

**ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE
LOS SISTEMAS CuO-SiO_2 Y CuO-TiO_2**

**TESIS QUE PRESENTA
JOSÉ GILBERTO CÓRDOBA HERRERA
PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

DICIEMBRE DE 1998

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Dra. Margarita Viniestra Ramírez, asesora de esta tesis, en primer lugar por su apoyo y amistad y por haber hecho posible la realización de la misma.

Mi reconocimiento y agradecimiento al Dr. Rubén Arroyo Murillo que además de aportar sus conocimientos me impulsó y motivó en todo momento.

Deseo agradecer al Dr. José Luis García Fierro quien realizó las determinaciones de XPS de los sistemas estudiados.

Expreso mi profundo agradecimiento a:

Dra. Gabriela Díaz Guerrero

Dr. Sergio Fuentes Moyado

Dr. Todor Halatchev Dimitrov

Dra. Ana Marisela Maubert Franco

Dr. Tomás Viveros García

por haber aceptado formar parte del jurado y sobre todo por sus valiosos comentarios.

Deseo agradecer a la Dra. Patricia Villamil Aguilar por su amistad y el apoyo desinteresado que siempre me ha brindado.

A mis amigos y compañeros de laboratorio: Dra. Nancy Martín Guaregua y M. en Q. Alejandro López Gaona por su amistad y apoyo en todo momento.

DEDICATORIA

**Con cariño y agradecimiento a mi madre
Mercedes Herrera Coronel**

**Con gran amor a mi esposa
Sarai Hernandez Trujillo**

**Con infinito cariño a mi hija
Deborah Mercedes**

**Con gran respeto a mi hermana
Silvia**

ÍNDICE

	Página
AGRADECIMIENTOS	i
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CuO-SiO₂	
I.1 Antecedentes	3
I.2 Parte Experimental	7
I.2.1 Preparación de los catalizadores	7
I.2.2 Caracterización de los catalizadores	8
I.3 Resultados y Discusión	11
CAPÍTULO II	33
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CuO-TiO₂	
II.1 Antecedentes	33
II.2 Parte Experimental	36
II.2.1 Preparación de los catalizadores	36
II.2.2 Caracterización de los catalizadores	37
II.3 Resultados y Discusión	37

CAPÍTULO III	55
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS CuO-SiO₂ Y CuO-TiO₂	
III.1 Antecedentes	55
III.2 Parte Experimental	59
III.2.1 Actividad catalítica	59
III.3 Resultados y Discusión	59
CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	82
APÉNDICE	90

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se han utilizado diferentes métodos con el fin de obtener información sobre los cambios estructurales que ocurren durante las transformaciones de fase en los sólidos preparados por el método sol-gel. Algunos de esos métodos incluyen a la resonancia magnética nuclear (1), la espectroscopia Raman (2,3) y la difracción de Rayos X (3,4). Sin embargo, frecuentemente se necesita recurrir a técnicas adicionales para caracterizar tanto la evolución química, como la estructural de los sólidos sol-gel, especialmente si se introducen otros componentes junto con los materiales de partida (5-7). Se ha observado que durante la preparación de los materiales dopados por el método sol-gel, existe una distribución no homogénea de los cationes dopantes debido a diferentes factores (5,6). La diferenciación de las diversas especies presentes en el sólido es importante debido a sus aplicaciones potenciales en materiales con propiedades ópticas (7), magnéticas (8), eléctricas (9) y catalíticas (10).

Los sólidos que contienen cobre son catalizadores interesantes para varios procesos entre los que podemos mencionar: reacciones de deshidrogenación, hidrogenólisis de ésteres alifáticos, reformado de metanol y oxidación de monóxido de carbono.

En el capítulo I de la presente tesis se reportan los resultados obtenidos acerca de la preparación de los catalizadores de SiO_2 dopado con iones cobre(II). El tetraetil ortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, se usó para preparar la matriz de sílice y el ion dopante cobre(II) se agregó en forma de acetato. Los catalizadores se caracterizaron por análisis térmico diferencial (TGA-DTA) para establecer las condiciones óptimas de los tratamientos térmicos. Además se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectancia difusa (UV-VIS-NIR), espectroscopia de resonancia de espín electrónico (ESR), área superficial (BET), difracción de Rayos X

(XRD), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La reducción a temperatura programada es una técnica simple que ha sido usada para caracterizar una gran variedad de óxidos. Los picos en los perfiles TPR pueden ser asignados a la reducción de un componente particular (11). La señal ESR de iones cobre(II) incorporados en sólidos, puede proveer información acerca del medio ambiente en el cual se encuentran situados los centros paramagnéticos. Recientemente, se han reportado varios estudios de iones cobre(II) en óxidos vítreos y en zeolitas (6,10,12-16). La técnica XPS es útil para determinar la estructura química de la superficie. Es posible obtener información acerca de la composición química y enlace químico de las especies superficiales por el análisis de los desplazamientos químicos y picos satélites en el espectro XPS (16-20). Con estas técnicas podemos determinar entonces los posibles estados de oxidación y estructura de las especies de cobre.

En el capítulo II se presentan los resultados obtenidos acerca de la distribución de iones cobre(II) en catalizadores CuO-TiO₂, preparados por el método sol-gel. La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo principalmente por reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia de resonancia de espín electrónico (ESR) y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS). El sistema CuO-TiO₂ está siendo estudiado en varios laboratorios debido a sus posibles aplicaciones en reacciones tales como oxidación completa, hidrogenación, deshidrogenación, etc.

En el capítulo III del presente trabajo se estudian las propiedades catalíticas de los sistemas CuO-SiO₂ y CuO-TiO₂ en la reacción de descomposición de 2-propanol con el fin de obtener información acerca del sitio activo.

Finalmente se presentan las conclusiones generales de la presente tesis.

CAPÍTULO I

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CuO-SiO₂

I.1 ANTECEDENTES

Los sólidos que contienen cobre son catalizadores interesantes para varios procesos entre los que podemos mencionar: reacciones de deshidrogenación con catalizadores de Cu/ α -Al₂O₃ (22), hidrogenólisis de ésteres alifáticos en presencia de catalizadores de Cu/Cr₂O₃ (23), reformado de metanol catalizado con Cu/SiO₂ (24) y oxidación de monóxido de carbono con catalizadores de CuO/ α -Al₂O₃, Cu/ γ -Al₂O₃ y Cu/ZrO₂ (25).

Las propiedades fisicoquímicas de un catalizador se ven fuertemente afectadas por el método de preparación. Generalmente los métodos de impregnación o coprecipitación han sido utilizados para preparar catalizadores de cobre, sin embargo, los métodos de intercambio iónico y deposición-precipitación, han mostrado ser rutas interesantes debido a que se puede ejercer un mejor control en la composición superficial.

Chang y col. (22) estudiaron catalizadores de Cu/ α -Al₂O₃ preparados por diferentes métodos (precipitación, impregnación y deposición no electrolítica) en la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol. Los resultados muestran que tanto la actividad como la selectividad se incrementan con el contenido de cobre hasta un cierto límite y a partir de ese punto, disminuyen con posteriores incrementos en el contenido de cobre para el catalizador preparado por el método de impregnación. Para los catalizadores preparados por el método de deposición no electrolítica la selectividad permanece constante. Y finalmente, en los catalizadores preparados por el método de precipitación la selectividad es muy baja.

