

**PROPIEDADES CATALÍTICAS  
DE ÓXIDO DE MAGNESIO  
Y DE  
METALES SOPORTADOS  
EN ÓXIDO DE MAGNESIO**

**TESIS QUE PRESENTA EL**

**M. Q. I. ROBERTO PORTILLO Y REYES**

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS**

**Agosto de 2003**

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

**Esta tesis fue realizada en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Química, División CBI de la UAM-I, bajo la dirección del Dr. Ricardo Gómez Romero, a quien le reitero mi reconocimiento por ser maestro y amigo.**

**Agradezco a CONACyT su apoyo a través de la beca con número de registro 61419.**

**Al Jurado**

**Dr. Ricardo Gómez Romero  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa**

**Dr. Juan Méndez Vivar  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa**

**Dra. Ana Maricela Maubert Franco  
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco**

**Dr. Jin-An Wang  
Instituto Politécnico Nacional**

**Dr. Geolar Fetter  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

**Mi agradecimiento por su comprensión y apoyo.**

## CONTENIDO

|  |            |
|--|------------|
| <b>PRESENTACIÓN</b>  | <b>iii</b> |
| <b>RESUMEN</b>   | <b>iv</b>  |
| <b>PARTE I</b>   |            |
| <b>INTRODUCCIÓN GENERAL</b>                                  |            |
| 1.1. Objetivo y Plan de la Tesis.                            | Pag. 6     |
| <b>PARTE II</b>  |            |
| <b>REACTIVIDAD QUÍMICA DE MgO</b>                            |            |
| <b>PREPARADO POR HIDRÓLISIS/CONDENSACIÓN</b>                 |            |
| <b>DE ETÓXIDO DE MAGNESIO</b>                                |            |
| 2.1. Síntesis de MgO a Partir de un Alcóxido de Magnesio.    | 9          |
| 2.1.1. Introducción.   | 9          |
| 2.1.2. Procedimiento Experimental.                           | 11         |
| 2.1.3. Caracterización Físicoquímica de las Muestras de MgO. | 12         |
| 2.1.4. Resultados y Discusión.                               | 13         |
| 2.1.4.1. Tiempo de Gelación y Área Superficial.              | 13         |
| 2.1.4.2. Acidez Total.                                       | 14         |
| 2.1.4.3. Hidroxilación Superficial.                          | 14         |
| 2.1.4.4. Morfología y Estructura Reticular.                  | 17         |
| 2.2. Conversión de 2-Propanol.                               | 19         |
| 2.2.1. Introducción: Reacciones Modelo.                      | 19         |
| 2.2.2. Prueba Catalítica.                                    | 21         |
| 2.2.3. Resultados y Discusión.                               | 22         |
| 2.3. Transferencia de Hidrógeno.                             | 43         |
| 2.3.1. Introducción.   | 43         |
| 2.3.2. Prueba Catalítica.                                    | 44         |
| 2.3.3. Resultados y Discusión.                               | 46         |

|  |         |
|--|---------|
| <b>PARTE III</b>                                   |         |
| <b>REACTIVIDAD QUÍMICA DE Ru/MgO:</b>              |         |
| <b>HIDROGENACIÓN DE CARVONA</b>                    |         |
| 3.1. Introducción.                                 | Pag. 63 |
| 3.2. Procedimiento Experimental.                   | 65      |
| 3.2.1. Preparación de Catalizadores.               | 65      |
| 3.2.2. Prueba Catalítica.                          | 66      |
| 3.3. Resultados y Discusión.                       | 67      |
| 3.3.1. Hidrogenación del Doble Enlace Exocíclico.  | 72      |
| 3.3.2. Hidrogenación del Doble Enlace Endocíclico. | 81      |
| 3.3.3. Hidrogenación del Doble Enlace Carbonílico. | 82      |
| 3.3.4. Selectividad de los Sistemas Ru/MgO.        | 85      |
| <br>   |         |
| <b>PARTE IV</b>                                    |         |
| <b>DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS</b>             | 115     |
| <br>   |         |
| <b>PARTE V</b>                                     |         |
| <b>CONCLUSIONES</b>                                | 120     |
| <br>   |         |
| <b>PARTE VI</b>                                    |         |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>                  | 123     |

## PRESENTACIÓN

Mediante procesos químicos, el conjunto de la industria química se encarga de elaborar materias primas y productos manufacturados a partir de recursos naturales. Esta actividad humana tiene un carácter prioritario que se sustenta, principalmente, en su interrelación con casi todos los sectores productivos de la sociedad por su capacidad para substituir, modificar y mejorar la calidad de los productos naturales, por ser alternativa viable para contribuir al aprovechamiento racional de los mismos y por su impacto en la balanza comercial de un país.

En la integración de la industria química de los países desarrollados, la *industria de especialidades químicas* juega un papel relevante. Sus productos tienen un alto grado de complejidad y, por tanto, son altamente intensivos en tecnología y de gran valor agregado. Estas sustancias se diferencian de los productos químicos de uso generalizado, pues rara vez son entidades químicas simples y su producción está dirigida a usos industriales y a consumidores muy específicos.

Dada la limitada rentabilidad en la producción de químicos de uso general, la industria de especialidades químicas ha cobrado particular interés. Sus productos se destinan a sectores productivos tanto estratégicos como prioritarios. Inciden directamente en la industria petroquímica y en sectores no petroquímicos, en forma de plaguicidas, saborizantes, conservadores, farmoquímicos, explosivos, fragancias, colorantes, etc. Entre las especialidades químicas sobresalientes, el grupo de *catalizadores e iniciadores* cubre bastas necesidades de la industria química en general, incluyendo la de especialidades; como muchos productos intermedios, son a la vez insumos en alguna rama de la industria. Se emplean para fabricar miles de productos y por ello juegan un papel importante en la economía de los países industrializados. Debido al volumen, valor y ventajas de desarrollar catalizadores más eficientes y selectivos, las empresas químicas y los centros de investigación más importantes, realizan una continua y cuantiosa inversión para desarrollar e implantar nuevos y mejores catalizadores, así como nuevos procesos catalíticos.

En México, no obstante la pujanza del sector dentro de la economía nacional, la deficitaria industria química adolece una fuerte dependencia científica y tecnológica del extranjero. En este contexto, los químicos mexicanos tenemos muchas posibilidades de contribuir al conocimiento y la técnica en un campo tan basto y casi inexplorado como el de la *catálisis heterogénea*, a través de estudios como los que motivaron el desarrollo de la presente tesis. De este modo, también podemos contribuir a la solución de problemas relacionados con la eficiencia y rentabilidad de los procesos químicos industriales, con el deterioro del medio ambiente y con el aprovechamiento de los recursos naturales no renovables de nuestro país.

## RESUMEN

Mediante la hidrólisis/condensación de etóxido de magnesio, se prepararon muestras de MgO empleando diferentes catalizadores de hidrólisis. El análisis por espectroscopía IR mostró que el catalizador de hidrólisis empleado y la temperatura de calcinación de los geles precursores, determinaron grados diferentes de hidroxilación superficial, mientras que el análisis por difracción de Rayos-X mostró que todas las muestras de MgO sintetizadas fueron sólidos deficientes en magnesio.

Las propiedades químicas superficiales de las muestras de MgO obtenidas, fueron caracterizadas empleando como reacción de prueba la descomposición de 2-propanol en fase gaseosa a 200°C y presión atmosférica. Se encontró que la preparación clorhídrica de MgO fue extremadamente selectiva hacia la producción de propeno, comportamiento que contrasta con la propiedad típicamente deshidrogenante conocida para MgO obtenido por métodos convencionales. La "basicidad" de las muestras, expresada como la relación *velocidad de deshidrogenación/velocidad de deshidratación*, sorprendentemente mostró depender –como las constantes de desactivación– del tamaño de partícula más que de la acidez de las preparaciones, que a su vez fue una función del pH de hidrólisis en el procedimiento de preparación.

Las muestras de MgO estudiadas, también fueron probadas como catalizadores en una reacción de transferencia de hidrógeno entre etanol y acetona, en fase gaseosa a 230°C y presión atmosférica. Los rendimientos de 2-propanol y acetaldehído no correspondieron con la estequiometría de la reacción, tal que la selectividad hacia 2-propanol no puede ser explicada sólo en términos de la reacción de transferencia de hidrógeno. Además, se encontró que dicho proceso no es favorecido en un medio de reacción oxidante, dando lugar a que se realice preferentemente la deshidrogenación de etanol que produce acetaldehído.

Finalmente, se evaluaron las propiedades catalíticas de Ru soportado en SiO<sub>2</sub> y MgO comerciales, empleando como prueba la hidrogenación de carvona a 100°C y a presiones de hidrógeno en el rango de 20.4-61.24 atm. La hidrogenación de carvona ocurrió de acuerdo con un proceso de etapas sucesivas, para el que los patrones de selectividad hacia carvotanacetona, carvomentona y carvomentoles, resultaron depender de la naturaleza del metal y del método de preparación, pero particularmente de la naturaleza del soporte. Comparados con Ru/SiO<sub>2</sub>, los sistemas Ru/MgO obtenidos a partir de complejos polinucleares de rutenio exhibieron una elevada selectividad hacia carvotanacetona y hacia el isómero (*axial-ecuatorial*) del carvomentol. Las propiedades catalíticas de los sistemas Ru/MgO y Ru/SiO<sub>2</sub>, a su vez se compararon con las de un sistema catalítico típico de hidrogenación tal como Pt/SiO<sub>2</sub>.

**PARTE I**  
**INTRODUCCIÓN GENERAL**

Las propiedades superficiales de los óxidos sólidos reciben cada vez más atención. Por casi tres décadas el mayor interés ha girado en torno a las propiedades superficiales de metales y semiconductores, y sólo en los últimos diez años se ha realizado un esfuerzo considerable para entender mejor las propiedades de las superficies de los óxidos sólidos y sus interfases. Las superficies de los óxidos son de mayor relevancia que las superficies de los metales en muchos procesos industriales importantes. Dichos materiales juegan un papel fundamental en la protección contra la corrosión, en recubrimientos con aplicaciones térmicas, en catálisis como soportes inertes o directamente como catalizadores [1, 2], y en microelectrónica por sus propiedades dieléctricas. Además, son componentes integrales de ciertas películas para dispositivos de registro magnético y de muchos materiales micro y mesoporosos de utilidad industrial.

Por estas razones, actualmente se realiza un gran esfuerzo para caracterizar de manera amplia a las superficies y las interfases de los materiales óxido. Particularmente, dada su importancia para la síntesis orgánica y para la industria química en general, actualmente hay un gran interés teórico y experimental por ampliar el conocimiento y el control de las propiedades superficiales de estos sólidos, a fin de mejorar los catalizadores óxido que se usan en los procesos conocidos o diseñar nuevos catalizadores como los que demanda la producción de químicos finos [3-6]. *No obstante la importancia de los catalizadores óxido, cabe señalar que la relación entre su actividad catalítica y las propiedades de sus superficies sigue siendo un asunto que genera mucha controversia.*

Las reacciones posibles sobre las superficies de los óxidos sólidos han sido agrupadas en dos clases: *reacciones ácido-base* y *reacciones de óxido-reducción*. Aunque muy general, esta división proporciona un esquema de trabajo que permite comparar el comportamiento de materiales óxido muy diferentes y de reactantes algunas veces aparentemente no relacionados [7]. El hecho es que hay un importante grupo de reacciones químicas que para llevarse a cabo requieren de sitios catalíticos de naturaleza ácida y/o básica. Incluso, una misma reacción puede dar productos

diferentes cuando se lleva a cabo en uno u otro tipo de centros. Como tales sitios pueden existir en diversas configuraciones es muy importante conocer la distribución de sus energías, ya que entre los sitios de adsorción para una reacción particular, puede haber un cierto número con la fuerza adecuada para activar una molécula reactante y formar un intermediario reactivo, pero también puede haber sitios ácidos o básicos muy débiles para activar a los reactantes, o sitios muy fuertes que causan fragmentación excesiva de los reactivos o reacciones superficiales que conducen a especies fuertemente adsorbidas que bloquean y desactivan tales sitios [8].

De este modo, las propiedades superficiales de los óxidos metálicos se describen típicamente en términos de conceptos ácido-base y su caracterización resulta fundamental para comprender las propiedades catalíticas de dichos materiales, ya que las más sutiles variaciones en la fuerza de los sitios activos pueden inducir diferentes rutas de reacción y comportamientos catalíticos. *Sin embargo, a pesar de que la actividad y la selectividad de los óxidos sólidos en una reacción dada dependen fuertemente de sus propiedades superficiales, los métodos conocidos para la caracterización de éstas son relativamente pocos, particularmente en el caso de óxidos sólidos de naturaleza básica* [9].

Los óxidos de metales alcalinotérreos son sólidos con funcionalidad básica Lewis, activos y selectivos en una variedad de reacciones orgánicas que involucran la formación de intermediarios carbanión. En particular, los catalizadores basados en MgO también pueden promover reacciones catalizadas por bases homogéneas como la isomerización de dobles enlaces [10], las condensaciones aldólicas [11, 12], las condensaciones Knoevenagel [13] y el acoplamiento entre alcoholes [14].

El MgO es un sólido único en razón de su carácter fuertemente iónico, de su estequiometría y estructura muy sencillas, además, porque puede ser preparado en tamaños y formas de partícula muy variados [15]. El principal interés catalítico sobre el MgO ha estado en su *carácter superficial esencialmente básico*, sin embargo, debido a la baja área superficial del sólido obtenido por los métodos de preparación

considerados tradicionales o convencionales, rara vez es usado como catalizador o como soporte de catalizadores metálicos.

A pesar de esta seria desventaja, se ha reportado que el MgO tiene la propiedad de estabilizar metales en estados de oxidación no usuales, así como la de evitar el sinterizado y evaporación de átomos metálicos depositados sobre él [16, 17]. También se ha reportado que la reactividad de algunos metales es afectada cuando se dispersan sobre MgO [18-20], como el caso de catalizadores de platino altamente selectivos hacia la aromatización de alcanos [21-23]. Este comportamiento, que resulta de interacciones entre las partículas de platino y los sitios básicos del soporte que modifican la densidad electrónica del metal, aunado a la ausencia de sitios ácidos en el soporte que pueden producir hidrogenólisis en la reformación de naftas, hace al MgO particularmente interesante como componente de sistemas catalíticos para la obtención de gasolinas de alto octanaje. Comparando al MgO con otros óxidos, se han propuesto cuatro posibles causas para explicar las peculiares propiedades del MgO: 1) cambios en la morfología y estructura de su superficie, 2) cambios en el tamaño de sus partículas, 3) formas diferentes de hidroxilación superficial, y 4) una gran movilidad electrónica y la presencia de defectos en su estructura superficial [24-26].

Particularmente, los defectos superficiales en las partículas de óxidos sólidos han sido objeto de amplios estudios experimentales [27, 28] y teóricos [29-32], debido al papel fundamental que tienen en los procesos catalíticos heterogéneos. Actualmente se reconoce que la química en la superficie de los óxidos metálicos, está determinada en gran medida por la presencia de defectos estructurales altamente reactivos [27]. Estos sitios, cuya concentración puede incrementarse considerablemente de diferentes maneras, pueden ser defectos morfológicos donde los iones superficiales presentan baja coordinación, o corresponden a vacancias catiónicas y aniónicas [33]. En el caso del MgO policristalino, las vacancias superficiales pueden formarse por deshidroxilación a altas temperaturas, cuando grupos hidroxilo vecinos son desorbidos como agua a expensas de un anión reticular [34]. De este modo, *la*

*alta reactividad de MgO activado térmicamente parece tener origen en una elevada concentración de defectos e irregularidades superficiales.* Particularmente es importante el papel de las vacancias oxígeno superficiales [35-37]. La inusual estructura electrónica de los centros paramagnéticos  $F_s$  y  $F_s^+$  ( con electrones "libres" en la cavidad de la vacancia) es la causa de una elevada e intrigante reactividad química, que resulta de interacciones entre electrones atrapados en la superficie y las moléculas de una fase líquida o gaseosa externa adsorbida en la misma [37-40]; en algunos casos estas interacciones involucran la transferencia de electrones desde el sólido a las moléculas adsorbidas y su estudio ofrece nuevas pistas sobre las etapas iniciales en la activación de moléculas de sustratos [41-43]. Por el contrario, los centros V y  $F_s^{2+}$  con una gran deficiencia electrónica tienen la tendencia a extraerlos de especies adsorbidas como los metales.

En este sentido, las mediciones espectroscópicas han permitido establecer la existencia de diferentes tipos de sitios en la superficie de polvos de MgO severamente deshidratados, como consecuencia de diferencias en la esfera de coordinación de los iones superficiales [44, 45]. Los espectros de fotoluminiscencia de muestras de MgO de orígenes diferentes, han confirmado que los pares superficiales  $Mg^{2+}O^{2-}$  contienen iones oxígeno  $O_{3C}$  y  $O_{4C}$ . Esta descripción de la superficie constituida por iones de baja coordinación, ha sido observada en polvos de MgO que contienen partículas cúbicas regulares. Estudios complementarios de microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia de fluorescencia, han mostrado que los pretratamientos térmicos apropiados pueden alterar sustancialmente las concentraciones relativas de este tipo de sitios, y que el contacto con vapor de agua a temperatura ambiente erosiona las esquinas y bordes de las partículas cúbicas, sin atacar la masa del óxido, contribuyendo al incremento en el número de sitios superficiales  $O_{3C}$ ; el oxígeno molecular puede adsorberse sobre estos sitios para formar iones radicales oxígeno [46]. A partir de esta evidencia, puede concluirse que *bajo ciertas condiciones de pretratamiento es posible esperar un incremento considerable en la reactividad química del MgO, que no necesariamente está asociada a un incremento de su área superficial específica.*

Por otra parte, la química teórica también está empezando a contribuir al entendimiento de la química de los óxidos metálicos básicos, gracias a la aplicación de eficientes implementaciones computacionales de la teoría de funcionales de la densidad [47]. Debido a sus sencillas características estructurales, el MgO se ha considerado como un modelo particularmente atractivo para el estudio de las propiedades superficiales de los óxidos iónicos. Actualmente, los cálculos teóricos en combinación con la investigación experimental están alcanzando niveles de sofisticación tales, que la estructura superficial, las características de los defectos superficiales y de las especies adsorbidas, y aun el fenómeno complejo de la reactividad química superficial, pueden ser descritos con un alto grado de exactitud [36].

En los últimos 40 años se han desarrollado más de 300 sólidos ácidos y básicos, cuyas propiedades superficiales y estructurales han sido ampliamente caracterizadas. Como se ha mencionado, estos sólidos se han aplicado como soportes o catalizadores en una gama de reacciones de importancia industrial, donde el papel de las propiedades ácido-base en la actividad y selectividad catalítica es determinante. Actualmente la *catálisis ácido-base* es un campo muy importante desde el punto de vista económico y ecológico, ya que los catalizadores sólidos ácidos y básicos tienen atractivas ventajas sobre sus contrapartes líquidas: no son corrosivos ni ambientalmente agresivos, presentan pocos problemas para su eliminación, es posible usarlos repetidamente y su separación de productos de reacción en medios líquidos es mucho más fácil. Más aún, pueden ser diseñados para obtener catalizadores con altas actividades y selectividades, y con vidas medias que los hacen realmente rentables.

Por todas estas razones, el reemplazo de catalizadores homogéneos por heterogéneos se ha vuelto un asunto cada vez más importante para la industria química, así como para las ciencias de la vida y del ambiente. A esto debe añadirse el hecho de que el conjunto de procesos desarrollados industrialmente que emplean sólidos ácidos y básicos como catalizadores, involucra a 103 catalizadores sólidos ácidos y a tan sólo 10 catalizadores sólidos básicos [48]. Si bien el grupo de catalizadores sólidos ácidos siempre ha sido el más grande y el más estudiado, debido a su gran de-

manda en la industria del petróleo y en la petroquímica, el estudio tardío de los catalizadores sólidos básicos actualmente ha cobrado un gran impulso, precisamente porque *sólo se conocen diez procesos industriales que involucran catálisis heterogénea básica*.

### 1.1. OBJETIVOS Y PLAN DE LA TESIS.

El MgO (*magnesia*) usualmente se prepara a partir de la descomposición térmica de una variedad de sales de magnesio y por deshidratación de brucita comercial. Sin embargo, el MgO preparado por estos métodos frecuentemente presenta un área superficial relativamente pequeña que limita su empleo como catalizador o como soporte catalítico. No obstante, esta misma situación ha sido el motor para la búsqueda de nuevas técnicas de preparación, capaces de producir sólidos finamente divididos con grandes áreas específicas [49].

Dado el creciente interés por disponer de soportes y catalizadores diferentes a los tradicionales, el MgO con propiedades texturales y catalíticas controladas por el método de síntesis, puede ser una opción novedosa en el diseño de nuevos catalizadores, ya que debido a su fuerte carácter básico podría ser empleado en muchas reacciones industrialmente importantes, donde el carácter ácido de catalizadores como sílice, alúmina o sus mezclas provoca reacciones secundarias no deseadas [1].

Por tanto, tomando en cuenta que la historia de muestras de MgO parece ejercer una fuerte influencia en su morfología y micro-estructura superficial, ya que las diferencias entre muestras de MgO obtenidas de diferentes fuentes o sometidas a diferentes tratamientos térmicos no pueden ser eliminadas aun a temperaturas relativamente altas [9], a fin de ampliar nuestra comprensión sobre la influencia del método de preparación en la estructura superficial del óxido de magnesio y cómo ésta afecta los mecanismos de sorción y difusión de adsorbatos, y la cinética de los eventos donde se rompen y forman los enlaces químicos durante una reacción de superficie, nos propusimos realizar un estudio sobre la reactividad química superficial de muestras de MgO obtenidas por dos métodos distintos, con los siguientes objetivos:

1) determinar la influencia de las condiciones de síntesis y de los tratamientos térmicos, sobre la naturaleza química de los sitios activos en la superficie de muestras de MgO obtenido por hidrólisis/condensación de dietóxido de magnesio, analizando el comportamiento de su actividad y selectividad en la descomposición de 2-propanol y en la reducción de acetona por transferencia de hidrógeno; y

2) determinar el efecto de la naturaleza electrónica superficial de MgO obtenido por vía tradicional, sobre las propiedades catalíticas de fases metálicas soportadas con diferentes contenidos de rutenio, a partir de los datos de actividad y selectividad en la hidrogenación de una molécula poli-insaturada y de su comparación con el comportamiento de rutenio soportado en sílice comercial.

Para probar y caracterizar las propiedades ácido-base en la superficie de un catalizador, frecuentemente se recurre a dos técnicas principales de análisis, la espectroscopia vibracional de moléculas de prueba adsorbidas [3] y al uso de reacciones de prueba específicas [1a, c], las cuales dan lugar a diferentes rutas de reacción dependiendo de las propiedades ácido-base de la superficie del catalizador. Reconociendo que las reacciones de prueba son un medio eficiente y sencillo para verificar no sólo la naturaleza química y la estructura de la superficie de un sólido, sino también para evaluar en general la conveniencia de utilizarlo como catalizador, para realizar nuestros estudios se decidió emplear *reacciones modelo* para explorar el potencial de las muestras de MgO seleccionadas para su uso como catalizadores y como soporte de fases metálicas activas, y para explorar las características de los sitios activos superficiales en dichas muestras.

De este modo, en la Parte II de este trabajo se reportan los resultados de la caracterización fisicoquímica de muestras de MgO obtenido por hidrólisis/condensación de dietóxido de magnesio, a diferentes valores de *pH* y aplicando diferentes tratamientos térmicos, así como los resultados de su prueba catalítica en la descomposición de 2-propanol y la transferencia de hidrógeno entre etanol y acetona. En la Parte III se presentan los resultados del estudio sobre el comportamiento de la activi-

dad y la selectividad de sistemas Ru/MgO empleados como catalizadores en la hidrogenación de carvona, en comparación con aquellos obtenidos para los sistemas Ru/SiO<sub>2</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub> en la misma reacción, siendo los soportes de origen comercial. Finalmente, en las Partes IV y V se presenta una discusión general de los resultados experimentales y las conclusiones, respectivamente.

**PARTE II**

**REACTIVIDAD QUÍMICA DE MgO  
PREPARADO POR HIDRÓLISIS/CONDENSACIÓN  
DE ETÓXIDO DE MAGNESIO**

## 2.1. SÍNTESIS DE MgO A PARTIR DE UN ALCÓXIDO DE MAGNESIO

### 2.1.1. INTRODUCCIÓN

El método más común reportado para la preparación de MgO es la descomposición de carbonato de magnesio a temperaturas superiores a 500°C. Sin embargo, la acidez residual, el tamaño de partícula y la reactividad de los sólidos finales, que se determinan por el tratamiento térmico aplicado, pueden hacer que el MgO resultante presente algunas desventajas en su desempeño como catalizador.

Por otro lado, la calcinación de hidróxido de magnesio (*brucita*) produce un óxido de elevada área superficial si se realiza en vacío [50]. Aunque la calcinación en aire es un método más práctico y económico, el óxido resultante presenta baja área superficial debido al sinterizado de los incipientes cristalitos de MgO, en presencia del vapor de agua producido durante la descomposición del hidróxido [51]. La transformación de este material con empaquetamiento hexagonal compacto, en MgO de sencilla estructura cúbica, ha sido investigada con detalle [52-55]. La remoción de grupos hidroxilo en forma de agua desde la estructura del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , como resultado del tratamiento térmico, provoca que las placas hexagonales del hidróxido sufran un colapso vertical que se acompaña de un desplazamiento lateral de las láminas, hasta que se completa la transformación en la estructura cúbica del óxido [56].

Sin embargo, se conoce poco acerca de la influencia de los defectos reticulares y de las impurezas, sobre la reacción de deshidratación de la brucita [57] y las características de adsorción del MgO resultante. J. Schwank ha reportado que las impurezas cloruro tienen una marcada influencia sobre el área superficial y la estabilidad térmica de MgO producido por deshidratación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [58]. Además, el MgO parece ser muy sensible a la rehidroxilación superficial cuando se expone a la humedad del ambiente, aunque el adecuado tratamiento térmico de las muestras puede proporcionar superficies con grado de hidroxilación variable [59]. Cabe mencionar que los óxidos de magnesio preparados a partir del hidroxicarbonato y del hidróxido, presentan diferencias significativas en sus propiedades superficiales [60].

En suma, es un hecho que en la preparación de MgO activo bajo condiciones controladas y por descomposición térmica de hidróxido de magnesio obtenido de diferentes fuentes, el tiempo de pretratamiento, la temperatura, la atmósfera y los procedimientos de desgasificación, son factores que influyen marcadamente sobre la morfología y la uniformidad superficial del MgO resultante. *Aun el óxido de magnesio preparado bajo condiciones idénticas, a partir de muestras diferentes de hidróxido de magnesio, exhibe propiedades diferentes* [59, 61]. De este modo, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  preparado por precipitación usando diferentes sales de magnesio y agentes hidrolizantes, así como diferentes condiciones de síntesis (concentración de la sal de magnesio, modo de mezclado de las soluciones, temperatura, pH y periodo de envejecimiento del precipitado), produce MgO con propiedades superficiales distintas.

No obstante, es posible optar por un método de síntesis que permite superar la situación antes descrita y usar al MgO como catalizador o como soporte catalítico con características novedosas. Este procedimiento que produce óxidos simples o mezclados muy homogéneos, involucra la hidrólisis acuosa de alcóxidos metálicos. Si la hidrólisis del alcóxido se realiza en presencia de un catalizador ácido, dicho proceso se acelera pero la condensación del hidróxido metálico resultante es lenta. Esto induce la formación de cadenas lineales poco entrecruzadas, produciendo un material que al calcinarse colapsa en un sólido microporoso de utilidad limitada para la catálisis. En contraste, en medio básico la hidrólisis de los alcóxidos toma lugar más lentamente y la condensación de los hidróxidos es rápida. De este modo, las especies hidrolizadas formadas se ligan a núcleos de crecimiento y se entrecruzan ampliamente. El calentamiento de estos "enjambres" forma sólidos mesoporosos estables a los tratamientos térmicos y muy útiles en los procesos catalíticos [49, 62].

De acuerdo con lo antes expuesto, salta a la vista que *la influencia de las condiciones de preparación del óxido de magnesio sobre las propiedades superficiales que determinan su reactividad química, aún no ha sido investigada con toda profundidad* [63-66]. Por tanto, tomando en cuenta el creciente empleo de bases sólidas como catalizadores, particularmente del óxido de magnesio, consideramos de utilidad

realizar un estudio sobre la influencia que tienen condiciones como el pH de hidrólisis, el secado y los tratamientos térmicos de calcinación, sobre las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de MgO preparado a partir de la hidrólisis/condensación de un alcóxido de magnesio [67].

### 2.1.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

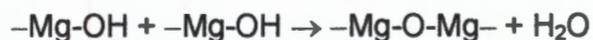
Esencialmente, el método de síntesis empleado involucra las reacciones de

#### hidrólisis



y

#### condensación



en las que el etanol utilizado como solvente también aparece como subproducto de las mismas [68]. Como la hidrólisis ocurre casi simultáneamente con la polimerización, el intermediario etoxi (-Mg-OEt) coexistirá con grupos hidroxilo (-Mg-OH) en el medio de reacción. Por tal razón, cabe esperar que el pH de la mezcla reaccionante determine cierto grado de hidroxilación en los *geles precursores* del MgO y que el tratamiento térmico deshidroxile a la *brucita* hasta obtener el óxido de magnesio. Un estudio previo sobre la preparación de estos materiales mostró que el pH y la cantidad de agua pueden ser usados para controlar las reacciones de hidrólisis y de polimerización [69, 70].

Teniendo en mente que el papel del pH de hidrólisis es crucial para las propiedades texturales y, por tanto, para las propiedades catalíticas de los sólidos finales, las muestras de MgO proyectadas fueron sintetizadas mediante la hidrólisis-condensación de dietóxido de magnesio, empleando tres diferentes catalizadores de hidrólisis –ácido clorhídrico, ácido acético e hidróxido de amonio– para ajustar el pH del medio de reacción. Los catalizadores se prepararon haciendo reaccionar 5.72 g

de  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  con 4.5 mL de agua y 50 mL de etanol, a temperatura de reflujo. Según la muestra a preparar, la hidrólisis del alcóxido de magnesio se realizó adicionando a la solución refluja 0.60 mL de HCl (37% de pureza) para ajustar su  $\text{pH}$  a 3, 2.00 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial para ajustarla a  $\text{pH}$  5, o 3.00 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (36% en vol.) para ajustarla a  $\text{pH}$  9. Las soluciones homogéneas fueron mantenidas en reflujo hasta la formación de los geles. Posteriormente, estos precursores fueron secados a  $70^\circ\text{C}$  por 12 horas y, finalmente, calcinados en flujo de aire durante cuatro horas a 300, 600 y  $900^\circ\text{C}$ , para obtener tres series de muestras de óxido de magnesio, las cuales fueron denominadas según el catalizador de hidrólisis empleado.

### 2.1.3. CARACTERIZACION FISICOQUÍMICA DE LAS MUESTRAS DE MgO

El área *BET* fue calculada de las isotermas de adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (76 K en la ciudad de México), empleando un sistema volumétrico de adsorción automatizado ASAP-2000 de Micromeritics; todas las muestras fueron previamente desgasificadas a  $350^\circ\text{C}$  durante 20 horas a una presión de  $10^{-6}$  Torr. La acidez fue analizada mediante la quimisorción de pulsos de amoníaco, usando un sistema estático de adsorción convencional. Las muestras desgasificadas en vacío y a  $500^\circ\text{C}$  durante una hora, fueron posteriormente expuestas a un flujo de amoníaco gaseoso a  $200^\circ\text{C}$ , a fin de obtener la acidez total a partir de la cantidad de amoníaco quimisorbida.

La caracterización por espectroscopia *IR-TF* se realizó por medio de un espectrofotómetro Nicolet MX-1, empleando obleas de óxido de magnesio fabricadas bajo presión de los sólidos finamente divididos y mezclados con KBr anhidro, a fin de diluir la muestra y asegurar la obtención de espectros con bandas bien definidas. Los datos de la difracción de rayos-X de los polvos estudiados, fueron obtenidos a temperatura ambiente con un difractómetro Siemens D-5000 y el análisis Rietveld se realizó bajo las condiciones reportadas en la referencia [71].

## 2.1.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1.4.1. Tiempo de Gelación y Área Superficial

Los sólidos obtenidos fueron polvos blancos cuya velocidad de gelación resultó depender del valor de  $pH$  usado durante la etapa de hidrólisis. A  $pH$  básico (preparación amónica) que promueve la reacción de condensación el tiempo de gelación fue de 29 horas. En contraste, en un medio ácido que promueve el proceso de hidrólisis, los geles se formaron después de 89 y 48 horas, cuando los valores de  $pH$  fueron 3 (preparación clorhídrica) y 5 (preparación acética), respectivamente.

Así mismo, el efecto del  $pH$  sobre el área superficial específica también resultó de gran importancia. Los catalizadores preparados a  $pH$  básico tuvieron el área superficial más grande, mientras que las preparaciones a  $pH$  ácido las áreas más pequeñas. Adicionalmente, como muestran los datos de la Tabla 2.1, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico de calcinación para obtener el óxido de magnesio, se produjo una disminución del área superficial específica de los sólidos finales, correspondiendo los valores más bajos para las muestras tratadas a  $900^{\circ}C$ .

**Tabla 2.1. Área Superficial Específica ( $m^2/g$ ) de MgO, en Función de la Temperatura de Calcinación.**

| Preparación       | 300°C | 600°C | 900°C |
|-------------------|-------|-------|-------|
| MgO (Clorhídrica) | 28.9  | 21.4  | 5.1   |
| MgO (Acética)     | 56.3  | 16.3  | 8.8   |
| MgO (Amónica)     | 80.9  | 39.6  | 12.9  |

Resumiendo, los resultados de la caracterización fisicoquímica de las muestras de MgO obtenido a partir de la hidrólisis/condensación de etóxido de magnesio, indican que el área superficial específica de los sólidos finales fue marcadamente influenciada por los catalizadores de hidrólisis empleados y por los tratamientos térmicos de calcinación. Las áreas más bajas correspondieron a las muestras preparadas con ácido acético o clorhídrico, mientras que las muestras preparadas con

hidróxido de amonio exhibieron el área específica más grande en todo el rango de tratamientos térmicos aplicados. No obstante, estos resultados también muestran que la estructura del MgO no fue estabilizada, aun a la temperatura de 900°C.

#### 2.1.4.2. Acidez Total

De la desorción de amoníaco a temperatura programada (*TPD*), se encontró que las diferentes muestras de MgO estudiadas presentaron valores de acidez relativamente bajos (0.018-0.047 meq NH<sub>3</sub>/g), en comparación con aquellos hallados para alúminas (0.2-0.4 meq NH<sub>3</sub>/g) y zeolitas (0.4-1.0 meq NH<sub>3</sub>/g). Sin embargo, ya que la desorción de amoníaco se llevó a cabo a temperaturas comprendidas entre 400 y 550°C, con un máximo en 500°C, se concluyó que los pocos sitios ácidos presentes son de fuerza relativamente alta. En el caso particular de la preparación clorhídrica se presentaron dos máximos de desorción, uno a 350 y otro a 550°C; el primero corresponde a sitios ácidos de fuerza intermedia y prácticamente desaparece en el caso de los sólidos restantes. Las características de acidez encontradas para las muestras de MgO aquí estudiadas, concordaron con las reportadas por otros autores [72] y se resumen en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2. Acidez de Muestras de MgO**

| Catalizador       | Acidez (NH <sub>3</sub> meq/g) |
|-------------------|--------------------------------|
| MgO (Clorhídrica) | 0.047                          |
| MgO (Acética)     | 0.032                          |
| MgO (Amónica)     | 0.018                          |

#### 2.1.4.3. Hidroxilación Superficial

Como se muestra en la Fig. 2.1, el análisis por espectroscopia *FT-IR* de los geles precursores de MgO tratados a 70°C (muestras frescas), reveló la presencia de grupos OH que generan vibraciones activas en la zona de alta energía del espectro infrarrojo (4000 a 3000 cm<sup>-1</sup>). Todos los precursores de MgO exhibieron una banda intensa y angosta en 3699 cm<sup>-1</sup>, asignada a una frecuencia de tensión en grupos OH

másicos que no forman puentes de hidrógeno; esta banda ha sido previamente caracterizada por Kirklin *et al.* [73] y asignada a  $Mg(OH)_2$  (brucita) presente en el óxido.

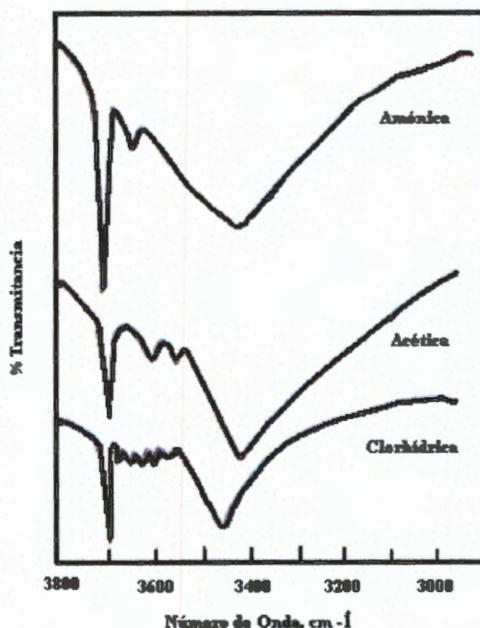


Fig. 2.1. Espectros IR de los geles precursores de MgO tratados a 70°C (muestras frescas).

Para el sólido preparado a  $pH$  3 (preparación clorhídrica), se resolvieron claramente cinco bandas localizadas en 3682, 3652, 3624, 3603 y 3574  $cm^{-1}$ , las cuales se asignan a grupos superficiales OH que forman enlaces de hidrógeno débiles y son indicativas de una velocidad de hidrólisis mayor a la de condensación. Esta observación explica porqué las especies hidroxilo no polimerizadas permanecen aún después del punto de gelación. Asimismo, se observó una banda ancha e intensa a 3475  $cm^{-1}$  que es asignada a vibraciones de tensión de grupos OH pertenecientes a agua y etanol, que quedan ocluidos en la muestra durante la polimerización.

Para la muestra preparada a  $pH$  5 (preparación acética), el número de bandas fue menor en razón de un menor grado de hidroxilación superficial en el gel precursor. A  $pH$  9 se observó la banda para OH que no forman enlaces de hidrógeno [69, 73], así como otra a 3649  $cm^{-1}$  causada por hidroxilación en la masa del sólido; la banda desplazada a 3384  $cm^{-1}$  es producida por agua ocluida.

De los resultados del análisis *IR* se deduce que el catalizador de hidrólisis básico condujo a la formación de muestras con bajo grado de hidroxilación, en tanto que los catalizadores de hidrólisis ácidos produjeron sólidos altamente hidroxilados. Esto significa que la hidrólisis ocurrió rápidamente a *pH* ácido, produciendo una gran cantidad de especies Mg-OH. Sin embargo, el tratamiento térmico de calcinación de los geles precursores de MgO, provocó una notable disminución en la intensidad de las bandas *IR* originadas por vibraciones del enlace Mg-OH. A 600°C sólo se registró una banda para todas las muestras, mientras que a 900°C no se observó banda alguna indicativa de hidroxilación superficial en los sólidos finales de MgO.

De acuerdo con los resultados del análisis *IR-TF*, mostrados en los espectros de la Fig. 2.1, a *pH* 3 la superficie de los sólidos exhibe un alto grado de hidroxilación. Este efecto puede ser explicado por un mecanismo en el cual el grupo alcóxido es fácilmente protonado en medio ácido, generándose una carga positiva que da lugar a un estado de transición previo a la polimerización. Las siete bandas *IR* correspondientes a los estados hidroxilados observados en la preparación clorhídrica (Fig. 2.1), se reducen a sólo dos bandas para la preparación acética y a sólo una para la preparación amónica. Considerando la importancia que los grupos hidroxilo pueden tener en la deshidratación de 2-propanol, a partir de estos resultados se mantuvo en mente la posible relación entre la elevada hidroxilación del sólido preparado con ácido clorhídrico, y los valores de su actividad catalítica y selectividad hacia la formación de propeno en la conversión del 2-propanol.

El grado de hidroxilación del MgO preparado a *pH* 5 es bajo, ya que aparecieron menos bandas hacia la región de alta energía del espectro *IR*. Como se mencionó anteriormente, la preparación acética de MgO exhibió la banda característica para grupos Mg(OH), así como dos bandas de baja intensidad desplazadas hacia la región de baja energía que pueden ser asignadas a grupos Mg-OH no polimerizados; también se observó una cuarta banda ancha que fue asignada a agua y etanol ocluidos en el gel. En contraste, los resultados mostrados en la Fig. 2.1 indican que en

medio básico el proceso de hidrólisis ocurre en menor extensión, ya que sólo se observa una banda hacia la región de alta energía.

#### 2.1.4.4. Morfología y Estructura Reticular

La evolución de la fase cristalina en los catalizadores de MgO estudiados, como una función de la temperatura de calcinación, se siguió mediante el análisis por difracción de rayos-X [71]. Aplicando el refinamiento Rietveld a los datos obtenidos, se calcularon los parámetros reticulares reportados en la Tabla 2.3, encontrándose que el tamaño promedio de partícula se incrementó con la temperatura de calcinación. Si suponemos la existencia de grupos  $\text{OH}^-$  cercanos a vacancias catiónicas reticulares como fue propuesto por Derouane *et al.* [74], entonces cabe esperar que el incremento en el tamaño de la partícula dará lugar a una pérdida de grupos OH reticulares, mismos que pueden aumentar simultáneamente con la relación molar Mg:O. Así, de los resultados mostrados en la Tabla 2.3 puede inferirse que el retículo del MgO se contrae en la medida que se pierden grupos OH.

**Tabla 2.3. Resultados del análisis por Rayos-X de catalizadores MgO preparados a diferente pH y temperatura de calcinación<sup>1</sup>.**

| Catalizador<br>(Preparación) | Temperatura (°C)               |             |             |
|------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|
|                              | 300                            | 600         | 900         |
|                              | <u>Tamaño de Partícula (Å)</u> |             |             |
| MgO (Clorhídrica)            |                                | 1518 (25)   | 1555 (26)   |
| MgO (Acética)                | 332 (7)                        | 396 (8)     | 634 (10)    |
| MgO (Amónica)                | 198 (4)                        | 644 (15)    | 874 (28)    |
|                              | <u>Razón Molar MgO</u>         |             |             |
| MgO (Acética)                | 3.69(1):4.0                    | 3.75(1):4.0 | 3.79(1):4.0 |
| MgO (Clorhídrica)            |                                | 3.79(2):4.0 | 3.78(2):4.0 |
| MgO (Amónica)                |                                | 3.82(2):4.0 | 3.85(3):4.0 |
|                              | <u>Parámetros Reticulares</u>  |             |             |
| MgO (Clorhídrica)            |                                | 4.21032(2)  | 4.21022(2)  |
| MgO (Acética)                | 4.21663(7)                     | 4.21149(5)  | 4.21058(4)  |
| MgO (Amónica)                |                                | 4.21179(9)  | 4.21014(8)  |

<sup>1</sup> Los números entre paréntesis corresponden a las últimas cifras significativas de las mediciones experimentales.

Comparando los resultados mostrados en la Fig. 2.1 y aquéllos resumidos en la Tabla 2.3, se concluyó que *el tamaño de partícula puede ser correlacionado con el grado de hidroxilación superficial de los sólidos estudiados*, es decir, que los catalizadores de hidrólisis afectaron de manera importante el tamaño de partícula de dichos sólidos. En efecto, los datos de la Tabla 2.3 muestran que según el catalizador de hidrólisis empleado, puede obtenerse un tamaño de partícula bastante diferente. Cuando se usó HCl se obtuvieron partículas de gran tamaño que mostraron una gran resistencia térmica al sinterizado. Sin embargo, cuando las muestras fueron preparadas usando ácido acético o hidróxido de amonio, se observó una importante sinterización con el incremento de la temperatura de calcinación, por lo que la pérdida de área específica resultó ser mayor en las preparaciones acética o amónica, que en la preparación clorhídrica. De acuerdo con los datos de la Tabla 2.1, en comparación con las muestras calcinadas a 300°C, la disminución en el área específica de las muestras de MgO calcinado a 900°C fue de 55% para las preparaciones amónicas, de 87% para las acéticas y de sólo 30% para las preparaciones con HCl.

En la Tabla 2.3 también se reporta el efecto del catalizador de hidrólisis sobre la razón Mg:O. Esta información indica que *todas las muestras de MgO preparadas por el método antes descrito fueron materiales deficientes en magnesio* y que, para cada una de las series de catalizadores estudiadas, *la relación Mg:O se incrementó como una función de la temperatura de calcinación*. Para las preparaciones clorhídricas dicha relación fue casi constante y coincide con el hecho de que para estas muestras sólo se observó una ligera diferencia en sus tamaños de partícula, tanto si fueron tratadas a 600 o a 900°C (Tabla 2.3). Esta correlación mostró que *el tamaño de partícula depende de la relación razón Mg:O* en cada una de las series de catalizadores estudiados. *Las partículas de gran tamaño fueron las menos deficientes en magnesio y los parámetros reticulares, para cada una de las series de sólidos según el catalizador de hidrólisis, disminuyeron notablemente cuando el tamaño de partícula se incrementó.*

## 2.2. CONVERSIÓN DE 2-PROPANOL

### 2.2.1. INTRODUCCIÓN: REACCIONES MODELO

La evidencia experimental reportada en la literatura especializada, indica que las propiedades ácido-base superficiales de los materiales óxido pueden cambiar con la temperatura de los pretratamientos térmicos, es decir, el mismo sitio activo puede favorecer diferentes configuraciones del adsorbato dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico previo que se da a los catalizadores. Por ello, al estudiar las propiedades ácido-base de un conjunto de sólidos todos ellos deben ser previamente tratados de modo similar, a fin de homogenizar sus fases y hacer mediciones superficiales bajo las mismas condiciones (superficie específica, calor de adsorción, etc.).

