es ligeramente negativo ($1/10e$). Para números crecientes de oxígenos vecinos al rutenio aumenta su carga positiva proporcionalmente alcanzando cargas de $+2e$ aproximadamente para RuO_8 . Esta imagen derivada de la teoría esta en buena concordancia con la espectroscopía UV-visible reportada donde aparecen bandas de TC. Considerando la importancia que presentan los procesos de transferencia de carga en una variedad de procesos catalíticos, este aspecto merece interés y será abordado en estudios futuros sobre catalizadores sol-gel. La consecuencia más importante de todos estos estudios, es la gran

resistencia a la desactivación que presentan los catalizadores preparados por el método sol-gel.

En los catalizadores impregnados (Ru-Imp-3) se presenta una sinterización cuando el tratamiento térmico es de 800 °C. A diferencia de esto, en los catalizadores preparados por el método sol-gel parece ser que el tratamiento térmico reduce el tamaño de partícula metálica en los catalizadores Ru-SG-3. Además, de acuerdo a los resultados de difracción de rayos x, las partículas están bien cristalizadas y son más numerosas. Para explicar el incremento de partículas pequeñas de RuO₂, se propone el mecanismo siguiente:

Algunas partículas de Ru se encuentran ocluidas dentro de la red de la sílice, como se discutió en la sección previa. Debido a que se encuentran débilmente enlazadas a los tetraedros de sílice, es posible que migren conforme aumenta la temperatura, segregándose hacia la superficie donde se aglomeran y cristalizan como partículas de RuO₂. Tal proposición está respaldada por los resultados de DRX a ángulos pequeños. La función de distribución radial correspondiente nos da la siguiente información: la distancia interatómica $r=2.1 \text{ \AA}$ atribuida al rutenio en la red de sílice y encontrada en el material tratado a 400 °C, no se observa en los catalizadores tratados a 800 °C.

4.5.1 EFECTOS EN LA ACTIVIDAD CATALITICA

Los resultados más importantes que se reportan en la Tabla 5, son aquellos que están relacionados con el efecto del pretratamiento y el método de preparación, siendo importante la capacidad del catalizador

para resistir la auto-desactivación. La alta tendencia del Ru a la desactivación en las reacciones de hidrogenación puede correlacionarse con la formación de coque debido a la polimerización de especies parcialmente hidrogenadas [18]. La formación de coque depende del tamaño de partícula [34] y la formación del precursor de coque como metalo-carbenos, es favorecida en planos densos [35,36]. La desactivación debe ser por lo tanto, más importante en las partículas grandes que en las pequeñas. Esta hipótesis está de acuerdo con los resultados obtenidos con los catalizadores impregnados; la K_d' del catalizador Ru-Imp-3 tratado a 800 °C (con tamaño de partícula alrededor de 66 Å) es mayor que la obtenida para el catalizador RU-Imp-3 tratado a 400 °C (tamaño de partícula de 33 Å). El hecho sorprendente de la Tabla 4, es que el catalizador Ru-SG-3 muestra una constante de desactivación pequeña, la cual no corresponde con el tamaño de partícula mostrado. En las preparaciones sol-gel, el metal activo se adiciona durante la formación del gel y una fracción del metal queda ocluido en la estructura del SiO₂ como lo muestran los estudios espectroscópicos realizados.

A fin de obtener una buena correlación entre los tamaños de partícula determinados por difracción de rayos x y el comportamiento catalítico de los catalizadores sol-gel, se proponen las siguientes dos hipótesis: (1) Los tamaños de partícula grandes, corresponden a conglomerados de Ru ocluidos en la red. Las partículas pequeñas depositadas en la superficie son responsables del efecto catalítico. (2) Las partículas son grandes y están en la superficie, pero un

efecto de soporte no usual es el que opera en este caso.

El comportamiento singular de los catalizadores sol-gel debe tener su origen en la naturaleza del soporte. Se ha encontrado que la superficie de la sílice preparada por el método sol-gel presenta una superficie altamente hidroxilada. Las partículas metálicas se encuentran rodeadas por especies Si-OH. Dichas especies pueden reaccionar durante el pretratamiento térmico en atmósfera de aire pudiendo formarse SiO₂ como compuesto resultante. El depósito de este compuesto en la superficie de las partículas de metal reducido, da lugar a la disminución del tamaño de partícula produciéndose una menor desactivación.

El tamaño de partícula determinado a partir de los estudios de rayos x, se emplea para evaluar la actividad por sitio del catalizador ($\bar{K}'\bar{D}$), Tabla 4. La alta actividad observada en el catalizador Ru-SG-3 no se puede explicar por efectos de dispersión. La hidrogenación de aromáticos es una reacción insensible al tamaño de partícula, al menos para partículas mayores a 30 Å. En contraste, la formación de coque es una reacción sensible al tamaño de partícula y debe ocurrir una mayor desactivación para partículas mayores. Como se mencionó anteriormente, los depósitos de SiO₂ sobre las partículas de Ru puede reducir el tamaño de los conglomerados de Ru sobre los cuales ocurre la polimerización de carbón. Esto inhibe la desactivación de la reacción por carbón y permite un aumento de la actividad catalítica. Efectos similares se han observado en catalizadores de Rh [11] y Ru soportados en magnesia [10].

Se formularon evidencias adicionales de la naturaleza mecánica del efecto del soporte por el depósito de SiO_2 sobre las partículas metálicas, en base a los valores de selectividad. Se encontró que la adición de cis es una reacción sensible a la estructura en catalizadores de Pd, Rh y Ru soportados sobre sílice [37, 38]. La adición cis se reduce en la alta coordinación insaturada de pequeñas partículas. Como propusimos un efecto de soporte análogo a la disminución del tamaño de partícula, la adición cis debe modificarse en el catalizador Ru-SG-3. Por lo tanto, el soporte depositado sobre las partículas metálicas en los catalizadores sol-gel inhibe la polimerización de los hidrocarburos parcialmente hidrogenados y consecuentemente inhibe la rápida desactivación. Las partículas metálicas no sufren ninguna modificación electrónica y la selectividad hacia la adición de cis permanece constante.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. G.C. Bond, in "Metal- support and Metal Additive Effects in Catalysis (B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, H. Praliaud, P. Meriadeau, P. Gallezot, G.A. Martin, y J.C. Vedrine, Eds.), Studies on surface Science and Catalysis, Vol. II, p. 1. Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [2]. G. M. Schwab, in "Advances in Catalysis" (D.D. Eley, H. Pines, y P.B. Weisz, Eds.), Vol. 27, p. 1. Academic Press, New York, 1978.
- [3]. F. Solymosi, Catal. Rev. 1, 233 (1967).
- [4]. P. Gallezot, Catal Rev.-Sci. Eng. 20, 121 (1979).
- [5]. R.A. Dalla Betta, y M. Boudart, In "Proceedings, 5th International Congress on Catalysis, Palm, 1972" (J.W. Hightower, Ed.). North-Holland, Amsterdam, 1973.
- [6]. F. Figueras, R. Gomez, y M. Primet, Adv. Chem. Ser. 121, 480 (1973).
- [7]. S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T. Baker, y J.A. Horsley, Science 211, 1121 (1976).
- [8]. D. Resasco, y G.J. Haller, Chem. Soc. Chem. Commun., 1150 (1980).
- [9]. T. Lopez, A. Lopez-Gaona, y R. Gomez, J. Non Crystallogr. Solids 110, 170 (1989).
- [10]. M. Viniegra, R. Gomez, y R.D. Gonzalez, J. Catal. 111, 429 (1988).