Yu y col. (25) encontraron que para catalizadores de $\text{CuO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Cu/ZrO_2 preparados por dos diferentes métodos (impregnación y mezcla mecánica) y utilizados en la reacción de oxidación de CO y C_2H_4 , la actividad catalítica de los catalizadores preparados por mezcla mecánica se incrementa con el incremento en la temperatura de calcinación, a diferencia de los catalizadores preparados por impregnación en los cuales la actividad catalítica permanece constante o sufre una ligera disminución con el incremento en la temperatura de calcinación.

Shimokawabe y col. (26) prepararon catalizadores de Cu-SiO_2 por el método de intercambio iónico y los han caracterizados por medio de una variedad de técnicas tales como DTA, TGA, UV, XPS y XRD. Ellos han mostrado que el tipo de iones Cu^{+2} presentes en el catalizador, depende tanto del contenido de cobre como de la temperatura de calcinación. Además han encontrado que la actividad y selectividad de estos catalizadores en la reacción de reformado de metanol es influenciada fuertemente por el método de preparación.

Por otro lado, Shimokawabe y col. (31) en su estudio de catalizadores de Cu/ZrO_2 preparados por el método de impregnación y caracterizados por UV-VIS-NIR, XRD, DTA y TPR, encuentran que el cobre se ubica en la superficie de ZrO_2 en tres diferentes estados, y que la cantidad relativa de esas especies dependen fuertemente de las condiciones de preparación tanto del soporte como del catalizador.

Sivaraj y col. (27) prepararon catalizadores de $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ por el método de deposición-precipitación, a diferentes composiciones de cobre, zinc y aluminio para la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol, mostrando que tanto la actividad como la selectividad de los catalizadores se incrementa con el contenido de cobre.

De lo anterior se puede observar que las propiedades de un catalizador como son la actividad y la selectividad, se ven fuertemente afectadas por el método de preparación, el

contenido de cobre y la temperatura de calcinación. Además de que una caracterización precisa del catalizador, es una de las etapas más importantes en el diseño del mismo.

Un método que cada día es más utilizado en la preparación de óxidos metálicos (y catalizadores) es el conocido como sol-gel, el cual consiste básicamente en lo siguiente: partiendo de un alcóxido metálico se induce una reacción de hidrólisis en la cual los grupos alcoxi son gradualmente substituídos por grupos OH del agua utilizada. Simultáneamente, el alcóxido parcialmente hidrolizado sufre reacciones de condensación con otras especies similares, originando enlaces -M-O-M- (en donde M es el átomo metálico del alcóxido); cuando la polimerización ha avanzado lo suficiente, se forman pequeñas estructuras que constituyen un sol, y cuando la concentración de éstas es lo suficientemente grande, se colapsan formando un gel. Las características de éstos óxidos, después de someterlos a tratamientos térmicos cuidadosos, son substancialmente diferentes a los materiales sintetizados por el método tradicional de enfriado de mezclas fundidas a alta temperatura.

La polimerización sol-gel de alcóxidos metálicos en presencia de sales inorgánicas permite la formación de óxidos cerámicos, que son materiales que presentan propiedades microestructurales importantes. Los sólidos que contienen partículas metálicas finas o partículas dispersadas de óxidos metálicos en una matriz de un óxido amorfo son de gran interés en catálisis. La técnica sol-gel ofrece un método alternativo para la síntesis de materiales amorfos dopados con cobre, los cuales presentan posibilidades de ser utilizados como materiales catalíticos (10). Por ejemplo, el tamaño de poro del gel puede ser controlado por el proceso sol-gel, por lo tanto se pueden preparar y dispersar sobre el gel, partículas nano metálicas sobre partículas de óxido metálico con selectividad y actividad catalítica apropiada.

Yan y col. (10) estudiaron geles de SiO₂ dopados con cobre y los caracterizaron por XRD, ESR, TEM, FTIR y TGA. Ellos muestran que las partículas de cobre se encuentran

sobre la matriz de SiO_2 distribuídas uniforme y homogéneamente después de la reducción. Además, no encontraron evidencias de que el cobre se incorpore en la red de SiO_2 .

Bucley y col. (21) han preparado xerogeles de SiO_2 dopados con iones de metales de transición (Ni^{+2} , Co^{+2} y Cu^{+2}) por el método sol-gel. Los resultados de resonancia de espín electrónico para los iones Cu^{+2} muestran que estos iones se encuentran en un ambiente octaédrico distorsionado. También observan que la morfología y área superficial de SiO_2 se alteran de manera importante por el dopante.

En este capítulo, se describe la preparación de catalizadores de CuO-SiO_2 por el método sol-gel. En particular, se estudia la transición de xerogel a óxido con diferentes cantidades de cobre, por medio de análisis térmico y técnicas espectroscópicas. Lo anterior con el fin de contribuir al entendimiento de si el cobre se incorpora o no en la red de SiO_2 , y observar como influyen tanto el contenido de cobre, como la temperatura de calcinación en la aglomeración de las especies de cobre en la superficie.

I.2 PARTE EXPERIMENTAL

I.2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores CuO-SiO₂ fueron preparados como se describe a continuación:

Los catalizadores con diferentes contenidos (0.0, 0.5, 1.0, 5.0 y 10 % mol) de CuO fueron preparados por el método sol-gel, mediante la técnica para la obtención de polvos (28). Los materiales de partida fueron tetraetil ortosilicato (TEOS) Si(OC₂H₅)₄ (Aldrich, 99.999%) y acetato de cobre(II) monohidratado Cu(CH₃COO)₂·H₂O (Merck, >99%). La nomenclatura utilizada para denominar a los catalizadores en adelante será: SCuO-0.0, SCuO-0.5, SCuO-1, SCuO-5 y SCuO-10.

Primeramente el TEOS se hidrolizó parcialmente a temperatura de reflujo, utilizando NH₄OH como catalizador, en una solución de etanol con una relación molar: TEOS/C₂H₅OH/H₂O/NH₄OH = 1 :4 :1 :0.33 y la cantidad correspondiente de Cu(CH₃COO)₂·H₂O. Después de agitar la solución durante 10 minutos, se adicionaron 3 moles de H₂O desionizada, y el reflujo se continuó por 50 minutos más. La mezcla resultante se añejó por espacio de 24 horas y el líquido residual se retiró por decantación. Los materiales fueron convertidos a xerogeles mediante el calentamiento a 353 K en una estufa por 24 horas, y posteriormente divididos en cuatro alícuotas, las cuales fueron sujetas a diferentes procesos de calentamiento. Las muestras fueron calentadas en una mufla en atmósfera de aire a 473, 673, 873, y 1073 K durante 72 horas respectivamente.

I.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores fueron caracterizados por análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectancia difusa (UV-VIS-NIR), espectroscopia de resonancia de espín electrónico (ESR), área superficial (BET), difracción de rayos-X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica muy útil para estudiar los sistemas sólido-gas. Se utiliza generalmente en la química de sólidos para caracterizar transformaciones de fase. El análisis termogravimétrico es la medida de la ganancia o pérdida de peso de un material en función la temperatura. El análisis termogravimétrico de los catalizadores con diferente contenido de cobre, se llevó a cabo con un analizador térmico Dupont modelo 990, acoplado a una balanza modelo 951, en el intervalo de temperatura comprendido entre la temperatura ambiente y 1173 K, en atmósfera de aire y a una velocidad de calentamiento de 20 K/min.