Para evaluar la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos sobre las superficies de los catalizadores, se han desarrollado una variedad de métodos que, sin embargo, no permiten una comparación directa de los resultados debido a sus diferentes fundamentos físicos y fisicoquímicos. Entre los métodos conocidos, la calorimetría de adsorción y la desorción a temperatura programada (*TPD*) de moléculas sonda, usualmente apoyadas por la espectroscopia infrarroja, resultan ser de los más útiles (dado el desarrollo tecnológico de la instrumentación), ya que permiten determinar directamente la naturaleza de los sitios catalíticamente activos y de las especies adsorbidas, así como su densidad y la distribución de su fuerza [3, 72-75]. No obstante, las superficies caracterizadas por cualquiera de estos métodos, difieren de las superficies de los catalizadores operando en condiciones de reacción. Las determinaciones por métodos que requieren condiciones anhidras como *TPD* o de atmósfera inerte como la espectroscopia *IR*, no pueden ser representativas y no permiten juzgar completamente la calidad de un catalizador.

Las *reacciones modelo* son un medio eficiente para verificar no sólo la conveniencia de un sólido como catalizador (o de su método de preparación), sino también para caracterizar las propiedades de sus sitios activos superficiales (naturaleza, disposición espacial y fuerza). La densidad de sitios activos puede ser determinada, al menos en los casos más sencillos, por medio de experimentos cinéticos cuyo incon-

veniente mayor es requerir un gran número de mediciones. Por ello frecuentemente se procede en una forma más simple, caracterizando a los sólidos ácidos y básicos por su actividad en varias reacciones sencillas. *Si los catalizadores a ser caracterizados difieren marcadamente en sus propiedades ácido-base, la opción es emplear un reactivo que se transforme por diferentes reacciones paralelas o sucesivas, que demanden sitios de diferente fuerza y naturaleza.* También se pueden usar dos o más reacciones de la misma clase, en las que el reactante cambia sistemáticamente en sus requerimientos de fuerza ácida o básica [76].

Una reacción modelo debe ser tan simple como sea posible y debe ser catalizada por tipos específicos de sitios activos. Su velocidad inicial debe medirse de modo fácil y seguro (con desactivación lenta y sin limitaciones termodinámicas o de transporte de material), y cualquier reacción secundaria debe ser despreciable. La información esencial para caracterizar sitios ácido-básicos por este medio, es la velocidad de reacción determinada con exactitud antes de la desactivación del catalizador (por lo general en un reactor de flujo). Este proceso puede tomar una importancia significativa debido a la acumulación de residuos carbonosos, por lo que las condiciones de operación para evitarlo (temperatura, presión parcial del reactante, etc.) son de gran importancia.

La descomposición de 2-propanol ha sido ampliamente usada para investigar las propiedades ácido-base de catalizadores óxido basados en metales alcalinotérreos [77-79]. El 2-propanol se descompone vía reacciones de eliminación que ocurren a través de diferentes mecanismos, dependiendo de la naturaleza ácido-base de los catalizadores [80]. En contacto con un sólido ácido y/o básico, el 2-propanol sufre tres tipos de reacciones competitivas:

- i) deshidratación intramolecular* que produce propeno y agua;
- ii) deshidratación intermolecular* que produce éter isopropílico; y
- iii) deshidrogenación* que produce acetona e hidrógeno.

En general, se acepta que los ácidos sólidos fuertes deshidratan 2-propanol a propeno, a través de un mecanismo  $E_1$  en el que sólo toman parte los sitios ácidos. Así también, que sobre óxidos anfóteros la reacción produce éter y propeno, mediante un mecanismo concertado  $E_2$  que ocurre sobre pares ácido-base [80]. Sin embargo, la deshidratación también puede ocurrir sobre catalizadores fuertemente básicos que contienen pares ácido-base de fuerza no balanceada, a través de un mecanismo  $E_{1cB}$  [80]. Por otra parte, se sabe que la reacción de deshidrogenación procede en forma relevante sólo sobre catalizadores fuertemente básicos [78, 79]. En todo caso, el papel específico de estos centros activos en cada proceso aún no es completamente claro.

A fin de determinar el carácter ácido, básico o redox de los sitios catalíticamente activos en las muestras de MgO objeto de nuestro estudio, elegimos la descomposición de 2-propanol como reacción de prueba. Así también, para dilucidar el papel de dichos sitios en la secuencia de etapas por las que transcurren las reacciones de descomposición de 2-propanol sobre catalizadores basados en MgO, ya que las velocidades y la distribución de productos para las reacciones de descomposición de 2-propanol, dependen con mucho de las propiedades de tales centros.

Las reacciones de descomposición del 2-propanol (sustracción de hidrógeno y agua) frecuentemente están involucradas en el mecanismo de reacción de importantes procesos industriales, tales como la condensación aldólica de aldehídos y cetonas, o el acoplamiento de alcoholes lineales a alcoholes superiores ramificados.

### 2.2.2. PRUEBA CATALÍTICA

La actividad catalítica de las muestras de óxido de magnesio sintetizadas, se determinó en un sistema convencional de reactor tubular diferencial de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A (Fig. 2.2), empleando como reacción de prueba la descomposición de 2-propanol en flujo de hidrógeno y a presión atmosférica.

En una prueba típica se emplearon 50 mg de una de las muestras de MgO en forma de polvo, reactivada previamente a 450°C en flujo de aire. Una vez puesta la muestra dentro del micro-reactor, a través de ella se hizo pasar el reactivo que fue alimentado continuamente desde un saturador por medio de la corriente de hidrógeno como gas de arrastre.

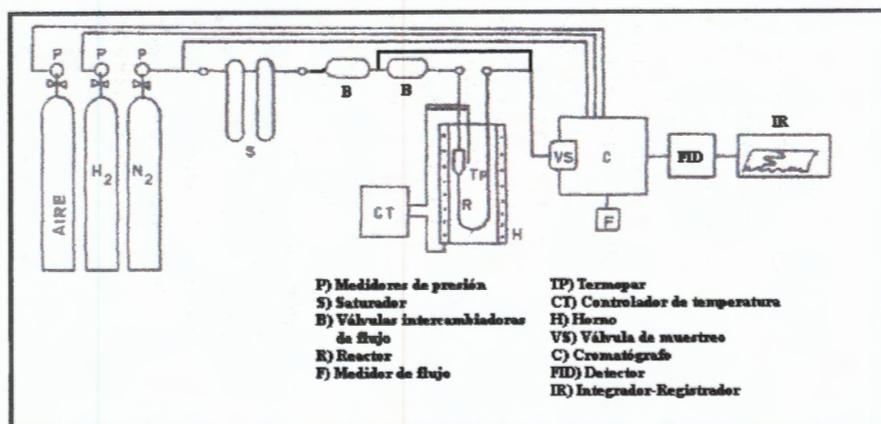


Fig. 2.2. Esquema del sistema de reacción empleado para llevar a cabo las reacciones de prueba catalítica.

La conversión de 2-propanol se llevó a cabo a 200°C sobre cada uno de los catalizadores, siendo la presión parcial de vapor del reactante de 22.31 Torr. A esta misma presión de vapor del reactivo, la descomposición de 2-propanol se llevó a cabo variando la temperatura de reacción en el intervalo de 200 a 250°C, sobre las preparaciones clorhídrica y amónica que fueron tratadas a 900°C, para obtener datos experimentales para el cálculo de la energía de activación de las reacciones involucradas. Finalmente, la reacción también se realizó a 200°C sobre los mismos catalizadores variando la presión de vapor del reactivo, a fin de determinar el orden de los procesos involucrados con los datos experimentales obtenidos.

En todos los casos, los únicos productos detectados bajo las condiciones de reacción descritas fueron propeno y acetona. La separación de los productos se realizó empleando una columna de acero inoxidable empacada con 5% de Carbowax 20M sobre Porapak S y las conversiones relativas a cada producto fueron calculadas automáticamente por medio de un integrador Shimadzu C-R1A. Los valores de tales

conversiones se emplearon para calcular la velocidad y la selectividad hacia las reacciones competitivas por las que se descompone el 2-propanol.

### 2.2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tomando en cuenta que el óxido de magnesio puede ser empleado como catalizador de importantes reacciones ácido-base, un primer objetivo de nuestro trabajo fue encontrar una forma para regular o modificar sus propiedades químicas superficiales.

Las Tablas 2.4 y 2.5 contienen, respectivamente, los resultados de la actividad catalítica medida para las muestras tratadas a 600 y 900°C en la conversión de 2-propanol. Para ambas temperaturas de calcinación, las preparaciones clorhídricas mostraron una actividad casi 8 veces mayor que la exhibida por las muestras preparadas con hidróxido de amonio, y entre 30 y 18 veces más alta que la actividad correspondiente a las muestras preparadas en medio acético.

**Tabla 2.4. Actividad y selectividad catalítica en la conversión de 2-propanol a 200°C, sobre catalizadores MgO tratados a 600°C.**

| Catalizador       | %C <sub>T</sub> <sup>1</sup> | %C<br>m <sup>2</sup> /g | V <sub>oa</sub> /V <sub>op</sub> <sup>2</sup> | Selectividad<br>(mol %) <sup>3</sup> | K <sub>d</sub> <sup>4</sup> |
|-------------------|------------------------------|-------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------|
| MgO (Clorhídrica) | 18.5                         | 1.80                    | 0.1   | 93.3                                 | 12.6                        |
| MgO (Acética)     | 0.6                          | 0.04                    | 30.3  | 15.6                                 | 49.2                        |
| MgO (Amónica)     | 2.1                          | 0.07                    | 27.8  | 3.5                                  | 3.5                         |

1) Conversión Total; 2) Razón velocidades de deshidrogenación-deshidratación;  
3) Selectividad a propeno; 4) Constante de desactivación.

**Tabla 2.5. Actividad y selectividad catalítica en la conversión de 2-propanol a 200°C, sobre catalizadores MgO tratados a 900°C.**

| Catalizador       | %C <sub>T</sub> <sup>1</sup> | %C<br>m <sup>2</sup> /g | V <sub>oa</sub> /V <sub>op</sub> <sup>2</sup> | Selectividad<br>(mol %) <sup>3</sup> | K <sub>d</sub> <sup>4</sup> |
|-------------------|------------------------------|-------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------|
| MgO (Clorhídrica) | 7.3                          | 0.82                    | 0.1   | 97.1                                 | 18.6                        |
| MgO (Acética)     | 0.4                          | 0.10                    | 19.6  | 17.9                                 | 34.0                        |
| MgO (Amónica)     | 1.3                          | 0.13                    | 52.2  | 1.4                                  | 4.0                         |

1) Conversión Total; 2) Razón velocidades de deshidrogenación-deshidratación;  
3) Selectividad a propeno; 4) Constante de desactivación.

De acuerdo con el tipo de reactor utilizado, la actividad específica definida como el número de moles de reactivo transformado por segundo y por gramo de catalizador, a temperatura y presión constantes, se calculó mediante la siguiente ley de velocidad:

$$V = \left( \frac{F}{22400} \right) \left( \frac{P}{760} \right) \left( \frac{273}{T} \right) \left( \frac{1000}{m} \right) \left( \frac{\%C}{100} \right),$$

donde  $F$  es el flujo del gas de arrastre por el reactor (mL/s);  $P$  es la presión parcial del reactivo en el saturador (torr);  $T$  es la temperatura ambiente (K);  $m$  es la masa del catalizador (mg);  $\%C$  es la conversión relativa. Como la comparación de la actividad específica entre catalizadores diferentes se hace respecto de una masa de catalizador y una velocidad de flujo dadas, las conversiones a 200°C fueron normalizadas tomando como referencia una masa de 50 mg de catalizador y una velocidad de flujo de un mililitro por segundo. Las conversiones iniciales (totales, a propeno, o a acetona) fueron obtenidas graficando  $1/\%C$  como una función del tiempo.

Las velocidades iniciales para las reacciones de deshidrogenación ( $V_{oh}$ ) y de deshidratación ( $V_{op}$ ), fueron calculadas y reportadas como la relación  $V_{oh}/V_{op}$  en las Tablas 2.4 y 2.5, para las muestra tratadas térmicamente a 600 y 900°C, respectivamente. Puede verse que la razón más alta corresponde a las preparaciones acética y amónica, toda vez que fueron más activas para la reacción de deshidrogenación. Finalmente, los gráficos de las Figs. 2.3 a 2.6 muestran la dependencia de las velocidades de deshidratación ( $V_p$ ) y deshidrogenación ( $V_h$ ) respecto a la temperatura de reacción, a partir de la cual se determinó la *energía de activación* ( $E_a$ ) para dichos procesos, sobre las preparaciones clorhídrica y amónica tratadas a 900°C. Los gráficos de las Figs. 2.7 y 2.8 muestran la dependencia de la velocidad de la reacción global a 200°C sobre los mismos catalizadores, como una función de la presión de vapor del 2-propanol, a partir de la cual se calculó el *orden de reacción* ( $n$ ) respecto del reactivo. Tanto  $E_a$  como  $n$ , se determinaron de las rectas obtenidas por regresión lineal de los datos experimentales.

Fig. 2.3. Energía de Activación de la Deshidratación de 2-Propanol Sobre MgO (HCl) Tratado a 900°C.

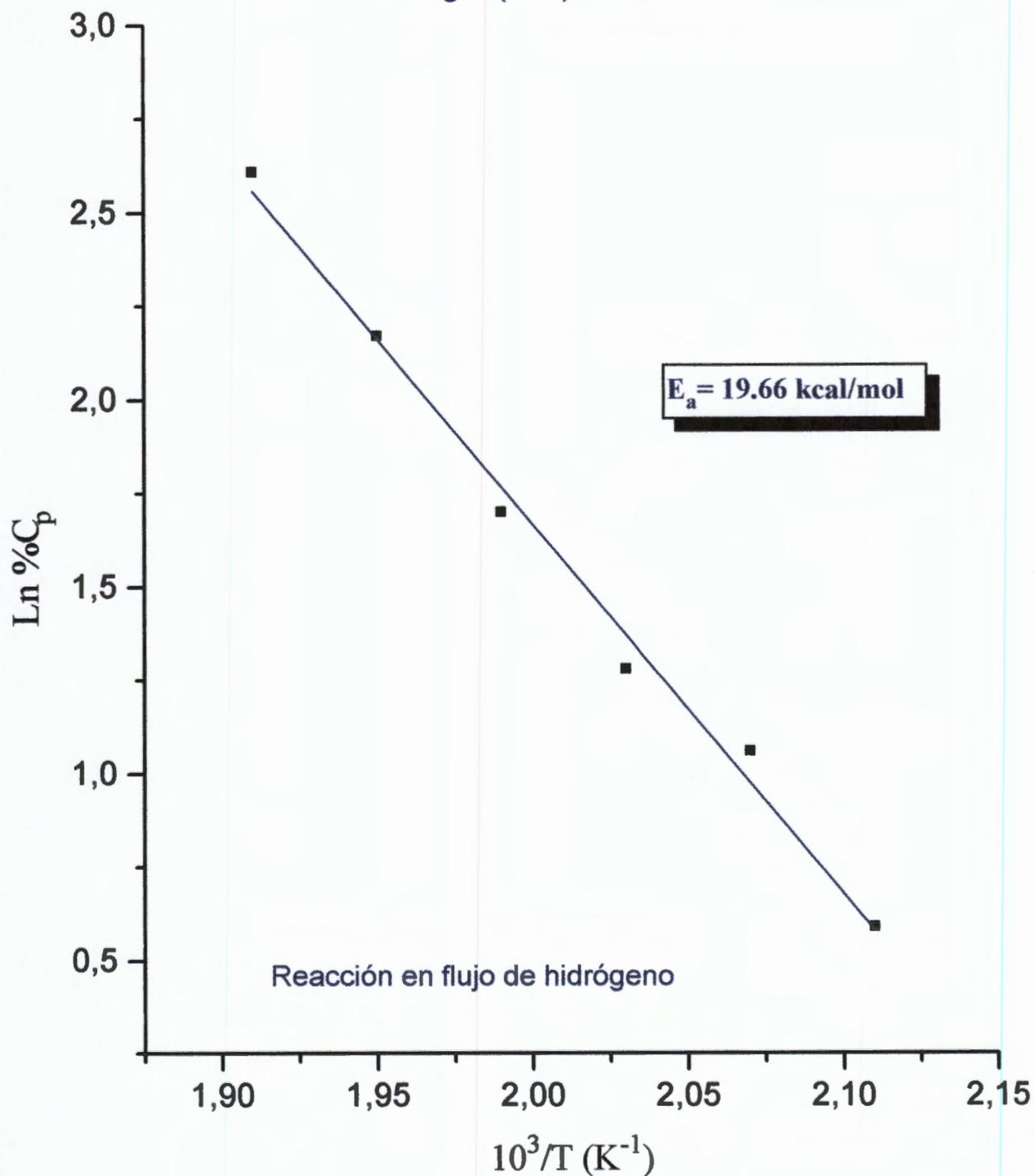


Fig. 2.4. Energía de Activación de la Deshidratación de 2-Propanol Sobre MgO (HCl) Tratado a 900°C.

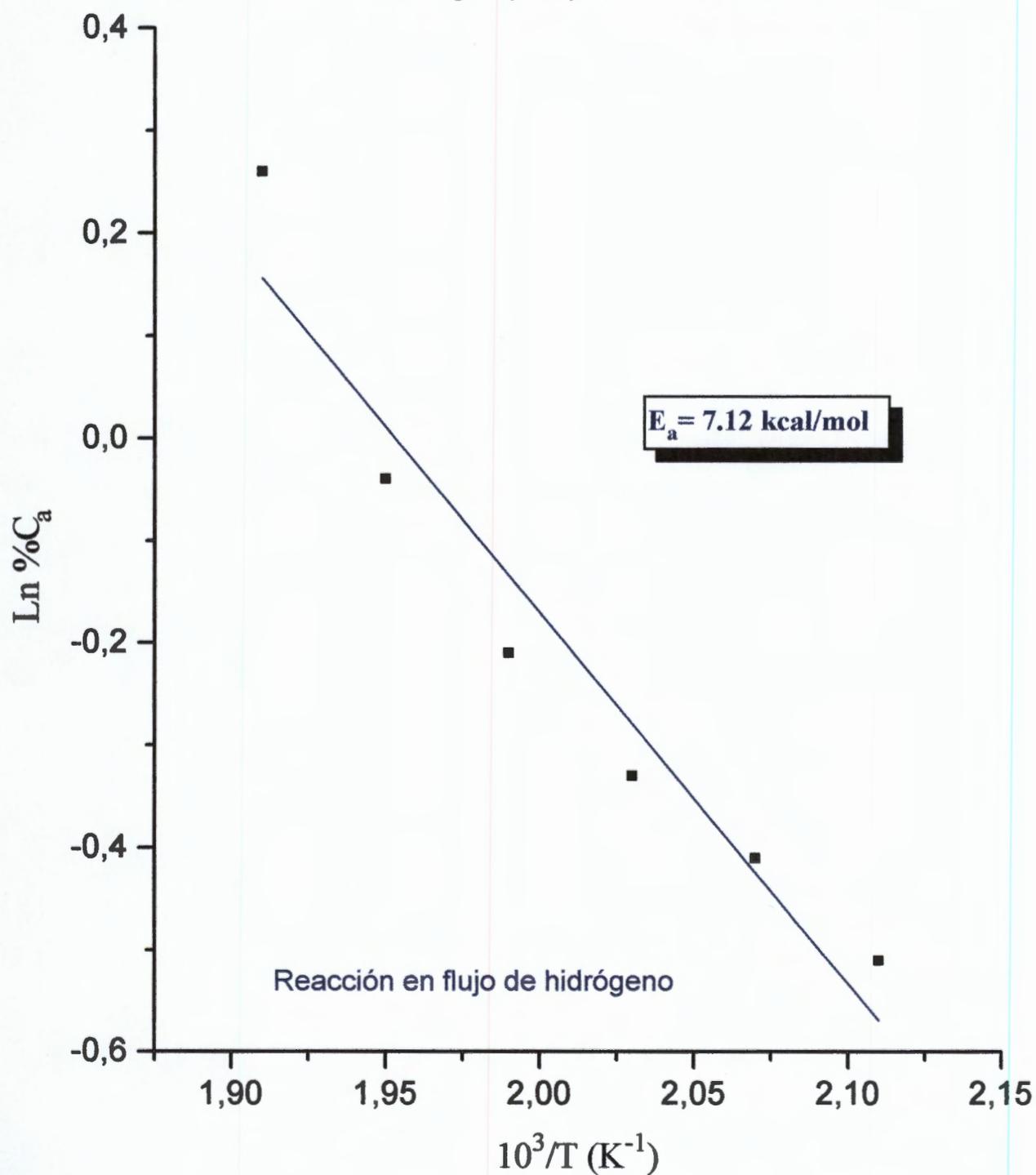


Fig.2.5. Energía de Activación de la Deshidratación de 2-Propanol Sobre MgO (NH<sub>4</sub>OH) a 900°C.

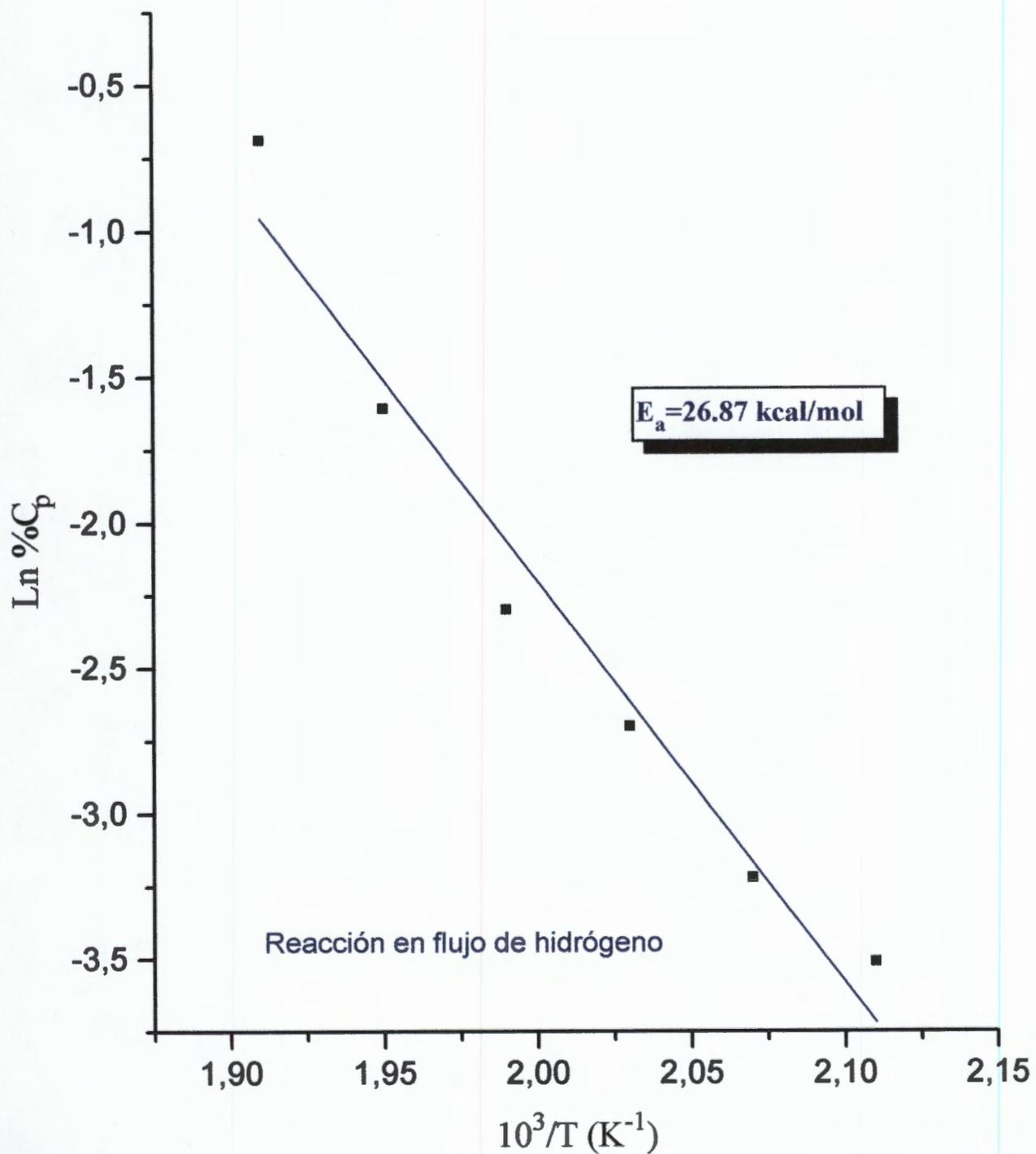


Fig. 2.6. Energía de Activación de la Deshidratación de 2-Propanol Sobre MgO (NH<sub>4</sub>OH) Tratado a 900°C.

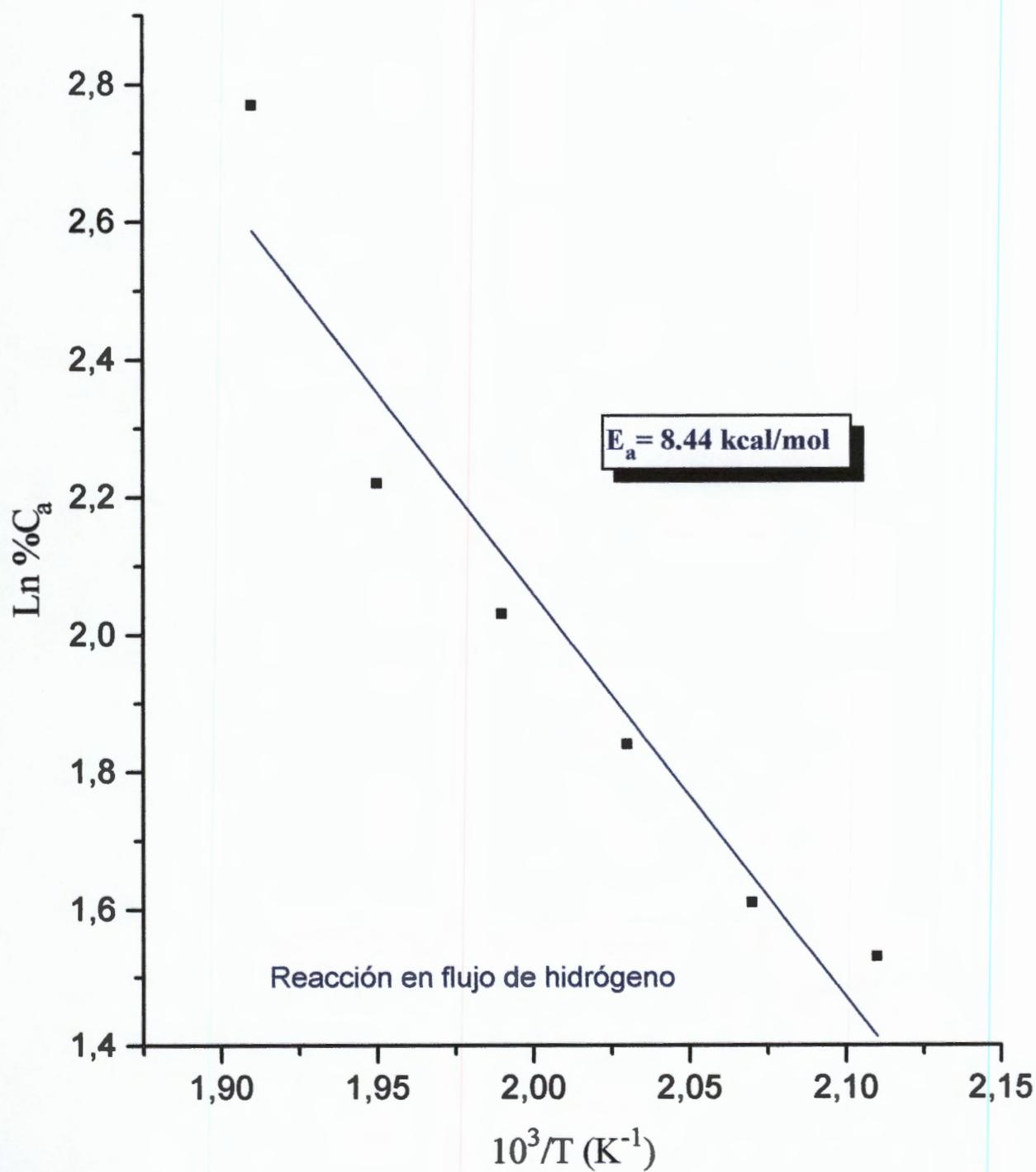


Fig. 2.7. Orden de Reacción de la Descomposición de 2-Propanol Sobre MgO (HCl) Tratado a 900°C.

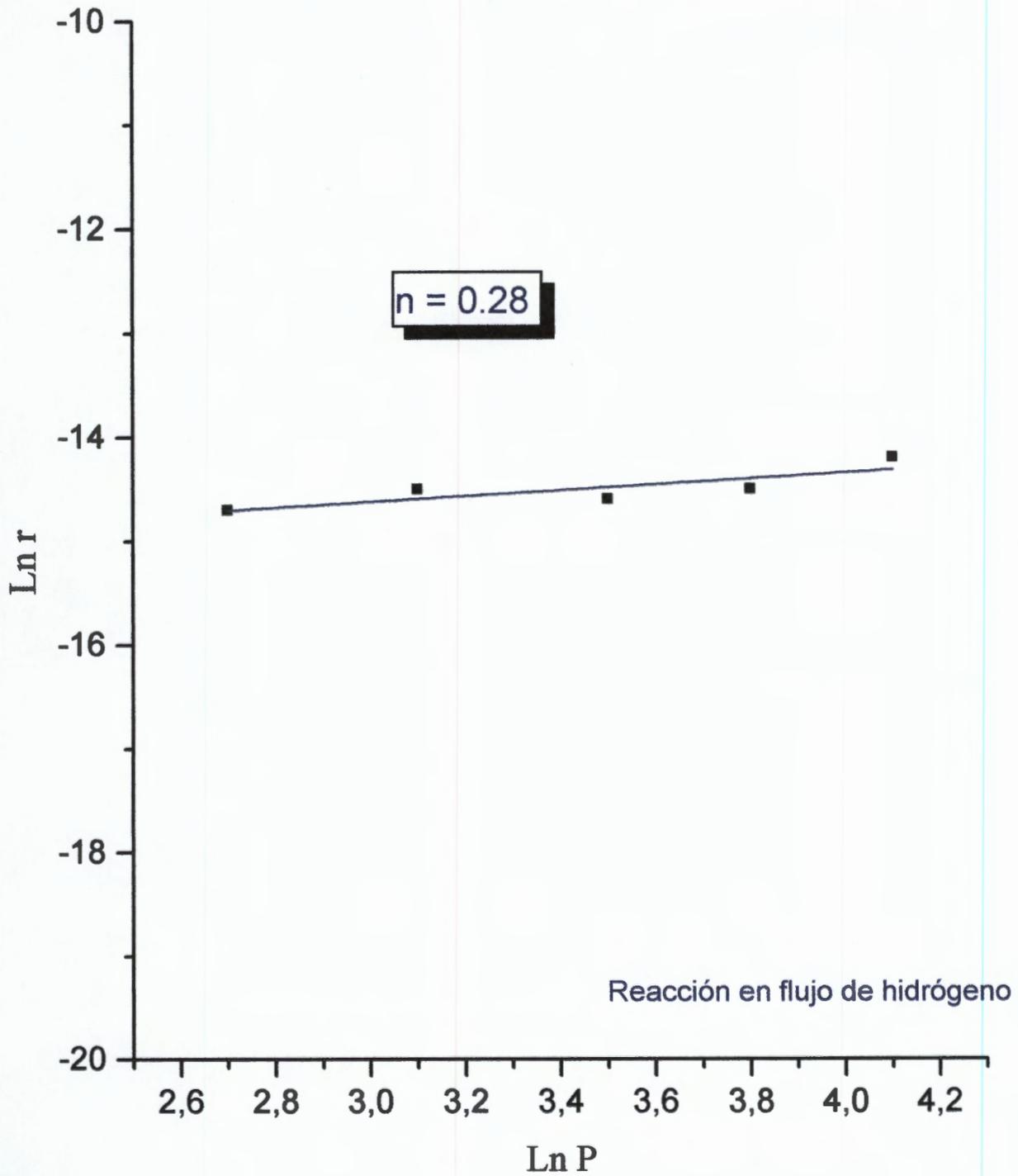
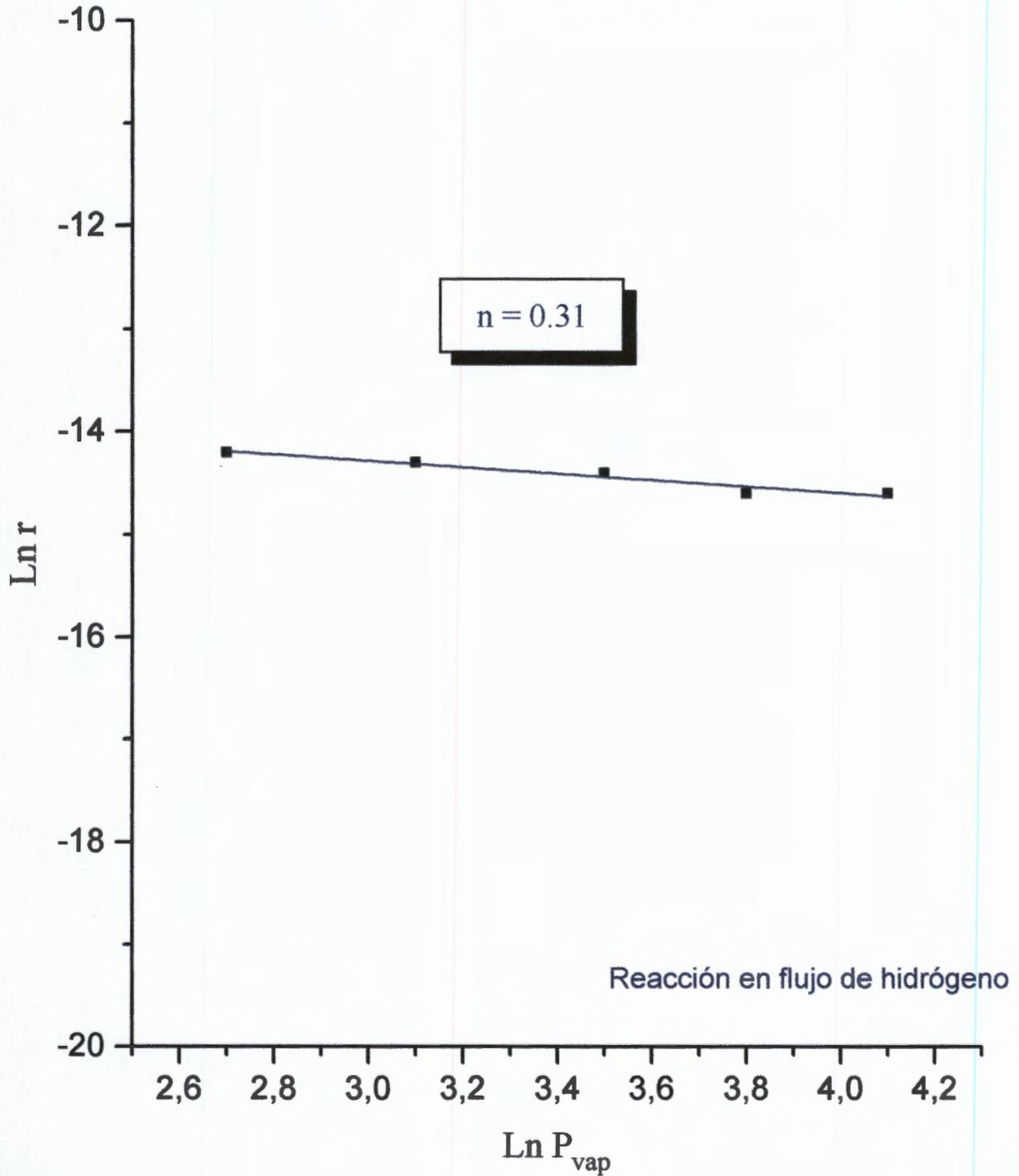


Fig. 2.8. Orden de Reacción de la Descomposición de 2-Propanol Sobre MgO (NH<sub>4</sub>OH) Tratado a 900°C.



Las propiedades catalíticas de todos los sólidos estudiados, reportadas en las Tablas 2.4 y 2.5, fueron medidas a 60 minutos de reacción. Puede verse que las muestras con más alta actividad, fueron aquellas preparadas a pH ácido usando ácido clorhídrico como catalizador de hidrólisis. Coincidentemente, en la Tabla 2.3 puede verse que tales catalizadores exhibieron las partículas de mayor tamaño. Por su parte, la actividad mostrada por una preparación acética fue menor que aquella para una preparación amónica, resaltando que el tamaño de partícula más pequeño correspondió predominantemente a las muestras acéticas. De este modo, se puede establecer que *los valores de actividad correlacionaron con el tamaño de partícula de las muestras estudiadas, es decir, que la descomposición del 2-propanol sobre los catalizadores de MgO estudiados aparece como una reacción que depende del tamaño de partícula de los materiales.*

Por otro lado, no se encontró evidencia de una relación entre la actividad y la acidez de las muestras, ya que la secuencia de actividad exhibida por las mismas fue  $\text{MgO}(\text{HCl}) > \text{MgO}(\text{NH}_4\text{OH}) > \text{MgO}(\text{CH}_3\text{COOH})$ , mientras que la secuencia de acidez fue  $\text{MgO}(\text{HCl}) > \text{MgO}(\text{CH}_3\text{COOH}) > \text{MgO}(\text{NH}_4\text{OH})$ . La influencia del área específica sobre la tendencia de la actividad y la acidez resultó aún de menor importancia, ya que los valores de actividad por  $\text{m}^2$  (segunda columna en las Tablas 2.4 y 2.5) no modifican notablemente el comportamiento discutido anteriormente.

Como sabemos, desde un punto de vista termodinámico una reacción química puede ocurrir por rutas diferentes. Por tanto, la función de un catalizador es activar los reactantes y orientar su transformación en una dirección particular. A partir de los valores de conversión obtenidos como una función del tiempo, la selectividad de los sólidos estudiados hacia la formación de los productos de reacción identificados, se calculó de acuerdo con la expresión

$$S(\%mol) = \frac{\%C_i / M_i}{\sum (\%C_i / M_i)} 100'$$

donde  $\%C_i$  es la conversión relativa del producto  $i$  obtenida del análisis cromatográfico y  $M_i$  es el peso molecular del producto  $i$ .

La selectividad hacia la formación de propeno en la conversión de 2-propanol (a 60 min. de reacción) está reportada en las Tablas 2.4 y 2.5. Entre estos resultados destaca el elevado valor correspondiente a la preparación con HCl (93.3%). Asimismo, también es notorio que cuando se emplean ácido acético o hidróxido de amonio como catalizadores de hidrólisis, la baja selectividad a propeno contrasta con la elevada formación de acetona en el caso de la preparación amónica (96.5%).

La conversión de 2-propanol es una reacción que esencialmente da propeno y acetona como productos principales, cuando se realiza sobre óxidos metálicos. Se sabe que los óxidos ácidos son catalizadores muy selectivos hacia la formación de propeno (*i. e.*, hacia la reacción de deshidratación) [1b, 83-85], mientras que los óxidos básicos son muy selectivos hacia la formación de acetona (*i. e.*, hacia la reacción de deshidrogenación) [1a, 79, 86]. Si bien el MgO obtenido por método convencional es conocido como un agente primariamente deshidrogenante de alcoholes, los resultados reportados en las Tablas 2.4 y 2.5, indican que los óxidos de magnesio sintetizados por hidrólisis/condensación de dietóxido de magnesio a distintos valores de pH, en mayor o menor grado fueron activos para las reacciones de deshidratación y deshidrogenación de 2-propanol.

La más alta selectividad a propeno (93.3 y 97.1% en mol) correspondió a las muestras preparadas con ácido clorhídrico como catalizador de hidrólisis. Por otro lado, cuando se usó ácido acético como catalizador de hidrólisis la selectividad decayó marcadamente (15.6 y 17.9%), aunque la más baja selectividad hacia propeno correspondió a las preparaciones amónicas (3.5 y 1.4%). De este modo, como la más alta selectividad a propeno correspondió a los catalizadores con la acidez total más alta y el tamaño de partícula más grande, los resultados parecerían indicar en primera aproximación que *la formación de propeno fue determinada por la acidez de los catalizadores*, como ha sido reportado por algunos autores [83-85]. Sin embargo,

comparando las preparaciones con HCl y ácido acético, se ve que hay una gran diferencia entre sus selectividades hacia la formación de propeno. En razón de que sus valores de acidez no son muy diferentes, podemos concluir que *el mayor tamaño de partícula para la preparación clorhídrica podría ser el factor que determinó la diferencia en selectividades o que los centros ácidos no son los sitios activos involucrados en la ruta de reacción que conduce a la formación de propeno.*

De acuerdo con el razonamiento introducido por M. Ai [87], empleamos la razón *velocidad de deshidrogenación/velocidad de deshidratación* ( $V_{od}/V_{op}$ ) para determinar la "basicidad" de los catalizadores estudiados. Los resultados resumidos en las Tablas 2.4 y 2.5 no dejan de ser sorprendentes. En efecto, llama la atención que *las preparaciones acéticas mostraron una "basicidad" comparable a la calculada para las muestras amónicas, aun cuando las primeras tuvieron una acidez total más alta que las preparaciones a pH básico.* De acuerdo con los resultados presentados en las Tablas 2.4 y 2.5, el concepto de "basicidad" propuesto por M. Ai [87] puede ser aplicarlo al análisis de las propiedades ácido-base de nuestros catalizadores, si más allá de la simple idea de que un sólido ácido cataliza la reacción de deshidratación de un alcohol y un sólido básico cataliza la reacción de deshidrogenación, consideramos que *el concepto de "basicidad" podría estar relacionado con el tamaño de partícula y, fundamentalmente, con sitios activos de naturaleza química y fuerza específica diferentes a la de los pocos centros ácidos detectados por TPD de  $NH_3$ .* Nótese que la más alta "basicidad" correspondió a los catalizadores que exhiben el tamaño de partícula más pequeño, es decir, a las preparaciones acéticas y amónicas.

Durante las pruebas catalíticas se detectó un cierto grado de desactivación en las muestras de MgO estudiadas, la cual fue monitoreada como función del tiempo de reacción. La *constante de desactivación* de los catalizadores en la descomposición del 2-propanol, se calculó empleando una ley cuya deducción ha sido descrita con todo detalle en un trabajo previo para catalizadores sintetizados por un procedimiento similar al que hemos empleado [81, 82]. Dicha ley es expresada por la función:

$$C_0/C_t = 1 + K_d t,$$

donde  $C_0$  y  $C_t$  son las conversiones a tiempo cero y a tiempo  $t$ , respectivamente, y la constante de desactivación  $K_d$  es dada por la pendiente de la recta ajustada por regresión lineal, obtenida al graficar  $C_0/C_t$  vs.  $T$  (Figs. 2.9 y 2.10).

Las constantes de desactivación presentadas en las Tablas 2.4 y 2.5, indican que las preparaciones acéticas fueron las que se desactivaron más rápidamente. Los valores 12.6, 49.2 y 3.5 de la Tabla 2.4, corresponden a la  $K_d$  para las preparaciones con HCl, ácido acético e hidróxido de amonio tratadas a 600°C; los valores de la constante de desactivación para las muestras tratadas a 900°C se reportan en la Tabla 2.5. No hay una clara correspondencia entre los valores de  $K_d$  y la temperatura de calcinación que produjo las muestras de MgO. La  $K_d$  se incrementó con la temperatura del tratamiento térmico para las muestras preparadas con HCl, pero no ocurrió lo mismo para las preparaciones con ácido acético; la  $K_d$  para las muestras preparadas con hidróxido de amonio tuvo prácticamente el mismo valor.

La desactivación catalítica de las muestras de MgO fue medida en las condiciones del experimento. Nuestros resultados en las Tablas 2.4 y 2.5, indican que la constante de desactivación ( $K_d$ ) de los diferentes catalizadores mostró dependencia de los valores de área superficial específica. El valor más alto de desactivación se obtuvo para las preparaciones acéticas que exhiben el área específica más grande (Tabla 2.1). Considerando que la descomposición de 2-propanol produce agua en la reacción de deshidratación y que ésta puede inhibir a dicha reacción [88], un efecto esperado es que la desactivación sea más marcada en el caso de los catalizadores que tienen áreas específicas pequeñas.

Dado que las muestras de MgO estudiadas resultaron materiales deficientes en magnesio y que los bajos valores de acidez de las preparaciones clorhídricas explicarían con dificultad su elevada selectividad hacia la formación de propeno por un mecanismo protónico o catiónico, finalmente consideramos que el comportamiento catalítico aquí descrito para MgO obtenido por hidrólisis/condensación de dietóxido

Fig. 2.9. Desactivación de Catalizadores MgO Tratados a 600°C, en la Descomposición de 2-Propanol a 200°C.