- [11]. E.K. Poels, P.J. Magnus, J. van Velzen, y V. Ponec, in "Proceedings, 8th International Congress on Catalysts, Berlin, 1984," Vol 2, p.59. Dechema, Frankfurt-am-Main, 1984.
- [12]. G. Del Angel, B. Coq, F. Figueras, S. Fuentes, y R. Gomez Nouv. J. Chim. 7, 173 (1983).
- [13]. R.J. Fenoglio, G.M. Nuñez, y D.E. Resasco, J. Catal. 121, 77 (1990).
- [14]. S. Fuentes, F. Figueras, y R. Gomez, J. Catal. 68, 419 (1981).
- [15]. H. Kubica, J. Catal. 12, 223 (1968)
- [16]. J.A. Dun, y J.J.F. Scholten, Faraday Discuss. 72, 145 (1982).
- [17]. M.C. Schoenmaker, J.W. Verwijs, J.A. Don y J.J.F. Scholten, Appl. Catal. 29, 73 (1981).
- [18]. M. Viniegra, V. Arroyo, y R. Gomez, Appl. Catal. 44 1 (1988).
- [19]. J.A. Mieth, y J.A. Schawardz, J. Catal. 118, 218 (1989).
- [20]. P. Villamil, J. Reyes, N. Rosas, y R. Gomez, J. Mol.Catal. 54, 205 (1989).
- [21]. T. Narita, H. Miura, K. Sugiyama, T. Matzuda, y R.D. Gonzalez, J. Catal. 103, 492 (1987).
- [22]. T. Narita, H. Miura, H. Ohira, K. Sugiyama, T. Matzuda, y R.D. Gonzalez, Appl. Catal.32, 85 (1987).
- [23]. M. Magini, y A. Cabrini, J. Appl. Crystallogr.5, 14 (1972).
- [24]. J.L. Soulé, J. Phys. Radium **18**, 90 (1957).
- [25]. A.J. Renouprez, C. Hoang Van, y P.A. Compagnon, J. Catal. 34, 411 (1974).
- [26]. H. Brusset, y J.R. Donati, J. Appl. Crystallogr. 2, 55 (1969).

- [27]. Z. Harizon y G. Navon, *Inorg. Chem.* 19, 2236 (1980).
- [28]. K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.* 10, 518 (1956).
- [29]. B.E. Warren, H. Krutter, y D. Morningstar, *J. Am. Ceram. Soc.* 19, 202 (1936).
- [30]. D. Levenspiel, *J. Catal.* 25, 265 (1972).
- [31]. S. Fuentes, F. Figueras, y R. Gomez, *J. Catal.* 68, 419 (1988).
- [32]. E.J.A. Pope, y J.D. Mackenzie, *J. Non. Crystallogr. Solids* 116, 236 (1988).
- [33]. B. Coq, A. Bittar, y F. Figueras, in "Structure and Reactivity of Surfaces" (C. Morterra, A. Zecchina y G. Costa, Eds, p 327. Elsevier, Amsterdam, 1989).
- [34]. E.H. Van Broekmouen, y V. Ponec, *J. Mol. Catal.* 25, 109 (1984).
- [35]. V. Ponec, "in Advances in Catalysis" (D.D. Eley, H. Pines, y P.B. Weisz, Eds,), Vol. 32, p. 42. Academic Press, San Diego, 1982.
- [36]. M. Viniegra, tesis de doctorado, UAM, 1990.
- [37]. M. Viniegra, G. Cordoba, y R. Gomez, *J. Mol. Catal.* 58. 107 (1990).

CAPITULO 5

CATALIZADORES DE Pd/SiO₂ SOL - GEL

5.1 INTRODUCCION

Los catalizadores de paladio soportado utilizados en la reacción de oxidación de etileno [1], son selectivos a ácido acético, lo cual depende del estado del paladio sobre el soporte. El pretratamiento de reducción de las sales de Pd [2] depositado sobre carbón activado, afecta la selectividad dando como resultado grandes cantidades de acetaldehído [3,4]. Una investigación detallada de los catalizadores de paladio, preparados por el método convencional, reveló la naturaleza compleja del soporte y la dificultad del metal para adquirir estados de dispersión homogéneos [5,6]. El principal problema en el diseño de catalizadores de Pd altamente dispersos es la obtención de una distribución de partículas muy pequeñas con diámetros menores de 20 Å. Con este propósito, Carturan et al. [7] utilizando el método propuesto por Yermakov [8], consiguieron preparar paladio soportado sobre un material vítreo por el proceso sol-gel y la dispersión obtenida fue alta [9,10]. Ellos propusieron que en una reacción en fase líquida tal dispersión puede ser correlacionada con la selectividad y la cinética de la hidrogenación de fenilacetileno. El método de anclado para obtener dispersiones metálicas altas ha sido realizado con éxito con varios metales como Ni, Pd y Pt [2,8 y 11].

El precursor metálico utilizado es un compuesto organometálico que se ancla sobre una superficie hidroxilada [5,6].