Los cambios en las propiedades fisicoquímicas de las sustancias, al variar la temperatura, son acompañados por efectos exotérmicos o endotérmicos, que pueden ser medidos cuantitativamente por análisis térmico diferencial (DTA). La caracterización de los catalizadores utilizando el análisis térmico diferencial se efectuó en un aparato Shimadzu modelo DT-30 conectado a un graficador R-123 T, en el intervalo de temperatura comprendido entre la temperatura ambiente y 1173 K, en atmósfera de aire y a una velocidad de calentamiento de 20 K/min.

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica muy útil para la caracterización de sólidos, ya que permite obtener información estructural y superficial a través de los diferentes modos de vibración de los enlaces. La espectroscopia infrarroja con

transformada de Fourier (FTIR), ofrece mayor sensibilidad y resolución que la espectroscopia infrarroja convencional. El espectro infrarrojo de transmisión de cada catalizador se determinó en un aparato Nicolet modelo MX-1 en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en pastillas de KBr.

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) cubre las regiones ultravioleta (UV), visible (VIS) e infrarrojo cercano (NIR), y con esta técnica se pueden estudiar tanto las propiedades superficiales del catalizador como las de la masa, mediante la observación de las transiciones electrónicas. La medida de los espectros en la región UV-VIS-NIR se realizó en un espectrómetro Cary modelo 17-D equipado con un aditamento para reflectancia difusa, en el intervalo de 200-1200 nm, usando como referencia MgO recién preparado. Los catalizadores se comprimieron en forma de discos, los cuales se colocaron en el puerto colector.

La técnica de resonancia de espín electrónico (ESR) ha sido ampliamente utilizada en catálisis para investigar especies paramagnéticas las cuales, por definición, contienen uno o más electrones desapareados. La naturaleza de la información obtenida de ESR, puede variar de una simple confirmación de la presencia de una especie paramagnética dada, en un sistema catalítico, a la más sofisticada y detallada descripción de un intermediario, o de una esfera de coordinación de un ión paramagnético depositado en un soporte. Los espectros de resonancia de espín electrónico se obtuvieron en un aparato Bruker modelo 200-D SRC-A, trabajando a 9.3 GHz (banda-X) con una modulación de campo de 100 kHz. El catalizador se colocó en un tubo de cuarzo, que se introduce en la cavidad de la resonancia. Estos espectros se determinaron a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido.

La difracción de Rayos X (XRD) por el método de polvos, se utiliza para identificar las fases cristalinas de los materiales preparados. Es una técnica adecuada para el estudio de mezclas cristalinas, puesto que cada componente produce su patrón de difracción

característico independiente de los otros, haciendo posible la identificación de los distintos componentes. Los patrones de difracción de Rayos-X se obtuvieron en un difractómetro Siemens modelo D-500 usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1543 \text{ nm}$). El intervalo del ángulo de Bragg fue de 5° a 70° y la velocidad de barrido fue de $1^\circ/\text{min}$. Los patrones de difracción se consultaron en las fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

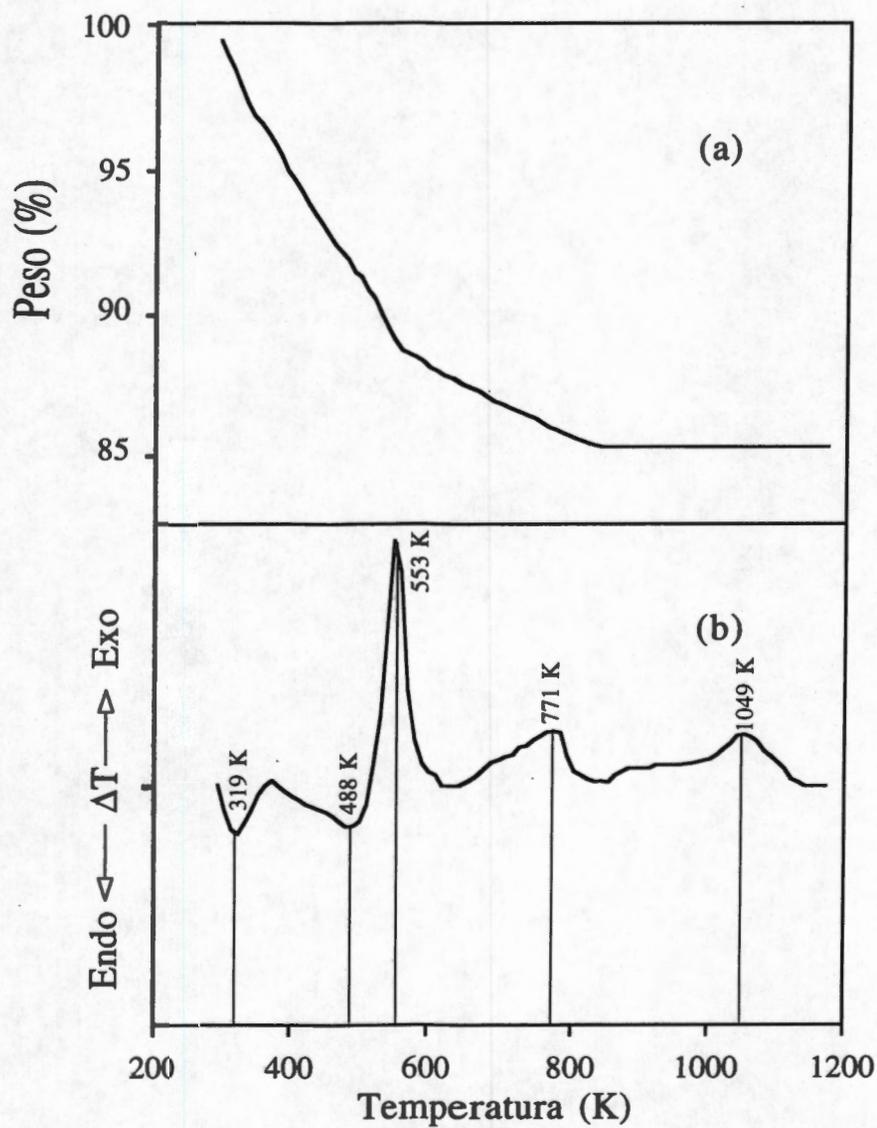
La catálisis es un proceso superficial, por lo tanto es importante conocer las características texturales de los catalizadores. La adsorción de nitrógeno a baja temperatura permite determinar la superficie específica. El área superficial de los catalizadores se calculó usando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) a partir de un punto de la isoterma de adsorción usando nitrógeno como adsorbato a 77 K , en un sistema automatizado de caracterización catalítica, ISRI modelo RIG-100, y tomando el valor de 0.162 nm^2 como área de sección transversal para la molécula de nitrógeno.