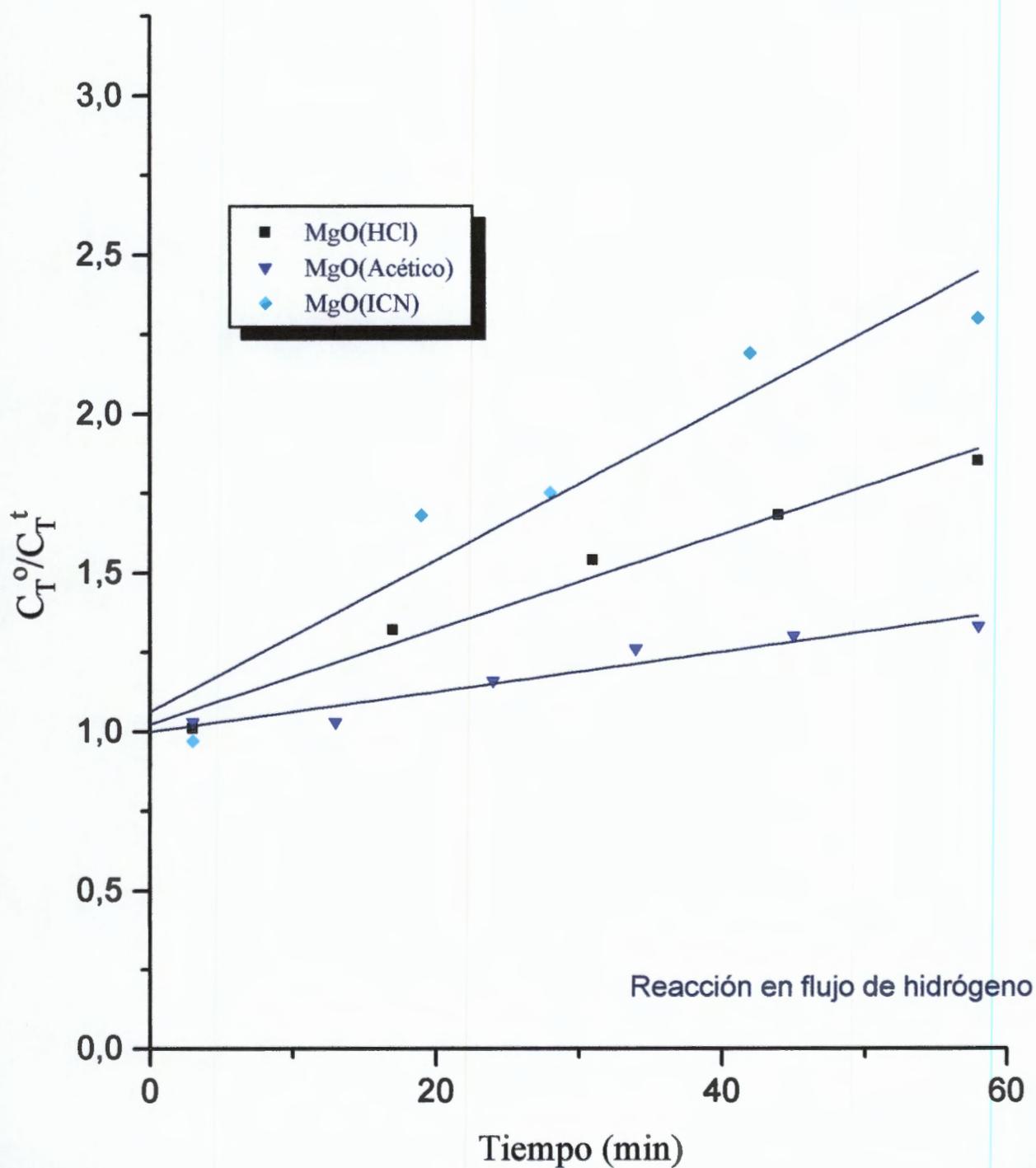
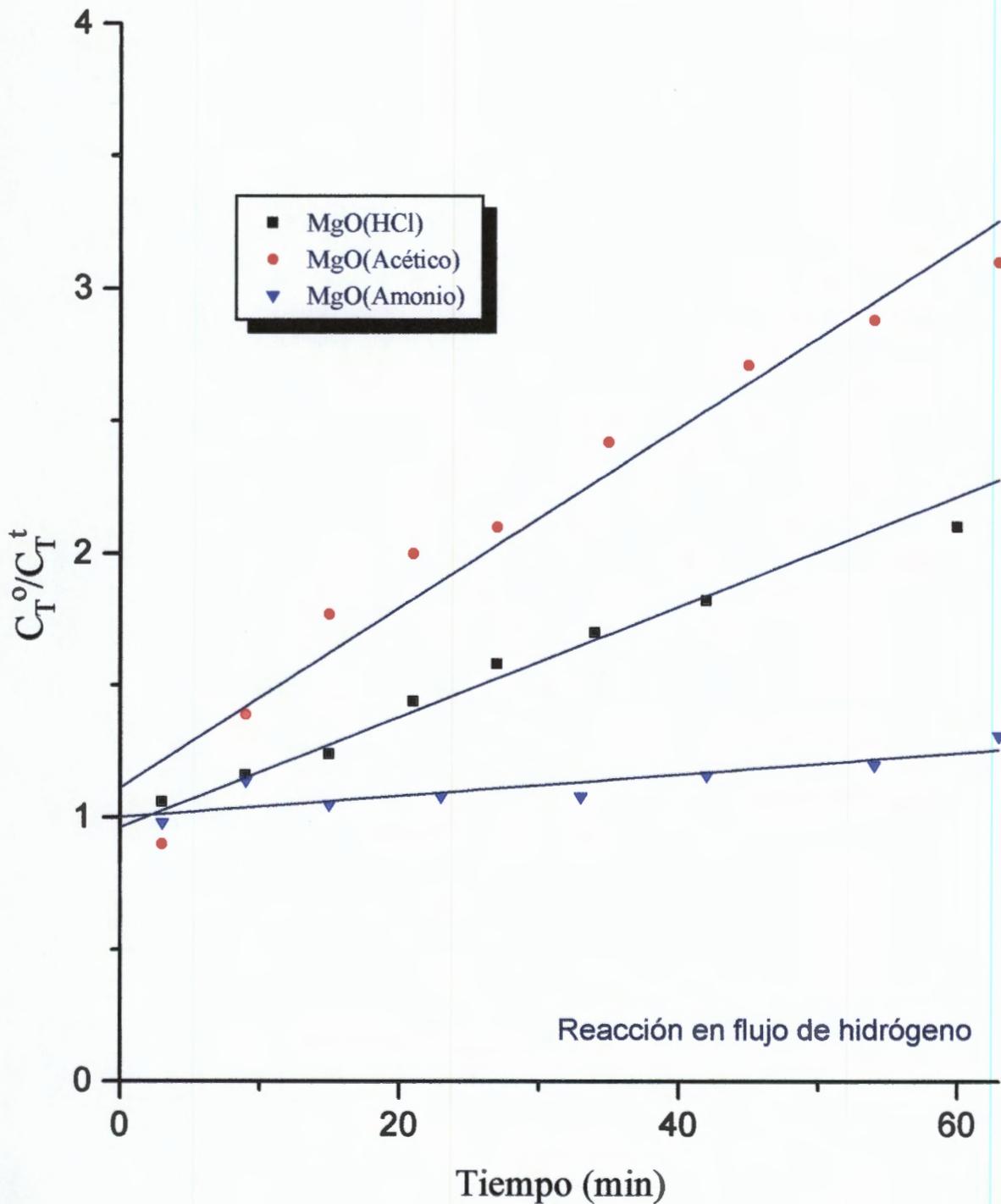


Fig. 2.10. Desactivación de Catalizadores MgO Tratados a 900°C, en la Descomposición de 2-Propanol a 200°C.

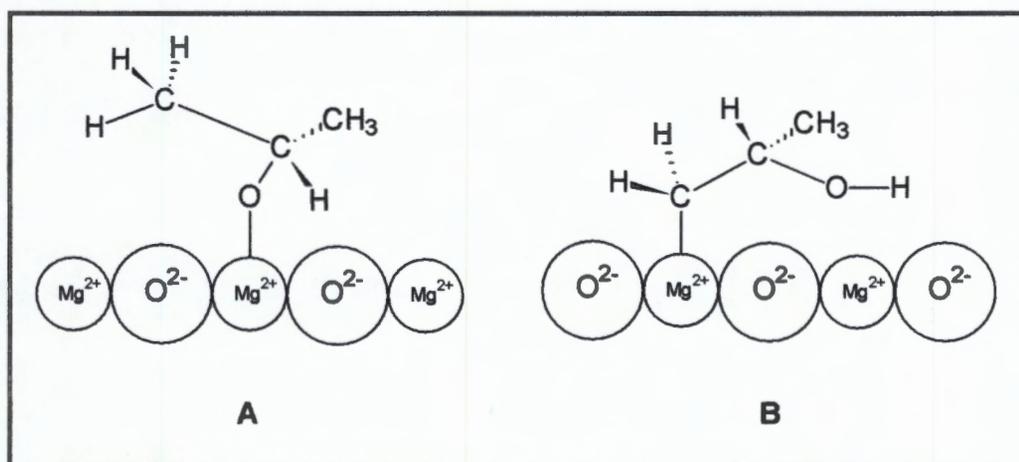


de magnesio a valores distintos de pH, podría estar determinado por las propiedades básicas de los sólidos estudiados, expresadas por la densidad de sitios básicos y de la distribución de su fuerza.

Anteriormente se pensaba que los defectos electrónicos de interés en óxidos metálicos sólo involucraban a los cationes metálicos, ya que los átomos de oxígeno en la masa y en la superficie de dichos materiales son iones óxido ( $O^{2-}$ ) con configuración electrónica de capa cerrada [27]. Sin embargo, las mediciones experimentales y los cálculos teóricos más recientes, han evidenciado que la basicidad de las superficies de estos óxidos está relacionada en forma más general a las propiedades electrodonadoras de los aniones oxígeno combinados, tal que entre mayor es la carga parcial negativa sobre dichos aniones, más básico es el óxido. El análisis de los modos de adsorción de  $CO_2$  aplicando la espectroscopia IR, ha revelado que la superficie de MgO contiene átomos de oxígeno de diferente naturaleza química [25], a saber: iones  $O^{2-}$  de baja coordinación (presentes en esquinas, bordes o en torno a vacancias catiónicas), pares ácido Lewis-base Brönsted ( $Mn^+-O^{2-}$ ) y grupos OH, sobre los que se forman especies carbonato monodentado, carbonato bidentado y bicarbonato, respectivamente. Estas últimas son las más lábiles y desaparecen a temperaturas de evacuación de  $100^\circ C$ . En cambio, aunque las especies carbonato permanecen en la superficie de MgO después de la evacuación a  $300^\circ C$ , sólo las bandas IR de especies monodentadas se observan aún después de una evacuación a altas temperaturas. Estas observaciones sugieren que la fuerza de los sitios básicos superficiales en MgO varía en el orden: iones  $O^{2-}$  > oxígeno en pares Mg-O > grupos OH. Como después de una evacuación a temperatura ambiente, la intensidad de las bandas IR de carbonato bidentado es más fuerte que la de las bandas correspondientes a especies monodentadas, se tiene que los sitios par MgO-O contribuyen predominante a la basicidad total del MgO.

Aún más, el análisis de los perfiles TPD de  $CO_2$  quimisorbido sobre MgO activado a  $500^\circ C$ , indica que los sitios básicos de fuerza media (oxígeno en pares Mg-O) representan 40-60% de la densidad total de sitios básicos. Sin embargo, la

presencia de estos sitios parece depender de los procedimientos de activación. Las bandas IR de carbonatos monodentados son más intensas que las correspondientes a especies bidentadas a una temperatura de pretratamiento de 400°C, pero decrece a medida que la temperatura de calcinación se incrementa. MgO activado a 400°C contiene casi 60% de sitios básicos de fuerza alta, en contraste con el 24% reportado para muestras activadas a 500°C [4].



**Fig. 2.11. Especies aniónicas adsorbidas de las que se expulsa un protón desde el grupo hidroxilo (A) o desde un carbono  $\beta$  (B), de acuerdo a un mecanismo  $E_{1cB}$  [117].**

En este marco de hechos experimentales reportados en la literatura especializada, los resultados catalíticos presentados en las Tablas 2.1 a 2.5 y en la Fig. 2.1, pueden ser interpretados suponiendo que la conversión de 2-propanol ocurre a través de dos reacciones paralelas que involucran un mecanismo de eliminación tipo  $E_{1cB}$  e intermediarios alcóxido comunes. La secuencia de reacción debe involucrar inicialmente la adsorción disociativa de 2-propanol sobre pares ácido Lewis débil-base Bronsted fuerte, que induce la ruptura del enlace OH para formar un intermediario alcóxido superficial (Fig. 2.11, A y B). La subsecuente sustracción de hidrógenos  $\alpha$  o  $\beta$  del anión 2-propóxido adsorbido, conduce a la formación de acetona o propeno, respectivamente. Luego entonces, la formación predominante de acetona o propeno, dependería de la acidez relativa de los protones  $\alpha$  y  $\beta$  (es decir, de la naturale-

za del alcohol), así como de las propiedades ácido-base superficiales del material catalítico.

Como se observa en los resultados reportados en las Tablas 2.4 y 2.5, no todas las muestras de MgO estudiadas mostraron el comportamiento primariamente deshidrogenante conocido para MgO obtenido por método convencional. Dichos resultados indican que las velocidades y la distribución de productos para las reacciones de descomposición de 2-propanol, fueron marcadamente influenciadas por las propiedades superficiales ácido-base de las muestras de MgO estudiadas.

Sobre las preparaciones amónicas el 2-propanol fue predominantemente deshidrogenado a acetona (~95% de selectividad) y en menor extensión deshidratado a propeno (1.5-3.5% de selectividad). No se detectó la formación de éter ni de productos de condensación. Este resultado debe revelar la presencia en las muestras de una significativa densidad de sitios básicos de fuerza media, si tenemos en mente la distribución de la fuerza de sitios básicos reportada para MgO activado a 500°C [4]. En contraste, la elevada selectividad hacia la formación de propeno de las preparaciones clorhídricas (> 90%), hace pensar en una mayor contribución de sitios básicos de fuerza alta en dichos sólidos y que el mecanismo de deshidratación también es de tipo  $E_{1cB}$  más que  $E_1$ , si consideramos que dichas preparaciones exhibieron valores de acidez total muy pequeños.

En efecto, tomando en cuenta la diferencia entre las constantes de desactivación determinadas para las preparaciones clorhídricas y amónicas, podemos suponer que las reacciones de deshidratación y deshidrogenación ocurren sobre sitios activos básicos diferentes, ya que dichas reacciones se desactivan siguiendo patrones de decaimiento distintos. Si bien se ha reportado que el proceso de deshidratación puede ser inhibido por la formación de agua durante el mismo, también es muy probable el bloqueo de sitios básicos involucrados en dicha reacción por residuos carbonosos, cuyos precursores podrían ser productos de condensación de la acetona (antes de

su desorción) que permanecen adsorbidos en la superficie de los catalizadores hasta su descomposición y que no son detectados en los productos de reacción [12].

La elección del mecanismo de reacción para explicar la elevada selectividad hacia la formación de propeno de las preparaciones clorhídricas, encuentra otro elemento de apoyo en el hecho de que son precisamente las muestras que exhibieron el mayor grado de hidroxilación superficial, antes de su calcinación. Morterra [25] y Evans [26] han reportado que la fuerte basicidad del MgO es promovida por la presencia de grupos OH, en tanto que Díez [4] encontró que la razón entre las poblaciones de sitios de fuerza alta y de fuerza media disminuye con el incremento de la temperatura de pre-tratamiento y es acompañada por una reducción del área superficial. Luego entonces, si bien puede haber una pérdida de iones  $O^{2-}$  de baja coordinación como consecuencia de la eliminación de defectos superficiales, el número de sitios básicos fuertes puede verse incrementado por una deshidroxilación superficial profunda a altas temperaturas de activación. En nuestro caso, los tratamientos de calcinación a 600 y 900°C de las preparaciones clorhídricas, podrían ser el origen de un aumento en el número de sitios básicos de fuerza alta, ya que una severa deshidroxilación superficial puede dar lugar a la formación de vacancias oxígeno superficiales (centros  $F_s$ ) en las partículas de dichas preparaciones. En este mismo sentido, la deficiencia en cationes magnesio determinada para estos materiales y que se debe manifestar en la presencia de vacancias catiónicas superficiales (centros  $V_s$ ), también debe contribuir al número de sitios básicos de fuerza alta al dejar expuestos iones  $O^{2-}$  en torno a la vacancia.

Así también, se ha reportado que la sustracción de hidrógeno- $\beta$  desde el intermediario 2-propóxido que produce propeno, requiere de sitios básicos más fuertes que la sustracción de hidrógeno- $\alpha$  que conduce a la formación de acetona [4]. En nuestro caso, la idea de que estas reacciones de eliminación requieren de centros básicos de distinta fuerza para llevarse a cabo en la superficie de los sólidos estudiados, es apoyada por la diferencia entre las energías de activación determinadas para los procesos de deshidratación (Figs. 2.3 y 2.5) y deshidrogenación (Figs. 2.4 y 2.6),

como ha sido reportado por Waugh *et al.* [26b]. En efecto, encontramos que para las preparaciones amónicas la energía de activación para la reacción de deshidrogenación (sustracción de hidrógeno- $\alpha$ ) es menor que la energía de activación para la reacción de deshidratación (sustracción de hidrógeno- $\beta$ ). Puesto que la deshidrogenación de 2-propanol resultó ser la reacción energéticamente más favorecida, entonces los sitios básicos de fuerza media deben ser predominantes en la superficie de las partículas de los catalizadores de MgO estudiados.

De este modo, nuestros resultados apuntan a que la conversión de 2-propanol ocurre a través de los mecanismos delineados en la Fig. 2.11, donde los sitios básicos de fuerza media predominantes en las preparaciones amónicas catalizan preferentemente la etapa limitante de la deshidrogenación (sustracción de hidrógeno  $\alpha$  energéticamente más favorecida), para formar un intermediario carbanión que finalmente conduce a la acetona. En contraste, la deshidratación de 2-propanol a propeno requiere de sitios fuertemente básicos tales como vacancias oxígeno o iones  $O^{2-}$  de baja coordinación, que faciliten la sustracción de hidrógeno- $\beta$ . De acuerdo con estas ideas, el papel de los sitios ácidos Lewis estaría limitado a la estabilización de los intermediarios iónicos, a diferencia de lo que ocurriría sobre un sólido con una alta densidad de sitios fuertemente ácidos, donde la deshidratación se llevaría a cabo por un mecanismo  $E_1$ .

En nuestro caso, un mecanismo  $E_{1cB}$  no solo explica los valores experimentales de conversión (y de selectividad) hacia propeno y acetona, obtenidos sobre las dos series de catalizadores MgO, sino también los valores de la "basicidad" expresada como la razón  $V_p/V_a$  y su relación con la densidad y fuerza de los sitios básicos en la superficie de las muestras de MgO estudiadas. En efecto, catalizadores como las preparaciones clorhídricas con elevado grado inicial de hidroxilación superficial y bajos valores de "basicidad", rindieron propeno como producto principal y acetona en cantidad limitada. En contraste, las preparaciones amónicas con bajo grado inicial de hidroxilación superficial y valores altos de "basicidad", produjeron acetona predominantemente y propeno en cantidades limitadas. De este modo, la reacción de prueba

permitió caracterizar la naturaleza química de los centros activos superficiales, y el valor de la razón  $V_p/V_a$  estimar la densidad y fuerza de sus poblaciones.

De acuerdo con las ideas antes expuestas, las propiedades catalíticas de las preparaciones acéticas son un caso intermedio que también pueden ser explicadas a través de un mecanismo  $E_{1cB}$ , tomando en cuenta que fueron sólidos con un grado inicial de hidroxilación superficial mucho menor que el de las preparaciones clorhídricas y con el tamaño de partícula más pequeño. Si la población de sitios básicos de fuerza media es predominante sobre los sitios básicos fuertes, se explica la baja selectividad hacia la formación de propeno, el valor relativamente alto de la "basicidad", así como su más rápida desactivación.

No obstante las elevadas selectividades hacia la formación de propeno (97.1 %) sobre MgO(HCl) y hacia la formación de acetona (98.6%) sobre MgO(NH<sub>4</sub>OH), estos procesos van acompañados de deshidrogenación y de deshidratación como reacciones secundarias, respectivamente. Esto explica que el orden de reacción determinado en las condiciones de nuestros experimentos, aunque muy pequeño, no fue igual a cero como lo determinó Szabó *et al.* [79] para la deshidrogenación con 100% de selectividad. Estos mismos resultados avalan que el proceso de deshidratación sobre un óxido de magnesio obtenido por hidrólisis/condensación de dietóxido de magnesio, más que un resultado accidental debido a la posible formación contaminante de especies carbonato sobre la superficie del óxido –poco probable por las condiciones reductoras del medio de reacción–, es un resultado determinado por las características estructurales en la superficie de las preparaciones clorhídricas, las cuales a su vez fueron determinadas no sólo por el tratamiento térmico aplicado a los sólidos durante su activación, sino esencialmente por el procedimiento de obtención de los geles precursores del óxido de magnesio [68, 71, 97].

Como se ve, los resultados de actividad y selectividad permitieron evidenciar la naturaleza química de los sitios catalíticamente activos en la superficie de los sólidos estudiados, así como una estimación de su fuerza básica y de la ruta de reacción

más probable ( $E_{1cB}$ ) por la que se llevan a cabo los procesos de deshidratación y deshidrogenación sobre dichos sólidos. En este sentido, tales resultados confirman que las *reacciones de prueba* son un medio fiable para la caracterización de la reactividad química de los sitios superficiales en materiales óxido.

## 2.3. TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

### 2.3.1. INTRODUCCIÓN

Las cetonas reaccionan sobre catalizadores óxido para dar una variedad de productos debidos a *condensación aldólica*, *deshidratación intramolecular* y *desproporción intermolecular*. La mayoría de los estudios sistemáticos sobre estas reacciones se han realizado en fase líquida [98] y sugieren que son sitios básicos los responsables de la reacción [99], aunque algunos estudios de la condensación aldólica sobre alúminas modificadas, indican que el requerimiento podría ser un arreglo óptimo de sitios ácidos y básicos en la superficie del catalizador [100-102]. Las cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas han sido preparadas a escala de laboratorio por condensación aldólica en fase líquida [101], pero no se conocen reportes de la condensación en fase gaseosa [102].

Las reacciones antes señaladas pueden ser alteradas apreciablemente, cuando se hacen reaccionar mezclas de compuestos carbonílicos y alcoholes, sobre alúmina y otros óxidos catalíticos. Materiales como MgO, CaO, SrO, BaO y SiO<sub>2</sub>, se han empleado para hidrogenar cetonas con alcoholes en fase de vapor [103], estableciéndose que las reacciones principales que se llevan a cabo son *la reducción de la cetona por transferencia de hidrógeno desde el alcohol, seguida de la deshidratación del alcohol secundario formado* [104]. Estudios estereoquímicos y de efecto de sustituyentes, indican que *el mecanismo de estos procesos involucra la transferencia directa de iones hidruro desde el alcohol al compuesto carbonílico*. Así, la reacción entre acetofenona y etanol (o isopropanol), sobre óxidos como sílica o alúmina, produce la *deshidratación reductiva* de la cetona y se usa en la preparación de una importante materia prima como el estireno [105].

Las reacciones de reducción por transferencia de hidrógeno en fase gaseosa, han sido menos estudiadas que en fase líquida. Como métodos de síntesis ambos tipos de procesos presentan grandes semejanzas, no obstante que las reacciones en fase gaseosa suelen acompañarse de un mayor número de reacciones secundarias, al llevarse a cabo a temperaturas más elevadas. Con todo, una conveniente elección de *moléculas dadoras y aceptoras*, puede ayudar a conseguir mayores rendimientos que en la fase líquida.

Una reacción de síntesis particularmente difícil es la *reducción catalítica quimioselectiva* de cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas a alcoholes arílicos, Con excepciones, la reacción generalmente procede con formación de cetonas o alcoholes saturados [106, 107]. La reducción se lleva a cabo muy bien con hidruros estequiométricos, pero aun en tal caso es frecuente la obtención de productos totalmente reducidos [108].

No obstante, Kaspar *et al.* [109] ha reportado la reducción de cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas a los correspondientes alcoholes alílicos, por transferencia de hidrógeno desde 2-propanol empleando MgO como catalizador. Óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, BaO y otros, catalizan la reducción por transferencia de hidrógeno de cetonas simples [110], pero entre todos ellos el MgO ha mostrado la mayor quimioselectividad hacia la formación de alcoholes insaturados.

Dada la importancia que estas reacciones tienen para la síntesis orgánica, tomando en cuenta las peculiares propiedades superficiales ácido-base de las muestras de MgO que fueron discutidas en la sección anterior, consideramos pertinente determinar la capacidad de estos mismos sólidos para catalizar la reducción de acetona por transferencia de hidrógeno desde etanol como dador.

### 2.3.2. PRUEBA CATALÍTICA

Las dos series de catalizadores MgO evaluados mediante la descomposición de 2-propanol, incluyendo una preparación a pH neutro y una muestra comercial de MgO de *ICN Pharmaceuticals* (Tabla 2.6), fueron probados como catalizadores para

la reducción del grupo carbonilo de la acetona mediante transferencia de hidrógeno desde etanol.

TABLA 2.6. PREPARACIONES DE MgO EMPLEADAS. <sup>1</sup>

| PREPARACIÓN            | CATALIZADOR DE HIDRÓLISIS | pH DE HIDRÓLISIS |
|------------------------|---------------------------|------------------|
| MgO (Clorhídrica)      | Ác. Clorhídrico           | 3                |
| MgO (Acética)          | Ác. Acético               | 5                |
| MgO (S/Cat)            | Agua                      | 7                |
| MgO (Amónica)          | Hidróxido de Amonio       | 9                |
| MgO (ICN) <sup>2</sup> | —————                     | —————            |

<sup>1</sup>Calcinadas a 600 y 900°C (Series Primera y Segunda, respectivamente).

<sup>2</sup>Muestra comercial obtenida por método convencional.

La reacción se llevó a cabo en fase gaseosa, empleando el mismo tren catalítico acoplado a cromatógrafo de gases con detector FID empleado para la reacción de descomposición de 2-propanol (Fig. 2.2).

En una corrida típica, la actividad se midió empleando una muestra de 50 mg de catalizador que fue previamente reactivada en flujo de aire (60 mL/min), a la temperatura de 450°C durante dos horas. El catalizador fue entonces enfriado a la temperatura de reacción de 230°C, mediante una corriente de nitrógeno o de aire (30 mL/min), misma que posteriormente fue empleada para arrastrar desde un saturador, la mezcla de reactivos en fase de vapor hacia el lecho de catalizador en el microreactor. En el contenedor del saturador se colocó una mezcla etanol/acetona en la relación volumétrica 3:1 y se mantuvo dentro de un baño de agua y hielo a la temperatura de 5°C. Iniciada la reacción, periódicamente se introdujo a la columna cromatográfica una alícuota de la mezcla de reacción, por medio de una válvula de muestreo acoplada al cromatógrafo de gases; la actividad de los catalizadores fue monitoreada por un periodo de 60 minutos.

A la temperatura del saturador, las presiones de vapor del etanol y de la acetona fueron 16.05 y 83.59 torr, respectivamente. Así, los reactivos fueron alimentados

al micro-reactor en la relación *dador/aceptor* 1:5. Previamente se determinaron las condiciones óptimas de separación y se identificaron las firmas cromatográficas de cada uno de los componentes esperados en la mezcla de reacción mediante el análisis de patrones puros.

### 2.3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las condiciones de reacción que se describen, no se detectó transformación alguna al pasar acetona sobre la preparación amónica de MgO tratada a 900°C, tanto en flujo de nitrógeno como de aire. Sin embargo, en las mismas condiciones y sobre el mismo catalizador, *el etanol fue deshidrogenado y/o deshidratado en ambas atmósferas, aunque en menor grado en atmósfera inerte*. En flujo de nitrógeno apenas se detectó una traza de acetaldehído que desapareció rápidamente, pero en flujo de aire *el etanol fue principalmente deshidrogenado y en menor grado deshidratado* (conversiones de 6.3% en acetaldehído y de 0.6% en etileno).

Toda vez que acetaldehído y 2-propanol fueron detectados como únicos productos de reacción, cuando se hizo pasar la mezcla etanol/acetona sobre las muestras de MgO estudiadas, inferimos que tales sólidos catalizaron la reacción de transferencia de hidrógeno en las condiciones de reacción descritas.

En general, en ambas atmósferas los patrones de conversión total fueron muy semejantes para las muestras de MgO tratadas a 600°C, si bien *en presencia de oxígeno los catalizadores fueron menos activos que en atmósfera de nitrógeno*. Cabe resaltar que la preparación clorhídrica fue con mucho, la más activa y resistente a la desactivación durante la prueba catalítica en flujo de aire. Salvo este caso, todos los catalizadores sufrieron una marcada desactivación y su actividad prácticamente alcanzó el estado estacionario después de 20 minutos de reacción.

En flujo de nitrógeno, los catalizadores tratados a 900°C exhibieron un comportamiento muy semejante al descrito anteriormente, sobresaliendo la preparación clorhídrica con una actividad similar a la de la misma preparación tratada a 600°C,

actuando en flujo de aire. Se hace notar que las preparaciones a pH básico y neutro exhibieron una variación semejante en su actividad, pero opuesta al comportamiento más general observado para el resto de catalizadores, cuando la reacción se llevó a cabo en flujo de aire.

En particular, las conversiones a 2-propanol sobre las dos series de catalizadores y en flujo de nitrógeno, después de una moderada caída inicial se hicieron prácticamente constantes al cabo de 20 minutos de reacción. Resaltaron las conversiones sobre la preparación clorhídrica tratada a 900°C y sobre la preparación amónica tratada a 600°C. En contraste, cuando los catalizadores operaron en flujo de aire, las conversiones sufrieron caídas bastante pronunciadas en los primeros 25 minutos hasta prácticamente anularse. La conversión a acetaldehído sobre las dos series de sólidos y en ambas atmósferas de reacción, fue pequeña en prácticamente todos los casos, excepto para las preparaciones clorhídricas; en flujo de aire la preparación clorhídrica tratada a 600°C produce 5% de acetaldehído y la preparación amónica tratada a 900°C casi 4%.

Como en el caso de la descomposición de 2-propanol, la desactivación observada para las dos series de catalizadores MgO estudiados en la reacción de transferencia de hidrógeno, tanto en flujo de nitrógeno como en flujo de aire, fue analizada por medio del modelo de desactivación propuesto por T. López y colaboradores [81, 82], para catalizadores preparados de manera similar. De acuerdo con la expresión analítica en que se resume dicho modelo, las constantes de desactivación para cada catalizador fueron obtenidas de las pendientes de los gráficos  $C_0/C_t$  vs.  $t$  mostrados en las Figs. 2.12 a 2.15, donde  $C_0$  y  $C_t$  son las conversiones totales a tiempo cero y a tiempo  $t$ , respectivamente; en todos los casos, los datos experimentales fueron ajustados por regresión lineal.

En las Tablas 2.7 a 2.10 se presentan los valores de conversión total y de selectividad hacia los productos de reacción, medidas a 60 minutos de iniciada la reacción, con los catalizadores operando prácticamente en condiciones estacionarias.

Fig. 2.12. Transferencia de Hidrógeno entre Etanol y Acetona a 230°C, Sobre Catalizadores de Mg Tratados a 600°C.

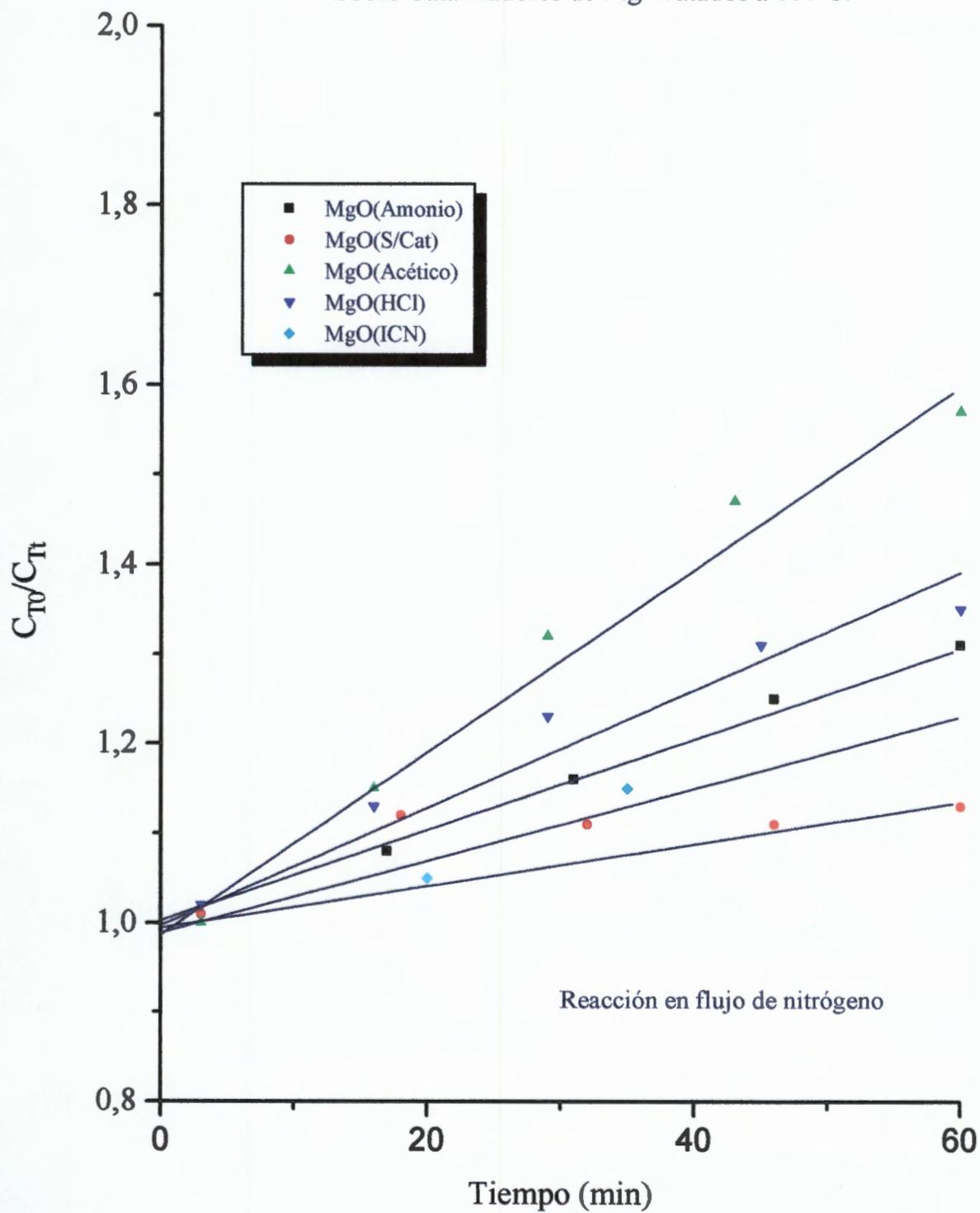


Fig. 2.13. Transferencia de Hidrógeno entre Etanol y Acetona a 230°C, Sobre Catalizadores de MgO Tratados a 600°C.

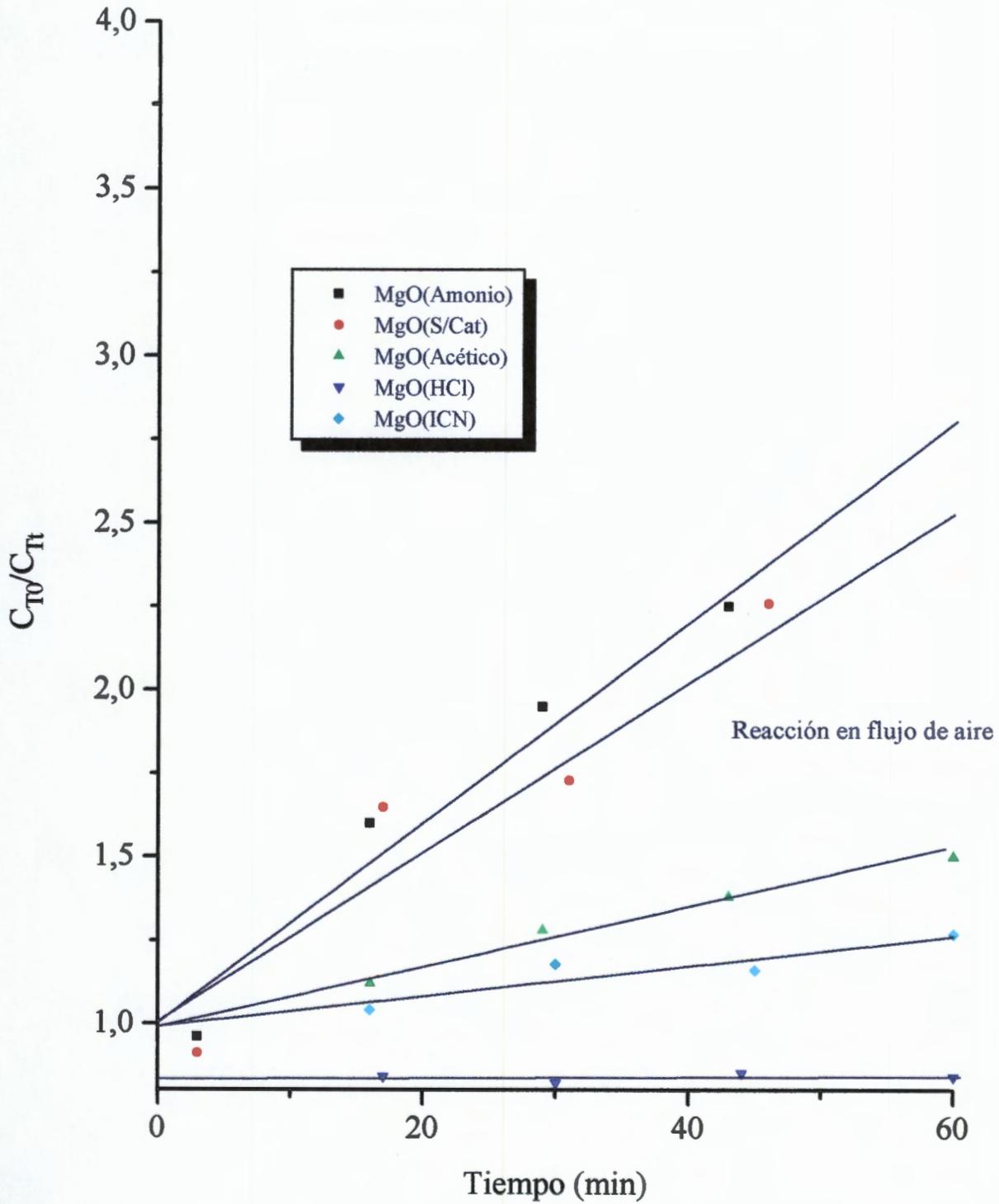


Fig. 2.14. Transferencia de Hidrógeno entre Etanol y Acetona a 230°C, Sobre Catalizadores de MgO Tratados a 900°C.

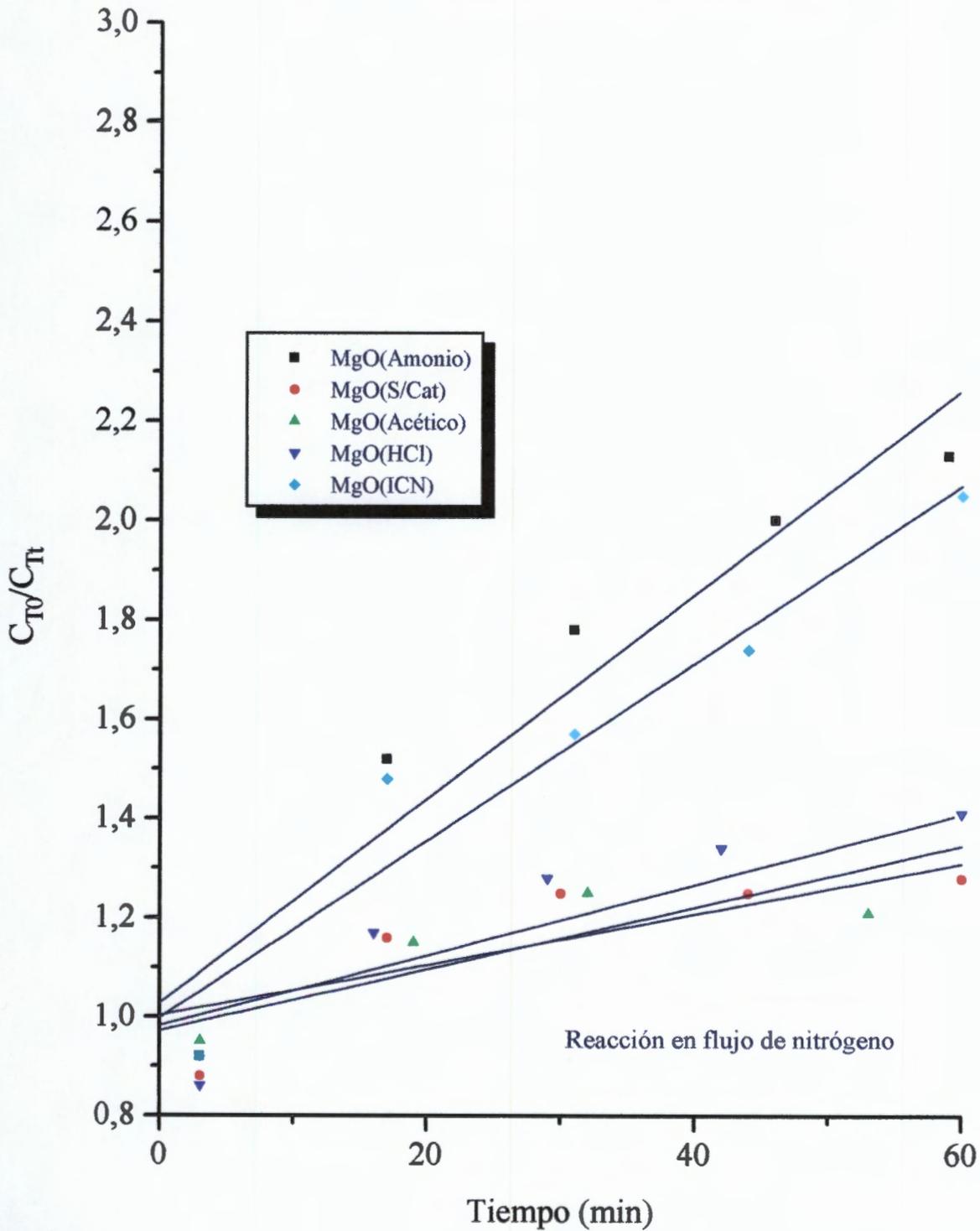
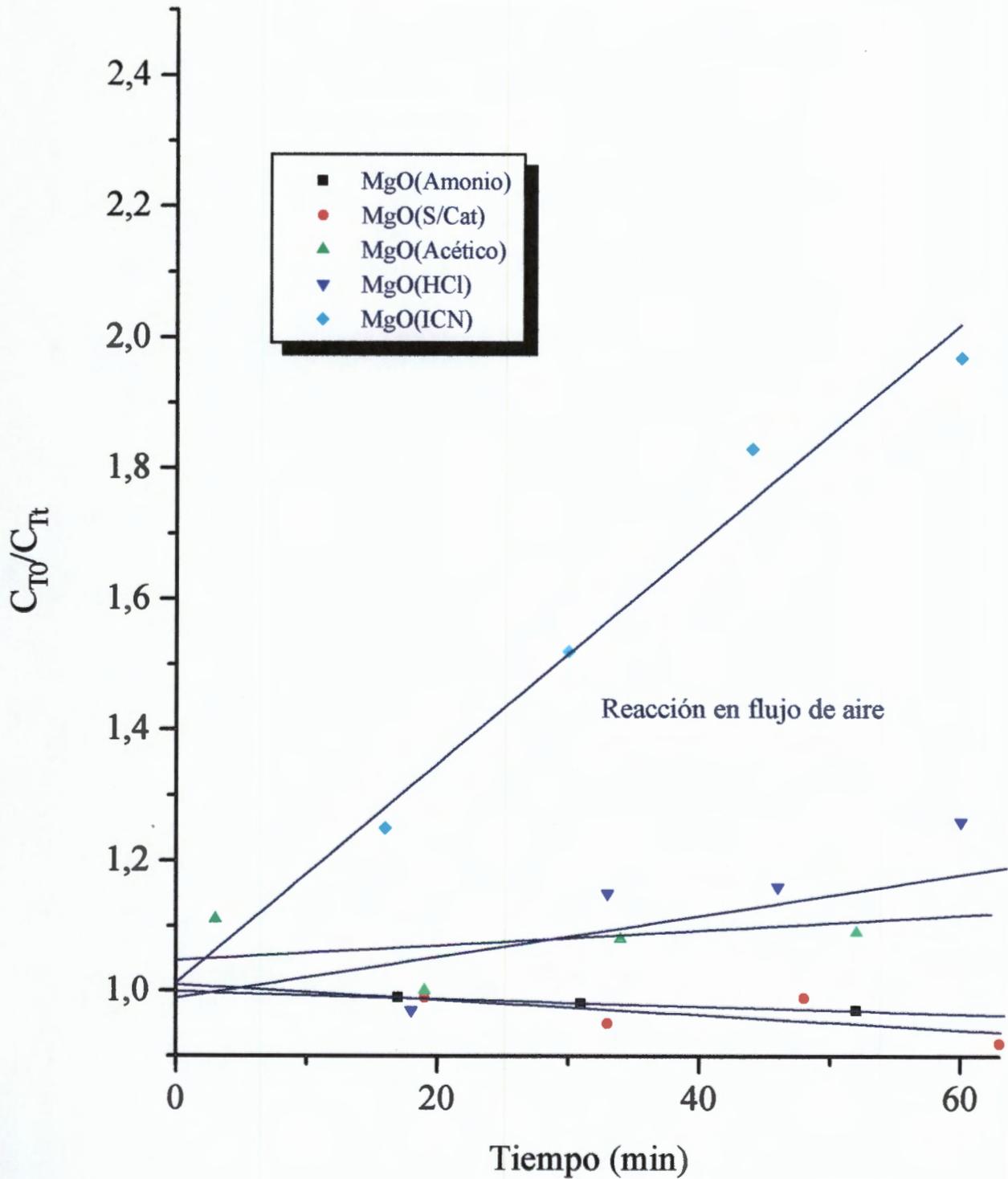


Fig. 2.15. Transferencia de Hidrógeno entre Etanol y Acetona a 230°C, Sobre Catalizadores de MgO Tratados a 900°C.