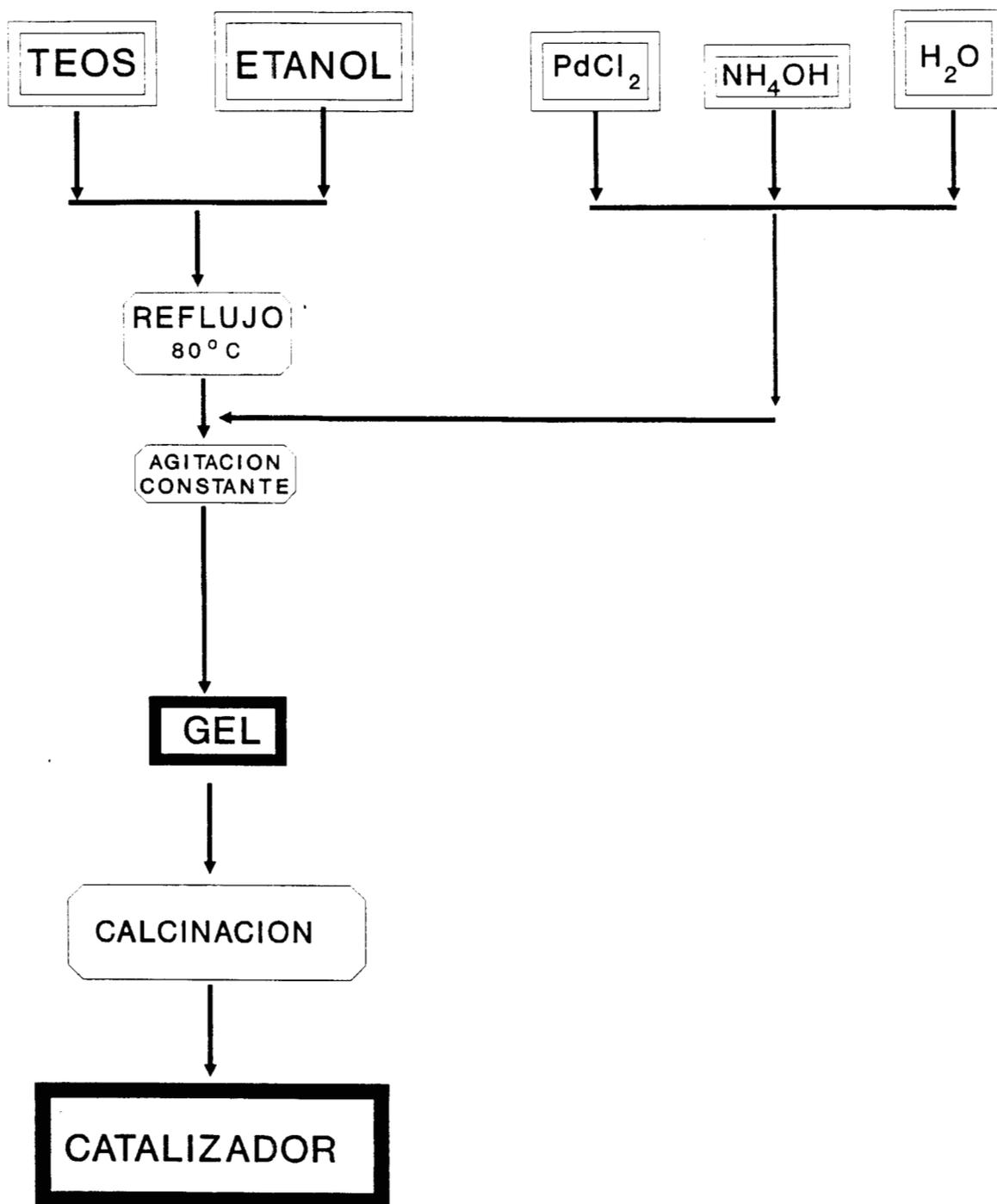
La síntesis de sílice por el método sol-gel, que consiste en la hidrólisis de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ formando especies $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ altamente reactivas, parece ser una buena alternativa para la preparación de metales altamente dispersos. El PdCl_2 se adiciona durante la etapa de gelación, produciendo una fuerte interacción entre el precursor y los grupos silanoles intermediarios.

Los catalizadores obtenidos por este método presentan propiedades mejoradas como ha sido reportado para catalizadores de Ru/SiO_2 [12,13] y de Pt/SiO_2 [14]. Lo anterior nos conduce a tratar de encontrar, en los catalizadores sol-gel, una relación entre el ambiente químico producido durante la etapa de gelación y su actividad catalítica. Con este propósito se hicieron estudios de espectroscopías UV-VIS y FT-IR para saber de que manera se encuentra el metal interaccionando con el soporte. Se escogieron las reacciones de hidrogenación de 1-hexeno y fenilacetileno, en fase gaseosa, como prueba catalítica.

5.2 EXPERIMENTAL

El catalizador Pd-0.1 sol-gel se preparó con 24.1 ml de tetraetoxisilano (TEOS) (Aldrich 99.1 %) diluido con 10 ml de etanol manteniéndolo a reflujo a 80 °C con agitación constante. Por separado se preparó una solución con 0.016 g de PdCl_2 , 1.5 ml de NH_4OH y 10 ml de agua para adicionarla a la solución en reflujo. Se mantiene el reflujo y la agitación hasta que se forma el gel. La concentración

DIAGRAMA DE GELACION DE CATALIZADORES DE Pd



metálica en el gel fue de 0.1 % en peso. Los catalizadores Pd-0.3, Pd-0.5 y Pd-3.0 se prepararon de la misma forma, modificando únicamente la cantidad de PdCl₂ para obtener las concentraciones metálicas de 0.3 %, 0.5 % y 3.0 % en peso.

Se preparó un catalizador Pd-I-0.5, por el método tradicional de impregnación, con 3 g de sílice comercial F-2 AKZO, con un área específica de 440 m²/g y una solución acuosa de PdCl₂.

Se dividieron las muestras y se trataron térmicamente de acuerdo a lo siguiente:

- a) Secas a 70 °C por 12 h, (muestras frescas).
- b) Calcinadas a 450 °C por 4 h, (muestras calcinadas).

5.3 CARACTERIZACION:

5.3.1 DISPERSION. La quimisorción se midió por gravimetría en una balanza RG-UHV. Se aplicó la titulación de H₂-O₂ para calcular el número de sitios activos. Las condiciones y los cálculos fueron similares a las reportadas para los catalizadores Pt/SiO₂ [14].

5.3.2 ESPECTROSCOPIA UV-VIS Y FT-IR. La caracterización por UV-VIS (Reflectancia Difusa) se realizó en un espectrofotómetro CARY 17 D Varian. La referencia fue una muestra con reflectancia al 100 % (MgO).

La espectroscopía infrarroja fue estudiada, con un equipo Nicolet MX-1 con transformada de Fourier (FTIR), usando pastillas transparentes de catalizador sin mezclar.

5.3.3 AREA ESPECIFICA. Se determinaron áreas en muestras calcinadas a 450 °C durante 4 h. y reducidas a 400 °C en flujo de hidrógeno, en un equipo Micromeritics Mod. 2300, usando N₂ con presión relativa de P/P₀=0.35.

5.3.4 ACTIVIDAD CATALITICA. La actividad catalítica se determinó en los materiales calcinados. Todas las muestras se redujeron en flujo de hidrógeno por 2 h a 400 °C antes de medir su actividad. Las velocidades se midieron en un reactor convencional de flujo. Las condiciones para la hidrogenación de 1-hexeno (Aldrich 99.9 %) fueron: temperatura de reacción 30 °C, presión parcial del hidrocarburo 40 Torr, presión parcial de H₂ 720 Torr. La actividad en la reacción de fenilacetileno (Aldrich 99.9 %) se determinó a: temperatura de reacción 30 °C, presión parcial del hidrocarburo de 755 Torr. Bajo estas condiciones los únicos productos detectados fueron: 2-metilpentano y n-hexano para la hidrogenación de 1-hexeno y estireno más etilbenceno para la hidrogenación de fenilacetileno.