La reducción a temperatura programada (TPR) es un técnica altamente sensible y permite seguir la evolución de las especies que son susceptibles de reducirse en un sólido. Los picos en los perfiles pueden ser asignados a la reducción de un componente particular. La reducción a temperatura programada de los catalizadores, se llevó a cabo en el mismo sistema, ISRI modelo RIG-100, usando 5% mol de hidrógeno en argón como gas reductor. La temperatura del reactor se controló con un programador de temperatura Omega CN-2010 a una velocidad de calentamiento de 5 K/min . La velocidad de flujo se ajustó con controladores de flujo másico a 60 mL/min y el consumo de hidrógeno fue seguido con un detector de conductividad térmica (Gow-Mac). La celda usada para las medidas de TPR fue un tubo de cuarzo de 8 mm de diámetro interno y el catalizador (100 mg) se colocó sobre un placa porosa de cuarzo. La salida de la celda de TPR se encuentra conectada a una columna de cuarzo empacada con tamiz molecular de 3 \AA , para atrapar el agua producida durante la reducción.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica que proporciona información elemental y química de la superficie de un sólido. Los espectros fotoelectrónicos de Rayos-X se obtuvieron en un espectrómetro Fisons Escalab modelo 200R equipado con un analizador electrónico hemisférico y usando radiación $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) a una potencia de 12 kV y 10 mA. Todos los catalizadores se desgasificaron durante 0.5 h antes de ser introducidos a la cámara de análisis. La presión durante la adquisición de datos se mantuvo por debajo de 7×10^{-9} Torr. Los espectros de los catalizadores se obtuvieron sin tratamiento previo y reducidos en flujo de hidrógeno a 473 y 523 K durante 1 hora. Las energías de amarre (BE) se determinaron con una exactitud de ± 0.2 eV. Se eligió el pico Si_{2p} con una energía de amarre de 103.4 eV como referencia interna.

I.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando se utiliza el proceso sol-gel en la preparación de óxidos, la transición de xerogel a óxido no es simple, ya que en este paso se tienen que eliminar desde los residuos de solvente, hasta el agua que resulta como producto de la condensación de grupos -OH residuales, debido al rearrreglo estructural. Además de lo anterior, ocurren otros procesos como son la eliminación de agua adsorbida, la carbonización y oxidación de residuos orgánicos, así como el rearrreglo de la red. Cada uno de estos procesos ocurre a diferentes temperaturas y, dependiendo de su naturaleza, se presentan con absorción o desprendimiento de calor. Estos procesos son fácilmente observados mediante técnicas de análisis térmico. En la figura I-1 se reportan los perfiles TGA y DTA obtenidos para las muestras SCuO-10, los cuales son los más representativos y no presentan diferencias importantes con respecto a las otras muestras. En la figura I-1(a) se puede observar que la pérdida de peso es gradual, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 850 K. Este comportamiento generalmente está asociado con ciertos eventos endotérmicos y



**Figura I-1. a) Análisis termogravimétrico;
 b) Análisis térmico diferencial.
 Catalizador SCuO-10 en forma de xerogel.**

exotérmicos. La pérdida total de peso es de 15 % y concuerda con el valor esperado teóricamente.

En la figura I-1(b) se puede observar que la transición de xerogel a óxido tiene lugar en varias etapas. La descomposición térmica del xerogel inicia a temperatura ambiente, con una pérdida endotérmica de etanol y agua (319 K), lo cual está en acuerdo con los resultados reportados por Congshen y col. (29). Un segundo proceso endotérmico se presenta y se solapa con la etapa anterior, este pico que aparece a una temperatura de 488 K, y también fue observado por Shimokawabe y col. (30) en catalizadores CuO/ZrO₂ preparados por el método de impregnación a contenidos de 0.5 a 15 % de cobre y calcinados a altas temperaturas, y es asignado a la descomposición de los complejos amoniacales de cobre. Además, a 533 K se observa un evento exotérmico el cual también ha sido observado por Doeuff y col. (32) en su estudio de TiO₂ dopado con Cr⁺³ y Al⁺³ preparados por el método sol-gel, y lo han asignado a la descomposición de grupos acetato. Por lo tanto, el evento exotérmico que se presenta a 533 K lo podemos asignar a la descomposición de grupos acetato. El siguiente proceso exotérmico se presenta a 771 K, y es asignado a la condensación de grupos -OH residuales, con eliminación de agua, y a la condensación de oxígenos no enlazados (29, 33). Finalmente, el último paso exotérmico es observado a 1049 K, éste es asignado a la formación de CuO, que concuerda con los resultados encontrados por Shimokawabe y col. (30). Estos resultados se utilizaron para elegir las temperaturas a las cuales fueron calcinadas las muestras.

Una vez que las muestras se calcinaron éstas se estudiaron por infrarrojo. En la figura I-2 se muestran los espectros FTIR del catalizador SCuO-10 sometido a varios tratamientos térmicos. Nuestros estudios de FTIR muestran claramente la presencia de bandas de absorción a 1080, 800 y 460 cm⁻¹, las cuales han sido asignadas por Congshen y col. (29) a diferentes modos de vibración de los enlaces Si-O-Si o O-Si-O de SiO₂ amorfo. Cuando las muestras son tratadas a 673 K, o temperaturas menores, se observa la