**TABLA 2.7.**  
**TRANSFERENCIA DE HIDROGENO ENTRE ETANOL Y ACETONA A 230°C**  
**SOBRE MgO TRATADO A 600°C Y EN FLUJO DE NITRÓGENO.**

| CATALIZADOR   | %C <sub>T</sub> <sup>0</sup> | K <sub>d</sub> <sup>1</sup> | % SELECTIVIDAD <sup>2</sup> |                                       |
|---------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
|               |                              |                             | CH <sub>3</sub> CHO         | CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> |
| MgO (HCl)     | 5.4                          | 6.6                         | 34.2                        | 65.8                                  |
| MgO (Acético) | 4.9                          | 10.2                        | 33.0                        | 66.8                                  |
| MgO (S/Cat)   | 4.5                          | 2.3                         | 31.9                        | 68.0                                  |
| MgO (Amonio)  | 5.6                          | 5.0                         | 33.0                        | 67.0                                  |
| MgO (ICN)     | 3.0                          | 4.0                         | 31.0                        | 69.0                                  |

<sup>0</sup> Conversión total inicial.

<sup>1</sup> Constante de desactivación ( $\times 10^{-3}$ ).

<sup>2</sup> Medida a 60 min después de iniciada la reacción.  
 Presiones de vapor 1:5 (etanol/acetona).

Los valores reportados en estas tablas caracterizan el comportamiento de los catalizadores de MgO durante el periodo más representativo de su funcionamiento. Tal comportamiento mostró diferencias respecto al reportado por otros autores, para óxido de magnesio comercial operando en condiciones similares de reacción [111].

**TABLA 2.8.**  
**TRANSFERENCIA DE HIDROGENO ENTRE ETANOL Y ACETONA A 230°C**  
**SOBRE MgO TRATADO A 600°C Y EN FLUJO DE AIRE.**

| CATALIZADOR   | %C <sub>T</sub> <sup>0</sup> | K <sub>d</sub> <sup>1</sup> | % SELECTIVIDAD <sup>2</sup> |                                       |
|---------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
|               |                              |                             | CH <sub>3</sub> CHO         | CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> |
| MgO (HCl)     | 4.5                          | 1.5                         | 96.0                        | 0.0                                   |
| MgO (Acético) | 3.0                          | 253.6                       | 86.3                        | 13.7                                  |
| MgO (S/Cat)   | 1.9                          | 90.7                        | 94.0                        | 6.0                                   |
| MgO (Amonio)  | 4.2                          | 299.3                       | 70.6                        | 29.4                                  |
| MgO (ICN)     | 2.2                          | 45.4                        | 100.0                       | 0.0                                   |

<sup>0</sup> Conversión total inicial.

<sup>1</sup> Constante de desactivación ( $\times 10^{-4}$ ).

<sup>2</sup> Medida a 60 min después de iniciada la reacción.  
 Presiones de vapor 1:5 (etanol/acetona).

**TABLA 2.9.**  
**TRANSFERENCIA DE HIDROGENO ENTRE ETANOL Y ACETONA A 230°C**  
**SOBRE MgO TRATADO A 900°C Y EN FLUJO DE NITRÓGENO.**

| CATALIZADOR   | %C <sub>T</sub> <sup>0</sup> | K <sub>d</sub> <sup>1</sup> | % SELECTIVIDAD <sup>2</sup> |                                       |
|---------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
|               |                              |                             | CH <sub>3</sub> CHO         | CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> |
| MgO (HCl)     | 6.9                          | 7.1                         | 35.3                        | 64.5                                  |
| MgO (Acético) | 2.9                          | 4.7                         | 34.5                        | 65.5                                  |
| MgO (S/Cat)   | 3.0                          | 4.6                         | 32.0                        | 68.0                                  |
| MgO (Amonio)  | 4.3                          | 20.6                        | 29.5                        | 70.5                                  |
| MgO (ICN)     | 4.4                          | 17.9                        | 27.0                        | 73.0                                  |

<sup>0</sup> Conversión total inicial.

<sup>1</sup> Constante de desactivación ( $\times 10^{-3}$ ).

<sup>2</sup> Medida a 60 min después de iniciada la reacción.  
 Presiones de vapor 1:5 (etanol/acetona).

**TABLA 2.10.**  
**TRANSFERENCIA DE HIDROGENO ENTRE ETANOL Y ACETONA A 230°C**  
**SOBRE MgO TRATADO A 900°C Y FLUJO DE AIRE.**

| CATALIZADOR   | %C <sub>T</sub> <sup>0</sup> | K <sub>d</sub> <sup>1</sup> | % SELECTIVIDAD <sup>2</sup> |                                       |
|---------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
|               |                              |                             | CH <sub>3</sub> CHO         | CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> |
| MgO (HCl)     | 3.4                          | 3.2                         | 100.0                       | 0.0                                   |
| MgO (Acético) | 4.0                          | 1.2                         | 100.0                       | 0.0                                   |
| MgO (S/Cat)   | 5.4                          | -1.2                        | 100.0                       | 0.0                                   |
| MgO (Amonio)  | 3.7                          | -0.4                        | 100.0                       | 0.0                                   |
| MgO (ICN)     | 1.3                          | 16.8                        | 64.1                        | 35.9                                  |

<sup>0</sup> Conversión total inicial.

<sup>1</sup> Constante de desactivación ( $\times 10^{-3}$ ).

<sup>2</sup> Medida a 60 min después de iniciada la reacción.  
 Presiones de vapor 1:5 (etanol/acetona).

Adicionalmente, estos resultados mostraron que la atmósfera de reacción generó condiciones que modificaron la acción de los sitios activos superficiales, definiendo rutas de reacción alternas a la transferencia de hidrógeno. *El comportamiento observado en la conversión y en la selectividad, indica que la reacción de transferen-*

*cia de hidrógeno entre etanol y acetona no fue el único proceso químico que ocurrió en la superficie de los catalizadores MgO estudiados, ya que en las condiciones de trabajo descritas los productos de reacción no se obtuvieron en la relación estequiométrica esperada 1:1.*

Una característica interesante de los catalizadores estudiados, es que después de sufrir evidentes procesos de desactivación son capaces de operar en condiciones de estado estacionario. Este comportamiento sugiere que aun cuando cierto grupo de sitios activos son bloqueados y deshabilitados durante el periodo inicial de la reacción, permanece otro que determina el comportamiento más general de los catalizadores y que son capaces de mantener la reacción prácticamente en condiciones de estado estacionario. En este sentido, cabe resaltar que independientemente de las condiciones de preparación de las muestras de MgO estudiadas, *en atmósfera oxidante todos los catalizadores se tomaron casi completamente selectivos hacia la formación de acetaldehído.*

Aceptando que los sólidos probados son capaces de catalizar la transferencia de hidrógeno entre etanol y acetona, es evidente que los rendimientos de 2-propanol y acetaldehído no fueron determinados únicamente por dicho proceso. En efecto, *todas las muestras de MgO probadas rindieron una mayor proporción de 2-propanol respecto de la de acetaldehído, cuando la reacción se realizó en atmósfera de inerte* (Figs. 2.16 y 2.17), Aunque en el periodo inicial de la reacción esta proporción varió de catalizador a catalizador, fue notorio que al establecerse el estado estacionario todos ellos prácticamente se comportaron del mismo modo, produciendo aproximadamente dos veces más 2-propanol que acetaldehído a 60 minutos de iniciada la reacción.

El comportamiento de los sólidos tratados a 600 y 900°C fue bastante diferente al operar en presencia de oxígeno (Figs. 2.18 y 2.19). Con valores iniciales de la relación  $\%C_{2p}/\%C_{Ac}$  más pequeños que en el caso de la atmósfera inerte, se observó una drástica caída de dicha razón durante los primeros 25 minutos, hasta hacerse

Fig. 2.16. Transferencia de Hidrógeno Entre Etanol y Acetona a 230°C, Sobre Catalizadores de MgO Tratados a 600°C.

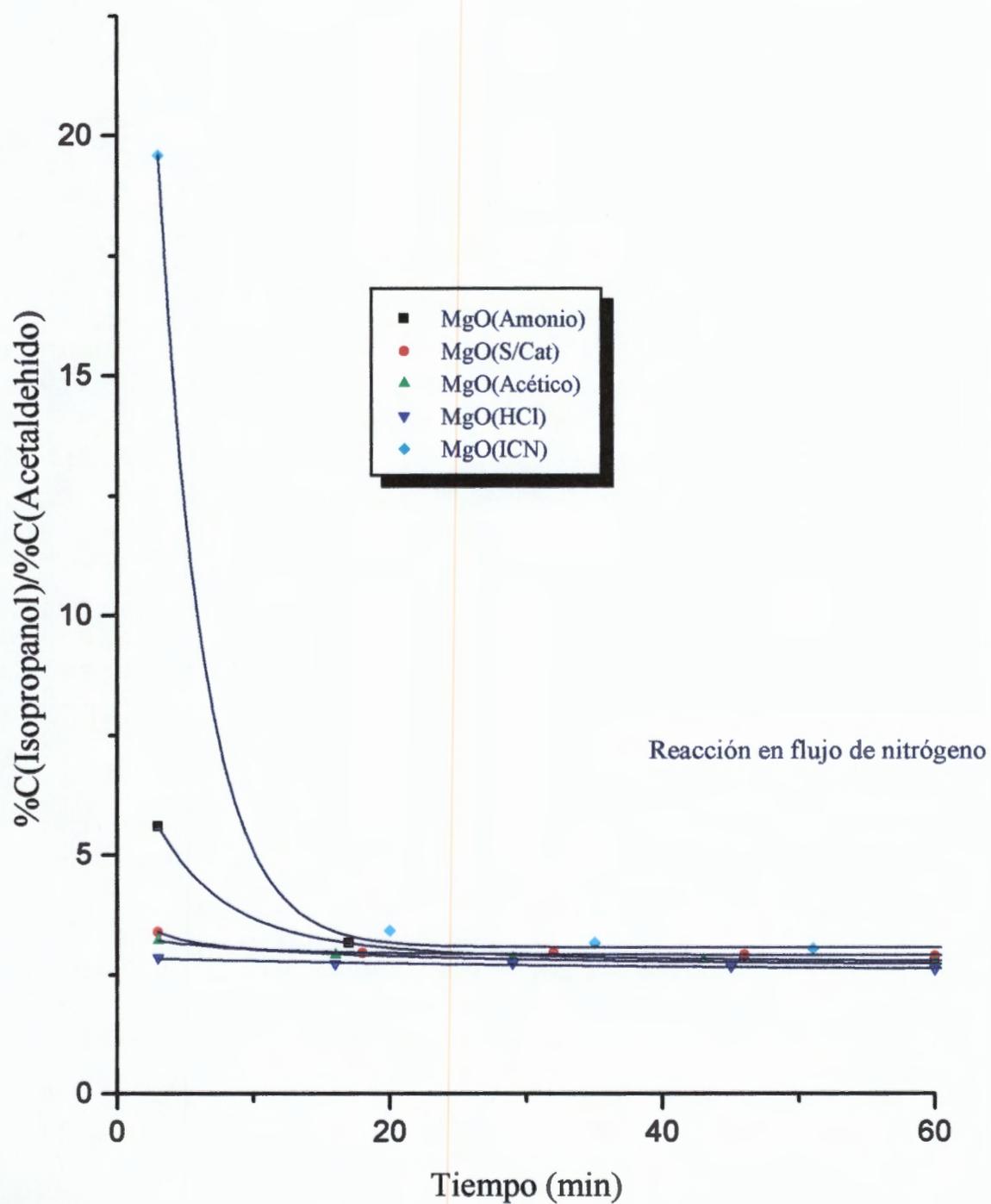


Fig. 2.17. Transferencia de Hidrógeno Entre Etanol y Acetona a 230°C,  
Sobre Catalizadores de MgO Tratados a 900°C.

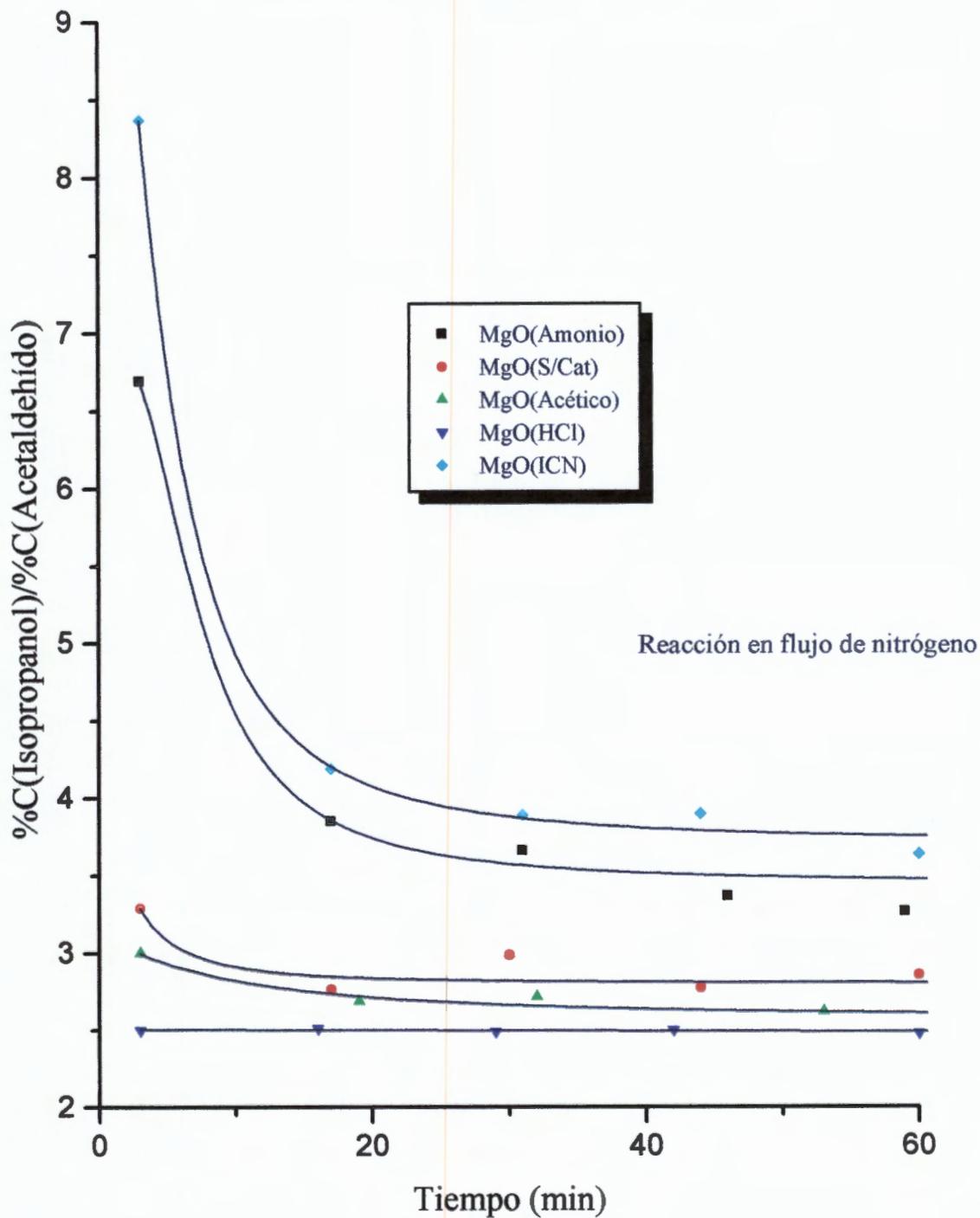


Fig. 2.18. Transferencia de Hidrógeno Entre Etanol y Acetona a 230°C, Sobre Catalizadores de MgO Tratados a 600°C.

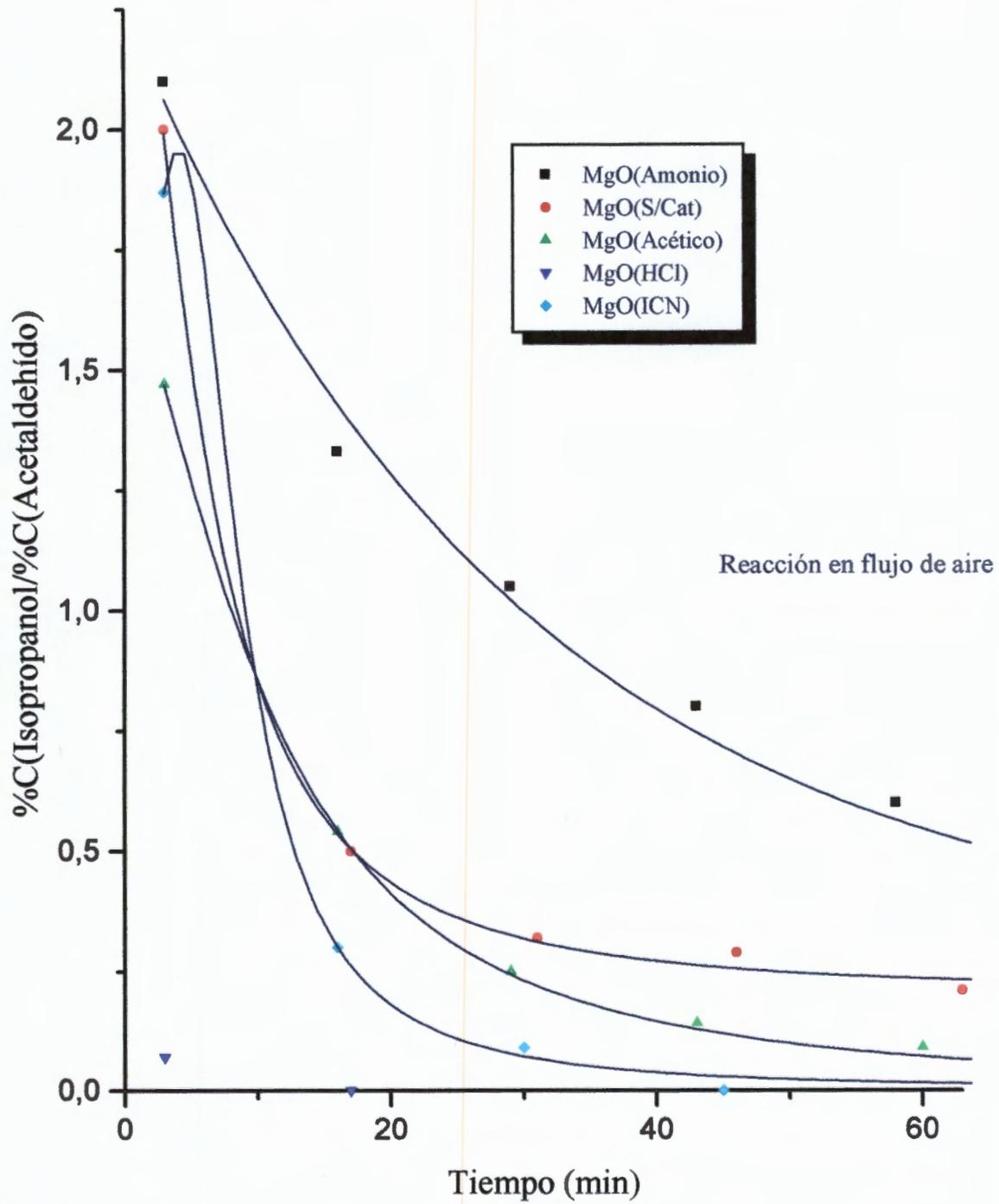
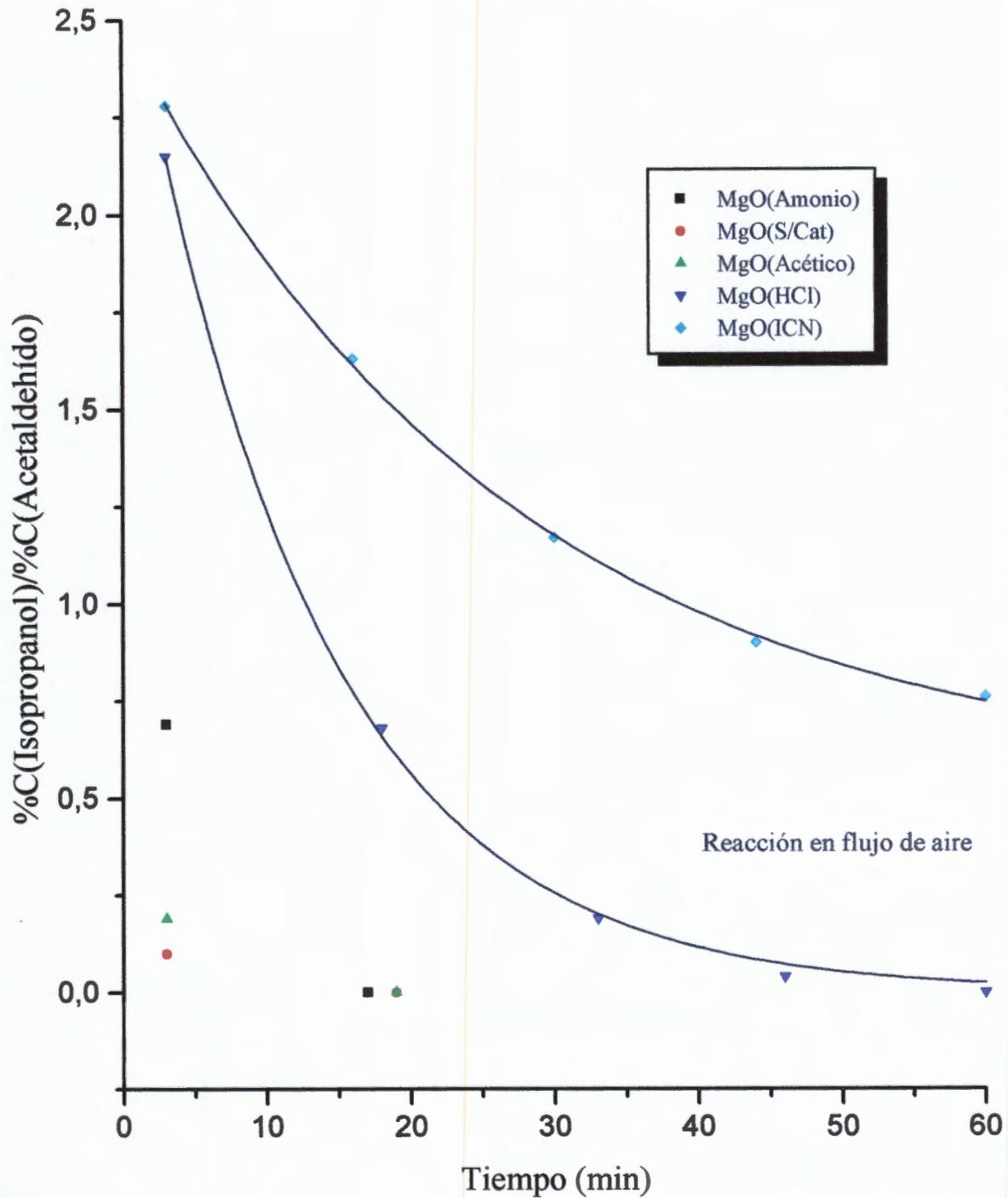


Fig. 2.19. Transfencia de Hidrógeno Entre Etanol y Acetona a 230°C,  
Sobre Catalizadores de MgO Tratados a 900°C.

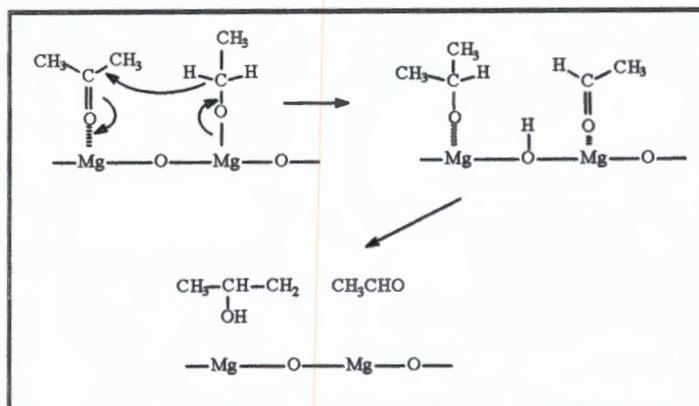


menor a la unidad. En estas experiencias resalta el caso particular de la preparación clorhídrica, que apenas produce una ínfima cantidad de 2-propanol durante los primeros minutos de reacción. No obstante que de acuerdo con nuestros supuestos sería la preparación con la densidad más importante de sitios básicos fuertes, la reacción de transferencia de hidrógeno parece exigir otros requerimientos de los sitios catalíticamente activos en los sólidos MgO evaluados.

Luego entonces, en la superficie de todos los sólidos MgO deben existir sitios capaces de adsorber moléculas de acetona y etanol desde la fase gaseosa, y de activarlas en configuraciones tales que puedan interaccionar para realizar la reducción del grupo carbonilo de la acetona, mediante la transferencia de hidrógeno desde una especie formada después de la adsorción del etanol.

Esta idea se fundamenta en el hecho de que cuando un alcohol se adsorbe en la superficie de un óxido metálico, se forman especies alcóxido que resultan más aniónicas cuanto más electropositivo es el componente metálico del óxido [112-116]; el comportamiento cinético de tales especies parece depender marcadamente de sus propiedades enlazantes [115]. Asimismo, el análisis infrarrojo de las especies adsorbidas sobre MgO –después de remover una fase gaseosa reactante etanol/acetona–, ha confirmado las vibraciones de alargamiento de enlaces C–O de la especie etóxido adsorbida y C=O de acetona débilmente adsorbida sobre iones magnesio, pero no la del enlace de coordinación de especies 2-propóxido [114].

Apoyándonos en esta evidencia, podemos esperar que *en la superficie de las muestras MgO estudiadas haya sitios capaces de adsorber y activar las moléculas de los reactivos, de modo que ocurra la polarización del grupo carbonilo de la acetona y la formación de la especie etóxido*. Si la especie alcóxido esperada es realmente muy negativa, la transferencia de hidrógeno deberá realizarse por cesión de iones hidruro, como se representa en el siguiente esquema de reacción:



Mecanismo de la transferencia de hidrógeno entre etanol y acetona.

Aunque este mecanismo explica la transformación de una molécula de acetona en 2-propanol y de una molécula de etanol en acetaldéhid, no aclara porqué cuando los catalizadores MgO operan en atmósfera inerte producen de dos a tres veces más 2-propanol, desde el inicio de la reacción y hasta que alcanza su estado estacionario. Ha sido reportado que el 2-propanol puede ser formado a través de la alcoholísis con etanol en una reacción de transferencia de hidrógeno en fase homogénea [111]. No obstante, dado que para cada corrida de prueba el análisis cromatográfico de las mezclas de reacción sólo reveló la presencia de los picos de acetaldéhid, etanol, acetona y 2-propanol, nos resulta difícil establecer alguna ruta de reacción que sea congruente con la observación experimental y con las propiedades químicas conocidas para alcoholes, aldehídos y cetonas; en casi todos los casos fue detectada una traza de etileno.

Si como parte de los procesos que se llevan a cabo sobre nuestros catalizadores el esquema de reacción propuesto es válido, *los cationes metálicos Mg<sup>2+</sup> jugarían un papel más importante, que aquél que hemos supuesto en el caso de la descomposición de 2-propanol.* Más allá de los bajos valores de acidez determinados por las mediciones calorimétricas, por razones estructurales, en la superficie de los sólidos MgO estudiados debe haber cationes metálicos coordinados de distintas maneras, los cuales deben ser capaces de activar moléculas de etanol y acetona para la transferencia de hidrógeno bajo las condiciones descritas. No obstante, los factores de

densidad y fuerza ácida determinados por la técnica *TPD*, corresponden con el hecho de que la acetona no sufrió deshidratación reductiva directa, ya que la producción de propeno no fue observada.

En flujo de nitrógeno, los sólidos tratados a 900°C también catalizaron la transferencia de hidrógeno entre etanol y acetona. Llama la atención que dichos catalizadores se comportaron de manera semejante a las muestras MgO calcinadas a 600°C, en las mismas condiciones de trabajo. Esta observación indica que si bien el incremento en la temperatura de calcinación influyó en los parámetros reticulares y en el tamaño promedio de partícula de los sólidos estudiados, prácticamente no introdujo grandes diferencias en la población y fuerza promedio de los sitios catalíticamente activos en la transferencia de hidrógeno, resultando innecesario el tratamiento térmico a 900°C como procedimiento de activación. El comportamiento de la muestra MgO(*ICN*) se tomó como referencia para comparar las propiedades catalíticas del resto de los sólidos estudiados.

Como ya se mencionó, la actividad y la selectividad de los catalizadores MgO en la reacción de transferencia de hidrógeno en presencia de oxígeno fueron dramáticamente afectadas. No obstante que el patrón de la conversión total para el conjunto de catalizadores tratados a 900°C aparece complejo, la variación de la razón  $\%C_{2p}/\%C_{Ac}$  como función del tiempo muestra una tendencia sencilla para todos ellos. La caída abrupta de dicha razón en estas condiciones de reacción, revela algún tipo de fenómeno que impide que los catalizadores realicen de manera sostenida el proceso de la transferencia de hidrógeno. Considerando que la cantidad de acetona adsorbida sobre MgO es mucho menor que la de etanol [111] y la presencia de oxígeno en el medio de reacción, podemos entender que no obstante haber cinco veces más moléculas de acetona que de etanol en la corriente de reactivos que pasa a través del lecho catalítico, las moléculas de acetona débilmente adsorbidas difícilmente sufrirán transformación alguna debido a las condiciones oxidantes que impiden su reducción a 2-propanol. Sin embargo, esta situación no debe afectar a la población predominante de sitios pares Mg-O de fuerza básica media sobre los que el etanol

será claramente deshidratado para producir acetaldehído, prácticamente de manera selectiva a través del mecanismo discutido en la sección anterior. Siendo un hecho conocido la adsorción de  $O_2$  en la superficie de MgO [5], la posible competencia por los sitios donde se adsorben etanol y acetona podría limitar la transferencia de hidrógeno en el periodo inicial de la reacción, hasta establecerse los equilibrios de adsorción.

No hay duda de que hay muchas cuestiones por contestar, sin embargo, esta parte de nuestro trabajo pone de manifiesto que las muestras de MgO estudiadas son capaces de realizar la transferencia de hidrógeno, de modo más selectivo que los catalizadores basados en alúmina ácida o básica [105]. Tal selectividad parece posible en virtud de la flexibilidad del método de preparación empleado, que permite regular la naturaleza y la fuerza de los sitios activos en la superficie del MgO sintetizado.

**PARTE III**

**REACTIVIDAD QUÍMICA DE Ru/MgO:  
HIDROGENACIÓN DE CARVONA**

### 3.1. INTRODUCCIÓN.

El proceso de adición de hidrógeno a un doble enlace es una de las reacciones catalíticas más frecuente en la industria de químicos finos. Pero las moléculas orgánicas de interés para esta clase de síntesis usualmente presentan diferentes tipos de insaturación, de modo que la hidrogenación puede dar como resultado productos diferentes de los cuales quizá sólo uno es el deseado. Por estas razones, es primordial hacer una cuidadosa elección de cada una de las variables que pueden influir sobre la reacción, *a fin de maximizar selectivamente el rendimiento del producto de interés* [117].

Sin embargo, a diferencia de otras reacciones útiles para la síntesis orgánica, las condiciones usadas para una hidrogenación determinada generalmente se eligen basándose en alguna correlación empírica y no en el conocimiento del mecanismo de la reacción. En el caso de compuestos insaturados polifuncionales, se ha establecido que las moléculas se reducen por medio de mecanismos de etapas sucesivas, aunque *los patrones de selectividad para una hidrogenación determinada dependen de la reactividad de los grupos insaturados, de los posibles efectos estéricos, así como del catalizador empleado* [118]. No obstante algunas guías generales ya bien probadas, la elección final del catalizador casi siempre se determina por la experiencia recabada sobre su selectividad, su resistencia al envenenamiento y otras consideraciones que no son fácilmente predecibles [119, 120].

De este modo, el asunto de la selectividad cobra gran importancia en este tipo de reacciones y con ello la correcta elección del catalizador de hidrogenación. La necesidad de emplear las condiciones más suaves posibles y, por tanto, el catalizador más activo, frecuentemente hace que la elección recaiga en alguno de los metales nobles. Los metales de este grupo son todos catalizadores de hidrogenación excepcionalmente activos. La mayoría de los grupos funcionales pueden ser reducidos bajo condiciones suaves sobre cualquiera de estos catalizadores, aunque muchos procesos industriales de hidrogenación se llevan a cabo a presión y/o tempera-

tura elevada, para hacer más eficiente el uso del metal y del equipo de hidrogenación.

En particular, el rutenio ha encontrado numerosas aplicaciones como catalizador de hidrogenación, ya sea como óxido o como metal soportado. Tiene un valor considerable en la reducción de toda una serie de grupos funcionales y de sistemas cíclicos. Es activo a 70-100°C de temperatura y a 60-70 atm de presión. De hecho puede ser el mejor catalizador disponible para hidrogenaciones a presiones moderadamente altas y al mismo tiempo es más resistente al envenenamiento que otros catalizadores. Con todo esto, la aplicación de catalizadores de rutenio en reducciones a baja presión es bastante limitada, ya que presenta pérdida de selectividad en reducciones sucesivas. Entre los estudios de esta clase de reacciones, destaca la aplicación de algunos sistemas bimetálicos (Pt aleado con Co, Ru, Sn, Ga y Ge) soportados en alúminas modificadas y zeolitas en la hidrogenación selectiva de aldehídos y cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados [121-127], pero los reportes acerca del empleo de catalizadores de rutenio soportado en la hidrogenación selectiva de cetonas terpénicas como la carvona son escasos [121, 128-130].

Tomando en cuenta que el principal problema para la síntesis de químicos finos es la reducción selectiva de moléculas orgánicas con diferentes grupos funcionales no saturados, así como la ventaja que tiene el empleo de catalizadores sólidos en reacciones en fase líquida, un segundo objetivo del trabajo que se presenta fue determinar, en comparación con sistemas Ru/SiO<sub>2</sub>, si las propiedades catalíticas de rutenio depositado en MgO obtenido por vía convencional son afectadas por la naturaleza química superficial del soporte y por el procedimiento de preparación de los catalizadores. Para ello, los catalizadores se probaron en la hidrogenación de carvona y los resultados se compararon con el comportamiento exhibido por un catalizador de hidrogenación típico como Pt/SiO<sub>2</sub>, bajo las mismas condiciones de reacción. Estas reacciones resultan particularmente interesantes, en razón de que sus productos (alcoholes y cetonas insaturadas) son valiosos como materia prima en reacciones de síntesis orgánica.

### 3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

#### 3.2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

Se preparó una serie de catalizadores de rutenio soportado (**Serie I**), por medio del método de impregnación a partir de una solución acuosa de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ICN Pharmaceuticals). Los soportes empleados fueron MgO (ICN Pharmaceuticals, 40  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y  $\text{SiO}_2$  (Akzo Chemie F-2, 400  $\text{m}^2/\text{g}$ ), los cuales fueron calcinados previamente en flujo de aire (40 mL/min) a 450°C durante 24 horas para su activación. El contenido metálico de rutenio en estos catalizadores fue de 2 y 5 % en peso, respecto a la masa del soporte.

TABLA 3.1. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA HIDROGENACION DE CARVONA.

| CATALIZADOR              | PRECURSOR METALICO                                | NOMENCLATURA       |
|--------------------------|---|--------------------|
| Pt/SiO <sub>2</sub> (2%) | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O | PS2                |
| Ru/SiO <sub>2</sub> (2%) | RuCl <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O               | RS2                |
| Ru/MgO (2%)              | RuCl <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O               | RM2                |
| Ru/MgO (5%)              | RuCl <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O               | RM5                |
| Ru/SiO <sub>2</sub> (1%) | Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> | R <sub>2</sub> S1* |
| Ru/SiO <sub>2</sub> (1%) | Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>                | R <sub>3</sub> S1* |
| Ru/SiO <sub>2</sub> (1%) | H <sub>4</sub> Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> | R <sub>4</sub> S1* |
| Ru/MgO (1%)              | Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> | R <sub>2</sub> M1* |
| Ru/MgO (1%)              | Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>                | R <sub>3</sub> M1* |
| Ru/MgO (1%)              | H <sub>4</sub> Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> | R <sub>4</sub> M1* |

\* Catalizadores de la Serie II.

Asimismo, se preparó otra serie de catalizadores de rutenio soportado (**Serie II**), impregnando la sílica con soluciones de los complejos  $\text{Ru}_2(\text{CO})\text{Cl}_4$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y  $\text{H}_4\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ , disueltos en una mezcla hexano-cloroformo en las cantidades adecuadas para depositar 1 % en peso de fase metálica. Los sólidos impregnados de la Serie I fueron calentados suavemente para evaporar el solvente y posteriormente some-

tidos a un proceso de reducción en flujo de hidrógeno (60 mL/min) a 400°C durante 4 horas. Después de secarse, los sólidos de la *Serie II* fueron sometidos a un proceso de reducción en flujo de hidrógeno, calentando desde temperatura ambiente hasta 100°C a razón de 4°C/min, manteniendo la temperatura constante durante 30 minutos; luego hasta 200°C sostenidos por otros 30 minutos y, finalmente, calentando hasta 400°C manteniendo la temperatura durante otras 4 horas. Los catalizadores reducidos fueron enfriados a temperatura ambiente en flujo de hidrógeno y almacenados en frascos cerrados. Siguiendo el procedimiento de preparación de los catalizadores de la primera serie y para fines de comparación, también se fabricó un catalizador de platino soportado en sílica a partir de ácido hexacloroplatínico. La Tabla 3.1 muestra la relación de los catalizadores preparados y la nomenclatura elegida para su identificación.

### 3.2.2. PRUEBA CATALÍTICA.

La actividad y selectividad de los catalizadores preparados, fueron evaluadas empleando como reacción de prueba la hidrogenación de carvona, la cual se llevó a cabo en un reactor Parr para reacciones a alta presión. El reactor se cargó con 200 mL de hexano, 3 mL de carvona (Aldrich) y 100 mg del catalizador en cuestión. Después de cerrarlo herméticamente, el interior se purgó dos o tres veces con gas nitrógeno y, finalmente, se cargó con hidrógeno a la presión de 20.4 atm (300 psi). El reactor se introdujo en la celda de calentamiento para elevar su temperatura a 100°C, fijando una velocidad de agitación de 150 rpm. El curso de la reacción fue seguido en el tiempo por 60 minutos, retirando periódicamente muestras de la mezcla reaccionante por medio de la válvula de muestreo y analizándolas en un cromatógrafo de gases con detector de ionización por flama; el tiempo inicial de la reacción se consideró a partir del momento en que se alcanzó la temperatura de reacción (unos 16 minutos, después de iniciado el calentamiento y la agitación).

En todos los caso, los catalizadores se reactivaron previamente a 400°C en flujo de hidrógeno (60 mL/min.) durante 2 horas. La separación de los componentes

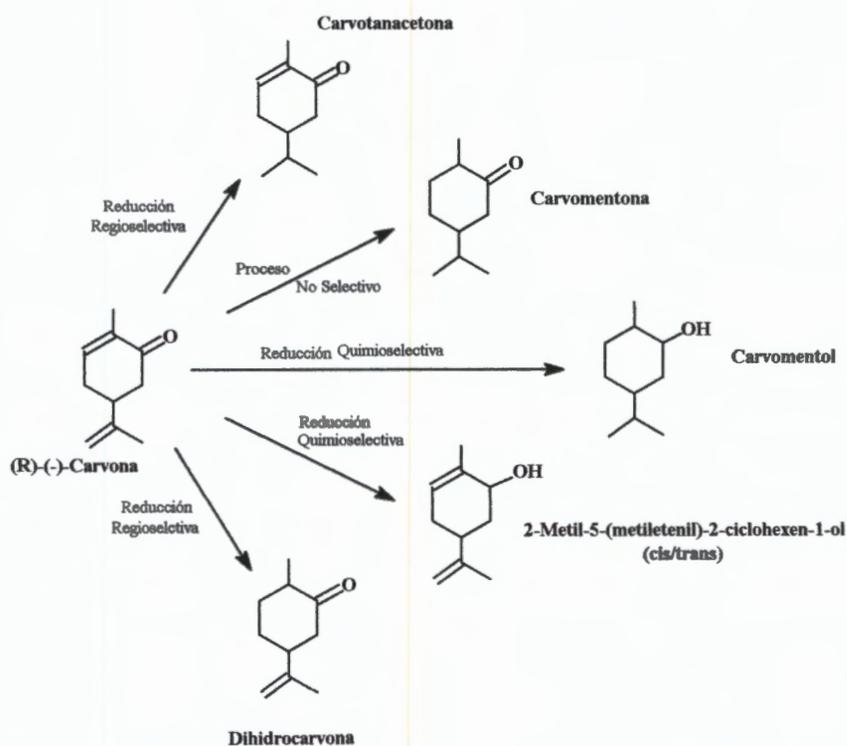
de las mezclas de reacción se realizó mediante una columna empacada con 5 % de FFAP sobre Chromosorb W (80/100), operando en modo isotérmico.

Adicionalmente, se realizó otra serie de experimentos en los que la hidrogenación de carvona se llevó a cabo sobre muestras del catalizador R<sub>3</sub>S1 a presiones entre 20.4 y 61.24 atm (300-90 psi), siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

### 3.3. RESULTADOS Y DISCUSION.

La primera medida cuantitativa del acto catalítico es la velocidad de la reacción denominada *actividad* del catalizador. Para catalizadores metálicos soportados, la mejor medida de la velocidad es la actividad por sitio activo, la cual resulta muy útil para comparar la actividad de catalizadores diferentes. Sin embargo, la actividad de un catalizador es raramente su característica más importante, la *selectividad* del catalizador, definida como la razón entre la velocidad de una reacción deseada y la suma de las velocidades de otras reacciones laterales no deseadas, es frecuentemente una propiedad más importante pero también más difícil de comprender. La selectividad es un parámetro cinético, cuya medida permite establecer hipótesis sobre el mecanismo o las etapas de las reacciones del sistema estudiado. En general, desde el punto de vista termodinámico una reacción química puede ocurrir por diferentes rutas, luego entonces, se entiende que la función de un catalizador es la de activar a las especies reactivas y de orientar su transformación en una dirección particular.

En esta parte del trabajo se estudiaron las propiedades catalíticas de rutenio soportado en MgO y SiO<sub>2</sub> de marca comercial, en la hidrogenación de una molécula poli-insaturada. Aunque en la carvona hay sólo tres sitios en los cuales puede ocurrir la adición de hidrógeno, dependiendo del sistema catalítico empleado, se han identificado cinco posibles rutas de hidrogenación como se muestra en el *Esquema 3.1* [131].



**Esquema 3.1.** Rutas de reacción en la hidrogenación catalítica de carvona.

El análisis de las mezclas de reacción obtenidas en las pruebas catalíticas, indicó que los sólidos estudiados tienen la capacidad para llevar a cabo la hidrogenación de carvona, promoviendo la adición de hidrógeno a los dobles enlaces. Excepto la dihidrocarvona y los alcoholes insaturados (carveoles), los otros posibles productos de hidrogenación de la carvona fueron identificados [132]. Tanto los datos de la conversión como los de la selectividad de los catalizadores, son presentados en los siguientes gráficos como funciones del tiempo de reacción; con excepciones, los datos experimentales recabados fueron ajustados por regresión polinomial mediante un programa de cómputo.

Salvo el caso de los sistemas RM2 y R<sub>2</sub>S1, sobre todos los demás catalizadores la carvona fue casi totalmente convertida en alrededor de 65 minutos de reacción (Figs. 3.1-2). A lo largo de pruebas catalíticas equivalentes, el análisis de las curvas

Fig. 3.1. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/MgO a 100°C y 300 psi de Hidrógeno.