5.4 RESULTADOS Y DISCUSION Las bandas UV-VIS (reflectancia difusa) encontradas en los espectros de los catalizadores calcinados a 450 °C se presentan en la Figura 1. En las preparaciones sol-gel los espectros son característicos de complejos cuadrados de paladio con una simetría D_{4h}. Estos compuestos son diamagnéticos de bajo spin d⁸ la configuración del estado basal es: [t_{2g} (xz,xz,xy)]⁸.

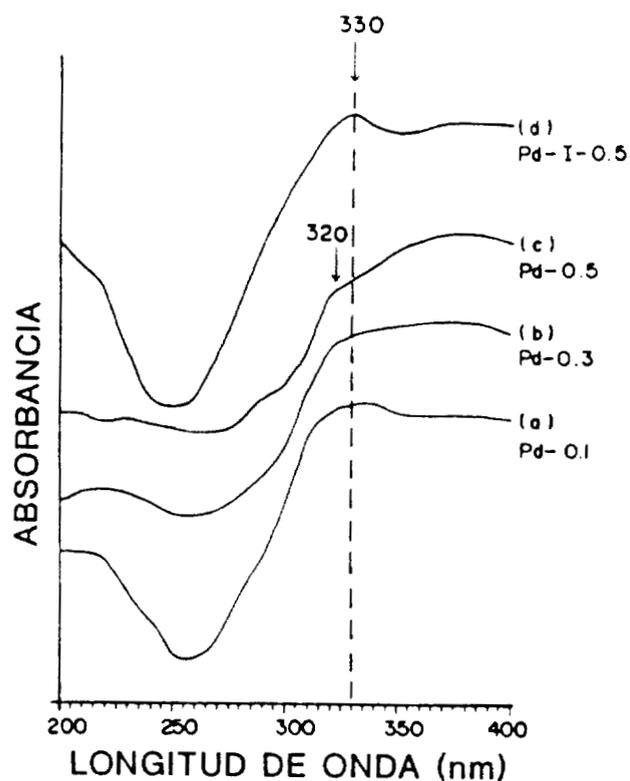


Figura 1. UV (200-400 nm); Espectros de reflectancia difusa de catalizadores de Pd/SiO₂: a) Pd-0.1, b) Pd-0.3, c) Pd-0.5 y Pd-I-0.5.

La banda observada alrededor de 220 nm, se asigna a transiciones de transferencia de carga (TC) entre los orbitales σ_{Cl} y los orbitales vacíos ($x^2 - y^2$) del metal: $e_u L_\sigma \longrightarrow b_{1g} \sigma^*$; [${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_u$], las cuales son permitidas por el spin.

En la Figura 1 se observa un corrimiento en las bandas de transferencia de carga (TC) en función del contenido metálico. El desplazamiento de las bandas hacia mayor energía para los catalizadores con menor contenido metálico, se puede atribuir a un

intercambio entre los iones Cl^- de la sal metálica y los grupos hidróxilos del soporte. A contenidos bajos de metal la interacción será máxima entre la sílice sol-gel altamente hidroxilada y el precursor PdCl_2 . La banda de transferencia de carga no se observa en el catalizador Pd-I-0.5 debido a que en la sílice F2 la superficie se encuentra prácticamente deshidroxilada y la interacción metal soporte es pequeña.

Las bandas observadas alrededor de 330, 420, 500 y 620 nm en la Figura 2 son transiciones d-d [16].

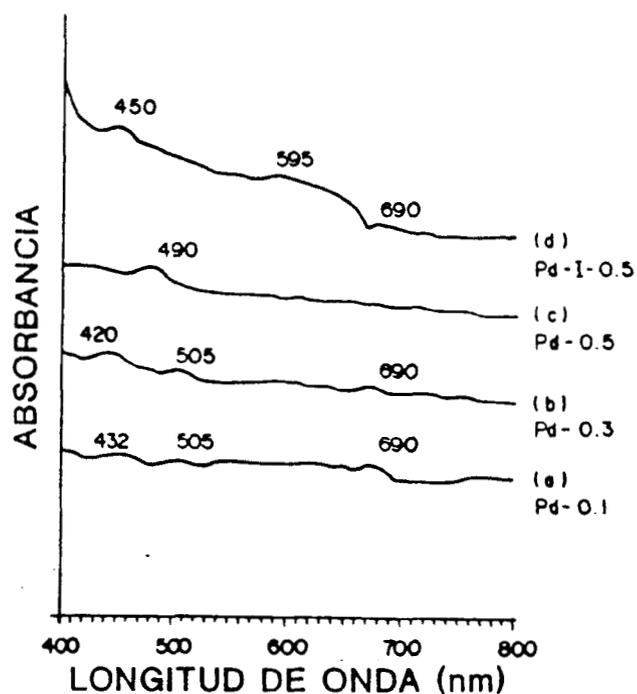
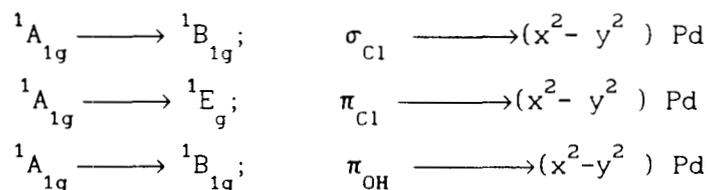


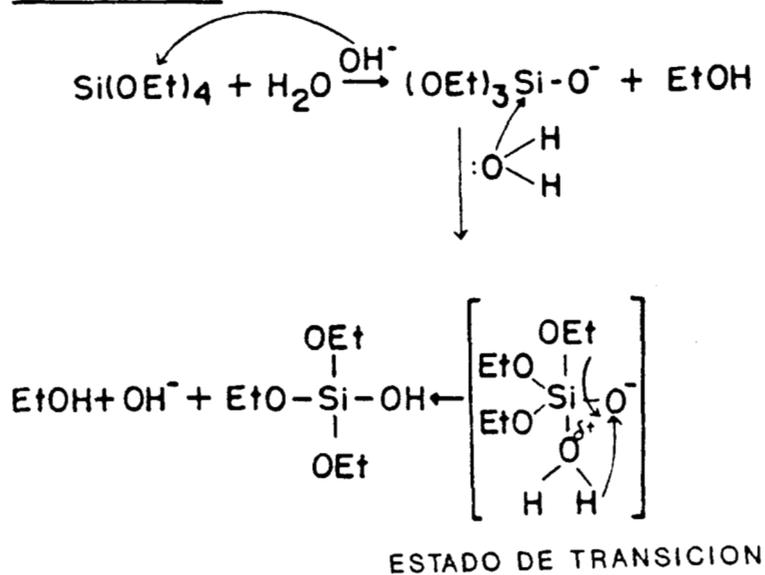
Figura 2. Visible (400-800); Espectros de reflectancia difusa de catalizadores de Pd/siO₂: a) Pd-0.1, b) Pd-0.3, c) Pd-0.5 y d) Pd-I-0.5.