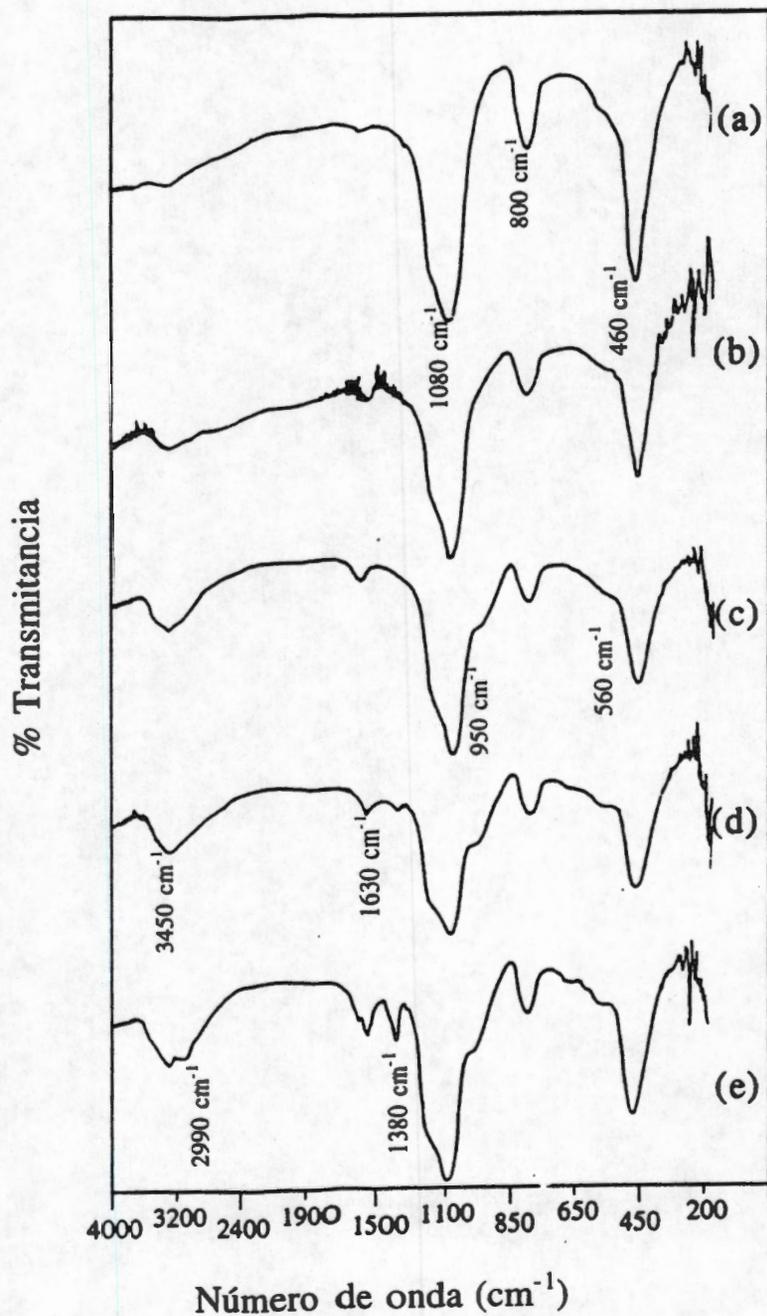
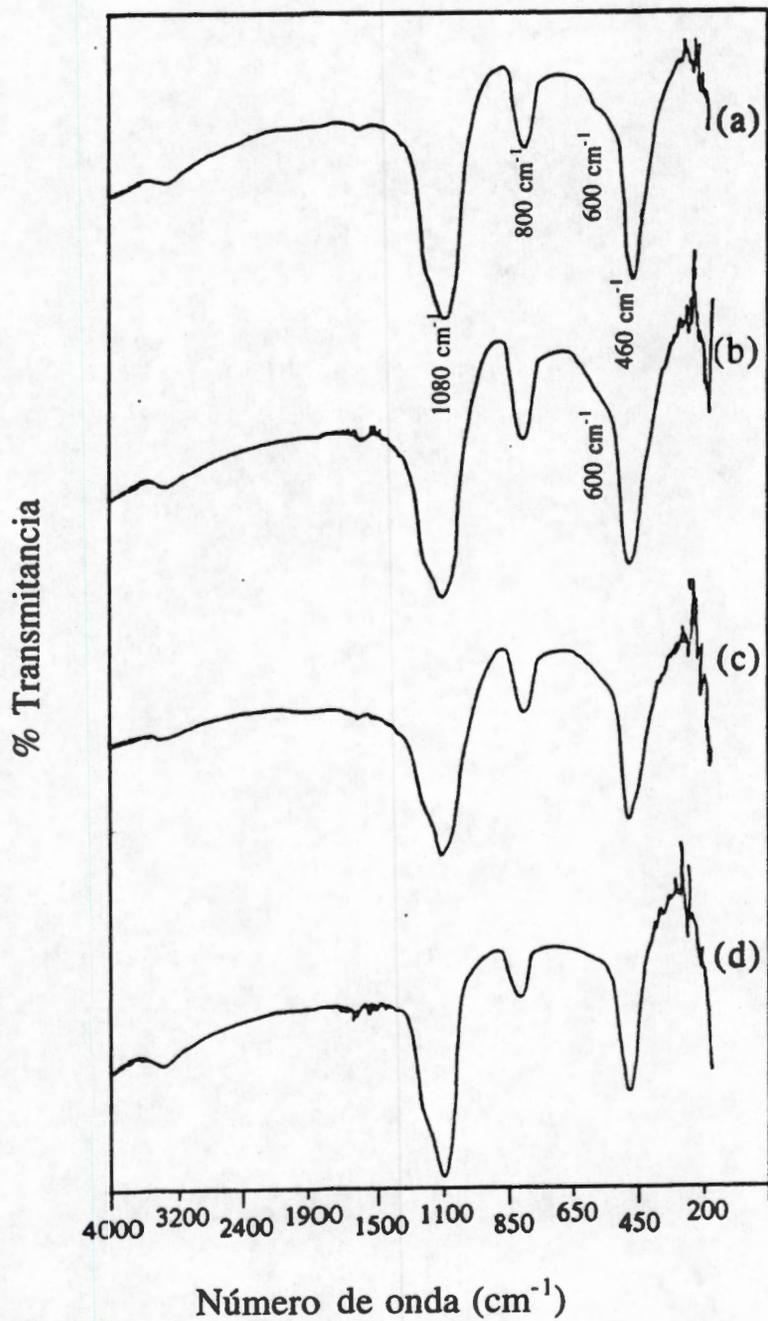


Figura I-2. Espectros infrarrojo del catalizador SCuO-10 calcinado a diferentes temperaturas: a) 1073 K; b) 873 K; c) 673 K; d) 473 K; e) xerogel.

presencia de bandas a 950 y 560 cm^{-1} , las cuales son asignadas a vibraciones de oxígenos terminales, en consistencia con los resultados obtenidos por Tohge y col. (33). Además, estos resultados confirman la asignación del proceso exotérmico que se presenta a 771 K (figura I-1(b)). Estas bandas desaparecen cuando los catalizadores son tratados a temperaturas de 873 K o mayores, debido al rearrreglo de la estructura. Tanto el xerogel como el catalizador tratado a 473 K presentan también bandas a 2990 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} correspondientes a vibraciones C-H (29), provenientes de la hidrólisis incompleta de los grupos Si-OR y de los compuestos orgánicos residuales. Las bandas a 3450 y 1630 cm^{-1} se asignan a vibraciones de alargamiento de especies -OH y al agua molecular respectivamente (34).

Orel y col. (35) en su estudio de caracterización óptica y estructural de partículas de CuO monodisperso, encontraron bandas a 575 , 500 y 460 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones cobre(II)-O. Estas bandas no se observan con claridad en nuestros espectros, debido a que la concentración de cobre(II) es muy pequeña, y también debido a la presencia de una banda ancha a 460 cm^{-1} correspondiente al soporte. La figura I-3 muestra los espectros de los catalizadores tratados a 1073 K con diferentes contenidos de cobre(II). Se puede observar en estos espectros la presencia de un hombro cerca de 600 cm^{-1} , que crece conforme el contenido de cobre(II) aumenta, el cual podemos atribuir a las especies de cobre(II)-O.

Para determinar la forma en la cual se encuentran distribuidos los iones cobre(II) en los catalizadores se hicieron estudios de UV-VIS-NIR. En la figura I-4 se muestran los espectros de reflectancia UV-VIS-NIR de los catalizadores con diferentes concentraciones de CuO. En estos espectros, que corresponden a los xerogeles, se puede observar una banda de absorción ancha y asimétrica, centrada alrededor de 750 nm . Esta banda que se presenta en todas las muestras, indica la presencia de cationes de cobre(II). De acuerdo con Bae y col. (36), la banda de absorción que aparece entre 600 nm y 900 nm es asignada a



**Figura I-3. Espectros infrarrojo de los catalizadores:
a) SCuO-10; b) SCuO-5; c) SCuO-1; d) SCuO-0.5
calcinados a 1073 K**