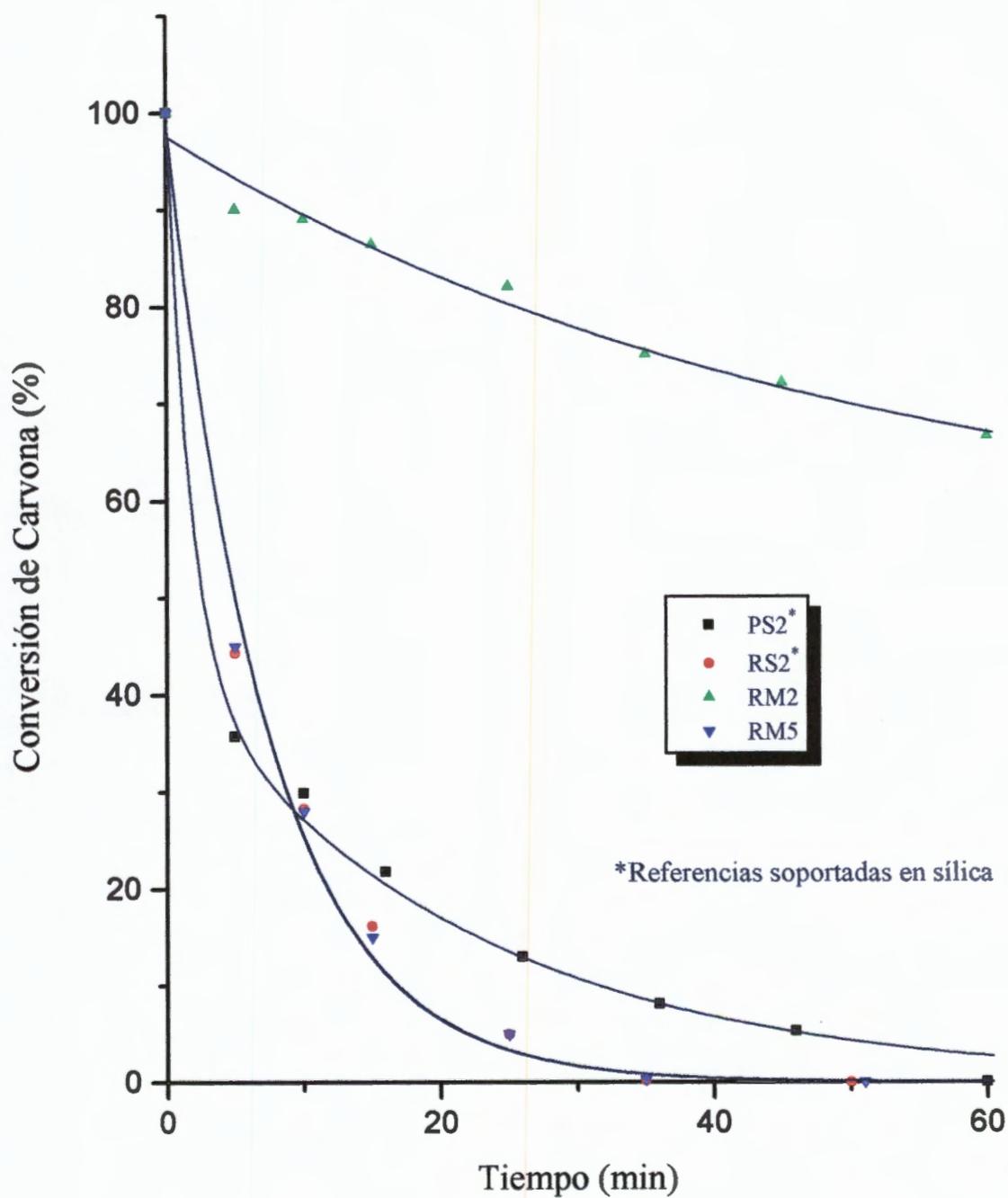
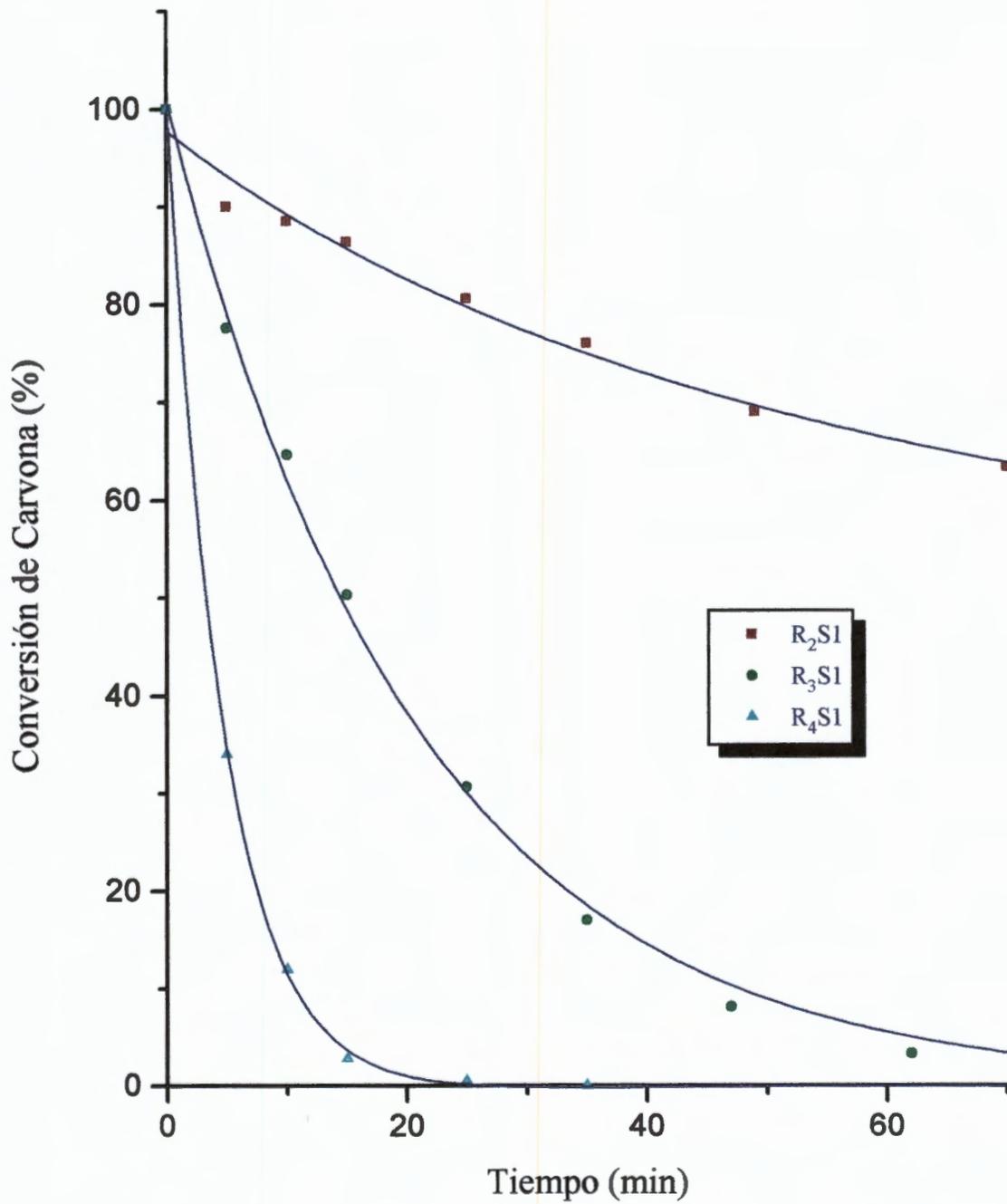


Fig. 3.2. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y 300 psi de Hidrógeno



cinéticas para el consumo de la carvona indicó que para los sólidos de la **Serie I** la actividad varía en la secuencia



mientras que para los sólidos de la **Serie II** lo hizo en el orden



Cabe hacer notar que el sistema RM5 exhibió una actividad casi idéntica a la de RS2, aun cuando su carga metálica es mayor, en tanto que el sistema RM2 con una carga metálica semejante a la de RS2 resultó ser mucho menos activo. El factor común entre estos catalizadores fue el método de preparación, donde se empleó una solución acuosa de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ . Si el método de preparación influyó de alguna manera en el rendimiento de los catalizadores de rutenio soportados en magnesia, muy probablemente fue de manera mecánica [132, 133]. Ha sido determinado que en la preparación de catalizadores metálicos soportados, la adición de las soluciones acuosas que contienen los iones precursores de la fase metálica activa puede modificar fuertemente al soporte. La hidrólisis producida durante la etapa de impregnación del óxido de magnesio, transforma a la fase *periclasa* del MgO en *brucita* que es precursor del MgO. De este modo, es probable que la superficie de las partículas metálicas sean parcialmente bloqueadas por una especie de parches de MgO, que se forman durante el secado y los tratamientos térmicos de reducción de la fase metálica, al descomponerse la *brucita* en óxido de magnesio.

Estos procesos explicarían la disminución sustancial en la actividad de sistemas como RM5, para el que cabe esperar –en razón de su carga metálica– la formación de partículas metálicas de dimensiones considerables con superficies marcadamente salpicadas de costras de óxido de magnesio, que bloquean los sitios metálicos que se requieren para que una estructura tan particular como la molécula de carvona –con dobles enlaces olefínicos en planos diferentes –, sea adsorbida adecuadamente sobre las partículas metálicas y pueda adicionar hidrógeno.

El efecto antes descrito y su posible causa no se observó en el caso de los catalizadores de rutenio soportado en  $\text{SiO}_2$ , según se desprende del análisis de la actividad total observada para el sistema RS2 cuando se compara con RM2 y RM5. Sin embargo, en comparación con RM5, es evidente que la actividad de RS2 también es fuertemente determinada por el área específica diez veces mayor del soporte  $\text{SiO}_2$ , que debe inducir una mayor dispersión y una mayor eficiencia de una carga metálica de la misma naturaleza química. Aún así, más allá del efecto mecánico del soporte y de las propiedades intrínsecas de los metales, la idea de un posible efecto electrónico del soporte se toma bastante factible, si se quiere explicar la diferencia en actividad entre los sistemas PS2 y RS2.

Por otro lado, nuestros resultados experimentales indican que la actividad del sistema  $\text{R}_3\text{S1}$  refleja un efecto típico al incrementarse la presión del hidrógeno (Fig. 3.3). Este factor evidentemente favorece la disponibilidad de hidrógeno desde la superficie del catalizador, mejorando la velocidad del proceso global y de ciertas etapas en particular.

### 3.3.1. HIDROGENACIÓN DEL DOBLE ENLACE EXOCÍCLICO.

En las condiciones de reacción descritas, los sólidos estudiados realizaron la reducción del enlace exocíclico de la carvona en forma no selectiva, ya que desde el inicio de la reacción se obtuvieron productos de hidrogenación diferentes a la *carvotanacetona* (Figs. 3.4-9). En principio, este hecho es indicio de que no hubo limitaciones por transporte de material y de que las condiciones de agitación permitieron el contacto íntimo de los reactivos en sus estados adsorbidos.

Las curvas cinéticas de los productos de reacción mostraron formas características que corresponden a procesos que se realizan en etapas sucesivas. Al comparar estos resultados, no deja de llamar la atención que la curva cinética de *carvotanacetona* producida sobre PS2 resulte muy aplanada, como reflejo de la acción característica de un catalizador altamente hidrogenante.

Fig. 3.3. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y a Presiones Diferentes de Hidrógeno

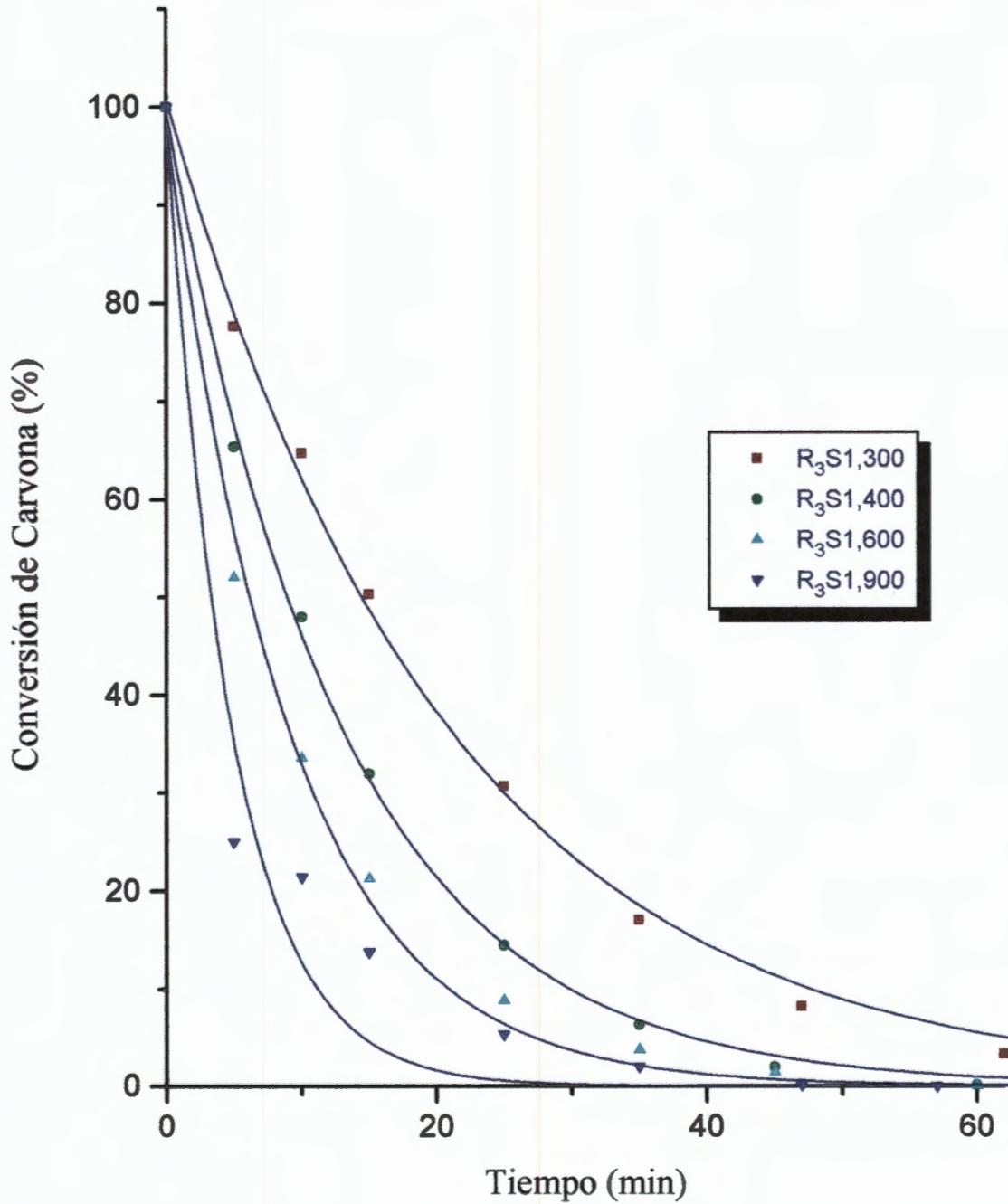


Fig. 3.4. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/MgO a 100°C y a 300 psi de Hidrógeno.

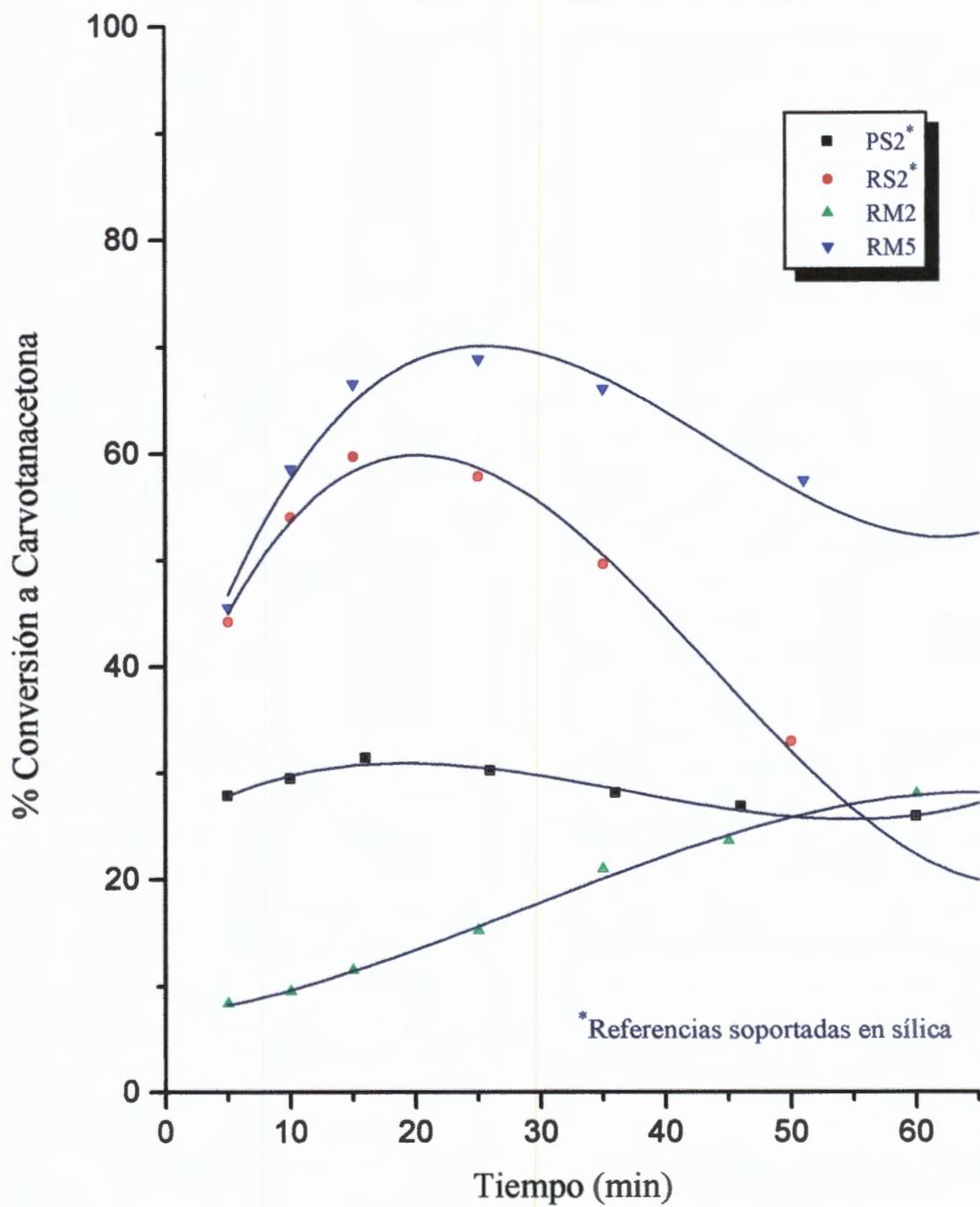


Fig. 3.5. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/MgO a 100°C y 300 psi de Hidrógeno.

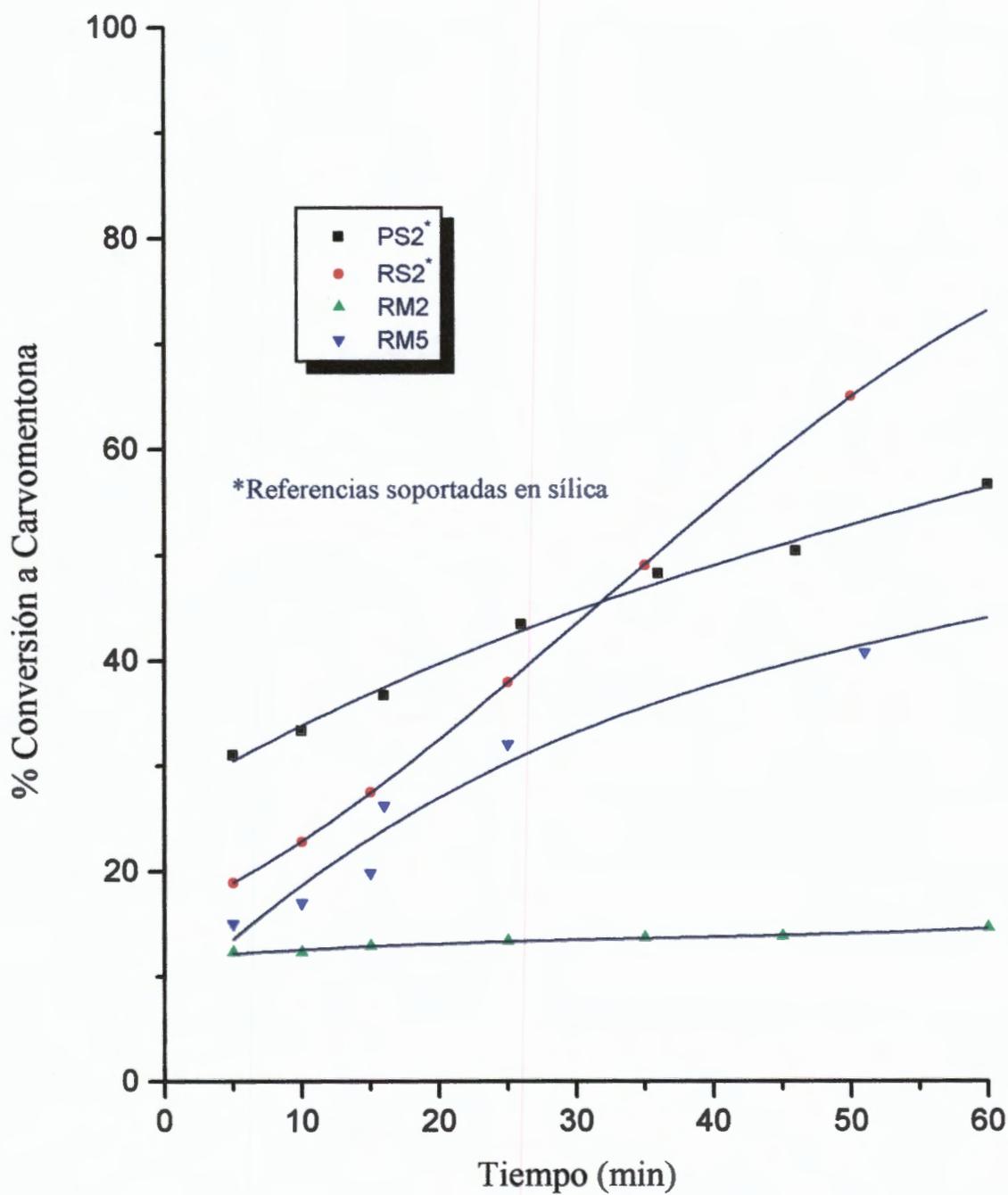


Fig. 3.6. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/MgO a 100°C y 300 psi de Hidrógeno.

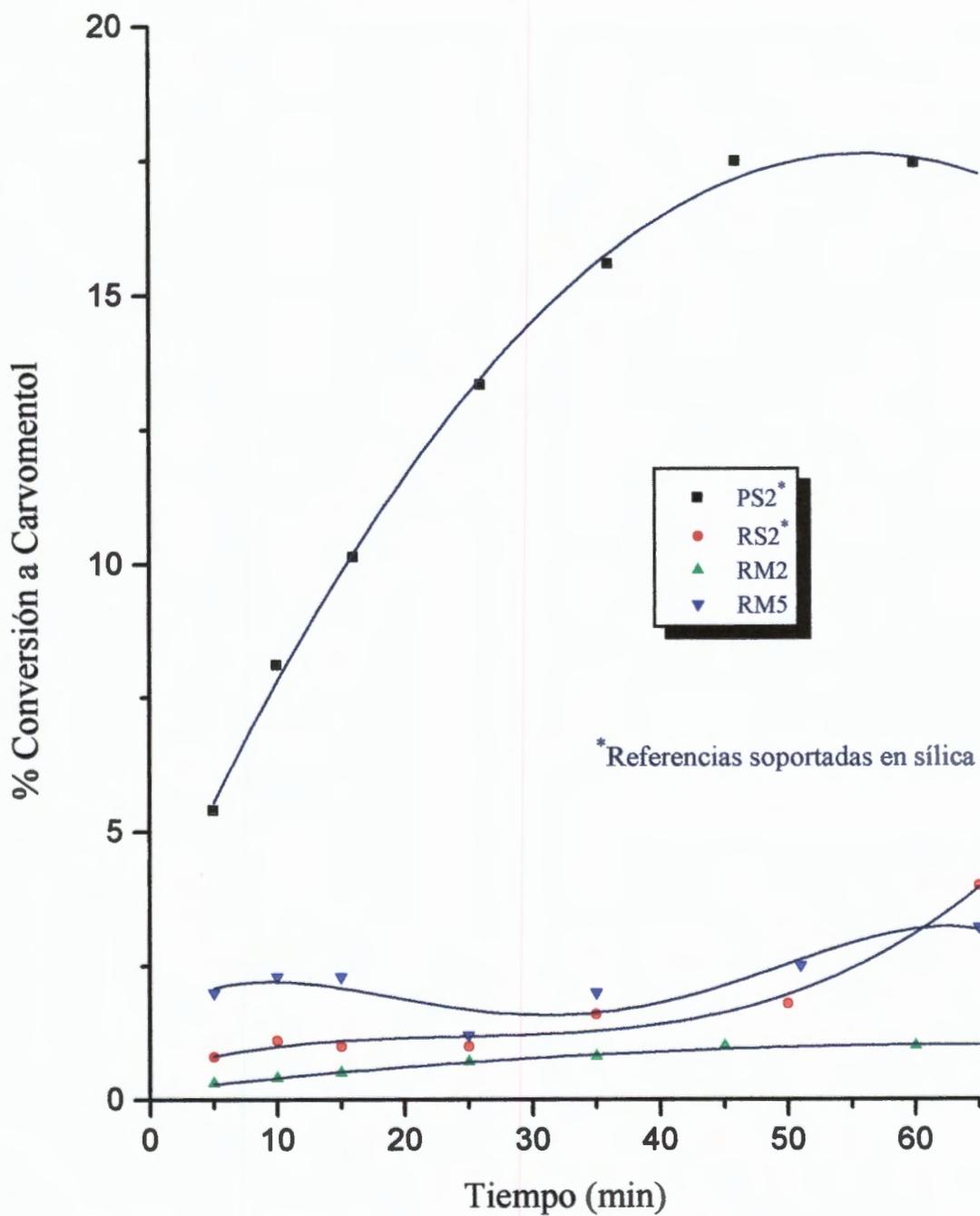


Fig. 3.7. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y a 300 psi de Hidrógeno.

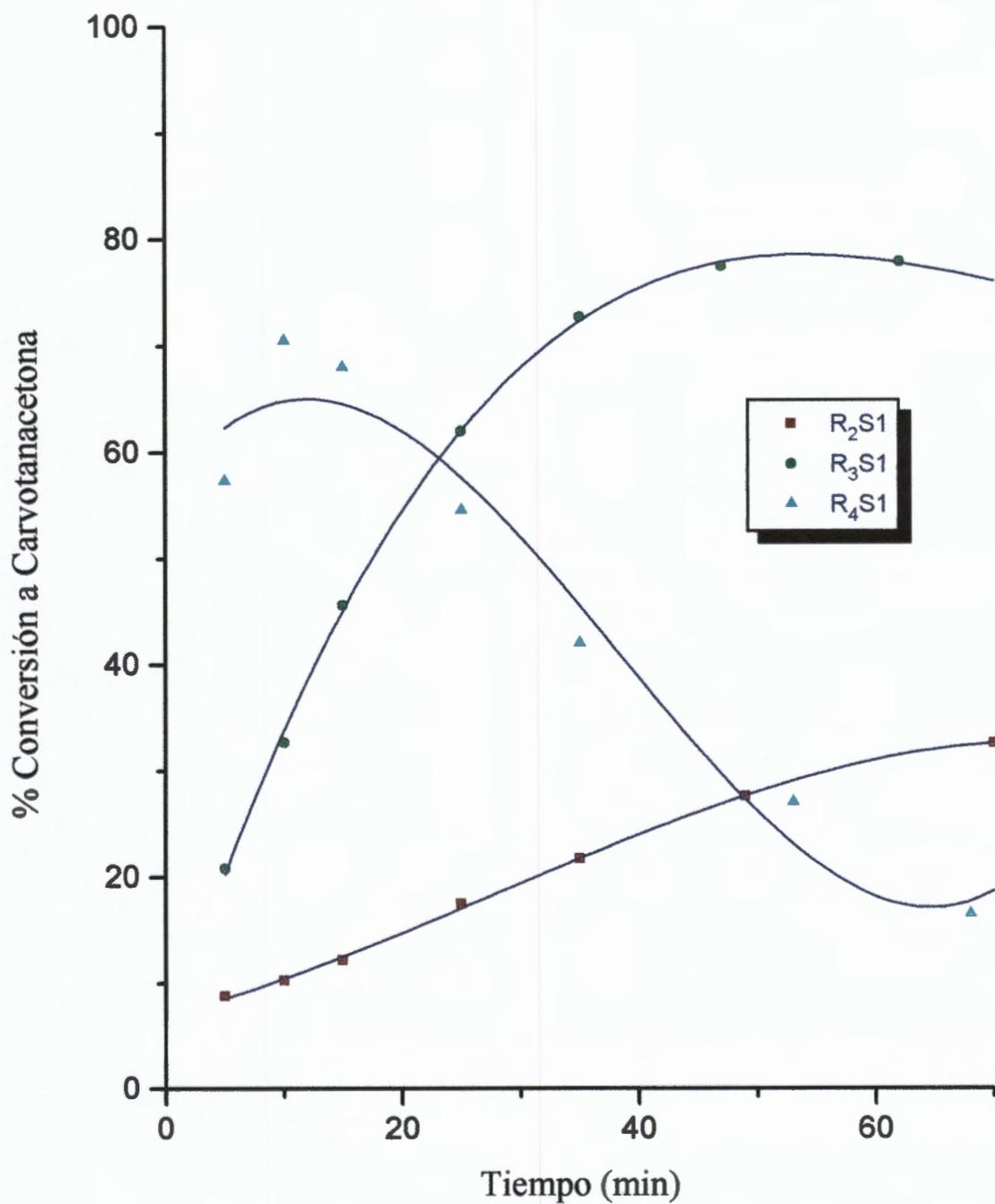


Fig. 3.8. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y 300 psi de Hidrógeno.

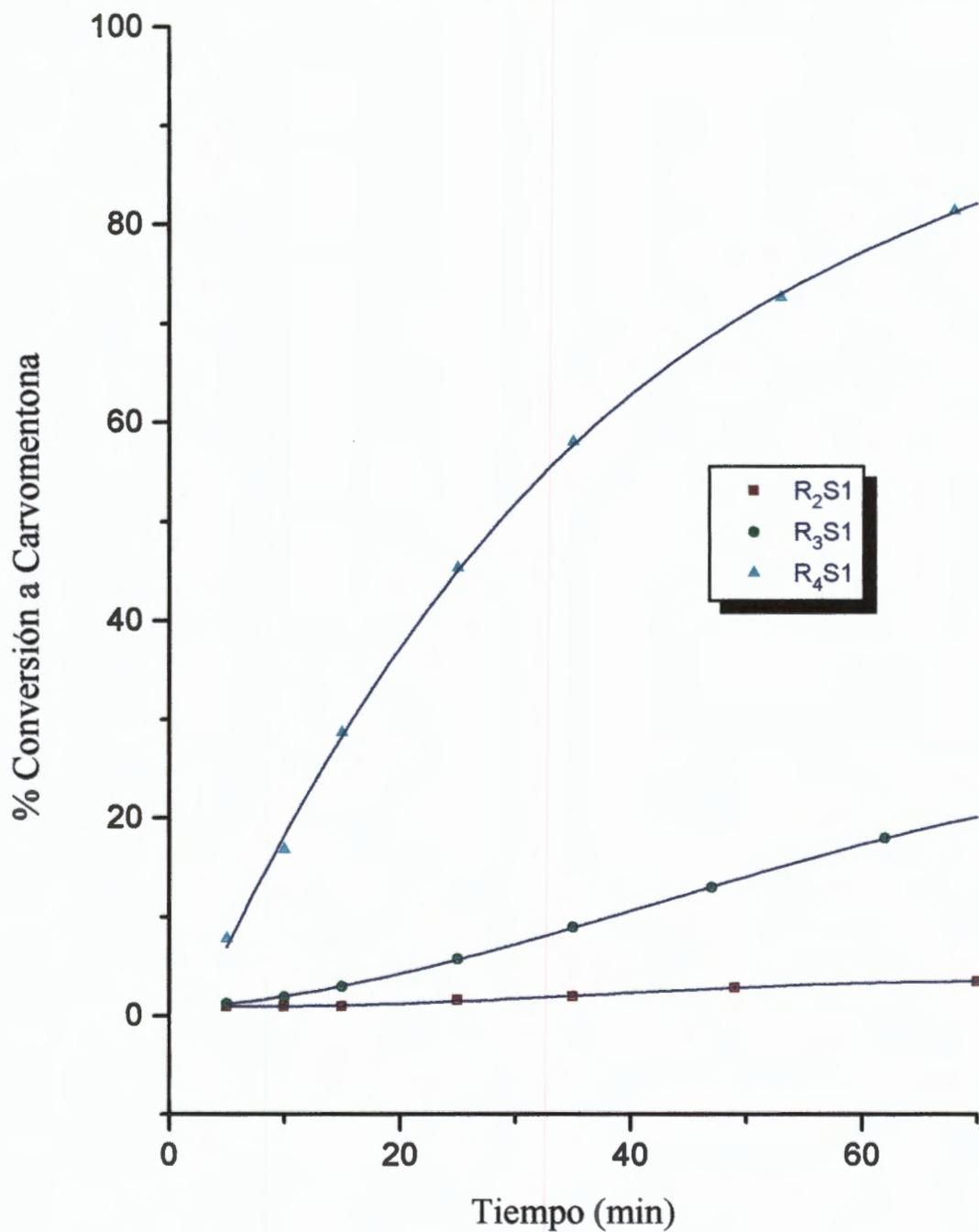


Fig. 3.9. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y 300 psi de Hidrógeno.

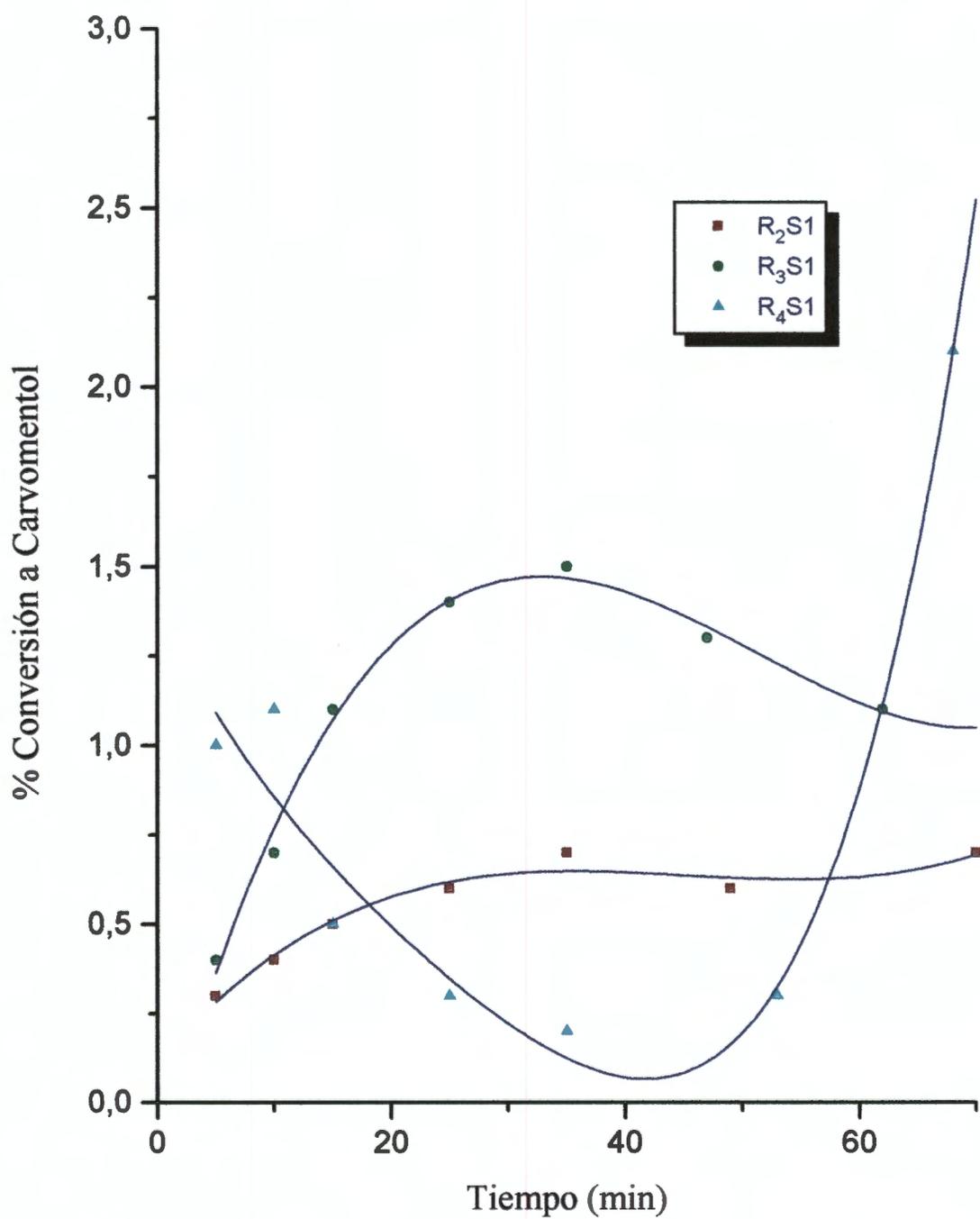
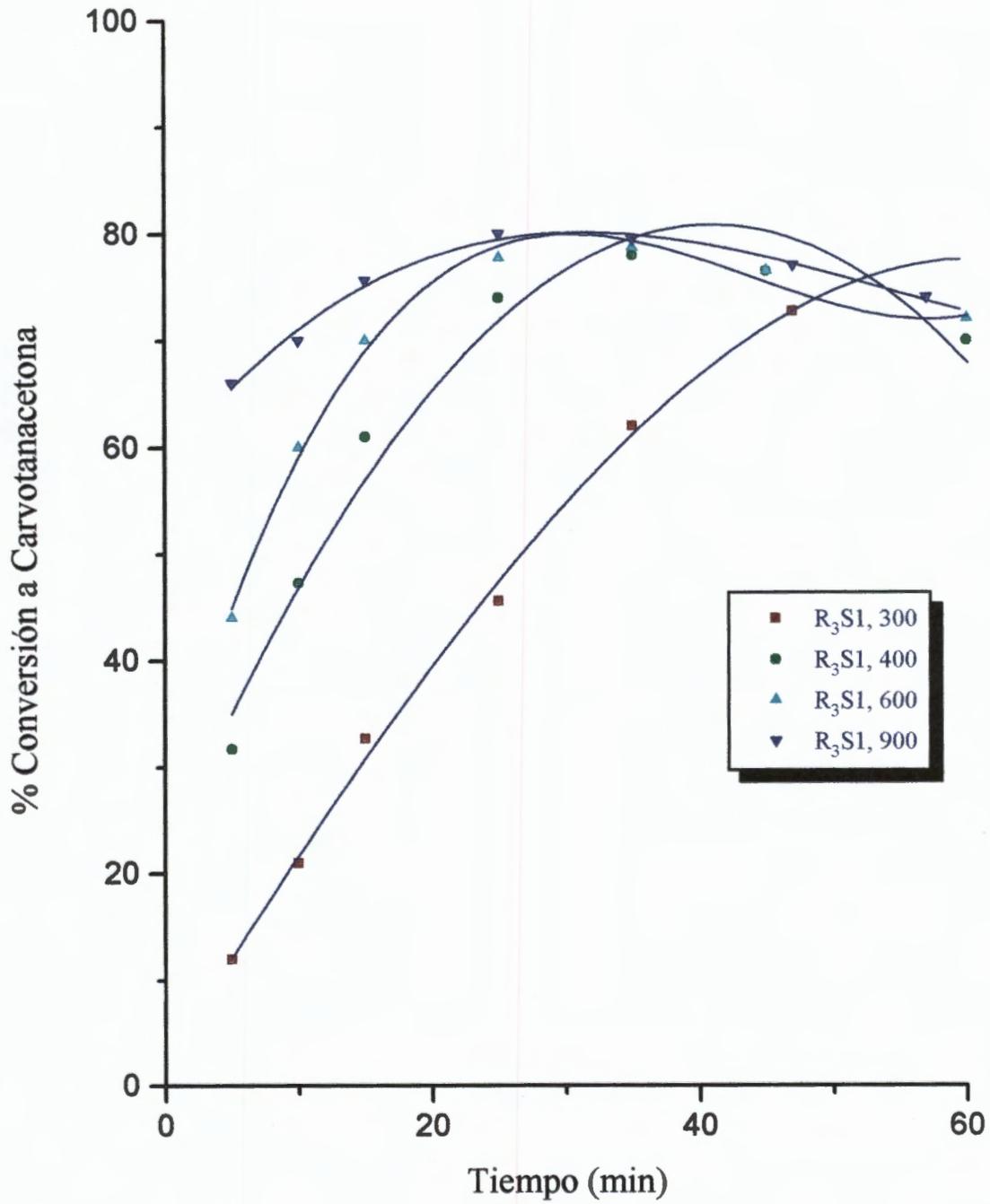


Fig. 3.10. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y a Presiones Diferentes de Hidrógeno.



La conversión a carvotanacetona sobre R<sub>3</sub>S1 a presiones diferentes se presenta en la Fig. 3.10. La pronunciada caída en la pendiente de las curvas cinéticas con el incremento en la presión de hidrógeno, corresponde con una mejora en la conversión a tiempos más cortos, que debe ser consecuencia de una mayor disponibilidad del agente reductor desde la superficie metálica activa, más que del sustrato a reducir. Sin embargo, debe notarse que a pesar del incremento en la presión de hidrógeno, la actividad de R<sub>3</sub>S1 para hidrogenar el doble enlace exocíclico fue menor que la del sistema R<sub>4</sub>S1 operando a 20.4 atm, probablemente debido a sutiles diferencias en el tamaño y la estructura superficial de las partículas metálicas.

Si se acepta que en el caso de los catalizadores de la *Serie II*, las diferencias en la actividad hacia la formación de la carvotanacetona están determinadas por el grado de dispersión del metal, la comparación entre los sistemas R<sub>4</sub>S1 y RS2 indicaría que en las condiciones de reacción descritas, una carga metálica de 2% o mayor realmente no presenta propiedades superficiales que mejoren el rendimiento en la hidrogenación de los dobles enlaces de la carvona. De acuerdo con esta idea, la superficie de las partículas metálicas en el sistema R<sub>4</sub>S1 tendría los rasgos estructurales más idóneos, que lo hacen aparecer como el sistema catalítico más activo entre los estudiados.

### 3.3.2. HIDROGENACIÓN DEL DOBLE ENLACE ENDOCÍCLICO.

La hidrogenación del enlace olefínico de una  $\alpha$ -enona es ampliamente usada en síntesis orgánica y es una reacción altamente regioselectiva, si están presentes otras funciones reducibles semejantes en la molécula de sustrato. Además de un doble enlace exocíclico, la (R)-(-)-carvona posee un doble enlace endocíclico. La conjugación de este enlace con el grupo carbonílico, muy probablemente disminuye su capacidad coordinativa y con ello su facilidad para la hidrogenación.

Los sólidos de las *Series I* y *II* también hidrogenan el doble enlace endocíclico de la carvona en una segunda etapa del proceso global, como muestra el examen detallado del comportamiento de las conversiones como función del tiempo. Aunque

la hidrogenación de los enlaces olefínicos ocurre de manera no selectiva, los resultados indican que la actividad para hidrogenar dichos enlaces depende del catalizador empleado. De acuerdo con el comportamiento de las conversiones (Figs 3.5-6), la producción de *carvomentona* está controlada por la de *carvotanacetona* en todos los casos (excepto en PS2) y las curvas cinéticas correspondientes concuerdan con las predicciones de los modelos cinéticos propuestos para reacciones consecutivas. La diferencia entre las velocidades de formación de *carvotanacetona* y *carvomentona*, indica que la constante de velocidad de la segunda etapa de hidrogenación sobre PS2 es mayor que en los otros casos. Un resultado adicional del análisis de las curvas cinéticas, es que la actividad para hidrogenar el enlace olefínico endocíclico puede ser influida por la presión de hidrógeno, como se muestra en la Fig. 3.11 para el caso del sistema R<sub>3</sub>S1.

### 3.3.3. HIDROGENACIÓN DEL DOBLE ENLACE CARBÓNICO.

La hidrogenación en fase líquida de la función carbonilo en compuestos que contienen otras funciones reducibles, también es de gran importancia en síntesis orgánica [134, 135]. En comparación con Ru/SiO<sub>2</sub>, se ha reportado que Ru/TiO<sub>2</sub> muestra una marcada mejora en la velocidad de hidrogenación de la función carbonilo, que no es causada por diferencias en la dispersión del metal. Además, los compuestos carbonílicos que también contienen una función olefínica o aromática, sufren una hidrogenación más selectiva de la función carbonilo con Ru/TiO<sub>2</sub> que con Ru/SiO<sub>2</sub> como catalizador [136].

La Fig. 3.6 muestra el comportamiento de la conversión a *carvomentoles* (a la presión de 20.4 atm) para los catalizadores de la *Serie I*. Con mucho, el sistema PS2 muestra la mayor actividad en la formación del producto final de hidrogenación de la *carvona* (~16 %), que el resto de los sólidos catalíticos de la serie (< 5 %). Para los catalizadores soportados de la *Serie II* la situación no es muy diferente, la conversión total a *carvomentoles* apenas aumenta con el tiempo de reacción y no es mayor al 2 % en el periodo monitoreado (Fig. 3.9). En el caso del sistema R<sub>3</sub>S1, el incremento en la presión de hidrógeno no mejora en modo alguno la producción de *carvomentoles*.

Fig. 3.11. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y a Presiones Diferentes de Hidrógeno.