Michel et al. [17] interpretaron la posición de estas bandas en el estudio de sílice impregnada con PdCl_2 . Ellos atribuyen estas bandas a la formación de un complejo de tetracloropaladato en solución de HCl. La posición de estas bandas esta de acuerdo con nuestros resultados Figura 2. Sin embargo, en los catalizadores sol-gel las bandas se encuentran desplazadas hacia mayor energía. Este desplazamiento puede ser una consecuencia de la distorsión del complejo cuadrado, debida a la fuerte interacción con los hidróxilos de la superficie del soporte. Para justificar esta interpretación hay que analizar la banda que aparece a 350 nm. Rasmussen y Jorgensen [18] han asignado esta banda a un complejo que contienen cloro en su esfera de coordinación, mientras que la banda observada a 500 nm ha sido atribuida a la presencia de grupos hidróxilos en el complejo.

Las bandas observadas en el catalizador impregnado (Pd-I-0.5) también se reportan en las Figuras 1 y 2. Notese la presencia de la banda de cloro que aparece a 330 nm para este catalizador. Sin embargo, se ve una nueva banda a 595 nm acompañada de la desaparición de la banda a 500 nm observada en los catalizadores sol-gel [19].

La formación del complejo cuadrado, en la solución reaccionante se produce por una fuerte interacción del paladio con los nucleófilos de silicio ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$) que se forman durante la gelificación la cual es totalmente diferente a la observada en la impregnación convencional Figura 3.

HIDROLISIS



CONDENSACION

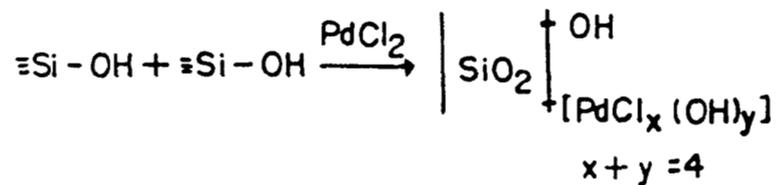


Figura 3. Mecanismo de la reacción de gelación.

La espectroscopía infrarroja ha proporcionado un método directo para la identificación y caracterización de grupos OH sobre las superficies de óxidos. La posición y la intensidad de las bandas permite diferenciar entre grupos OH aislados de grupos OH enlazados con hidrógeno sobre la superficie o hidróxilos, debidos al agua de coordinación. Así, los grupos OH cuando forman puentes de hidrógeno

producen un ensanchamiento y un desplazamiento de las bandas IR asociadas con la vibración de alargamiento del grupo OH [20-22].

Los espectros IR de las muestras secadas a 70 °C Figura 4, muestran que las bandas debidas a los grupos OH de los silanoles, agua y etanol se localizan dentro de la región de 3500 a 3400 cm^{-1} para los materiales sol-gel y a 3300 cm^{-1} para los materiales impregnados.

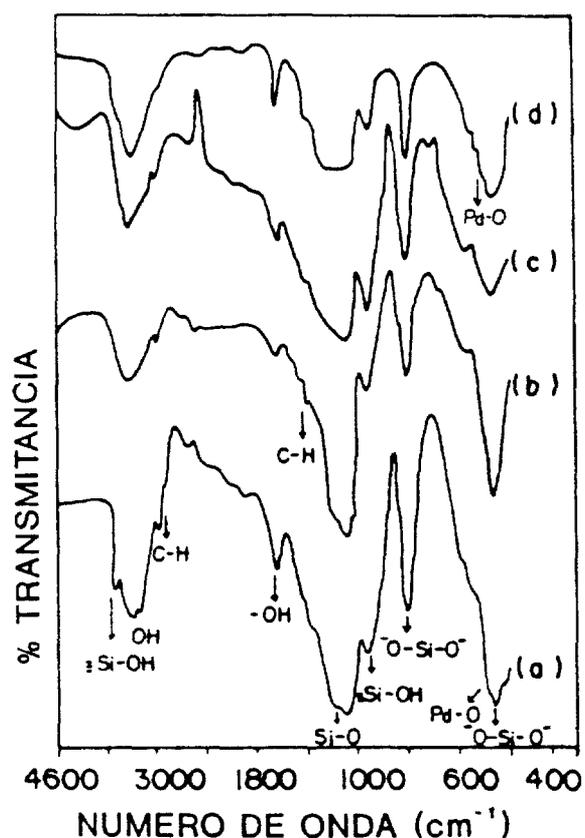


Figura 4. Espectros IR de catalizadores de Pd/SiO₂: a) Pd-0.1, b) Pd-0.3, c) Pd-0.5 y d) Pd-I-0.5.

A 1636 cm^{-1} aparece la vibración de flexión OH debida al agua

ocluida en el gel [23, 24].

El pico aparece a 1070 cm^{-1} esta acompañado por un pequeño hombro y se asigna a un alargamiento antisimétrico de los oxígenos puenteados a lo largo de una línea paralela de Si-Si con un movimiento sustancial del silicio. Esta banda se desplaza a menor energía debido a la concentración del metal. A 950 cm^{-1} aparece la vibración de alargamiento del grupo silanol en la muestra Pd-I-0.5; esta banda se mueve a 966 cm^{-1} en las preparaciones sol-gel, debido a que la interacción entre el metal y el soporte es mayor [20]. A 800 y 470 cm^{-1} se observan dos bandas que corresponden a vibraciones de flexión de los nucleófilos. Finalmente la banda de alargamiento Pd-O [25] en la muestra Pd-I-0.5 se observa a 620 cm^{-1} , esta banda se desplaza en las muestras sol-gel, hasta 536 cm^{-1} [26].

5.4.1 AREA ESPECIFICA

La adición de paladio a la solución inicial, induce un proceso de nucleación durante la reacción de gelación. La estructura de los compuestos se desarrolla conforme avanzan las reacciones de hidrólisis y condensación, pasando de una solución coloidal a un sólido amorfo con una estructura microcristalina bien definida. La interacción del paladio con la sílice gel tiene un efecto importante sobre el área específica de los sólidos (Tabla 1). Este proceso debe asegurar una dispersión metálica total. En la muestra impregnada el área es de $372\text{ m}^2/\text{g}$ mientras que en los materiales sol-gel el área es mayor a $800\text{ m}^2/\text{g}$ y el soporte de sílice preparado sin paladio, presenta solamente

un área BET de $110 \text{ m}^2/\text{g}$.

Catalizador	Area específica m^2/g
Pd-0.1	889
Pd-0.3	817
Pd-0.5	634
Pd-3.0	630
Pd-I-0.5	372

Tabla 1. Area específica BET de los catalizadores Pd/SiO₂ sol-gel.

Las Figuras 5 y 6 muestran una isoterma representativa y la distribución de tamaño de poro de los catalizadores de paladio sol-gel respectivamente.