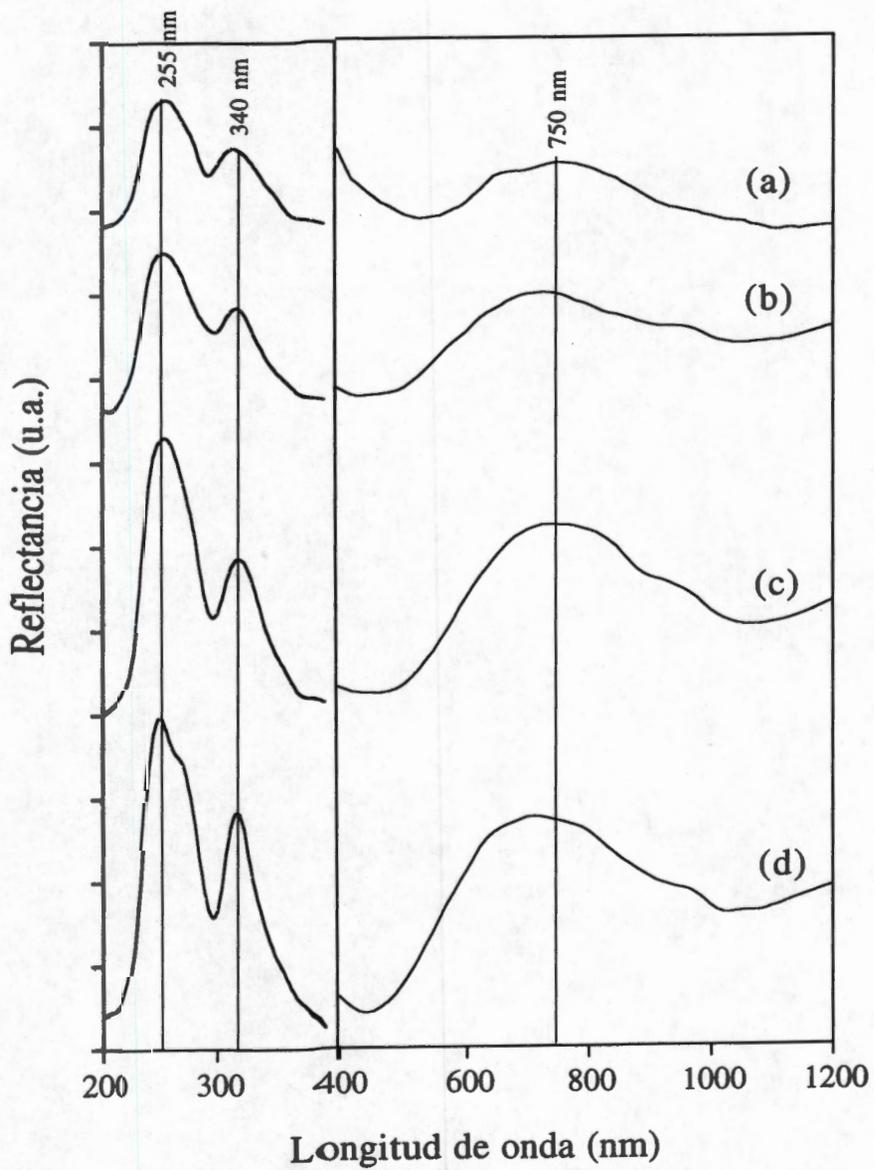


Figura I-4. Espectros de reflectancia difusa de los xerogels:
 a) SCuO-0.5; b) SCuO-1; c) SCuO-5; d) SCuO-10

transiciones d-d de cationes de cobre(II) en un ambiente octaédrico, por lo tanto, en base a los resultados mostrados en la figura I-4 podemos inferir que en nuestros catalizadores se presentan este tipo de transiciones. Además, el incremento en la cantidad de CuO en los catalizadores, provoca modificaciones en la asimetría e intensidad de la banda. Por otro lado, también podemos observar que los espectros UV de los xerogeles (figura I-4) presenta dos bandas, una a 255 nm y otra a 340 nm, y además un claro aumento en la absorción con el incremento en la cantidad de CuO. La banda a 255 nm es atribuida a transferencia de carga entre el oxígeno y los iones aislados de cobre(II), resultados que están en acuerdo con las asignaciones hechas por Boreskov y col. (31) en muestras de cobre en diferentes matrices, y Shimokawabe y col. (30) en su estudio de catalizadores de CuO/ZrO₂. La banda a 340 nm es asignada a transferencia de carga en partículas de CuO soportadas en SiO₂ (30,31). Del análisis de estos resultados podemos decir, que las especies precursoras del CuO se encuentran en dos ambientes diferentes.

Para estudiar cómo afecta el tratamiento térmico a las bandas de absorción observadas en los xerogeles, el catalizador SCuO-0.5 se sometió a diferentes tratamientos térmicos. En la figura I-5 se presenta el espectro de reflectancia UV-VIS-NIR de este catalizador, y se puede observar que la banda de cobre(II), asignada a las transiciones d-d, se desplaza a longitudes de onda altas a medida que la temperatura de calcinación llega a 673 K, lo cual indica la descomposición de complejos amoniacales de cobre(II). Las bandas debidas a la transferencia de carga también se desplazan a longitudes de onda altas cuando la temperatura de calcinación llega a 673 K y además, las bandas presentan un ensanchamiento, atribuido principalmente a la transferencia de carga en el cúmulo. La banda de absorción entre 700 y 900 nm puede ser asignada a iones cobre(II) en un ambiente octaédrico incorporados a la red de sílice (37). El espectro del catalizador calcinado a 1073 K difiere drásticamente de los otros, mostrando una estructura intermedia entre los iones cobre(II) y el CuO (35). Una comparación de los espectros UV-VIS-NIR de los catalizadores tratados a 1073 K, se muestra en la figura I-6, y sugiere que la cantidad de