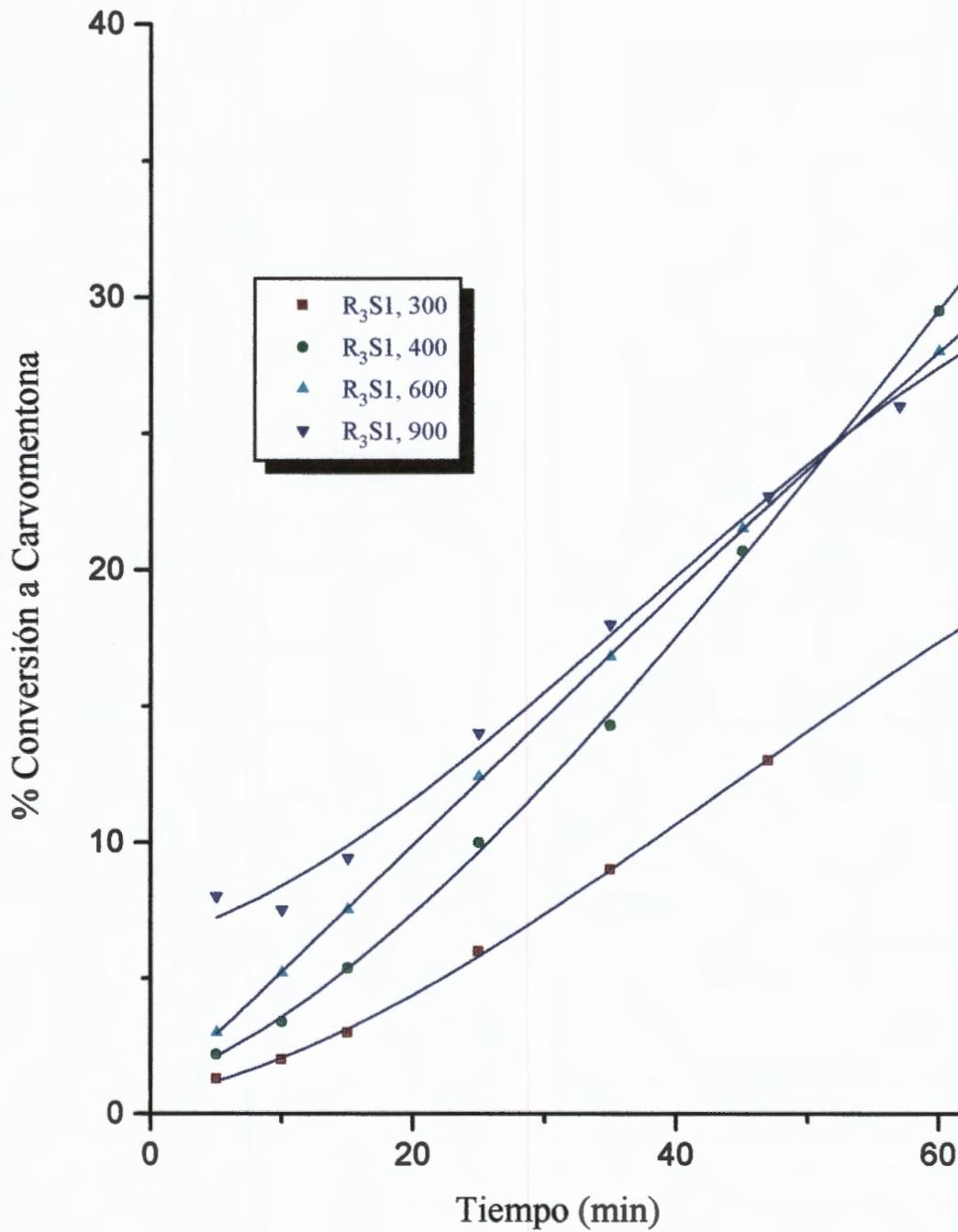
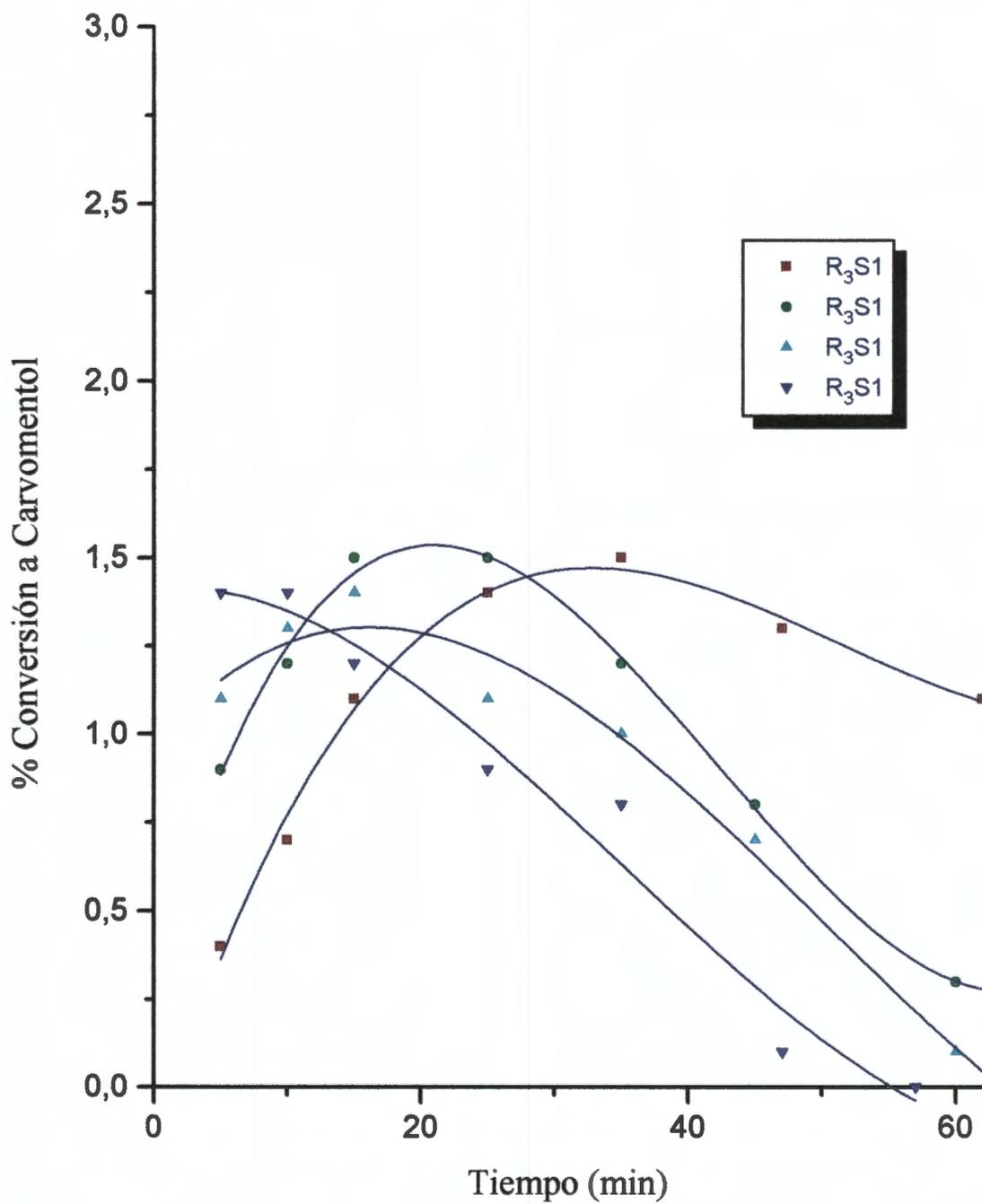


Fig. 3.12. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y a Presiones Diferentes de Hidrógeno.



les (Fig. 3.12), sin embargo, cabe hacer notar que tal incremento en la presión define un máximo en el rendimiento de carvomentoles que coincide con el periodo en el que la carga catalítica se encuentra más o menos fresca; al aumentar el tiempo de reacción las conversiones a carvomentoles disminuyen drásticamente.

### 3.3.4. SELECTIVIDAD DE LOS SISTEMAS RU/MgO EN LA HIDROGENACIÓN DE CARVONA.

De acuerdo con los resultados presentados anteriormente, la forma como se comportan los sólidos estudiados en la hidrogenación de carvona no es completamente *quimioselectiva* o *regioselectiva*. No obstante, dada la naturaleza química de dichos sólidos, es claro que dicho comportamiento está determinado por la presencia de algún tipo de rasgos en la estructura superficial de los sólidos, lo que a su vez debe ser consecuencia de la historia de los mismos (metal, precursor, soporte, método de preparación). Invocando las propiedades conocidas de los materiales óxido, las características de los sitios activos en la superficie de los sólidos estudiados pueden ser inferidas de los datos de actividad y selectividad recabados.

A partir de los valores de conversión como función del tiempo, la selectividad de los sólidos estudiados hacia la formación de los productos de hidrogenación que fueron identificados, se calculó de acuerdo con la expresión

$$S(\%mol) = \frac{\%C_i / M_i}{\sum (\%C_i / M_i)} 100,$$

donde  $\%C_i$  es la conversión relativa del producto  $i$  obtenida del análisis cromatográfico y  $M_i$  es el peso molecular del producto  $i$ .

En general, los gráficos de las Figs. 3.13 a 3.16 muestran que las selectividades hacia la formación de carvotanacetona y carvomentona siguen tendencias opuestas, como se espera de procesos que ocurren en etapas sucesivas. En las

Fig. 3.13. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/MgO a 100°C y 300 psi de Hidrógeno.

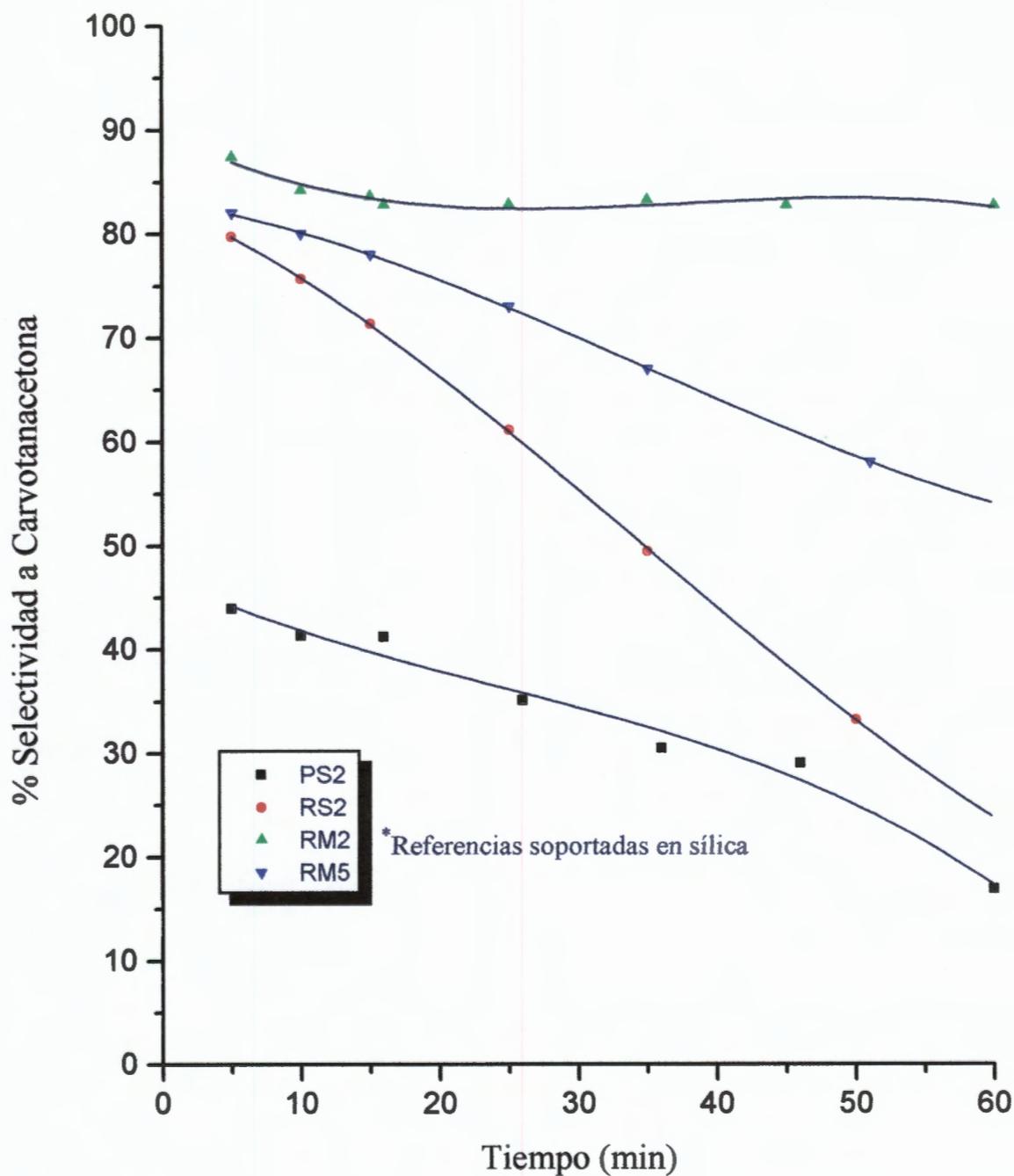


Fig. 3.14. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y 300 psi de Hidrógeno.

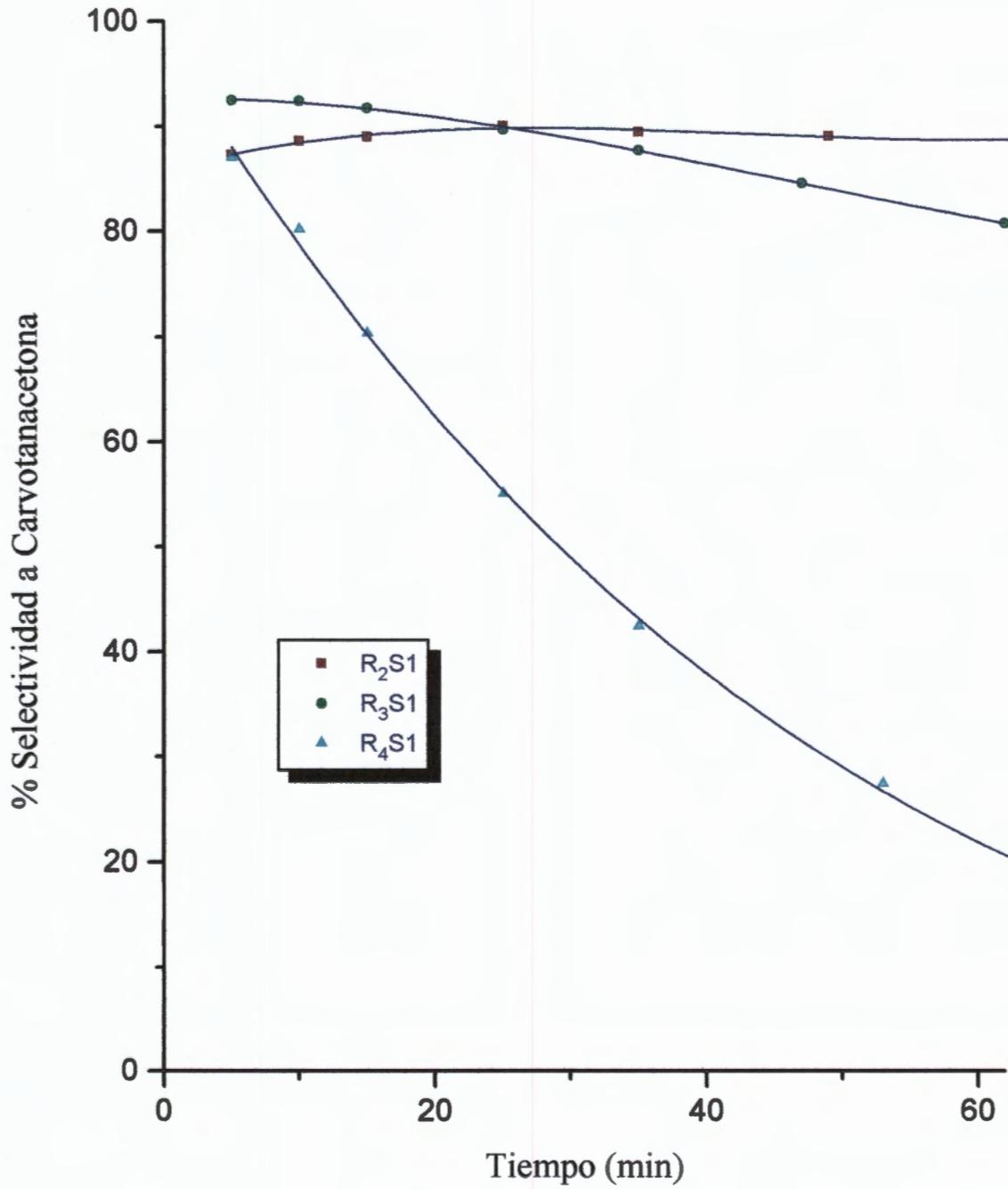


Fig. 3.15. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/MgO a 100°C y a 300 psi de Hidrógeno.

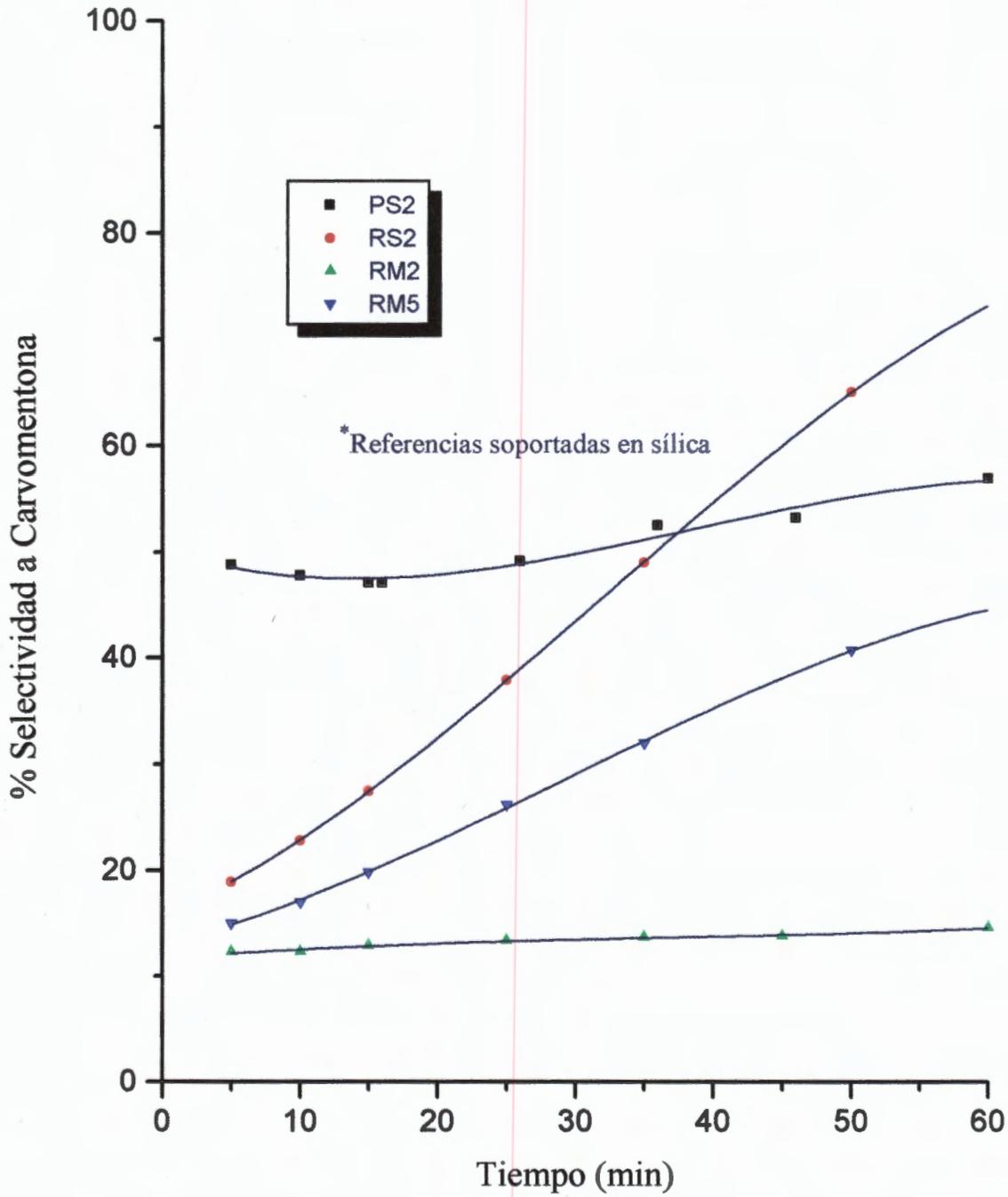


Fig. 3.16 Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y 300 psi de Hidrógeno.

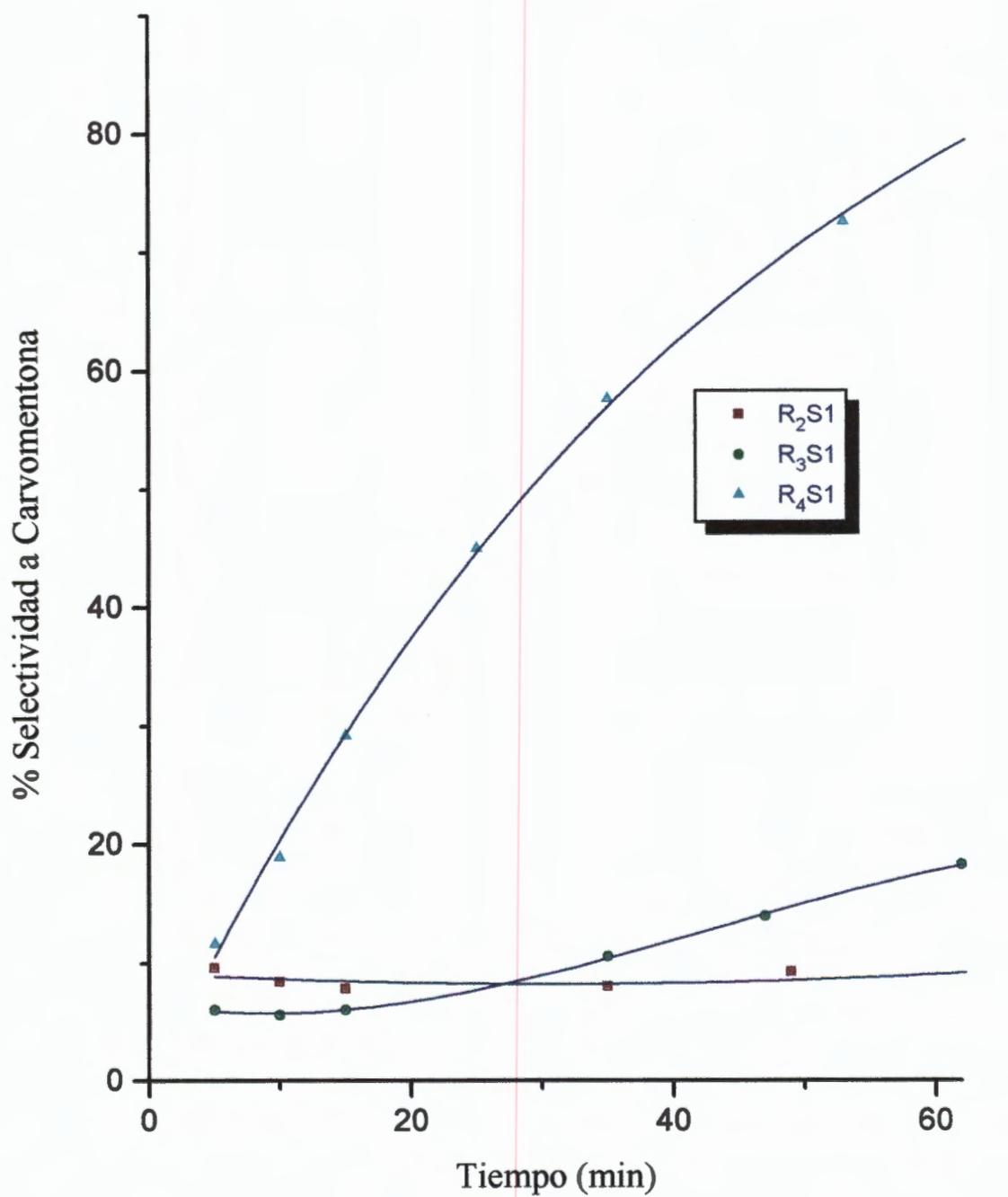


Fig. 3.17. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y a Presiones Diferentes de Hidrógeno.

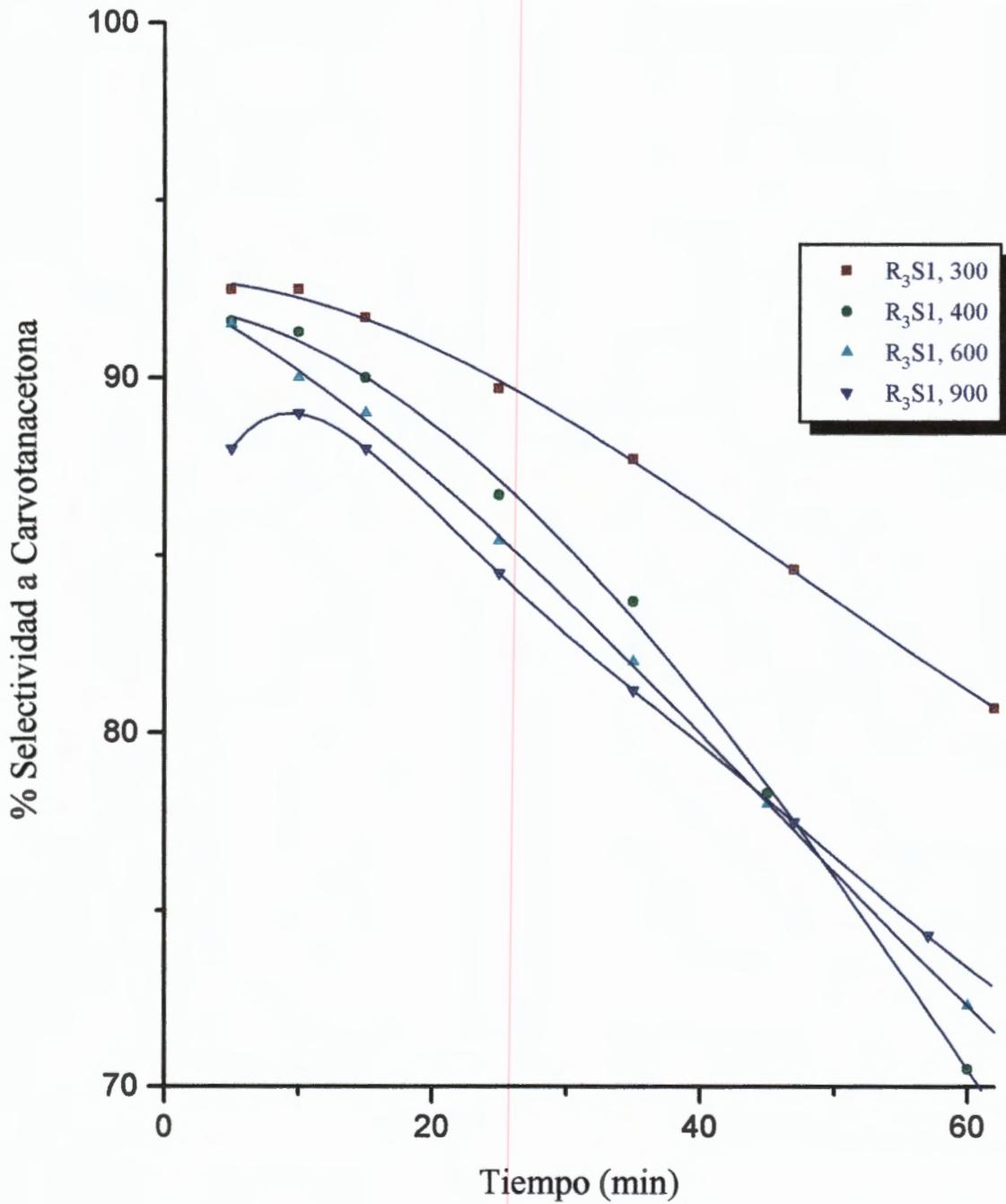


Fig. 3.18. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y a Presiones Diferentes de Hidrógeno.

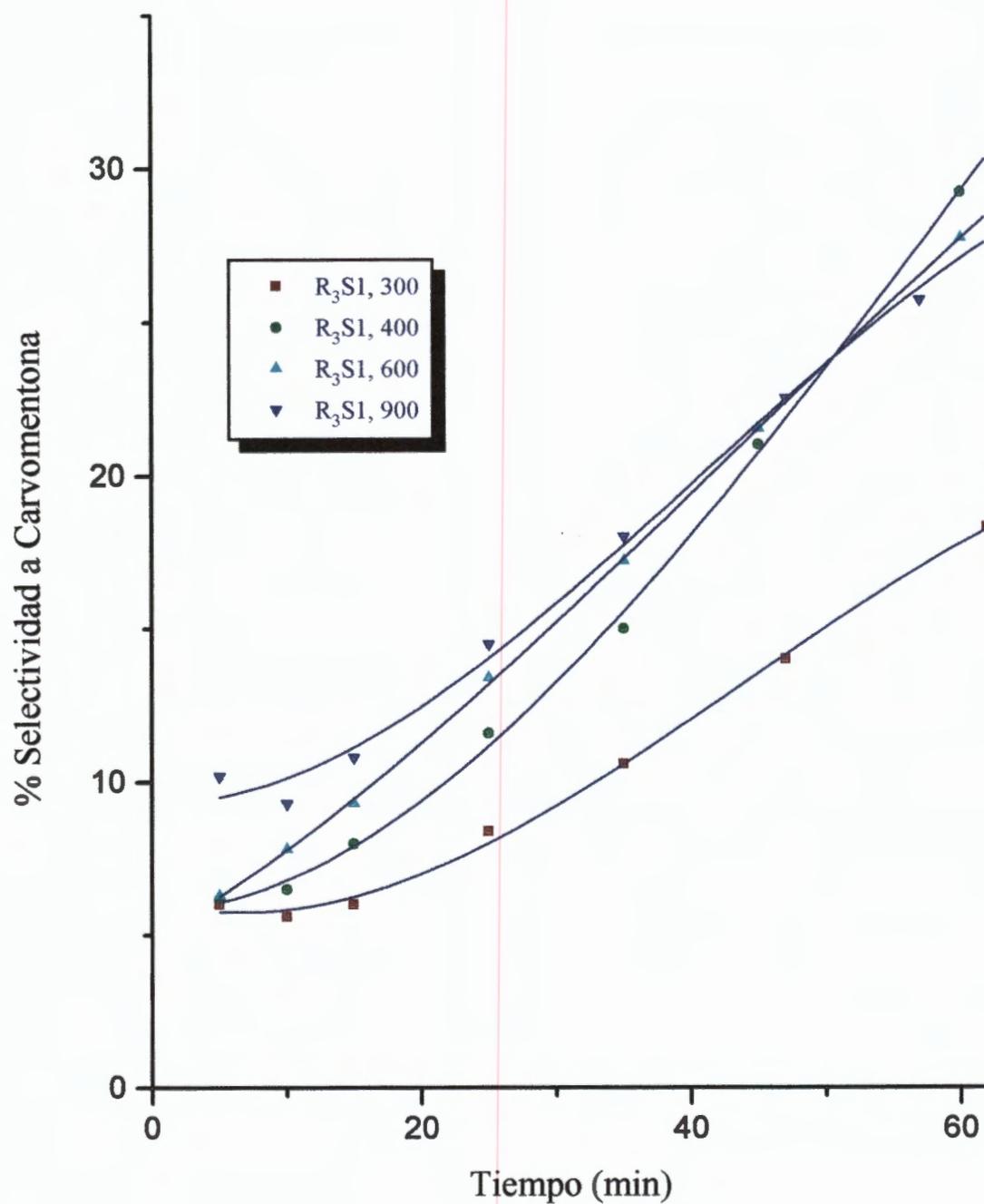


Fig. 3.19. Hidrogenación de Carvona Sobre atalizadores Ru/MgO a 100°C y a 300 psi de Hidrógeno.

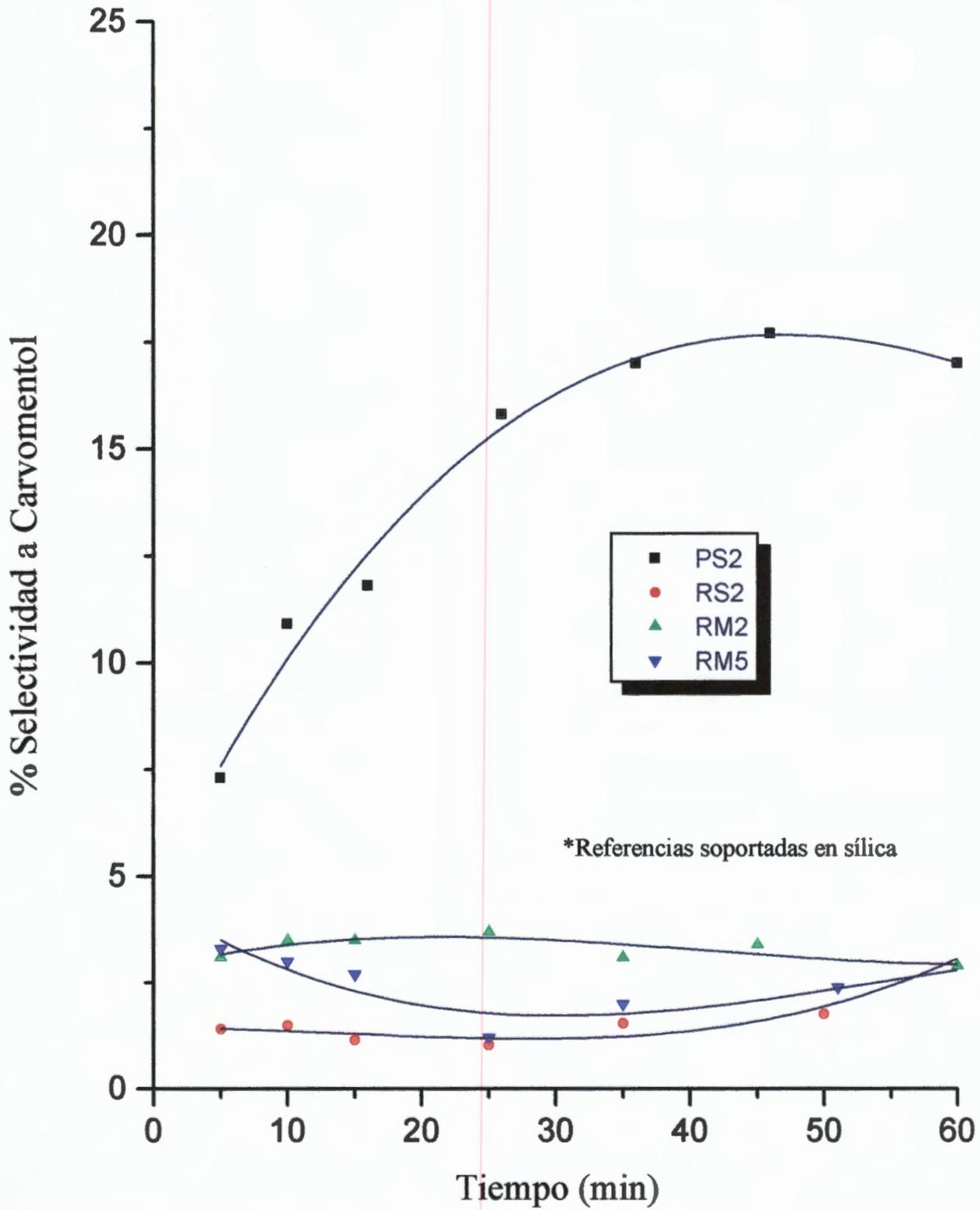
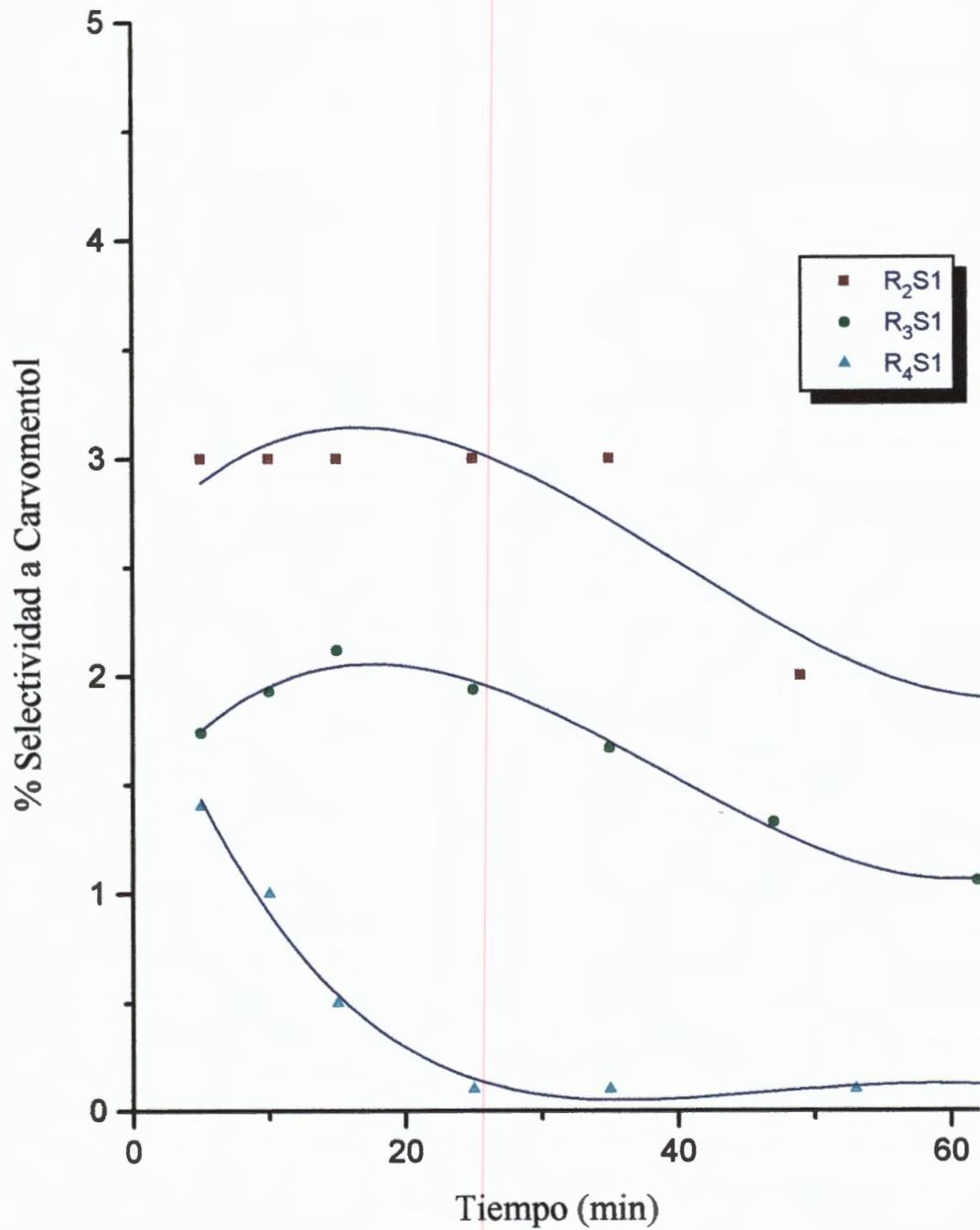


Fig. 3.20. Hidrogenación de Carvona Sobre Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> a 100°C y 300 psi de Hidrógeno.



Figs. 3.17 y 3.18 se observa la variación en el tiempo de la selectividad hacia la formación de carvotanacetona y carvomentona sobre el sistema R<sub>3</sub>S1, destacándose la rápida caída en la pendiente de las curvas de la Fig. 3.17 al incrementarse la presión del hidrógeno; aunque el efecto de la presión no mejora el tiempo para convertir completamente a la carvona, si mejora el tiempo en que puede obtenerse la conversión máxima a carvotanacetona.

La Fig. 3.19 muestra el comportamiento de la selectividad hacia la formación de carvomentoles como función del tiempo. Los sistemas RS2, RM2 y RM5, muestran una actividad muy reducida en la hidrogenación del enlace carbonílico de la carvona y, en consecuencia, también una baja selectividad hacia esta reacción. Comparando estas selectividades con la correspondiente al sistema PS2, nuevamente se pone de manifiesto el mayor poder hidrogenante del platino que es capaz de activar más fuertemente el doble enlace carbonílico. La Fig. 3.20 muestra el comportamiento de la selectividad a carvomentoles de los catalizadores de la *Serie II*; en todos los casos la selectividad cae con el tiempo, debido a que la producción a carvomentona es más favorecida. Similar comportamiento presenta la selectividad del catalizador R<sub>3</sub>S1 a presiones diferentes (Fig. 3.21).

Habiendo establecido que sobre los sólidos de las *Series I y II* la carvona se hidrogena a través de una secuencia de tres etapas sucesivas, en la Tabla 3.2 se resumen los valores de selectividad hacia la formación de los productos estables detectados, a fin de tener una visión del comportamiento catalítico de dichos sólidos, bajo condiciones de reacción idénticas y a un mismo tiempo de trabajo de la carga catalítica.

Estos resultados destacan la elevada selectividad (83%) del sistema R<sub>4</sub>S1 hacia la producción de carvomentona, prácticamente sin producción de carvomentoles. En contraste se tienen los sistemas R<sub>2</sub>S1 y R<sub>3</sub>S1, que exhiben una elevada selectividad (81-89 %) pero hacia la producción de carvotanacetona, con una conversión a carvomentoles no mayor del 1.5 %, y cuyo comportamiento más que similar al

de platino y rutenio soportados en SiO<sub>2</sub>, es muy similar al de rutenio soportado en MgO. Estos mismos datos parecen mostrar una similitud entre los sistemas PS2 y RS2. Sin embargo, el examen detallado de las curvas de rendimiento y de selectividad indica que los sitios activos en los metales conducen la hidrogenación de modo diferente, según se señaló anteriormente.

**TABLA 3.2**  
**SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE CARVONA\***

| PRODUCTOS<br>CATALIZADOR | CARVOMENTONA | CARVOMENTOL |       |       | CARVOTANACETONA |
|--------------------------|--------------|-------------|-------|-------|-----------------|
|                          |              | (a-e)       | (e-e) | (e-a) |                 |
| PS2                      | 56.9         | 4.0         | 8.3   | 5.0   | 16.9            |
| RS2                      | 76.1         | 0.2         | 0.0   | 3.7   | 19.9            |
| RM2                      | 14.6         | 1.7         | 1.2   | 0.0   | 82.6            |
| RM5                      | 45.7         | 1.1         | 0.0   | 1.9   | 52.3            |
| R <sub>2</sub> S1        | 9.5          | 1.3         | 0.5   | 0.0   | 89.0            |
| R <sub>3</sub> S1        | 18.3         | 1.0         | 0.1   | 0.0   | 80.7            |
| R <sub>4</sub> S1        | 83.0         | 0.0         | 0.0   | Trza. | 17.0            |
| R <sub>2</sub> M1        | 15.0         | 1.0         | 0.0   | 0.0   | 84.0            |
| R <sub>3</sub> M1        | 25.0         | 1.0         | 0.0   | 0.0   | 74.0            |
| R <sub>4</sub> M1        | 21.0         | 2.0         | 0.0   | 0.0   | 77.0            |

\* Medida 60 min. después de iniciada la reacción.  
 Temperatura de reacción 100°C; masa de catalizador 100 mg.  
 Presión de hidrógeno 20.4 atm (300 psi).

En principio, la diferencia en las selectividades hacia los tres productos de hidrogenación sobre los sistemas PS2 y RS2, debe estar determinada por las propiedades electrónicas de los metales. Entre un platino predominantemente metálico y un rutenio anfótero, este último parece ser más fuertemente metálico (ácido) y por tanto, propenso a interaccionar más fuertemente con los electrones de los sistemas  $\pi$  olefínicos. De este modo, una mayor retención de la molécula de carvotanacetona, explicaría la mayor selectividad de RS2 tanto a carvomentona como a carvotanace-

tona. Aunque débilmente ácido, hay evidencia de que el  $\text{SiO}_2$  también puede influir en las propiedades del metal, a través de un efecto de soporte cuya naturaleza se explicará a continuación.

En efecto, la selectividad a carvotanacetona de los sistemas RM2, RM5, R<sub>2</sub>M1, R<sub>3</sub>M1 y R<sub>4</sub>M1, muy probablemente es resultado de un efecto inductor del soporte que enriquece el ambiente electrónico de las partículas de rutenio soportadas, sobre las que se ve favorecida la hidrogenación del doble enlace exocíclico de la carvona y la rápida desorción de la molécula de carvotanacetona. Estas observaciones concuerdan con las realizadas por algunos autores [128-130], quienes determinaron que sobre catalizadores de paladio soportado en zeolitas intercambiadas con cationes, la mayor selectividad hacia carvotanacetona o carvomentona, correlaciona con la menor o mayor acidez del soporte, respectivamente. En contraste, los sistemas PS2, RS2 y R<sub>4</sub>S1 resultan más selectivos hacia la formación de carvomentona, debido evidentemente a que la molécula insaturada parece permanecer fuertemente adsorbida el tiempo suficiente para que se hidrogene el enlace olefínico endocíclico. Este comportamiento muy probablemente se debe a la presencia de partículas metálicas con deficiencia electrónica inducida por alguna acidez del soporte o por la formación de sitios metálicos de baja coordinación durante el proceso de reducción.

Los comportamientos más difíciles de explicar corresponden a los sistemas R<sub>2</sub>S1 y R<sub>3</sub>S1, que resultan opuestos a la predicción teórica y a los hechos experimentales conocidos. En todo caso, la observación experimental sugiere la presencia de partículas metálicas con ambientes electrónicos semejantes a los que se suponen en las partículas de rutenio soportado en MgO, probablemente debido a un carácter todavía menos metálico (más básico) cuyas causas no son claramente visibles ni fáciles de explicar. En principio, si tenemos en mente el método de preparación de los sistemas R<sub>2</sub>S1, R<sub>3</sub>S1 y R<sub>4</sub>S1, podríamos suponer que las partículas metálicas obtenidas a partir de los complejos  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  deberían ser muy similares en su estructura. Sin embargo, en la formación del sistema R<sub>2</sub>S1 es probable que aun después de los tratamientos de calcinación, persista la presen-

cia de iones cloruro que confieren cierto carácter básico al soporte que a su vez afecta el comportamiento de las partículas metálicas de rutenio, como fue observado en el caso de los sistemas Ru/MgO. Evidentemente esta situación no se puede imaginar para el caso del sistema R<sub>3</sub>S1, así que para explicar la diferencia de comportamiento respecto al sistema R<sub>4</sub>S1, podemos pensar que el factor que determina la actividad y la selectividad en la reacción tiene que ver con un elevado grado de dispersión de la fase metálica –tómese en cuenta que el soporte presenta un área específica de 400 m<sup>2</sup>/g–, tal que las partículas resultantes no poseen planos con los arreglos adecuados de átomos para que la voluminosa estructura de la carvotanacetona se acomode idóneamente en la superficie metálica para sufrir hidrogenaciones sucesivas. Este modelo explicaría porqué R<sub>2</sub>S1 tiene una selectividad a carvomentona bastante menor, mientras que R<sub>4</sub>S1 tiene una selectividad bastante mayor. Más allá del efecto de inducción electrónica que se supone realiza el soporte MgO, tomando en cuenta su baja área específica, es claro que en los sistemas R<sub>2</sub>M1, R<sub>3</sub>M1 y R<sub>4</sub>M1 ocurre una situación similar a la antes descrita.