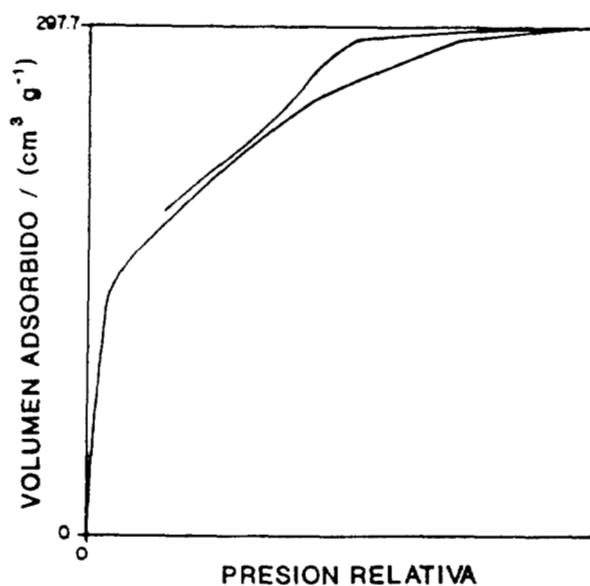


Figura 5. Isotherma de adsorción de nitrógeno del catalizador Pd-0.5.

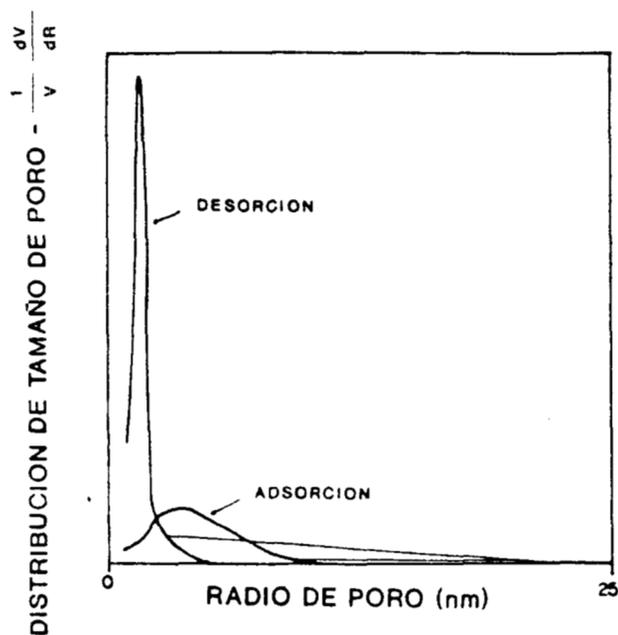


Figura 6. Distribución del tamaño de poro del catalizador Pd-0.5.

Se puede ver que los catalizadores sol-gel Pd-0.5 tienen poros pequeños con una distribución de tamaño muy angosta.

5.4.2 DISPERSION METALICA

El tamaño de partícula determinado por quimisorción para los catalizadores se reporta en la Tabla 2. Para comparar estos resultados, se presenta en la Figura 7 la distribución del tamaño de partícula obtenido por microscopía electrónica de transmisión.

Catalizador	Φ_q Å	Φ_{me} Å
Pd-0.1	10	<10
Pd-0.3	11	<10
Pd-0.5	10	15
Pd-3.0	25	22
Pd-I-0.5	22	24

Tabla 2. Comparación del tamaño de partícula, en catalizadores sol-gel, determinados por quimisorción (Φ_q) y microscopía electrónica (Φ_{me}).

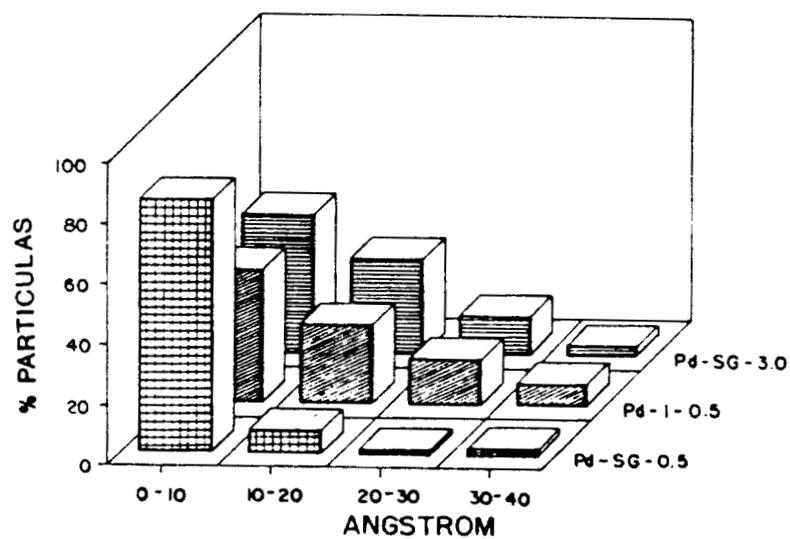


Figura 7. Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores de paladio sol-gel e impregnados.

La Tabla 2 presenta los valores calculados del promedio de tamaño de partícula en la superficie.

Los resultados muestran una distribución de tamaño de partícula muy angosta $<10 \text{ \AA}$ con el metal altamente disperso en el soporte.

En las Figuras 8 y 9 se presentan las micrografías electrónicas para los catalizadores sol-gel, en donde se puede apreciar un tamaño de partícula.

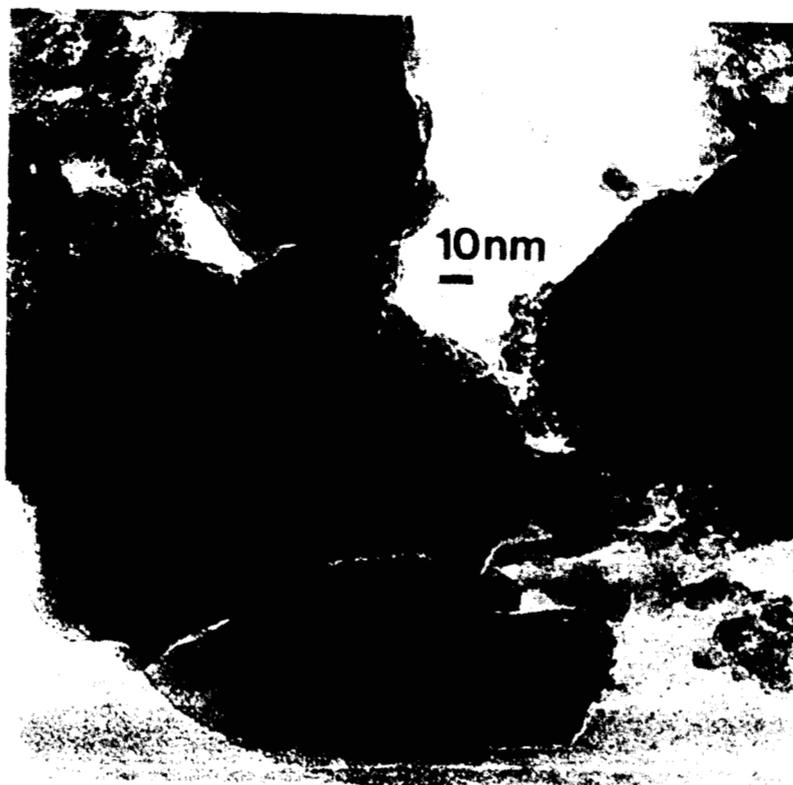


Figura 8. Microfotografía del catalizador Pd-0.5, sol-gel.