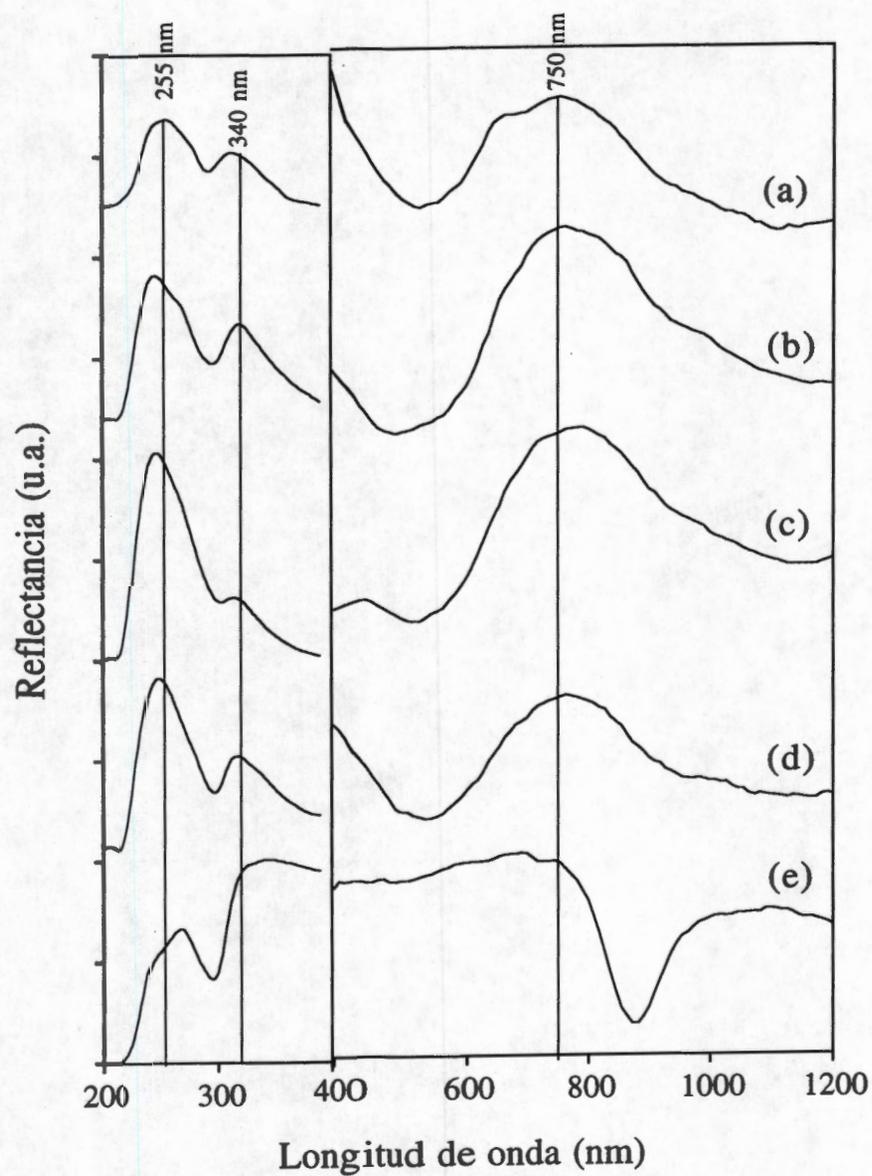


Figura I-5. Espectros de reflectancia difusa del catalizador SCoO-0.5:
a) xerogel; b) 473 K; c) 673 K;
d) 873 K; e) 1073 K.

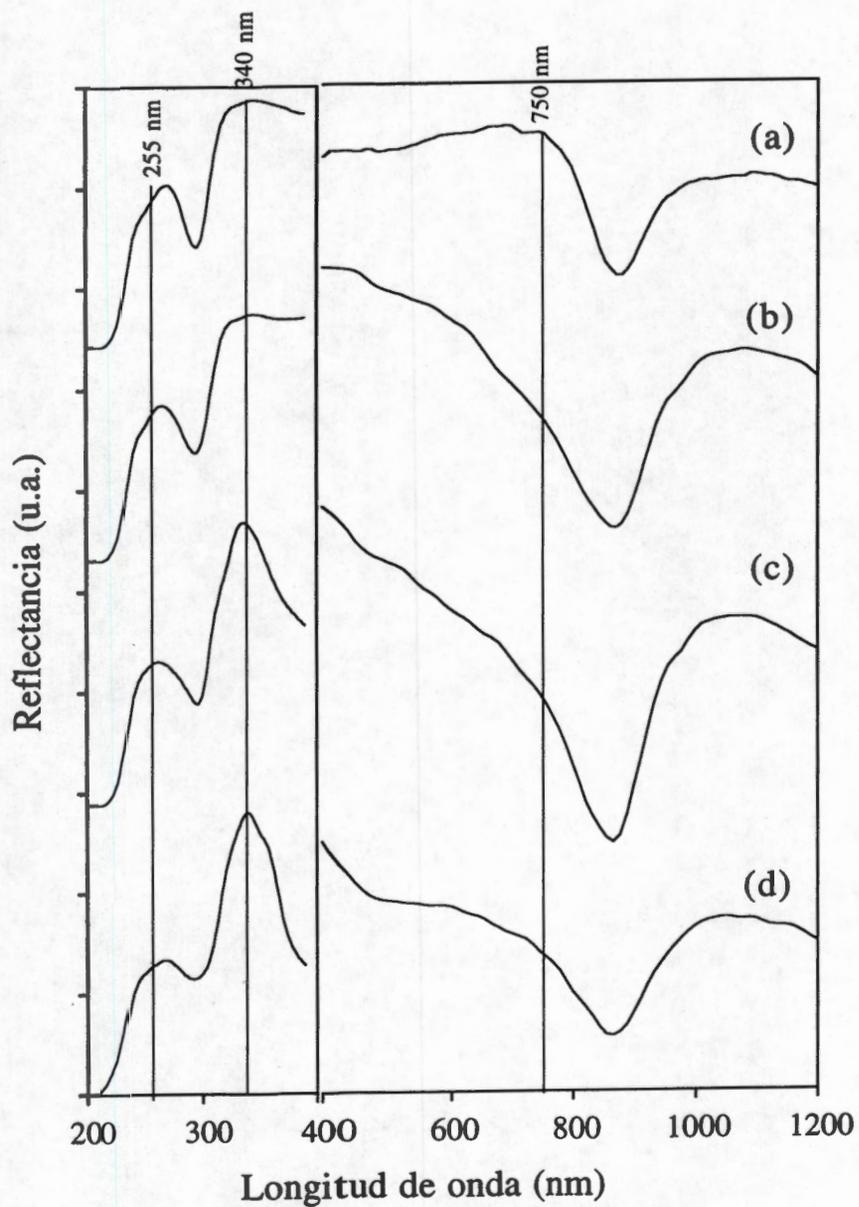


Figura I-6. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores:
 a) SCuO-0.5; b) SCuO-1; c) SCuO-5; d) SCuO-10
 tratados a 1073 K.

CuO en forma de cúmulos es mayor en los catalizadores con contenido de cobre superior a 1%. Esto se asocia a la intensidad de la banda localizada a 340 nm. La banda cerca de 240 nm indica la presencia de iones de cobre(II) aislados (30) en todos los catalizadores.

Con el fin de confirmar la existencia de los tres tipos de iones cobre(II) en los catalizadores, éstos se estudiaron por ESR. En la figura I-7 se muestran los espectros de resonancia de espín electrónico (ESR) de los catalizadores con diferente contenido de cobre(II). Se puede observar que estos espectros son anisotrópicos y presentan estructura hiperfina que implica un gran espaciamiento entre los iones cobre(II). Los valores de g y las constantes de estructura hiperfina, A , se encuentran en la tabla I-1. Además, los patrones de desdoblamiento no son iguales.

Tabla I-1
Parámetros de Hamiltoniano de Espín del espectro ESR para los catalizadores sin tratamiento térmico.

Catalizador	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} 10^{-4} cm^{-1}	A_{\perp} 10^{-4} cm^{-1}	*R cm
SCuO-0.5	2.382	2.096	166.3	12.5	143.2
	2.234		194.8		114.7
SCuO-1.0	2.413	2.132	156.2		154.5
SCuO-5	2.422	2.121	164.3		147.4
SCuO-10	2.401	2.124	158.2		151.8

* R corresponde al cociente $g_{\parallel}/A_{\parallel}$.