La Tabla 3.3 resume valores de selectividad de cada uno de los sólidos estudiados hacia la formación de carvomentol y da idea de su habilidad para adicionar estereoselectivamente el hidrógeno a la doble ligadura carbonílica. La selectividad hacia los estereoisómeros identificados, fue calculada respecto del rendimiento total de carvomentoles sobre cada uno de los catalizadores. Particularmente llama la atención el caso de los catalizadores Ru/MgO obtenidos a partir de cúmulos metálicos de rutenio, en comparación con los catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> obtenidos del mismo modo. El efecto orientador hacia la formación del estereoisómero axial-ecuatorial del carvomentol, podría ser resultado de un efecto orientador del soporte sobre la molécula de sustrato o un efecto electrónico del soporte en las partículas metálicas.

Finalmente, los resultados de la Tabla 3.4 muestran que el incremento en la presión de hidrógeno no induce mejora alguna en la selectividad hacia los diferentes productos de hidrogenación, particularmente en la estereoadición de hidrógeno al enlace carbonílico de la carvona.

**TABLA 3.3**  
**SELECTIVIDAD A LOS ESTEREOISOMEROS DE CARVOMENTOL**  
**EN LA HIDROGENACION DE CARVONA\***

| CATALIZADOR       | %C <sub>T</sub> | CARVOMENTOL |       |       |
|-------------------|-----------------|-------------|-------|-------|
|                   |                 | (a-e)       | (e-e) | (e-a) |
| PS2               | 17.5            | 23.2        | 47.3  | 29.5  |
| RS2               | 3.9             | 5.1         | 0.0   | 95.0  |
| RM2               | 3.1             | 60.0        | 40.0  | 0.0   |
| RM5               | 3.0             | 36.5        | 0.0   | 63.0  |
| R <sub>2</sub> S1 | 1.8             | 67.0        | 33.0  | 0.0   |
| R <sub>3</sub> S1 | 1.0             | 90.5        | 9.5   | 0.0   |
| R <sub>4</sub> S1 | 0.1             | 33.0        | 0.0   | 67.0  |
| R <sub>2</sub> M1 | 1.0             | 100.0       | 0.0   | 0.0   |
| R <sub>3</sub> M1 | 1.0             | 100.0       | 0.0   | 0.0   |
| R <sub>4</sub> M1 | 2.0             | 100.0       | 0.0   | 0.0   |

\*Medida 65 min. después de iniciada la reacción.  
 Temperatura de reacción 100°C; masa de catalizador 100 mg.  
 Presión de hidrógeno 300 psi (20.4 atm)

**TABLA 3.4**  
**SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE CARVONA:**  
**DEPENDENCIA DE LA PRESION DE HIDROGENO\***

| PRODUCTOS<br>CATALIZADOR | CARVOMENTONA | CARVOMENTOL |       |       | CARVOTANACETONA |
|--------------------------|--------------|-------------|-------|-------|-----------------|
|                          |              | (a-e)       | (e-e) | (e-a) |                 |
| R <sub>3</sub> S1,300    | 18.3         | 1.0         | 0.1   | 0.0   | 80.7            |
| R <sub>3</sub> S1,400    | 29.2         | 0.3         | 0.0   | 0.0   | 70.5            |
| R <sub>3</sub> S1,600    | 27.7         | 0.0         | 0.0   | Trza. | 72.3            |
| R <sub>3</sub> S1,900    | 30.1         | 0.0         | 0.0   | 0.0   | 70.0            |

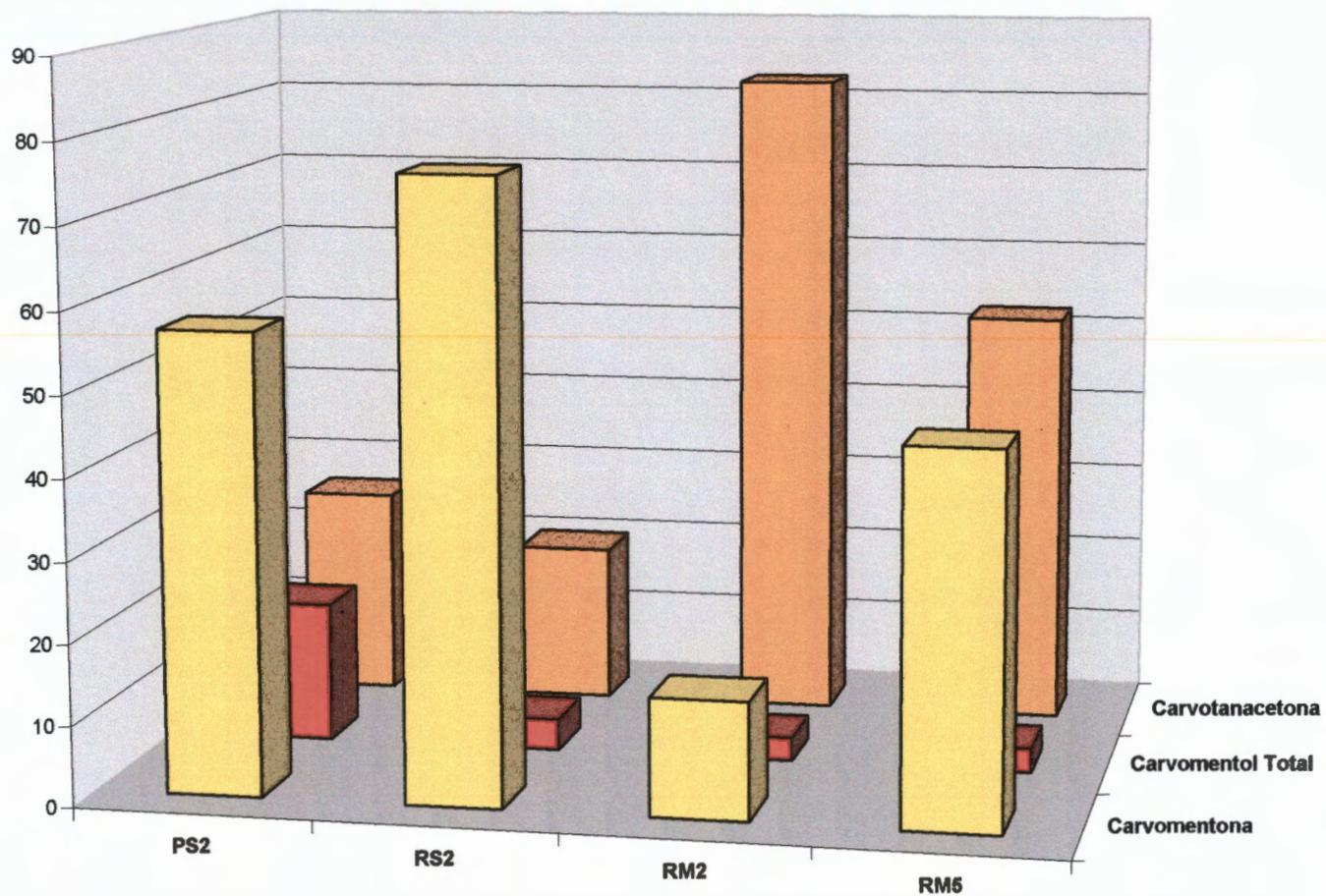
\* Medida 65 min. después de iniciada la reacción.  
 Presión de hidrógeno 300, 400, 600 y 900 psi, respectivamente.  
 Masa de catalizador 100 mg.

Las gráficas en las Figs. 3.21 a 3.26 son otra presentación de los valores de selectividad mostrados anteriormente. En particular, los gráficos en las Figs. 3.24 a 3.26 muestran la estereoselectividad inducida por cada uno de los catalizadores, en la adición de hidrógeno al enlace carbonílico. En principio cabría pensar que, en mayor o en menor grado, el resultado de la estereoadición de hidrógeno debe ser una estructura fácil de formar en la que no haya efectos estéricos entre los sustituyentes oxhidrilo y metilo, como entre estos y la superficie del catalizador. De este modo, de acuerdo con los resultados experimentales, la estructura más probable debe ser entonces la del carvomentol *axial-ecuatorial*. Sin embargo, el análisis de los gráficos en las Figs. 3.24 a 3.26, claramente muestra que las diferencias en estereoselectividad hacia los carvomentoles debe ser consecuencia de una combinación compleja de factores que involucran a la naturaleza del metal y a la estructura superficial de las partículas metálicas, probablemente inducida por la naturaleza del soporte.

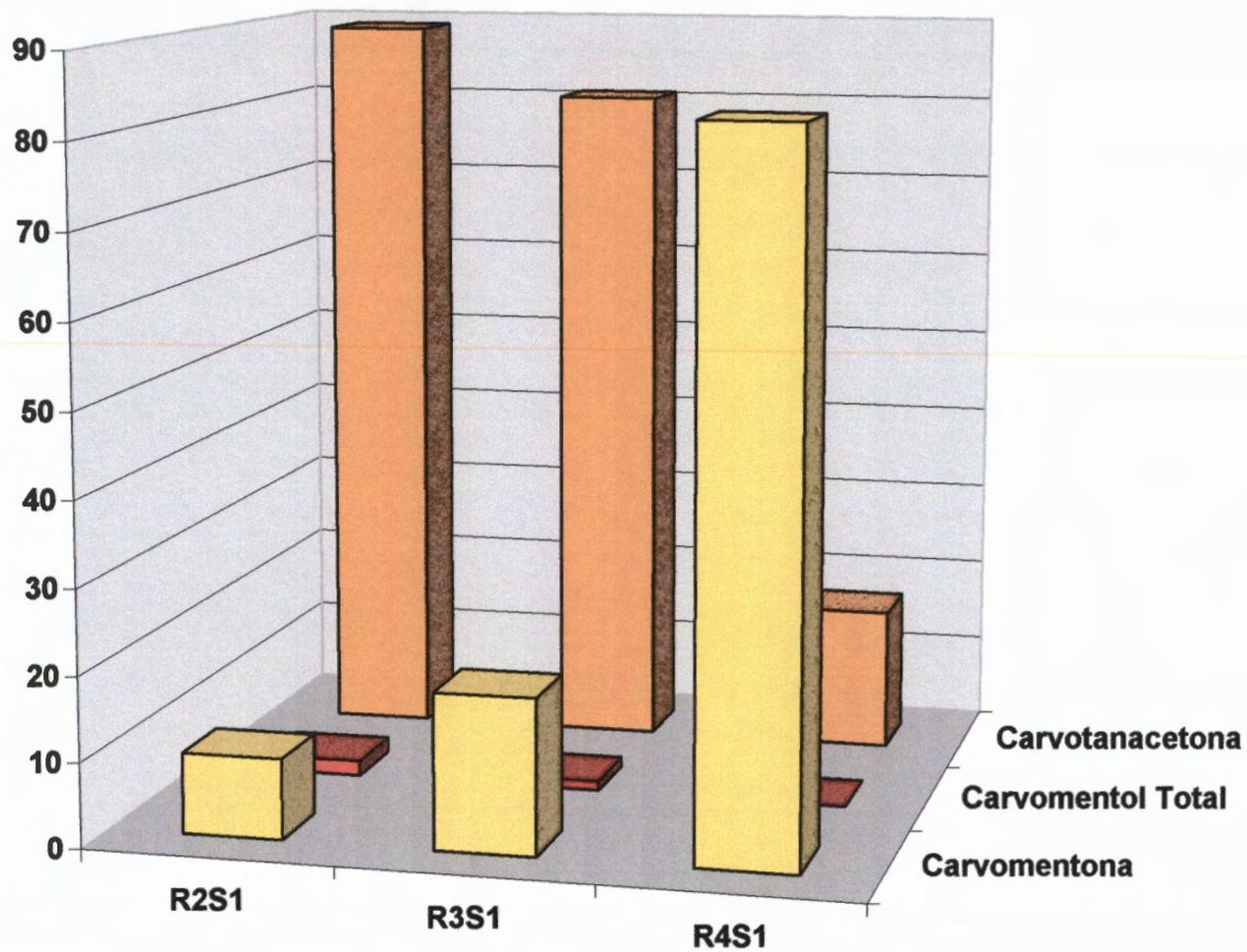
Toda esta información resulta particularmente importante, ya que permite elaborar una idea acerca del mecanismo de acción de los catalizadores estudiados en la reacción de hidrogenación de la carvona. En efecto, si la carvotanacetona y la carvomentona son productos intermedios de reacción, pero fueron detectados como compuestos estables en el seno de las mezclas de reacción, entonces es claro que deben desorberse desde la superficie de los catalizadores, la cual también debe adsorber disociativamente al hidrógeno molecular. Pero si de la carvotanacetona se obtiene la carvomentona y de ésta los carvomentoles, entonces los productos intermedios deben ser readsorbidos en cada una de las etapas de reacción correspondientes, estableciéndose los correspondientes equilibrios de adsorción.

De acuerdo con los resultados experimentales, las diferencias entre las constantes de adsorción y desorción en cada etapa de dicho mecanismo, dependerán de la habilidad de los sitios activos superficiales para retener o no a las moléculas del sustrato respectivo, lo que a su vez dependerá de las propiedades electrónicas de dichos sitios.

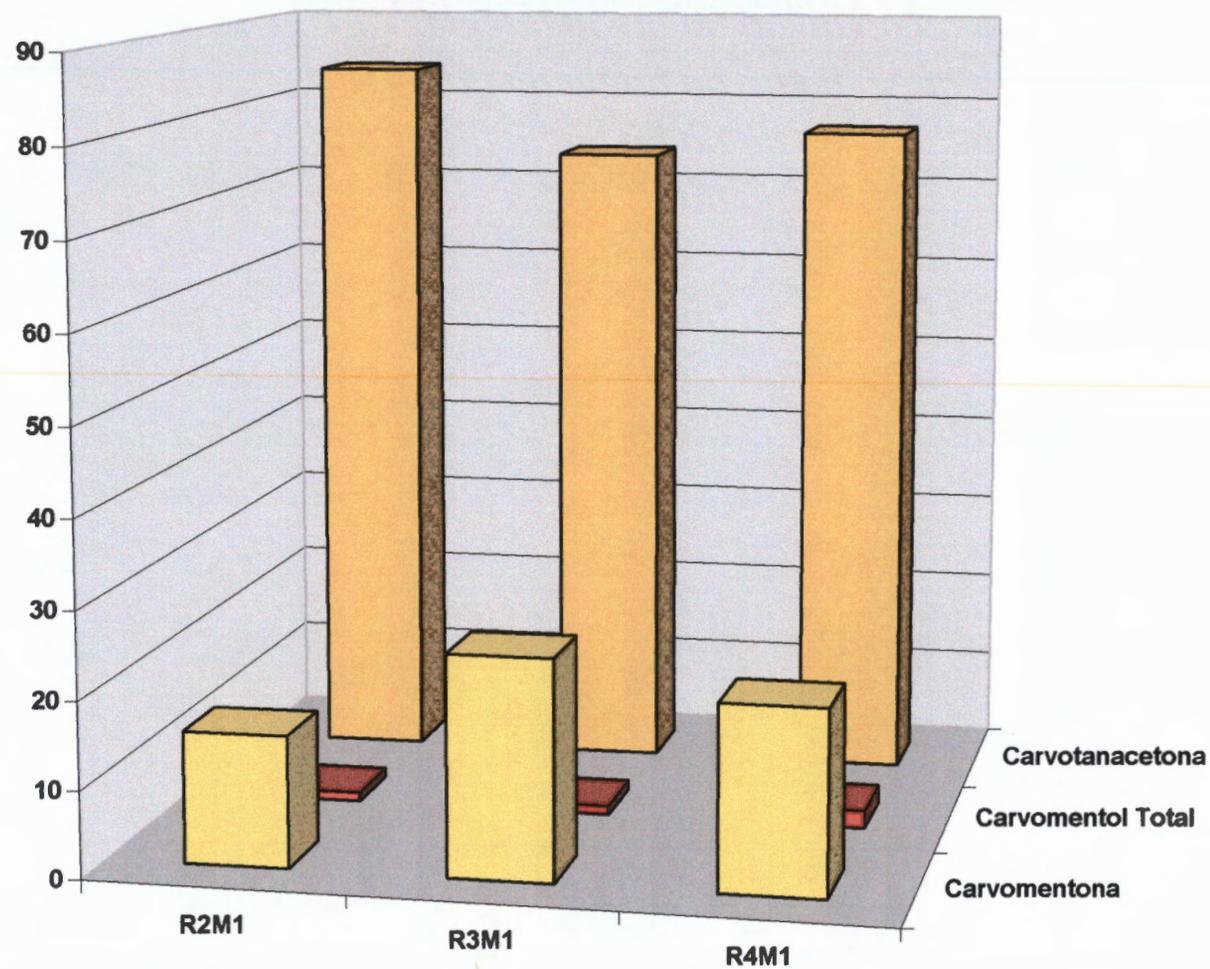
**Fig. 3.21. Selectividad de los Catalizadores de la Serie I en la Hidrogenación de Carvona a 100°C y 300 psi**



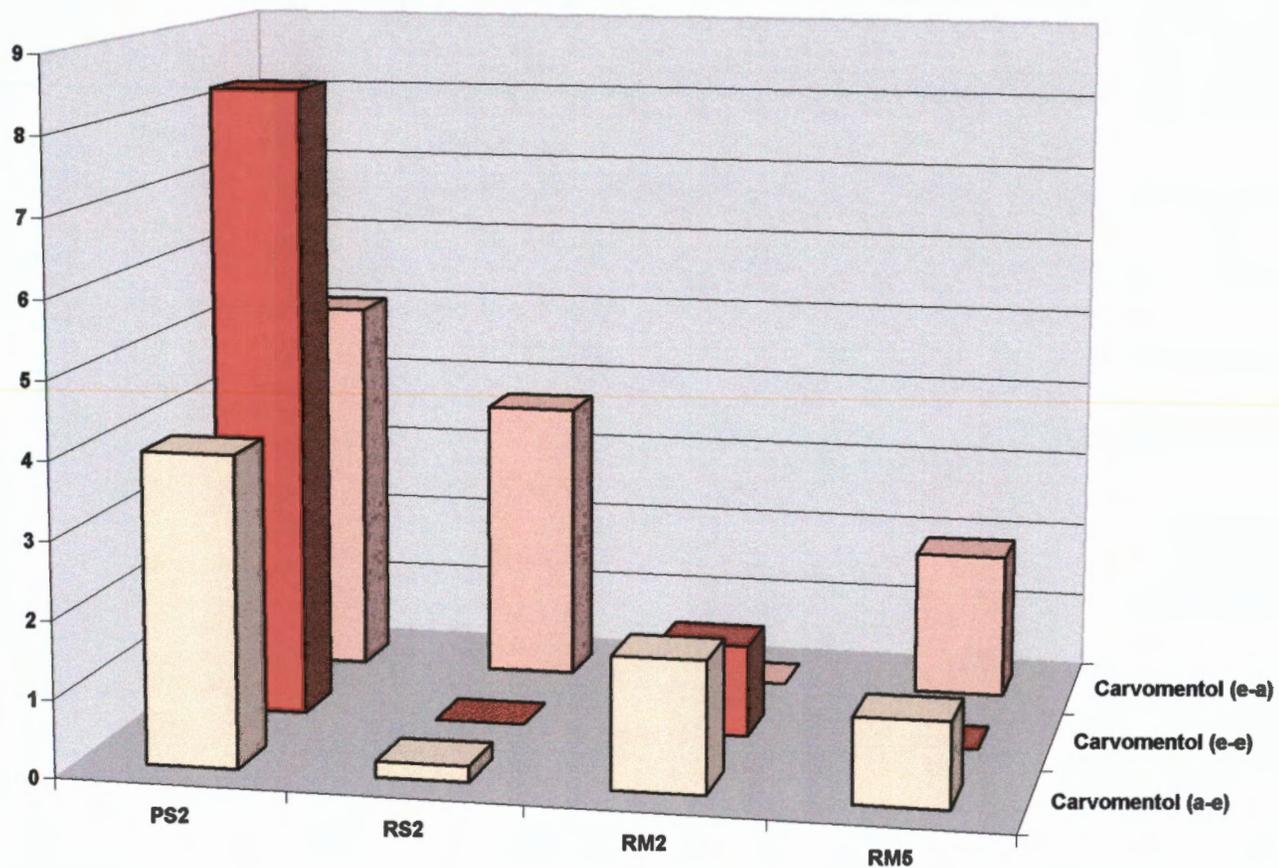
**Fig. 3.22. Selectividad de los Catalizadores de la Serie II en la Hidrogenación de Carvona a 100°C y 300 psi**



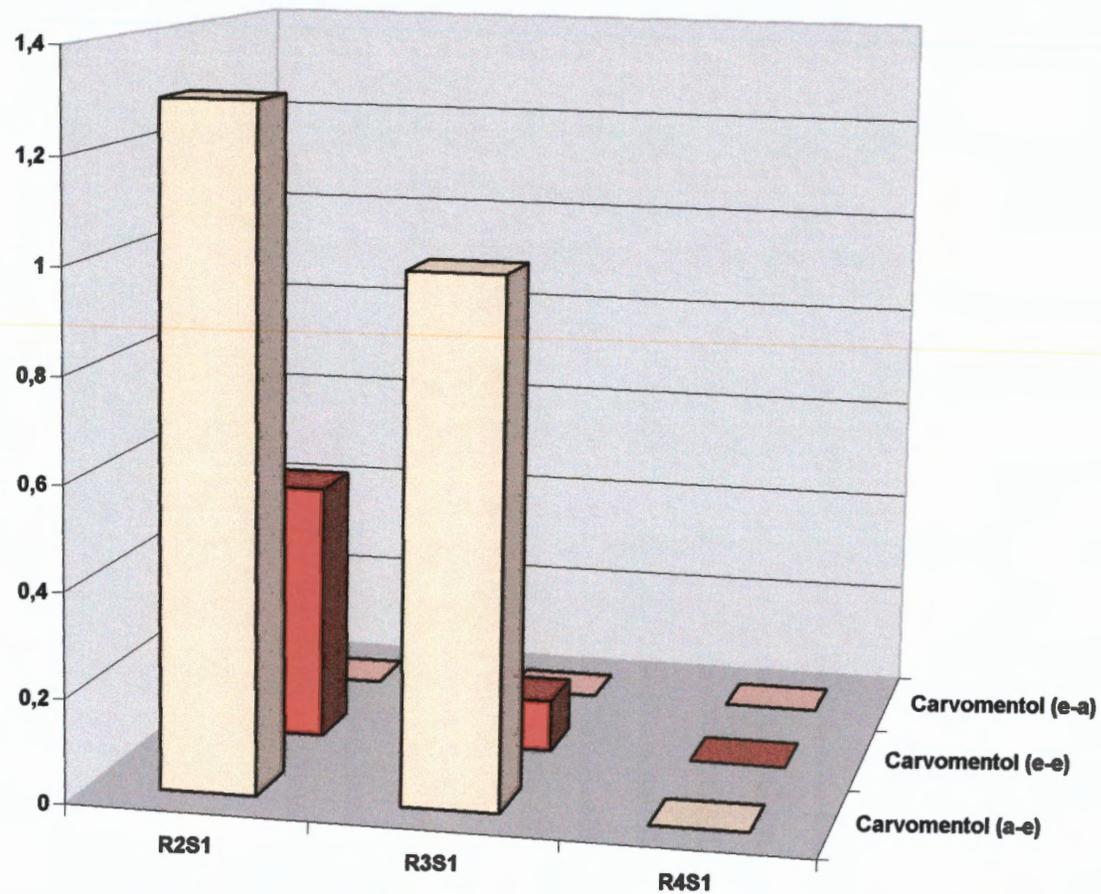
**Fig. 3.23. Selectividad de los Catalizadores de la Serie II en la Hidrogenación de carvona a 100°C y 300 psi**



**Fig. 3.24. Selectividad de los Catalizadores de la Serie I en la Hidrogenación de Carvona a 100°C y 300 psi**



**Fig. 3.25. Selectividad de los Catalizadores de la Serie II en la Hidrogenación de Carvona a 100°C y 300 psi**



**Fig. 3.26. Selectividad de los Catalizadores de la Serie II en la Hidrogenación de Carvona a 100°C y 300 psi**

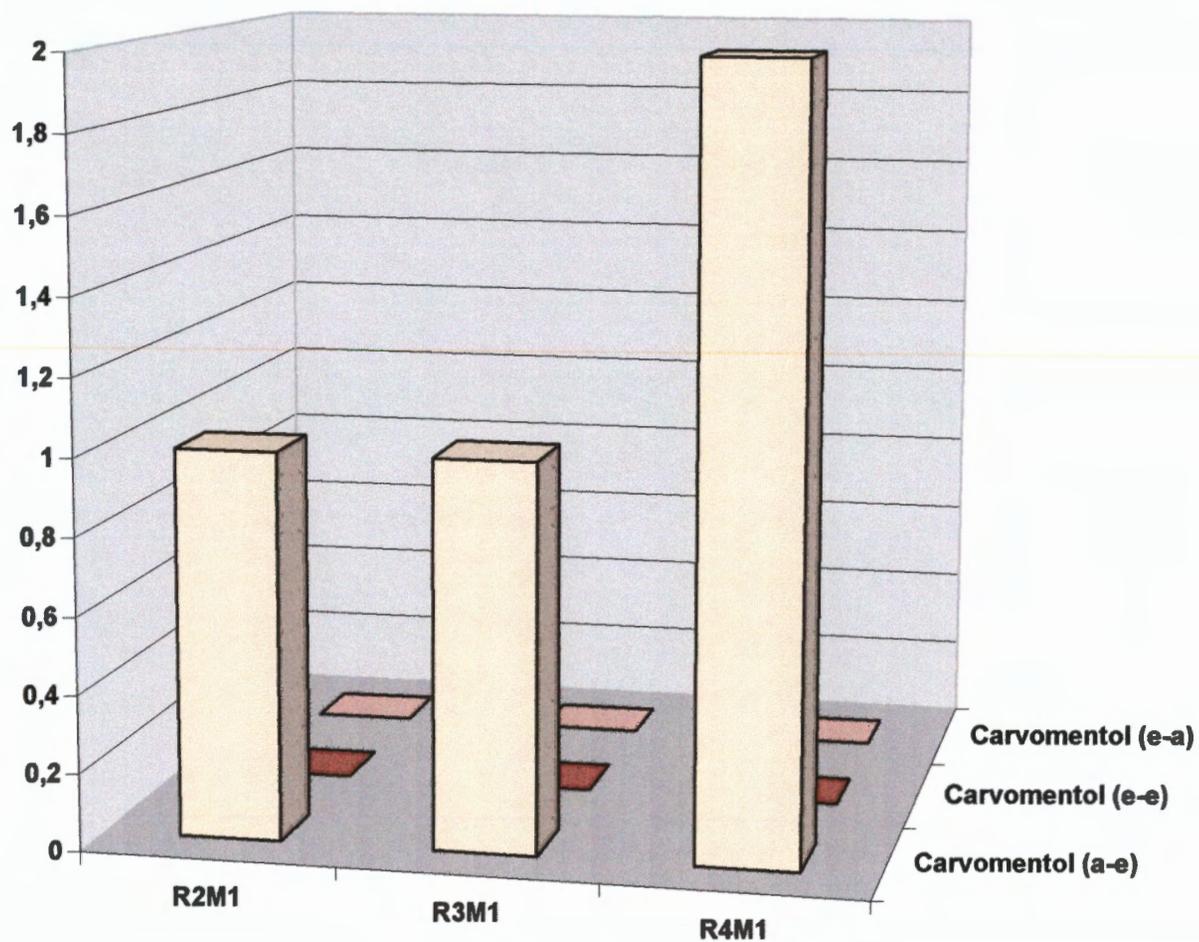


Fig. 3.27. Hidrogenación Selectiva de Carvona en Fase Líquida Sobre Ru(2%)/SiO<sub>2</sub> a 100°C

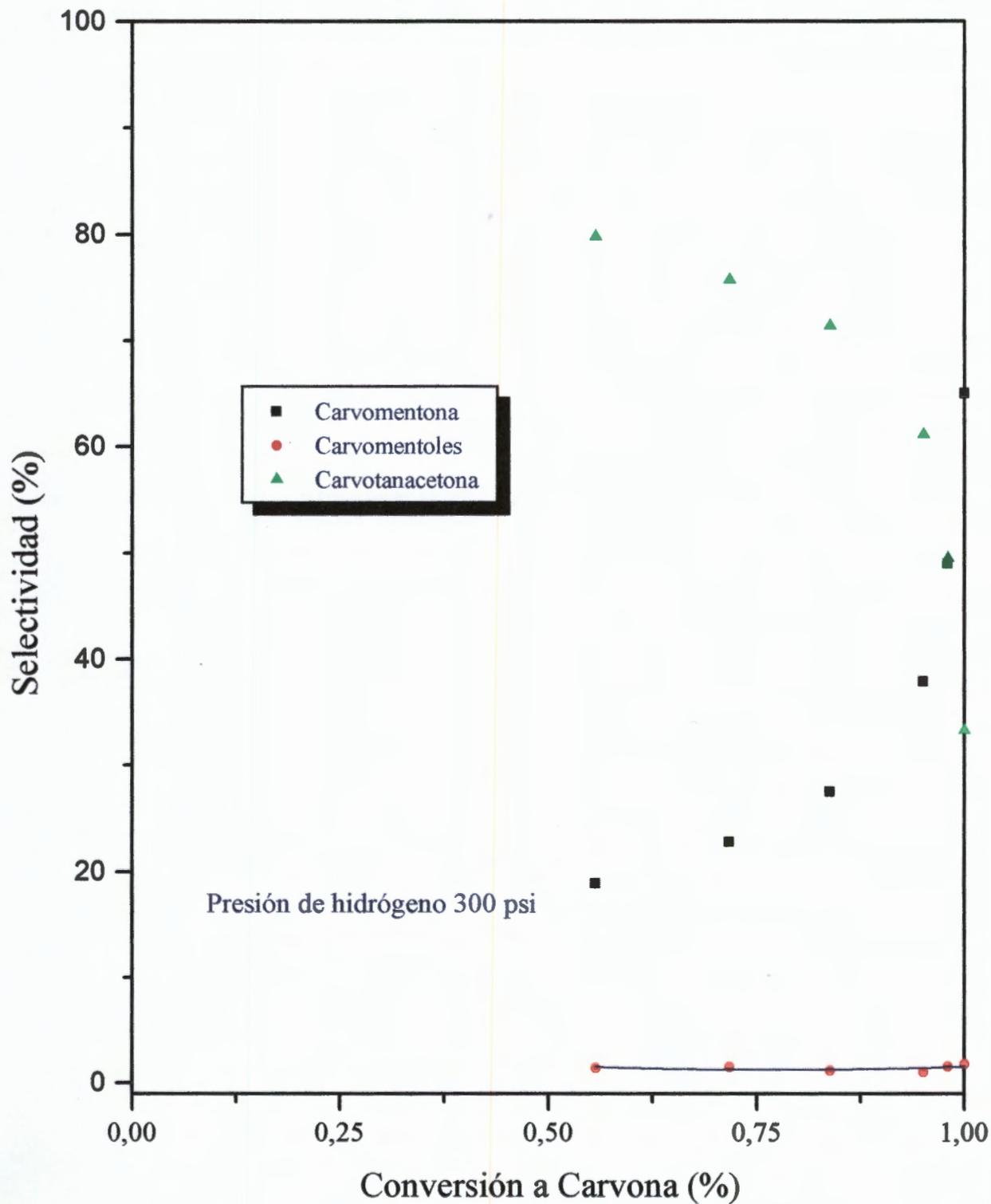


Fig. 3.28. Hidrogenación Selectiva de Carvona en Fase Líquida Sobre Ru(2%)/SiO<sub>2</sub> a 100°C

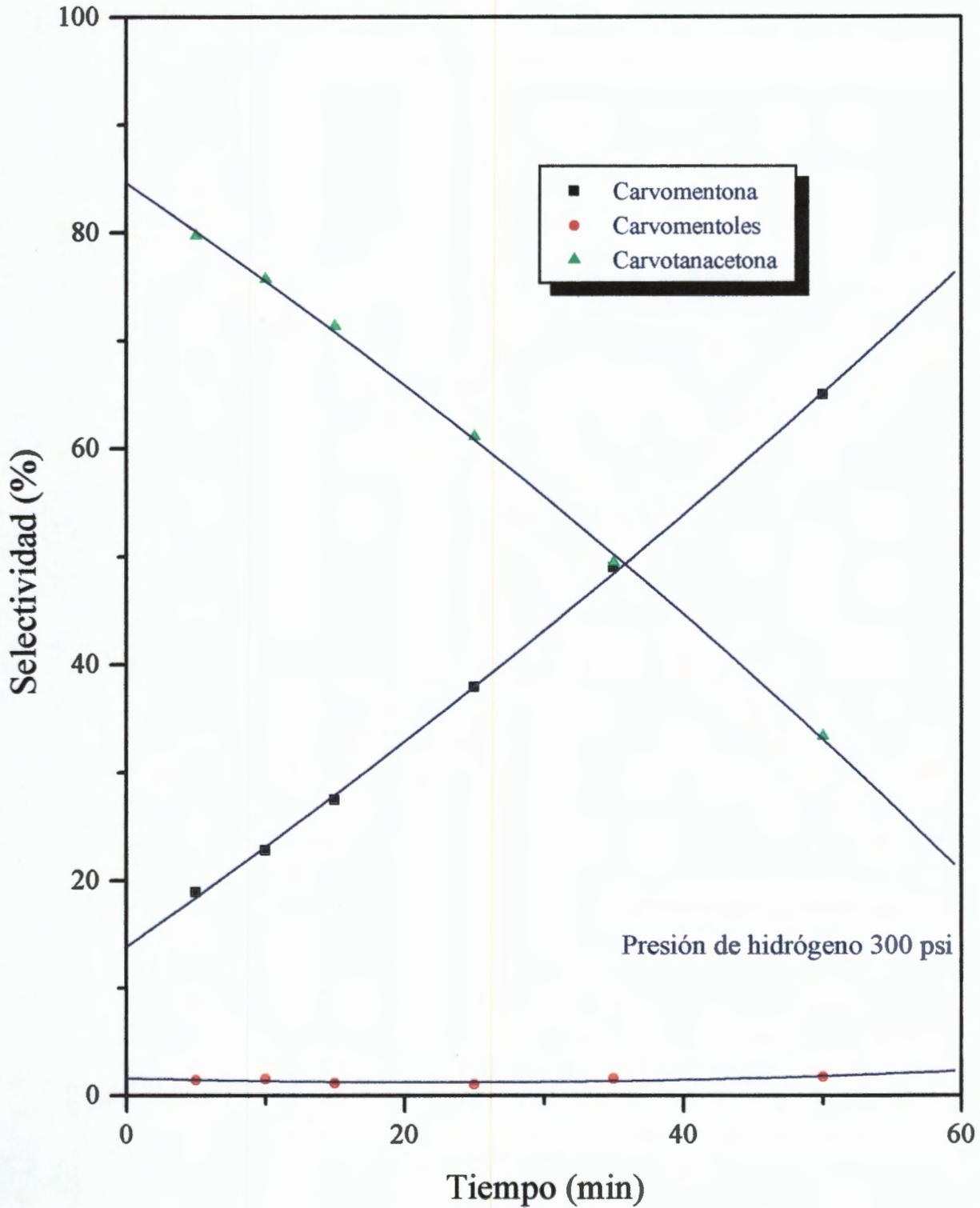


Fig. 3.29. Hidrogenación Selectiva de Carvona en Fase Líquida Sobre Pt(2%)/SiO<sub>2</sub> a 100°C

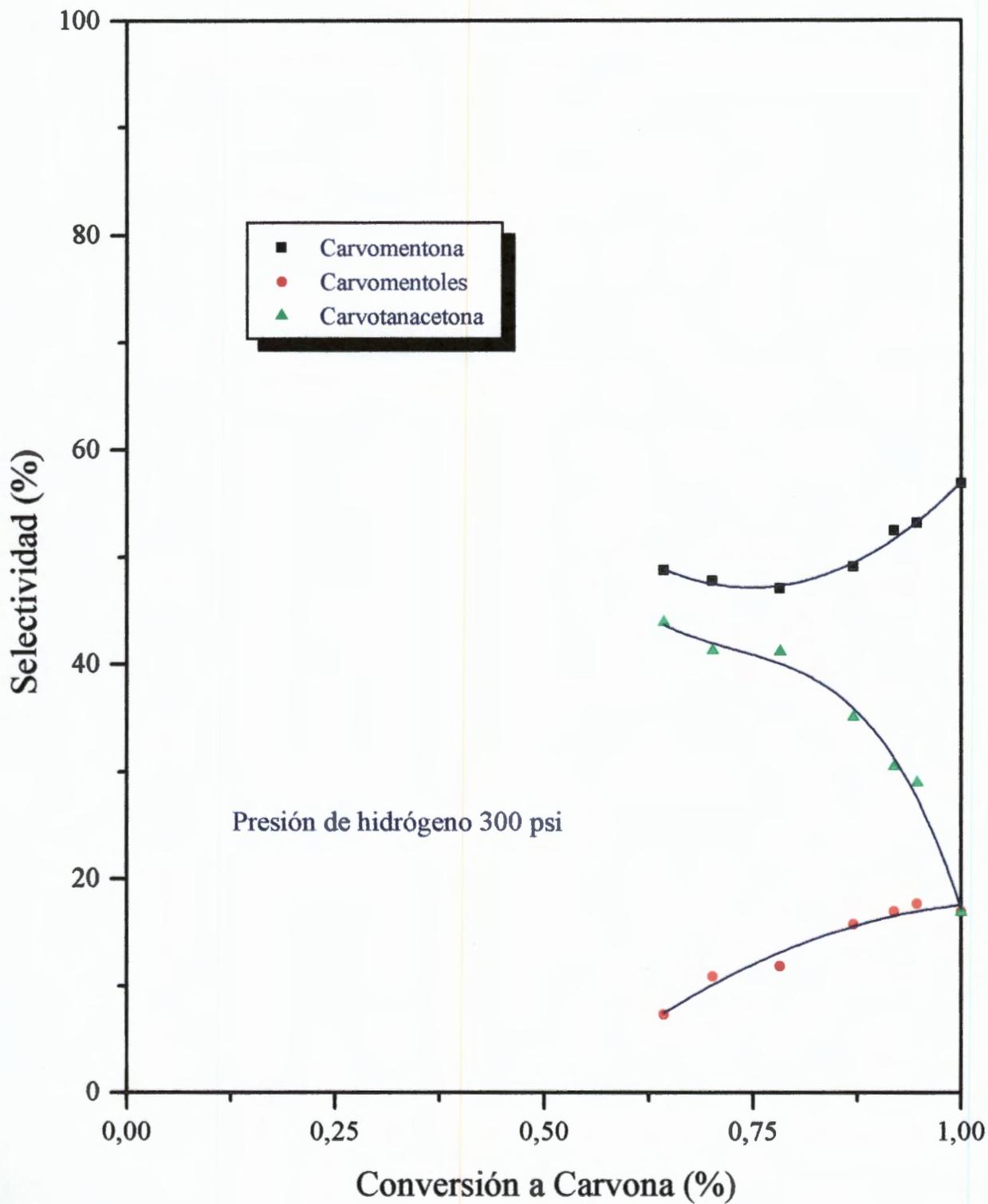


Fig. 3.30. Hidrogenación Selectiva de Carvona en Fase Líquida Sobre Pt(2%)/SiO<sub>2</sub> a 100°C

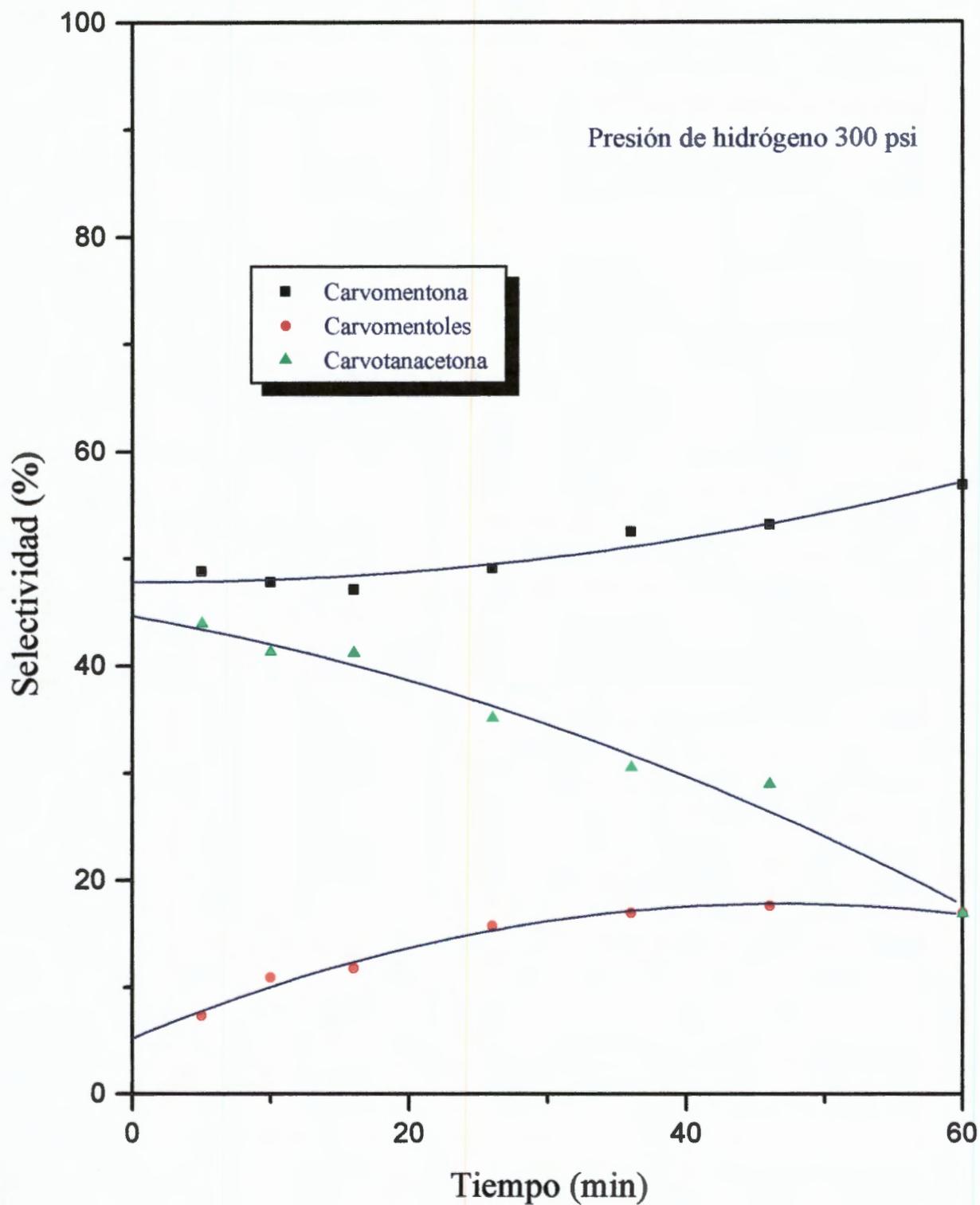


Fig. 3.31. Hidrogenación Selectiva de Carvona en Fase Líquida Sobre Ru(2%)/MgO a 100°C

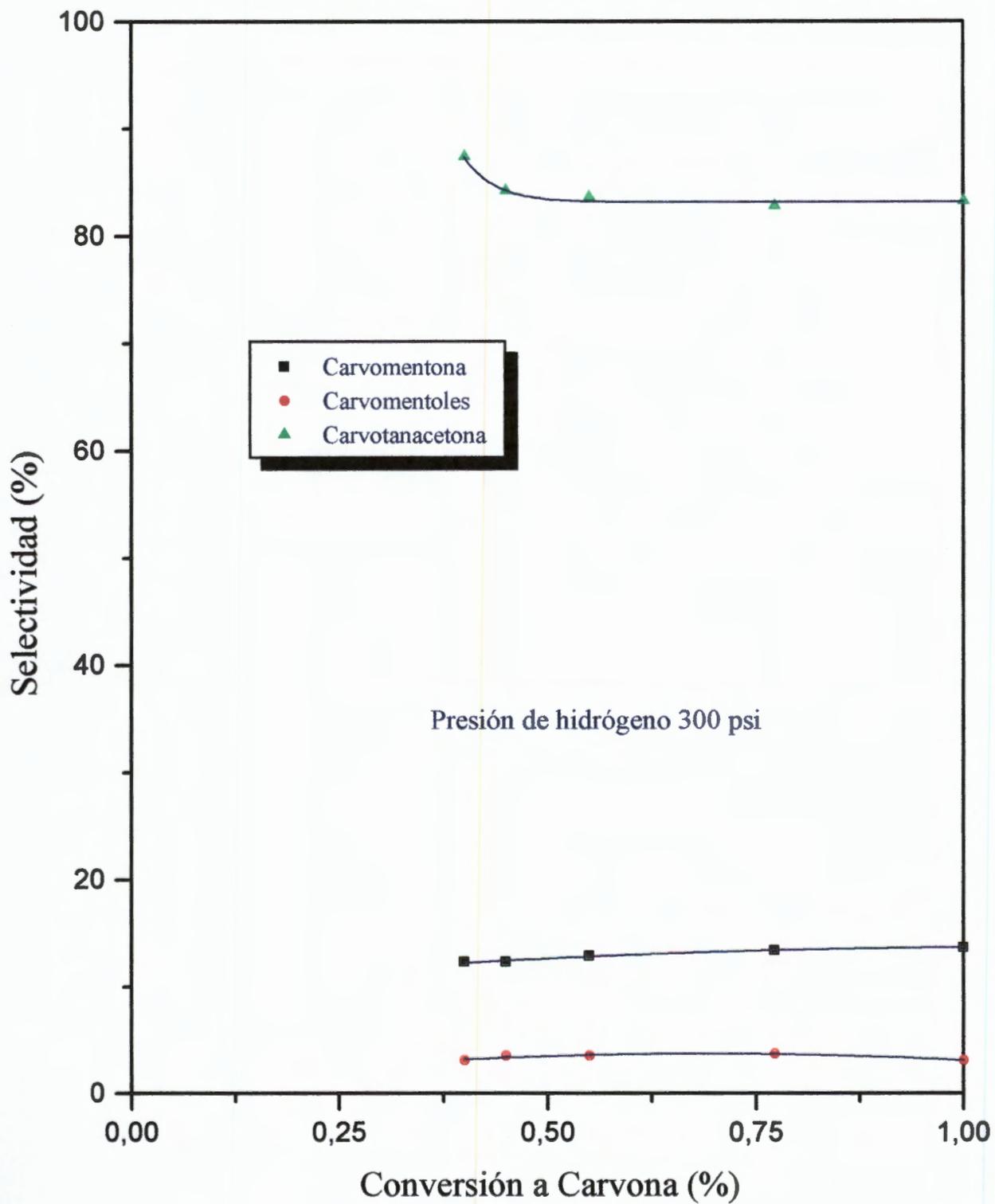


Fig. 3.32. Hidrogenación Selectiva de Carvona en Fase Líquida Sobre Ru(2%)/MgO a 100°C