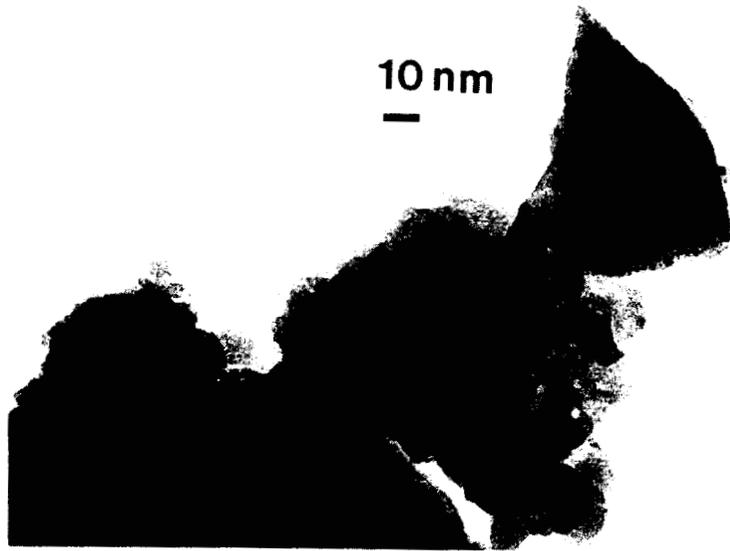


Figura 9. Microfotografía del catalizador Pd-3.0, sol-gel.

5.4.3 ACTIVIDAD CATALITICA

Los resultados obtenidos en la hidrogenación de 1-hexeno se presentan en la Tabla 3. La actividad por sitio se puede considerar, prácticamente constante para todos los catalizadores. Es difícil de interpretar en términos de las propiedades metálicas intrínsecas las variaciones del orden de 80 % en la velocidad específica. La actividad en los catalizadores de paladio puede considerarse independiente del método de preparación (sol-gel o impregnación). Sin embargo, la selectividad para isomerizar 2-pentano, es bastante diferente en los catalizadores sol-gel comparada con la observada en los catalizadores impregnados. La selectividad definida como la relación de los productos 2-isopentano/ 2-isopentano + n-hexano, es mayor en las preparaciones sol-gel.

Un comportamiento similar se observa en el estudio de la reacción de hidrogenación de fenilacetileno, i.e., la selectividad es muy diferente en los catalizadores sol-gel. El estireno es el principal producto en los catalizadores sol-gel, mientras que en los catalizadores impregnados de manera tradicional, el etilbenceno es el principal producto Tabla 4. El comportamiento observado en los catalizadores sol-gel puede explicarse de la siguiente manera:

i) La modificación del estado electrónico del paladio [27] por oxidación de los centros del soporte, formando especies Pd^+ (efecto electrónico) y ii) formación de pequeños racimos de partículas metálicas [28], que difieren marcadamente de los formados en los catalizadores impregnados (efecto geométrico). La primera hipótesis

Catalizador	Velocidad 10^5 (mol/seg mg Pd)	Actividad por sitio 10^2 (molec/sitio seg)	Selectividad	
			2MP	nC6
Pd-0.1	5.7	31	22	78
Pd-0.3	1.8	36	18	82
Pd-0.5	2.5	40	19	81
Pd-1.0	2.4	43	21	79
Pd-2.0	2.6	46	22	78
Pd-3.0	3.0	78	22	78
Pd-I-0.5	2.9	76	0	100

Tabla 3. Actividad catalítica y selectividad a 2-metilpentano (2MP) y n-hexano (nC6) en catalizadores de Pd/SiO₂ sol-gel: hidrogenación de 1-hexeno a 30 °C.

Catalizador	Velocidad 10^6 (mol/seg mg Pd)	Actividad por sitio 10^2 (molec/sitio seg)	Selectividad	
			EST	EBZ
Pd-0.1	10.9	81	95	5
Pd-0.3	5.1	72	95	5
Pd-0.5	2.3	58	97	3
Pd-1.0	3.8	53	99	1
Pd-2.0	3.2	61	93	3
Pd-3.0	1.2	96	96	4
Pd-I-0.5	3.5	78	15	75

Tabla 4. Actividad catalítica y selectividad a estireno (EST) y etilbenceno (EBZ) en catalizadores de Pd/SiO₂ sol-gel: hidrogenación de fenilacetileno a 30 °C.

requiere soportes con propiedades fuertemente ácidas o básicas [29,30] y la sílice sol-gel suele tener estas características, mientras que la sílice comercial no.

La caracterización por microscopía electrónica de los catalizadores Pd-3.0 sol-gel y Pd-I-0.5 impregnado, muestran que en ambos catalizadores el tamaño de partícula es del mismo orden, por lo tanto se debe eliminar el efecto del tamaño de partícula en estos catalizadores.

La selectividad hacia olefinas de compuestos acetilénicos sobre catalizadores de paladio esta relacionada con la disolución de H_2 en partículas grandes [31]. Las partículas pequeñas son más efectivas a la formación de dobles enlaces. Sin embargo, es difícil interpretar el tamaño pequeño de partícula, observado en ambas series de catalizadores como función de la disolución de hidrógeno, como sucede en partículas grandes.

El efecto observado en los catalizadores sol-gel debe ser probablemente, un efecto de la forma de las partículas metálicas de paladio formadas durante la preparación del catalizador. Los pequeños racimos provenientes de una fuerte interacción entre el precursor $PdCl_2$ y los grupos $\equiv SiOH$ presentes durante la etapa de preparación, deben dirigir la forma de las partículas metálicas hacia la formación de racimos planos. En cambio la forma de las partículas pequeñas en los catalizadores impregnados deben ser esferas. La forma particular de los racimos de paladio se debe estabilizar por el soporte sol-gel. Si el Pd/SiO_2 no se encuentra muy alejado de los catalizadores de Rh

soportados reportados por Yates [28], esta interpretación puede ser una buena alternativa para explicar los efectos de selectividad observados en los catalizadores de paladio sol-gel.