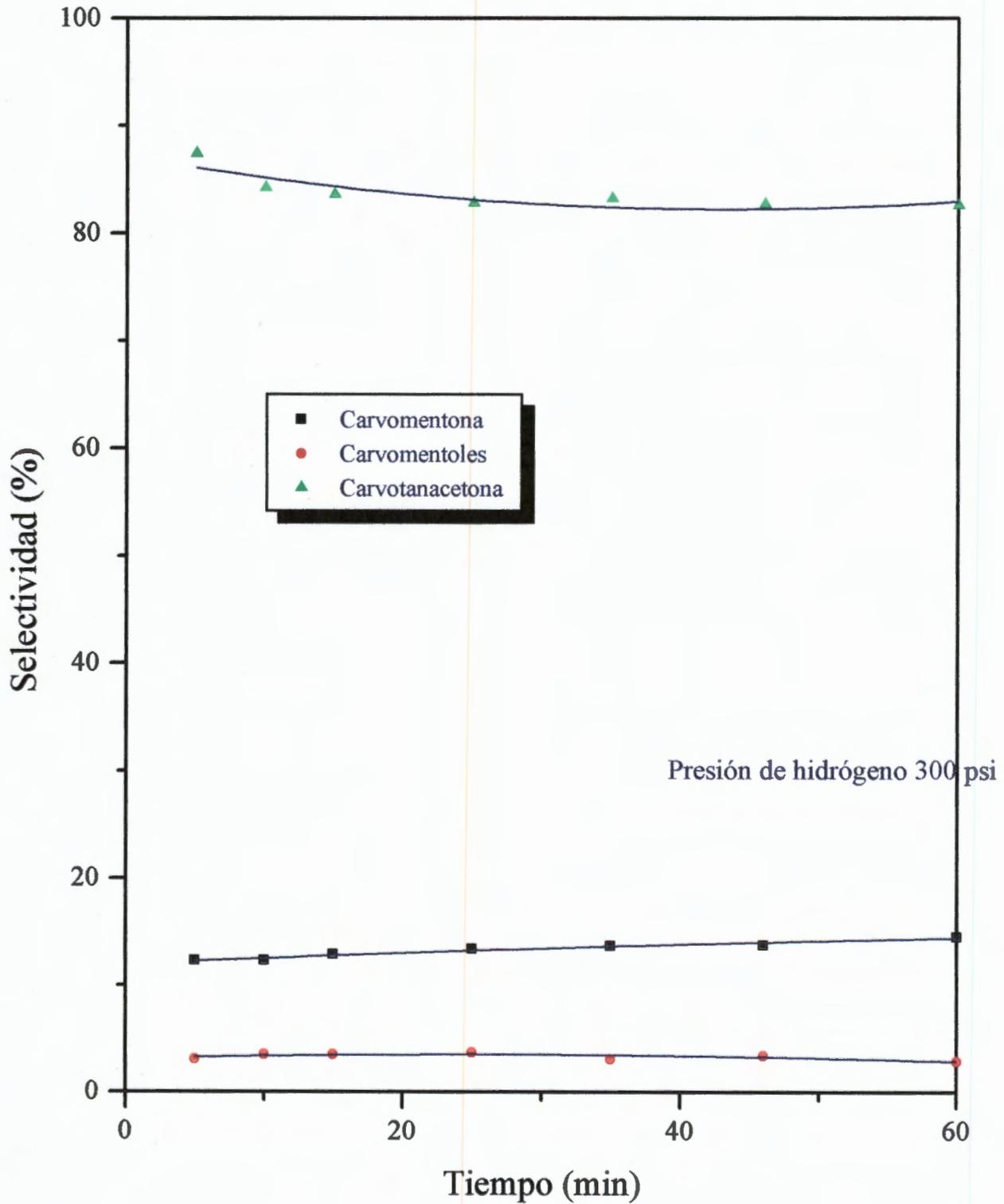


Fig. 3.33. Hidrogenación Selectiva de Carvona en Fase Líquida Sobre Ru(5%)/MgO a 100°C

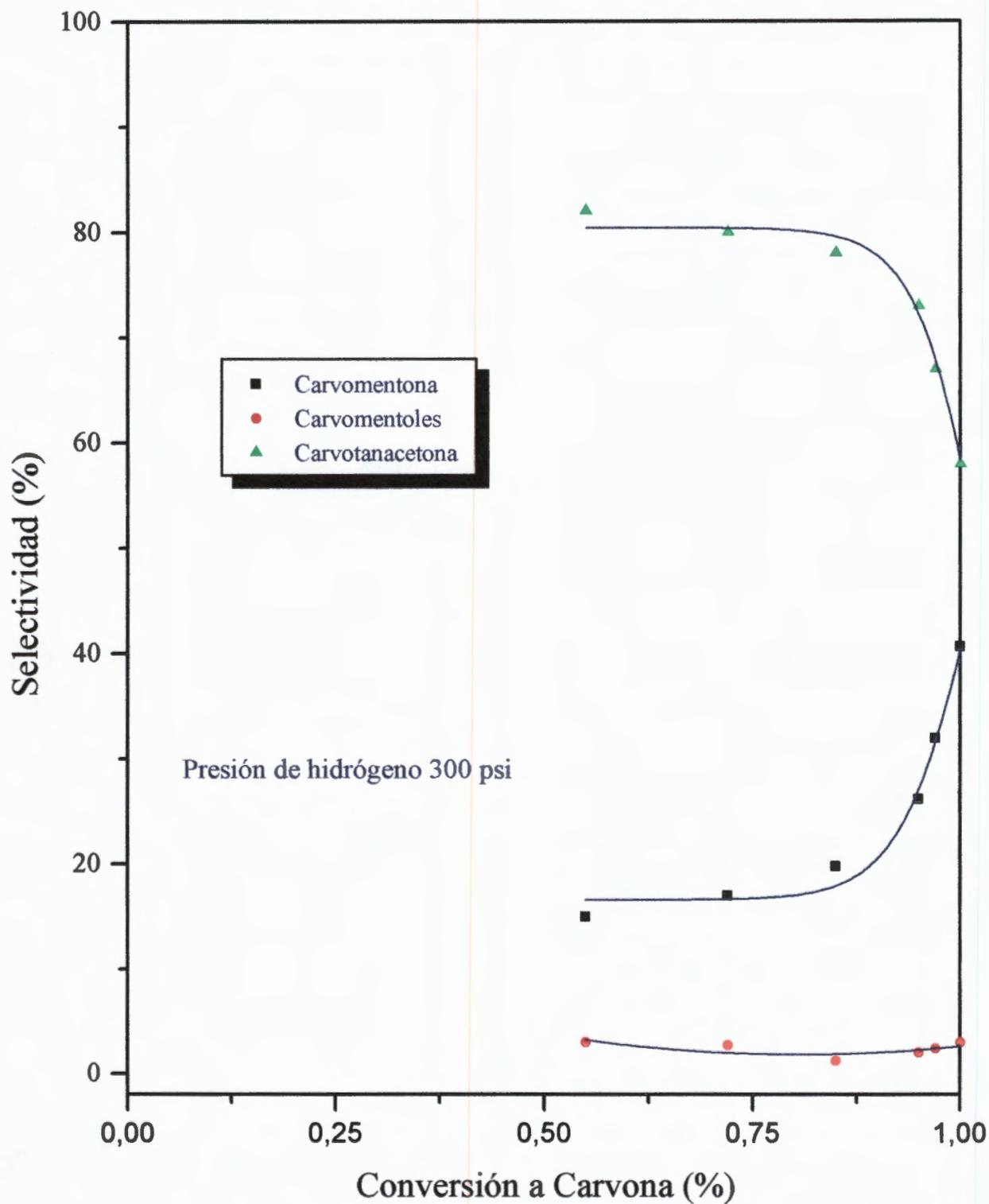
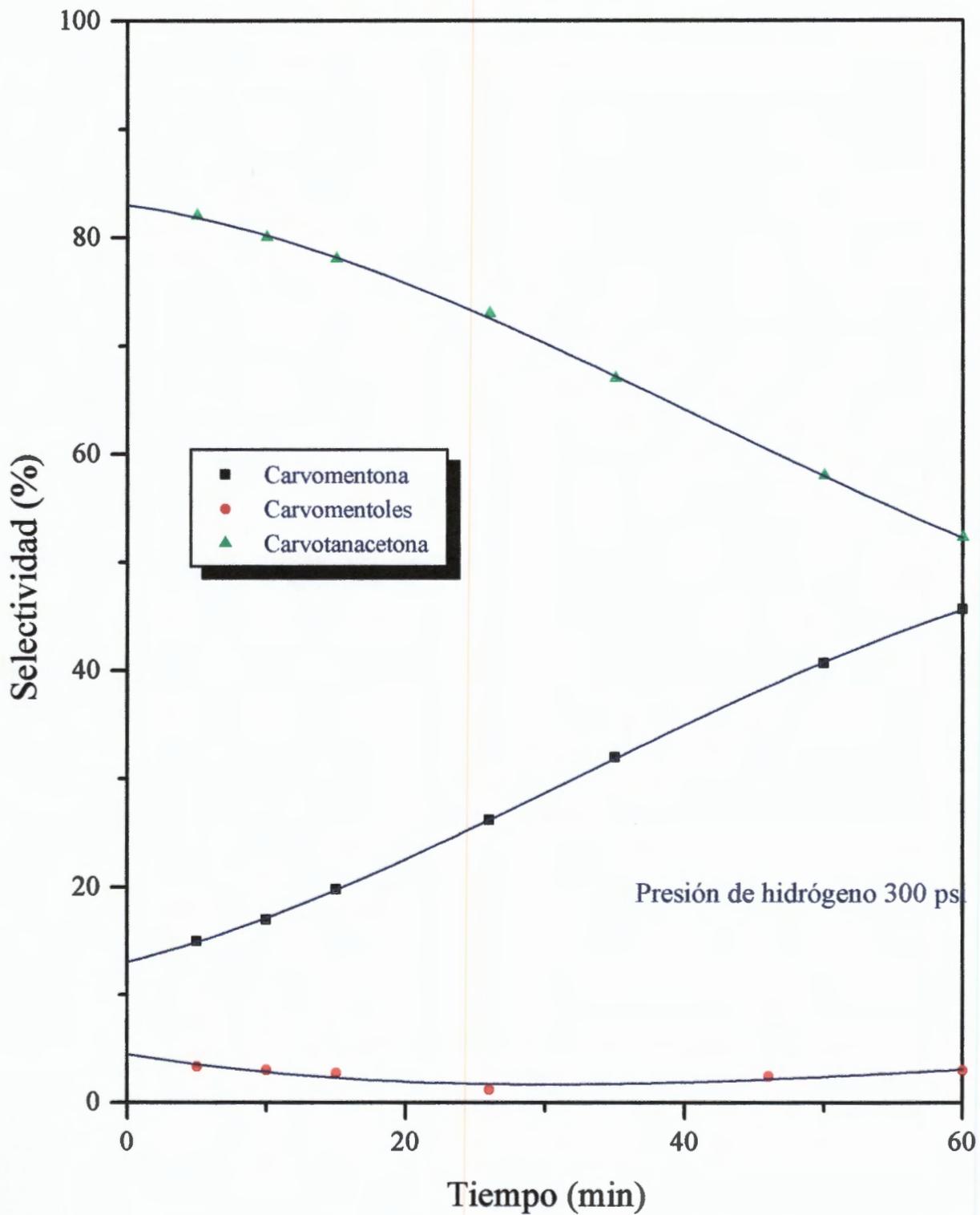


Fig. 3.34. Hidrogenación Selectiva de Carvona en Fase Líquida Sobre Ru(5%)/MgO a 100°C



La distribución de productos mostrada en las Figs. 3.27 a 3.34 para los catalizadores de la *Serie I*, además de mostrar cómo se correlacionan las selectividades de los tres productos de hidrogenación, también aclara cómo el proceso global transcurre en etapas sucesivas, y cómo la producción de carvotanacetona y carvomentona son las más significativas. Nótese cómo la primera etapa gobierna a la segunda, excepto en el caso del catalizador de platino, y cómo el comportamiento del sistema RS2 es el más representativo. Asimismo, cabe señalar que mientras la tercera etapa que conduce a carvomentoles sobre los catalizadores de rutenio parece no depender de la producción de carvomentona, en razón de las fuertes restricciones energéticas y estéricas impuestas a la adición de hidrógeno en el doble enlace carbonílico, para el catalizador de platino aparece como una etapa gobernada por la producción de carvomentona. Este comportamiento evidencia los diferentes mecanismos de acción de las fases metálicas involucradas.

**PARTE IV**  
**DISCUSIÓN GENERAL**  
**DE RESULTADOS**

De los resultados presentados en este trabajo se desprende que el óxido de magnesio preparado por la vía de la hidrólisis/condensación de dietóxido de magnesio, es cualitativamente diferente de aquél preparado por métodos tradicionales. Empleando el procedimiento de preparación descrito, se pueden controlar las propiedades texturales del sólido y un gran número de grupos OH bastante estables a altas temperaturas pueden estar presentes en la masa de los geles precursores, determinando algunas peculiaridades interesantes en las propiedades físicas y químicas de los sólidos finales.

El óxido de magnesio preparado por la técnica descrita en la Sección 2.1 de este trabajo, conservó diversos tipos de grupos  $\text{-Mg-OH-}$  a temperaturas de hasta  $900^{\circ}\text{C}$  cuyas vibraciones infrarrojas fueron registradas en el rango de  $4000$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2.2). En las muestras frescas, la fuerte e intensa banda de vibración *stretching* observada a  $3698\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a la presencia de enlaces  $\text{-Mg-OH-}$ , mientras que la banda a  $3644\text{ cm}^{-1}$  fue asociada con vibraciones *stretching* de los grupos OH superficiales. Los materiales preparados por la técnica indicada exhiben propiedades superficiales y másicas más interesantes que aquellos obtenidos por vías convencionales [137-141].

El estudio de MgO preparado por el método de gelificación de dietóxido de magnesio, muestra la importante influencia que tiene el catalizador de hidrólisis en las propiedades finales del óxido de magnesio obtenido. Los resultados indican que el tamaño de partícula de los óxidos estabilizados a diferentes temperaturas ( $300$ ,  $600$  y  $900^{\circ}\text{C}$ ), varió en función del catalizador de hidrólisis empleado según la secuencia  $\text{HCl} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{NH}_4\text{OH}$ . El cálculo de la relación molar Mg:O en los sólidos sintetizados indicó que las muestras de MgO estudiadas presentaron deficiencia en cationes magnesio ( $< 4.00$ ). Por otro lado, al encontrar que la actividad catalítica de estas muestras para promover la deshidratación de 2-propanol es mayor a menor tamaño de partícula, *el resultado más notable de este estudio es la evidencia de que la deshidratación de alcoholes puede ser una reacción sensible al tamaño de partícula en este tipo de óxido de magnesio*, obtenido por un método no tradicional.

En el caso de la preparación clorhídrica, durante el proceso de calcinación a 300°C la fase amorfa fue transformada a la fase cristalina MgClOH, debido a la incorporación de iones cloruro al retículo del sólido, provenientes del catalizador de hidrólisis empleado. Cuando la muestra fue calcinada a 600°C se formó la fase *periclasa*, con un tamaño promedio de partícula de 1518 Å y un parámetro reticular de 4.21032 (2). A partir de la relación molar calculada del análisis Rietveld, se encontró que la muestra presenta una deficiencia de aproximadamente 5% en cationes Mg<sup>+2</sup> reticulares. Esta deficiencia catiónica parece ser característica de MgO según el reporte de Derouane *et al.* [74], cuya investigación permitió entender la formación de centros de tipo V debido al tratamiento térmico aplicado a los óxidos. La calcinación a 900°C no produjo cambios significativos en el tamaño promedio de partícula y los parámetros de la estructura cristalina.

Todas estas características estructurales encuentran explicación, si tenemos en mente que cuando el proceso de *gelación* se lleva a cabo a pH ácido, la reacción de hidrólisis es acelerada mientras ocurre lo contrario con la reacción de polimerización [142], dando como resultado la producción de partículas sólidas que tienen tendencia a la ramificación. En este proceso se obtiene Mg(OH)<sub>2</sub> con una estructura cúbica como compuesto intermediario que polimeriza en todas direcciones.

El análisis de los datos de la Tabla 2.2 muestra que la evolución de la estructura cristalina con la temperatura, depende marcadamente del catalizador de hidrólisis empleado. El estudio por rayos-X de la preparación acética mostró que al calentar el sólido a altas temperaturas, el tamaño de partícula se incrementa hasta casi duplicarse a 900°C, mientras que el parámetro reticular y la relación Mg:O disminuyen ligeramente.

Por otra parte, cuando la preparación amónica fue calentada a 600°C se observó un incremento considerable de la fase cristalina de MgO y su coexistencia con la fase amorfa. La fase MgO mostró un tamaño de partícula promedio de 644 Å, un parámetro reticular de 4.21179 (9) y una relación molar de 3.85 (3):4.00, que corres-

ponde a una deficiencia en magnesio de sólo 4.5 (5)%. Según se incrementó la temperatura de calcinación a 900°C, el tamaño de partícula promedio se incrementó a 874(28). En comparación con las preparaciones clorhídrica y acética, la preparación amónica exhibió siempre los tamaños de partícula más grandes, independientemente de la temperatura de calcinación. En concordancia con Brinker *et al.* [142], este resultado confirmó que a pH básico de 9 la velocidad de polimerización debe ser mayor a la de hidrólisis, por lo que los sólidos tienden a ser unidimensionales y con un tamaño de partícula grande.

Los resultados presentados para la descomposición de 2-propanol en la Sección 2.2, muestran que las propiedades catalíticas del MgO estudiado dependen fuertemente del tamaño de partícula, del área superficial, y muy probablemente de las poblaciones de sitios básicos de fuerza media en el caso de la deshidrogenación y de los sitios básicos fuertes en el caso de la deshidrogenación, si es que tenemos en mente un mecanismo de tipo  $E_{1cB}$  como ruta de reacción sobre la superficie de los catalizadores; esta idea es apoyada por el hecho de que se trata de óxidos deficientes en cationes magnesio. Para todas las muestras estudiadas, también es un hecho que el control del pH de hidrólisis y la deshidroxilación durante la descomposición térmica de los geles precursores, fueron etapas fundamentales en la preparación de las muestras de MgO estudiadas, ya que muy probablemente determinaron las características de sus sitios catalíticamente activos.

Como se mostró en la Sección 2.3, las muestras de MgO estudiadas también promovieron la transferencia de hidrógeno entre etanol y acetona, tanto en atmósfera de nitrógeno como en aire, aunque aparecen un poco menos activos en presencia de oxígeno. En esta reacción resalta el comportamiento de la preparación clorhídrica de MgO, que resultó la más activa y resistente a los procesos de desactivación. No obstante, los valores obtenidos para las conversiones y selectividades indican claramente que la reacción de transferencia no fue el único proceso químico involucrado, ya que los dos productos de reacción esperados (2-propanol y acetona) no se obtuvieron en la relación estequiométrica 1:1 predicha por el esquema de reacción y repor-

tada antes por otros autores [115, 116]. La mayor selectividad hacia 2-propanol cuando la reacción se realiza en flujo de nitrógeno, es un resultado que sugiere la realización de un proceso diferente a la transferencia de hidrógeno en condiciones heterogéneas, mientras que la mayor selectividad a acetaldehído para la reacción en flujo de aire, sugiere que la atmósfera oxidante impide la reducción de la acetona y que el oxígeno del aire bien podría competir por sitios de adsorción con las moléculas de etanol y acetona. De este modo, dado que las muestras de MgO parecen poseer predominantemente sitios básicos de fuerza media, el único proceso que se realiza en estas condiciones es la deshidrogenación del etanol. El MgO estudiado puede ser un sistema catalítico alternativo, ya que reduce el número de reacciones secundarias en la transferencia de hidrógeno, gracias a la flexibilidad del método de preparación que permite regular la naturaleza y la fuerza de los sitios activos en MgO preparado por la vía descrita.

Respecto a los resultados presentados en la Parte III sobre actividad y selectividad de los sistemas catalíticos Ru/MgO y Ru/SiO<sub>2</sub> en la reacción de hidrogenación de carvona, el análisis de las mezclas de reacción obtenidas al emplear cada uno de los sólidos estudiados, indicó que fueron capaces de promover la adición de hidrógeno a los dobles enlaces de la carvona, aunque de forma no selectiva. Los datos de actividad y selectividad obtenidos para los sólidos estudiados, confirman que la hidrogenación de la carvona es un proceso de etapas consecutivas y que las diferencias en el comportamiento catalítico de dichos sistemas tienen origen en las propiedades intrínsecas de las fases metálicas, en un efecto electrónico inducido por el soporte sobre el metal y en el método de preparación de los sólidos estudiados.

En principio los patrones de actividad y selectividad exhibidos por los sólidos estudiados, dependen de las propiedades catalíticas intrínsecas del platino y del rutenio. Sin embargo, los resultados mostrados en las Figs. 3.21-26 muestran que en el caso de los sistemas Ru/MgO, dichas propiedades son afectadas por la naturaleza básica del soporte. Los sistemas RM2, RM5, R<sub>2</sub>M1, R<sub>3</sub>M1 y R<sub>4</sub>M1 muestran una alta selectividad hacia la producción de carvotanacetona, probablemente debido a un

efecto inductor del soporte que enriquece el ambiente electrónico de las partículas metálicas soportadas, sobre las que se ve favorecida la hidrogenación del doble enlace exocíclico de la carvona y la desorción de la molécula. Estas observaciones concuerdan con las reportadas por del Angel [128] y Meléndrez [129, 130], quienes determinaron que sobre catalizadores de paladio soportado en zeolitas intercambiadas con cationes, la mayor selectividad hacia carvotanacetona o carvomentona correlaciona con la menor o mayor acidez del soporte, respectivamente. En contraste, sobre los sistemas PS2 y RS2, la molécula insaturada parece permanecer fuertemente adsorbida el tiempo suficiente para que se hidrogene el enlace olefínico endocíclico, con la consecuente formación de carvomentona. Esto puede ser debido a la presencia de partículas metálicas con deficiencia electrónica inducida por alguna acidez del soporte o por la formación de sitios metálicos de baja coordinación durante el proceso de reducción. Un resultado particularmente interesante, es la estereoadición de hidrógeno sobre los sistemas R<sub>2</sub>M1, R<sub>3</sub>M1 y R<sub>4</sub>M1, que da lugar a una alta selectividad hacia la formación del carvomentol ( $\alpha$ - $\epsilon$ ), probablemente debido a un efecto orientador de los sitios básicos del soporte y a un posible efecto determinado por el tamaño de partícula metálica.

**PARTE V**  
**CONCLUSIONES**

Se ha mostrado que en la preparación de óxido de magnesio por hidrólisis/condensación de dietóxido de magnesio, *el catalizador usado en la etapa de hidrólisis tiene un fuerte efecto en las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de los sólidos formados*. De este modo, tanto desde el punto de vista particular como general, se concluye:

- 1) Los catalizadores de hidrólisis usados en la preparación de MgO, fueron responsables de las fases iniciales presentes en las muestras sólidas obtenidas. Dichos catalizadores controlaron la transformación de estas fases en MgO y determinaron la evolución de las propiedades estructurales cristalinas de MgO, así como los tamaños de partícula junto con la temperatura de calcinación.
- 2) Se ha mostrado la utilidad de la técnica de refinamiento cristalino por el método de Rietveld, para caracterizar la evolución de los parámetros involucrados en la estructura cristalina de MgO estudiado, incluido el tamaño de partícula promedio.
- 3) Los resultados del análisis IR mostraron que los catalizadores de hidrólisis ácidos producen precursores de MgO altamente hidroxilado —particularmente en el caso del HCl—, toda vez que favorecen el proceso de hidrólisis del alcóxido de magnesio y no la reacción de condensación. El procesamiento de los datos de difracción de rayos-X de las muestras de MgO así obtenidas, mostró que el tamaño de partícula de los mismos es significativamente mayor en las preparaciones clorhídricas, que en las amónicas o acéticas. Para cada uno de los catalizadores de hidrólisis empleados, se determinó que las muestras de MgO son deficientes en magnesio, toda vez que la razón Mg:O para cada una de ellas está comprendida entre 3.69:4.00 y 3.85:4.00.
- 4) El estudio de la actividad de los catalizadores de MgO preparados, en la reacción de descomposición de 2-propanol, indicó que las preparaciones clorhídricas fueron particularmente las de mayor actividad. Este comportamiento parece estar relacionado no tanto con su acidez, como con el tamaño de partícula y el alto grado de hidroxilación superficial de las mismas, que al eliminarse a altas temperaturas genera sitios básicos fuertes activos en la deshidratación del 2-propanol.
- 5) La "basicidad" de los catalizadores determinada por la relación *velocidad de deshidrogenación/ velocidad de deshidratación*, depende del tamaño de partícula más que de la acidez de las diferentes muestras. Así, puede esperarse que el área específica mayor de las preparaciones amónicas, determine que su constante de desactivación sea bastante baja. Sin embargo, llama la atención que las muestras preparadas en ácido acético tengan la constante de desactivación más alta. Este comportamiento tampoco puede ser atribuido a diferencias en la acidez, sino más bien a la notable diferencia en el tamaño de partícula para los catalizadores ácidos.

- 6) Empleando la descomposición de 2-propanol como reacción de prueba, se encontró que las preparaciones clorhídricas fueron muy selectivas hacia la formación de propeno, con un valor extremadamente alto de 97% *que no es el típico para MgO obtenido por los métodos convencionales*. En contraste, esta selectividad se reduce a la mitad para las preparaciones acéticas. Estos resultados, sumados a la alta actividad y a la constante de desactivación relativamente pequeña de las muestras preparadas con HCl, hace que el método de síntesis empleado sea una vía atractiva para la preparación de MgO con propiedades que lo hacen potencialmente útil como base de catalizadores para reacciones ácido-base de interés para la síntesis orgánica.
- 7) En este sentido, los catalizadores MgO estudiados fueron capaces de promover la reacción de transferencia de hidrógeno entre etanol y acetona, con particularidades en su comportamiento catalítico que lo hacen diferente al óxido de magnesio obtenido por método convencional. *El MgO preparado por hidrólisis/condensación de dietóxido de magnesio, puede ser utilizado para realizar la transferencia de hidrógeno de modo más selectivo que los catalizadores basados en alúmina ácida o básica, al reducir el número de reacciones secundarias.*
- 8) Tales características deben ser determinadas por el método de preparación como se señala en los puntos anteriores, pero, además, se mostró que la atmósfera de reacción en que se realiza la reacción puede generar condiciones que posibilitan rutas de reacción alternas a la transferencia de hidrógeno.
- 9) Análogamente, el estudio de la reacción de hidrogenación de carvona sobre catalizadores de rutenio soportado en MgO obtenido por vía convencional, mostró que su selectividad de los catalizadores fue marcadamente influenciada por la naturaleza del soporte, al comparar su comportamiento con el de sistemas Ru/SiO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos en esta parte de nuestro trabajo, hacen ver que en los catalizadores Ru/MgO las propiedades electrónicas de la fase metálica son modificadas muy probablemente por un efecto inductor del soporte, que enriquece el ambiente electrónico de las partículas metálicas soportadas sobre las que se ve favorecida la hidrogenación del doble enlace exocíclico de la carvona y la deserción de la carvotanacetona, en las condiciones de reacción descritas.
- 10) Se considera que un aspecto importante del presente trabajo, es el hecho de haber mostrado que el soporte MgO puede ser obtenido por un proceso de gelificación a pH controlado, dando como resultando sólidos específicamente hidroxilados. Estos pueden ser usados en estudios de efecto de soporte sobre la actividad catalítica de fases metálicas, ya que es posible obtenerlos libres de las impurezas residuales comúnmente presentes en las materias primas empleadas en los procesos de preparación tradicionales.

- 11) De los resultados aquí discutidos se desprende que *estableciendo con rigor teórico y práctico las condiciones de una preparación, es posible mejorar considerablemente la reproducibilidad de los catalizadores* (al comparar con otros métodos), y *establecer relaciones simples entre alguna propiedad catalítica del material (e. g., actividad, selectividad, etc.) y algún parámetro (e. g., temperatura de calcinación) o parte del procedimiento de preparación* (hidrólisis, secado, calcinación, etc.).
- 12) Una adecuada interpretación de las mediciones cinéticas empleando reacciones modelo, permite esclarecer la naturaleza de los sitios activos en la superficie de los catalizadores, así como el posible mecanismo de la reacción catalítica.
- 13) Los datos reportados en el presente trabajo pueden ser útiles en investigaciones futuras sobre la aplicación de MgO como catalizador. Nuestros resultados suministraron nuevos datos para la caracterización del sistema MgO, pero también generaron muchas preguntas relacionadas con el papel de los diferentes componentes de los catalizadores de hidrólisis en la formación de la estructura cristalina, que pueden ser origen de nuevas investigaciones.

## REFERENCIAS

1. a) C. Noguera, in: *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996; b) H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa. *Appl. Catal.* 78 (1991) 213; c) K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, in: *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*, Elsevier, Amsterdam, 1989; d) K. Tanabe, in: *Catalysis by Acids and Bases* (B. Imelik et al., Eds), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1985.
2. a) H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, *J. Catal.* 148 (1994) 759; b) J. Kijenski, A. Baiker. *Catal. Today* 5 (1989) 1.
3. H. Knozinger, in: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2, Wiley-VCH, Germany, 1997.
4. V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. L. Di Cosimo. *Catal. Today* 63 (2000) 53.
5. E. Giamello, M. C. Paganini, M. Chiesa, D. M. Murphy, G. Pacchioni, R. Soave, A. Rockenbauer. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1887.
6. M. Sterrer, O. Diwald, E. Knozinger. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3601.
7. M. A. Barteau. *Chem. Rev.* 96 (1996) 1413.
8. H. Knözinger, in D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, San Francisco, London, Vol. 25, 1976.
9. a) F. Audry, P. E. Hoggan, J. Saussey, J. C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A. M. Le Govic. *J. Catal.* 168 (1997) 471; b) H. Hattori. *Chem. Rev.* 95 (1995) 537; c) P. A. Jacobs, in: *Characterization of Heterogeneous Catalysts* (F. Delaney, Eds.), Marcel Dekker, New York (1984); d) A. Auroux and J. C. Védrine, *Stud. Surf. Sci. Catal. Series*, Vol. 20, Elsevier, Amsterdam (1985).
10. H. Hattori, in: *Proceedings of the Third International Symposium on Heterogeneous Catalysis in Fine Chemical*, Poitiers, 1993, p. L19.
11. G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe. *Appl. Catal.* 36 (1988) 198.
12. J. L. Di Cosimo, V. K. Díez, C. R. Apesteguía. *Appl. Catal.* 114 (1996) 149.
13. A. Corma, S. Iborra, J. Primo, F. Rey. *Appl. Catal.* 114 (1994) 215.
14. M. Xu, M. L. J. Ginés, A. M. Hilmen, B. L. Stephens, E. Iglesia, *J. Catal.* 171 (1997) 130.
15. R., M. Morris, K. J. Klabunde. *Inorg. Chem.* 22 (1983) 682.
16. J. Schwank, S. Galvano, G. J. Parravano. *J. Catal.* 63 (1980) 415.
17. J. M. Driessen, E. K. Poels, J. P. Hinderman, V. J. Ponec. *J. Catal.* 82 (1983) 26.
18. N. K. Pande, T. Bell. *J. Catal.* 98 (1986) 7.
19. A. K. Dayte, J. Schwank. *J. Catal.* 93 (1985) 256.
20. Y. Doi, H. Miyake, K. Sosa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 5 (1987) 595.
21. R. J. Davis, E. G. Derouane. *Nature* 349 (1991) 313.
22. R. J. Davis, E. G. Derouane. *J. Catal.* 132 (1991) 269.
23. J. K. A. Clarke, M. J. Bradley, J. A. L. Garvie, A. J. Craven, T. Baird. *J. Catal.* 143 (1993) 122.
24. J. B. Goodenough, *Metallic Oxides*, in: H. Reiss (Ed.), *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 5, Pergamon, Oxford, 1972.
25. C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi, S. Coluccia. *J. Catal.* 51 (1978) 299.
26. a) J. V. Evans, T. L. Whateley. *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2769; b) K. C. Waugh, M. Bowker, R. W. Petts, H. D. Vanderwell, J. O'Malley. *Appl. Catal.* 25 (1986) 121.

27. V. E. Henrich, P. C. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*; Cambridge University Press, U. K., 1996.
28. A. Zecchina, D. Scarano, P. Galletto, C. Lamberti. *Nuevo Cimento* 19 (1997) 1773.
29. E. A. Colbourn, W. C. Mackrodt. *Surf. Sci.* 117 (1982) 571.
30. A. L. Shluger, J. D. Gale, C. R. A. Catlow. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 10389.
31. G. Pacchioni, P. Pescarmona. *Surf. Sci.* 413 (1998) 657.
32. A. L. Shluger. *Phys. Rev. B* 59 (1999) 2417.
33. R. L. Nelson, R. L. Tench, B. J. Harmsworth. *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1427.
34. S. Coluccia, S. Lavagnino, L. Marchese. *Mater. Chem. Phys.* 18 (1988) 445.
35. A. M. Ferrari, G. Pacchioni. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 17010.
36. E. Giamello, D. Murphy, M. C. Paganini, A. M. Ferrari, G. Pacchioni. *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 971.
37. M. Che, A. J. Tench. *Adv. Catal.* 32 (1983) 1.
38. G. Pacchionu, A. M. Ferrari, E. Giamello. *Chem. Phys. Lett.* 255 (1996) 58.
39. A. J. Tench, P. Holroy. *Chem. Commun.* (1968) 471.
40. J. H. Lunsford, J. P. Jayne. *J. Phys. Chem.* 44 (1966) 1487.
41. E. Giamello, D. Murphy, E. Garrone, A. Zecchina. *Spectrochim. Acta* 49<sup>a</sup> (1993) 1323.
42. E. Giamello, D. Murphy, L. Marchese, G. Marta, A. Zecchina. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 3715.
43. E. Giamello, D. Murphy. In: *Radicals on Surfaces*; Luna, A., Rhodes, C., Eds.; Kluwer Academia Publications: Dordrecht, 1995; Vol. 13.
44. S. Coluccia, A. M. Deane, A. J. Tench. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 74 (1978) 2913.
45. A. Zecchina, M. G. Lofthouse, F. S. Stone. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 71 (1975) 1476.
46. S. Coluccia, A. Barton, A. J. Tench. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 1, 77 (1981) 2203.
47. B. Delley. *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 508.
48. K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A: General* 181 (1999) 399.
49. R. D. Gonzalez, T. López, R. Gómez. *Catal. Today* 35 (1997) 293.
50. R. Allmann, *Chimia* 24 (1970) 99.
51. E. C. Kruissink, *Thesis*, Delft (1981).
52. D. C. Puxley, I. J. Kitchener, C. Komodromos, N. D. Parkyns, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 16 (1983) 237.
53. F. Freund, V. Sperling, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 621.
54. V. A. Phillips, H. Opperhauser, J. L. Kolbe, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 495.
55. H. Terachi, T. Ohga, H. Naomo, *Solid State Commun.* 35 (1980) 895.
56. C. L. Cronan, F. J. Micale, M. Topic, H. Leidheiser, A. C. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 546.
57. J. F. Goodman, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 247 (1958) 346.
58. G. Leofanti, M. Solari, G. R. Tauszik, F. Garbassi, S. Galvagno, J. Schwank, *J. Appl. Catal.* 3 (1982) 131.

59. A. G. Shastri, H. B. Chae, M. Bretz, J. Scwank, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3761.
60. H. Hattori, K. Shimazu, N. Yoshii, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1975) 969.
61. V. A. Phillips, H. Opperhauser, J. L. Kolbe, *J. Am. Ceram. Soc.* 61 (1978) 75.
62. N. Cardona-Martinez, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 127 (1991) 706.
63. V. R. Choudhary, M. Y. Pandit, V. H. Rane, S. T. Chaudari, paper given at 1<sup>st</sup> Indo-French Symp. On Catalysis by Oxides and Zeolites, Pune, India, Dec. 5-7 (1989).
64. V. R. Choudary, S. T. Chaudari, V. H. Rane, A. M. Raiput, *Res. Ind.* 34 (1989) 258.
65. V. R. Choudary, V. H. Rane, S. T. Chaudari, *Catal. Lett.* 6 (1990) 95.
66. V. R. Choudary, M. Y. Pandit, *J. Appl. Catal.* 71 (1991) 265.
67. (a) L. C. Klein, *Annu. Rev. Met. Sci.* 15 (1985) 227. (b) G. M. Pajonk, *J. Appl. Catal.* 72 (1991) 217. (c) T. Lopez, R. Gomez, In *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*; L. C. Klein, Ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston, MA, 1994; p 345.
68. T. Lopez, I. Garcia-Cruz, R. Gomez, *Mater. Chem. Phys.* 36 (1994) 222.
69. R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 5705.
70. K. Jones, H. G. Emblen, H. M. Hafez, *J. Non-Crystal Solids* 63 (1984) 201.
71. X. Bokhimi, A. Morales, T. Lopez, R. Gomez, *J. Solid State Chem.*, 115 (1995) 411.
72. A. Auroux, V. Gervasini, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6371.
73. P. W. Kirklin, P. Auzina, J. E. Wertz, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 1067.
74. E. G. Derouane, J. C. Fripiat, J. M. Andre, *Chem. Phys. Lett.* 28 (1974) 445
75. P. Berteau, M-A. Kellens, B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 142.
76. a) J. P. Damon, J. M. Bonnier, B. Delmon, *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 381; b) J. P. Damon, B. Delmon, J. M. Bonnier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 73 (1977) 372.
77. H. Kurokawua, T. Kato, T. Kuwabara, W. Ueda, Y. Morikawua, Y. Moro-Oka, T. Ikawa. *J. Catal.* 126 (1990) 208.
78. S. V. Bordawekar, E. J. Doskosil, R. Davis. *Catal. Lett.* 44 (1997) 193.
79. Z. G. Szabó, B. Jovér, R. Ochmacht. *J. Catal.* 39 (1975)225.
80. A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux. *Catal. Lett.* 43 (1997) 219.
81. T. Lopez, A. Lopez-Gaona, R. Gomez, *Langmuir* 6 (1990) 1343.
82. T. Lopez, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gomez, *J. Catal.* 133 (1992) 247.
83. I. Camizosa, G. Munuera, *J. Catal.* 49 (1975) 189.
84. H. Knozinger, In *Adv. Catal.* 25 (1975) 184.
85. J. DeBoer, W. Visserer, *Catal. Rev.* 5 (1971) 55.
86. K. Tanabe, H. Hattori, T. Sumiyoshi, K. Tamaru, T. Kondo, *J. Catal.* 53 (1978) 1.
87. M. Ai, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* 50 (1977) 355.
88. E. Licht, Y. Schauter, H. Pines, *J. Catal.* 38 (1975) 423.
89. C. Williams, M. A. Makarova, I. V. Malysheva, E. A. Paukshtis, K. I. Zamarev, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 3473.

90. G. A. M. Hussein, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85(7) (1989) 1723.
91. H. Noller, J. A. Lercher, H. Vinek, *Mat. Chem. Phys.* 18 (1988) 577.
92. H. H. Kung, in "Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis", *Stud. Surf. Sci. Catal.* (B. Belmont and J. T. Yates, Eds.), Vol. 45. Elsevier, Amsterdam, 1989.
93. F. Pepe, F. S. Stone, *J. Catal.* 56 (1979) 160.
94. J. March, in "Advances Organic Chemistry Reactions Mechanisms and Structure" 4ed. P. 290. Wiley, New York, 1992.
95. E. Akiba, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Z. Phys. Chem.* 119 (1980) 103.
96. M. Yamashita, F-Y. Dai, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 628.
97. R. Portillo, T. López, R. Gómez, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, *Langmuir* 12 (1996) 40.
98. W. T. Reichle, *J. Catal.* 63 (1980) 295.
99. V. A. Bell, R. F. Carver, C. Dybowski, H. S. Gold, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1 80 (1984), 831.
100. G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *React. Kinet. Catal. Lett.* 34 (1987) 255.
101. Musart, J., *Synth. Commun.* 15 (1985) 285.
102. M. Jayamani, C. N. Pillai, *Indian J. Chem. Sect. B* 24 (1985) 687.
103. C. L. Kibby, W. K. Hall, *J. Catal.* 31 (1973) 65.
104. D. V. Ramana, C. N. Pillai, *Indian J. Chem.* 8 (1970) 1106.
105. N. Venkatasubramanian, D. V. Ramana, C. N. Pillai, *J. Catal.* 51 (1978) 40.
106. E. Farnetti, G. Nardin, M. Graziani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1264 (1989).
107. M. Hudlicky, in *Reductions in Organic Chemistry*, Ed. Ellis Horwood Limited, Chichester (United Kingdom) 1984, pags. 120-121 and refs. therein.
108. a) J. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2226; b) A. L. Gemal, and J. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5454.
109. J. Kaspar, A. Trovarelli, M. Lenarda, M. Graziani, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2705.
110. R. A. W. Johnstone, A. Wilby and I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* 85 (1985) 129. and refs therein.
111. N. Takezawa, H. Kobayashi, *J. Catal.* 73 (1982) 120.
112. N. Takezawa, C. Hanamaki, H. Kobayashi, *J. Catal.* 38 (1975) 101.
113. A. Ueno, T. Onishi, K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 3585
114. A. H. Goodsel, M. J. D. Low, N. Takezawa, *Water Air Soil Pollut.* 2 (1973) 61.
115. N. Takezawa, H. Kobayashi, *J. Catal.* 28 (1973) 335.
116. N. Takezawa, C. Hanamaki, H. Kobayashi, *Asahi Glass Res. Rep.* 24 (1974) 301.
117. M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, *J. Catal.* 161 (1996) 829.
118. R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation: Techniques and Applications in Organic Syntheses*, Dekker, New York, 1965.
119. G. C. Bond, in "Heterogeneous catalysis: principles and applications".

- Clarendon Press. Oxford (1974).
120. M. Friefelder, *Practical Catalytic Hydrogenation*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
  121. G. C. Torres, S. D. Ledesma, E. L. Jablonski, S. R. De Miguel, O. A. Scelza, *Catal. Today* 48 (1999) 65.
  122. P. Fouilloux, in: "*Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals I*", Elsevier, Amsterdam (1988).
  123. V. Ponec, *Appl. Catal. A* 149 (1997) 27.
  124. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A* 148 (1996) 63.
  125. K. Yoshikawa, Y. Iwasawa, *J. Molec. Catal. A* 100 (1995) 115.
  126. G. Neri, S. Milone, A. Donato, L. Mercadante, A. M. Visco, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 60 (1994) 83.
  127. R. Gómez, J. Arredondo, N. Rosas, G. Del Angel, *Heterogeneous Catálisis and Fine Chemicals II*, Elsevier, Ámsterdam (1991).
  128. G. del Angel, R. Meléndrez, V. Bertin, J. M. Domínguez, P. Marecot, J. Barbier, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Elsevier, Ámsterdam, 1993, p. 171.
  129. R. Meléndrez, G. del Angel, V. Bertin, M. A. Valenzuela, J. Barbier, *J. Molec. Catal. A* 157 (2000) 143.
  130. R. Meléndrez, A. Alarcón, G. del Angel, R. Gómez, *React. Kinet. Catal.* 70 (2000) 113.
  131. B. M. Trost, *Science* 219 (1983) 245.
  132. J. Arredondo, *Tesis de Maestría*, UAM-I (1991).
  133. R. Portillo, *Tesis de Maestría*, UAM-I (1984).
  134. J. C. Fairlie, G. L. Hodgson, T. Money, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2109 (1973).
  135. Y. Ichicawa, T. Yamaji, and T. Sawaki, Jpn. Patent 7746008 (1977); *Chem. Abstr.*, 87 (1977) 136052x.
  136. A. M. Pak, S. R. Konuspaev, G. D. Zakumbaeva, and D. V. Sokolskii, *React. Kinet. Catal. Lett.* 16 (1989) 339.
  137. W. Gens, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 16, (Prep. Catal., III), I (1993).
  138. S. P. S. Andrew, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1, (prep. Catal.) (1976) 429.
  139. A. B. Stiles, *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, (A. B. Stiles, Ed.) Butterworths, Boston, 1987).
  140. D. L. Trimm, A. Stanislaus, *Appl. Catal.*, 21 (1986) 215.
  141. J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, New York, 1975.
  142. C. J. Brinker and G. W. Scherer (Eds.). "*Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*". Academic Press. New York, 1990.

Los resultados contenidos en esta tesis fueron parcialmente publicados en la revista *Langmuir* (12, 40, 1996) y han sido citados 13 veces hasta el presente año por autores de otros grupos de investigación. Además, dichos resultados han sido presentados en los siguientes eventos:

a) XXVII Congreso Ordinario de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales de la Universidad "Patricio Lumumba", Moscú, URSS (1991).

b) II Seminario Nacional de Catálisis, La Trinidad, Tlaxcala, México (1992).

c) XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia, España (1992).

d) XXVIII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Irapuato, Querétaro, México (1992).

e) 400 th Anniversary Symposium on Advances in the Measurement and Modeling of Surface Phenomena, San Luis, Argentina (1994).

f) XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Nueva Esparta, Venezuela (2002).