La preparación de catalizadores soportados con precursores de paladio por el método sol-gel, nos conduce a la formación de especies $[\text{SiO}_2]_{-[\text{PdCl}_x(\text{OH})_y]}^{-\text{OH}}$ durante la etapa de gelificación, mientras que en los catalizadores tradicionales esto no sucede. Es decir, el método de preparación influye notablemente en las propiedades del catalizador.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. C. Kambal y W.R. Patterson, Roy. Soc., London A270 (1962) 219.
- [2]. H.R. Gerberich, N.W. Cant y W.K. Hall, J. Catal. 16 (1970) 204.
- [3]. N.W. Cant y W.K. Hall, J. of Catal. 16 (1970) 220.
- [4]. D. Pope, W.L. Smith, M.G. Eastlake y A.R. Ross. J. Catal. 22 (1971) 72.
- [5]. A. Benedetti, G. Cocco, S. Enzo, G. Piccaluga y L. Schiffini, J. Chim. Phys. 78 (1981) 961.
- [6]. G. Carturan, G. Facchin, G. Cocco, S. Enzo y G. Navazio, J. Catal. 76 (1982) 405.
- [7]. Yu.I. Yermakov, Catal. Rev., 13 (1976) 77.
- [8]. G. Cocco, L. Schifini, G. Strukul y G. Carturan, J. Catal. 65 (1980) 348.
- [9]. G. Carturan, G. Cocco, L. Schiffini y G. Strukul, J. Catal. 65 (1980) 359.
- [10]. Yu.I. Yermakov y B.N. Kuznetzov, Kinet. Catal. 18 (1977) 1167.
- [11]. Yu.I. Yermakov y B.N. Kuznetzov, J. Mol. Catal. 9 (1980) 13.
- [12]. T. Lopez, A. Lopez Gaona y R. Gomez, J. Non Cryst. Solids 110 (1989) 170.
- [13]. T. Lopez, A. Lopez Gaona y R. Gomez, Langmuir 6 (1990) 1343.
- [14]. T. Lopez, A. Romero y R. Gomez, J. Non-Cryst. Solids 127 (1991) 105.
- [15]. R.M. Rush, D.S. Martin y R.G. LeGrand, Inorg. Chem. 14 (1975) 2543.
- [16]. H. Basch y H.B. Gray, Inorg. Chem. 6 (1967) 365.
- [17]. L. Michel, C. Hoang-Van, F. Bozon-Verduraz, New J. Chem. 2 (1978) 575.
- [18]. L. Rasmussen y C.J. Jorgensen, Acta Chem. Scand. 22 (1968) 365.

- [19]. F. Bozon-Verduraz, A. Omar, J. Escard y B. Pontvianne, J. Catal. 53 (1978) 126.
- [20]. R.M. Almeida, J. Non-Cryst. Solids 106 (1988) 347.
- [21]. H. Yoshino, K. Kamiya y H. Nasu, J. Non-Cryst. Solids 126 (1990).
- [22]. R.H. Stolen y G.E. Walrafen, J. Chem. Phys. 64 (1976) 2623.
- [23]. F.L. Galeneer, J. Non-Cryst. Solids 49 (1982) 53.
- [24]. A. Burneau, O. Barres, J.P. Gallas y J.C. Lavalley, Langmuir 6 (1990) 1364.
- [25]. K. Nakamoto, Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd Ed. (1970) Wiley and Sons Inc. Nueva York.
- [26]. J.L. Lippert, S.B. Melpolder y L.M. Kelts, J. Non-Cryst. Solids 104 (1989) 139.
- [27]. G. Carturan, G. Facchin, V. Gottardi, M. Guglielmi y G. Navazio, J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 219.
- [28]. D.J.C. Yates, L.L. Murrel y E.B. Prestidge, J. Catal, 57 (1979) 41.
- [29]. F. Figueras, R. Gomez y M. Primet, Adv. Chem. Serv. 121 (1973) 480.
- [30]. C. Michel, C. Hoang-van y S.J. Teichner, J. Chim. Phys. 78 (1981) 241.
- [31]. P.B. Weels, J. Catal. 52 (1978) 498.

CONCLUSIONES GENERALES

SOPORTES

La preparación de soportes catalíticos por el método sol-gel es un procedimiento importante en la obtención de sólidos amorfos, con alta resistencia térmica, altas áreas específicas y porosidad uniforme.

La sílice obtenida por el proceso sol-gel presenta propiedades ácidas y no se comporta como un soporte inerte como ocurre en el caso de la sílice tradicional.

Los silicoaluminatos presentan una alta selectividad hacia propeno en la reacción de deshidratación de isopropanol.

PLATINO/SILICE:

La incorporación de $H_2 PtCl_6 \cdot H_2O$ al sistema de gelación produce áreas mayores a $1100 m^2/g$.

Cuando la concentración metálica es baja, la espectroscopía UV-VIS sugiere la incorporación del platino dentro de la red de sílice formando los enlaces Pt-O-Si-O.

La actividad para la hidrogenación de benceno y orto-xileno indica un efecto del soporte en la preparación sol-gel. Dicho efecto se puede correlacionar con el grado de hidroxilación.

La desactivación por coque de las preparaciones sol-gel es menor que la de los catalizadores impregnados.

Por otro lado, los estudios de desactivación por tiofeno muestran que las preparaciones sol-gel son más resistentes al envenenamiento

que los catalizadores tradicionales.

En este sistema se observo:

- a). Las partículas metálicas se encuentran ancladas al soporte, disminuyendo la posibilidad de erosionarlas por efectos de la interacción de fluidos.
- b). El catalizador presenta las propiedades metálicas de la masa a pesar de que la superficie metálica expuesta es muy pequeña. Lo anterior resulta en un aumento de la resistencia a la desactivación por carbón en la superficie.

La formación de carbón requiere superficies con conjuntos de átomos que son relativamente grandes.

El anclado del metal en las preparaciones sol-gel reduce la sinterización, debido a que las partículas metálicas se dispersan en el soporte uniformemente y su tamaño, promedio es de 10-15 Å.

RUTENIO/SILICE

La forma de preparación de los catalizadores y el tratamiento térmico, determinan los cambios en las distancias interatómicas de la red de sílice.

A 400 °C el Ru se encuentra parcialmente incorporado a la red de sílice en el catalizador Ru-SG-3. A 800 °C el Ru migra a la superficie y la sílice recupera su propia estructura y composición.

El efecto más importante en la actividad catalítica para los catalizadores sol-gel se encuentra en las reacciones laterales i.e.,

la auto-desactivación. El soporte altamente hidroxilado puede depositarse sobre las partículas metálicas, tal efecto es comparable a una disminución del tamaño de partícula, dando velocidades pequeñas de auto-desactivación.

PALADIO/SILICE

La preparación de los catalizadores de paladio sol-gel, conduce a la formación de especies $[\text{SiO}_2]^{-\text{OH}}_{\text{PdCl}_x\text{OH}_y}$ y $[\text{Pd}(\text{OH})_x\text{Cl}_y(\text{SiO})_z]$ donde $x+y+z=4$.

El nucleófilo $\equiv\text{SiO}^-$ que se forma en la gelificación se incorpora a la esfera de coordinación del paladio como ligando, cambiando todas las propiedades del sólido estabilizado:

- i. Areas específicas mayores de $800 \text{ m}^2/\text{g}$.
- ii. Formación de partículas metálicas de Pd pequeñas $< 10 \text{ \AA}$.
- iii. Los catalizadores son muy selectivos a la formación de 2-metilpentano en la hidrogenación de 1-hexeno, así como una alta selectividad a la formación de estireno en la hidrogenación de fenilacetileno.