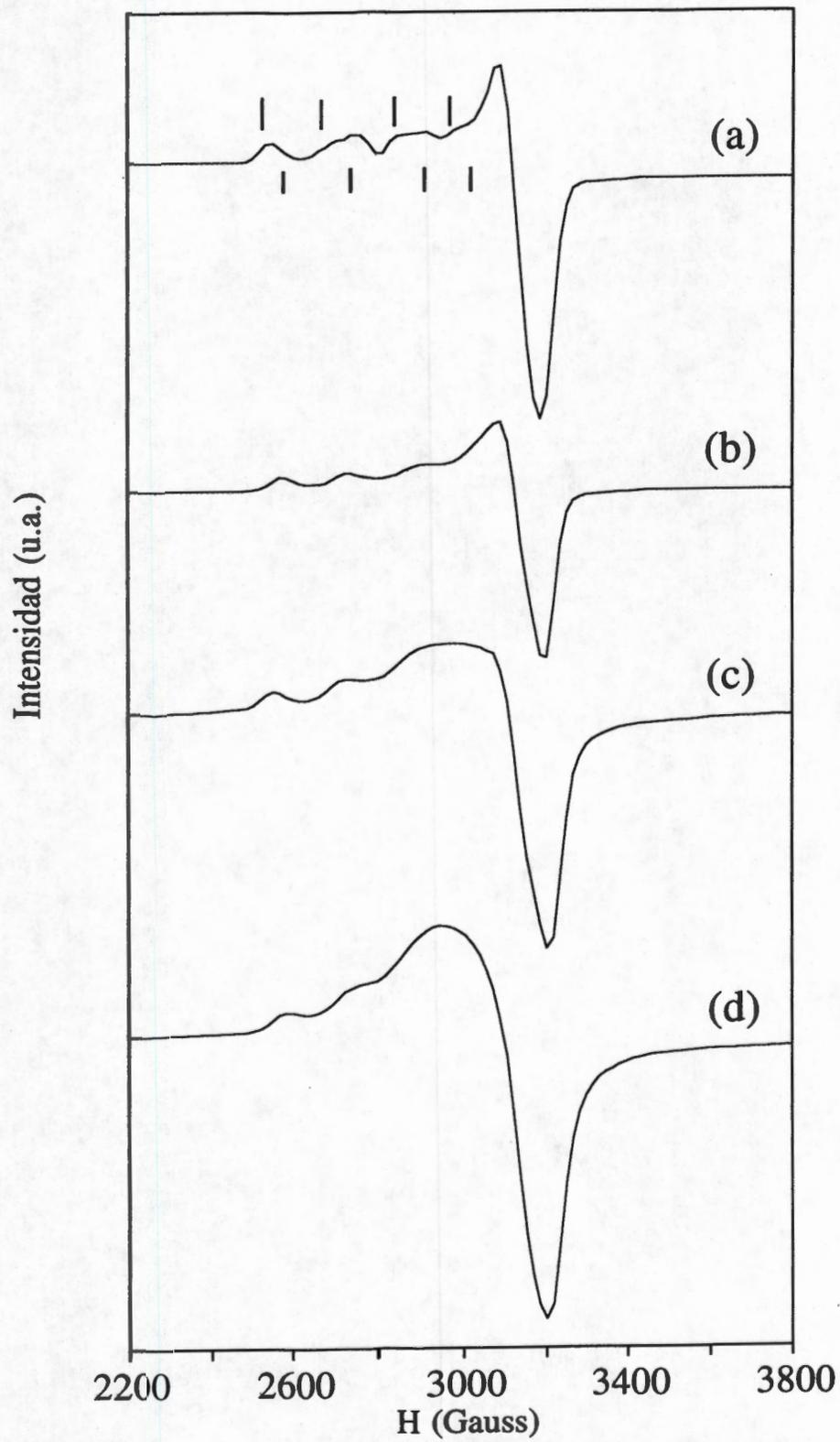


Figura II-7. Espectros de resonancia de espín electrónico de los xerogeles:
 a) SCuO-0.5; b) SCuO-1; c) SCuO-5; d) SCuO-10.

Dave y MacCrone (42) en un estudio de ESR de cobre(II) en vidrios de SiO₂ preparados por la hidrólisis de TEOS en alcohol, usando HCl y NH₄Cl para controlar el pH, encuentran que los espectros muestran estructura hiperfina debida a iones cobre(II) que se incorporan a la red de SiO₂ durante el proceso de gelación y calcinación. Además, Ikoma y col. (43) en un estudio comparativo por ESR de geles de SiO₂ dopados con cobre(II), preparados por los métodos de intercambio iónico y sol-gel, encuentran que los espectros presentan estructura hiperfina debida a iones de cobre(II) aislados, dispersos sobre la superficie de SiO₂. Por lo tanto, nuestros resultados (espectro ESR del catalizador SCuO-0.5) muestran claramente la presencia de estructura hiperfina (en la componente paralela) debida a dos tipos de iones cobre(II), uno incorporado en la red de SiO₂ y el otro a la presencia de iones aislados de cobre(II) dispersos sobre la superficie de SiO₂ (42,43). Weng y col. (38) dan una relación entre los valores de $g_{||}$ y $A_{||}$ característica de un sitio octaédrico axialmente distorsionado. De acuerdo con la tabla I-1, los valores de $g_{||}$ de todas las muestras son más grandes que los valores de g_{\perp} . Esto nos indica que los electrones desapareados de cobre están situados en el orbital $d_{x^2-y^2}$. Esto es, de acuerdo a la relación observada por Weng y col., y con base en nuestros resultados podemos demostrar que los iones cobre(II) en nuestros catalizadores se encuentran en un sitio octaédrico axialmente distorsionado. En los catalizadores con contenido de cobre(II) de 1% o mayor, se observa una pérdida en la resolución de la estructura hiperfina, la cual depende de la concentración de cobre(II) en los catalizadores. Esto puede ser explicado si consideramos que, a altos contenidos de cobre, la distancia de separación entre los iones de cobre(II) dispersos en la superficie disminuye, y el efecto de ensanchamiento dipolar impide observar la componente hiperfina en $g_{||}$ (38, 39, 43). Por otro lado, los cationes atrapados en la red permanecen aislados.

El análisis de los resultados obtenidos hasta el momento, indica la existencia de tres diferentes especies de cobre(II) presentes en los catalizadores, uno incorporado a la red de SiO₂ y dos más en la superficie, uno en forma de iones aislados dispersos y el otro

formando cúmulos de CuO. Además, a medida que se incrementa el contenido de cobre en los catalizadores, se incrementa la cantidad de cobre(II) superficial (UV-VIS-NIR sugiere que la cantidad de CuO en forma de cúmulos es mayor en los catalizadores con contenido de cobre superior a 1%, y ESR que a contenidos de cobre(II) superiores a 1% existe pérdida de la estructura hiperfina) y dado que la catálisis es un fenómeno superficial se decidió sólo trabajar con los catalizadores de 5 % mol y 10 % mol.

Siendo el área superficial de un catalizador una propiedad importante en la actividad catalítica, ésta se determinó por el método BET. En la tabla I-2 se encuentran reportados los resultados de las áreas superficiales para los catalizadores tratados a 673 y 1073 K. Se puede observar que el área superficial disminuye conforme la temperatura de calcinación aumenta y que se incrementa cuando el contenido de cobre aumenta. Este último hecho sugiere que el cobre(II) efectivamente se introduce en la red de SiO₂, como lo indican los resultados de reflectancia difusa y ESR.

Tabla I-2
Área superficial específica.

Tratamiento térmico (K)	Catalizador	Área superficial (m ² /g)
673	SCuO-0	104
	SCuO-5	200
	SCuO-10	214
1073	SCuO-0	65
	SCuO-5	119
	SCuO-10	129

Para poder observar la presencia de las posibles especies de cobre(II) en los catalizadores, éstos fueron estudiados por difracción de Rayos X. Los patrones de difracción de Rayos X para todos los catalizadores fueron indistinguibles del patrón de difracción de SiO_2 puro (catalizador SCuO-0.0), aún a contenidos de 10% de cobre y altas temperatura de calcinación. Sin embargo, Shimokawabe y col. (26) obtuvieron patrones de difracción de CuO para muestras preparadas por intercambio iónico que contienen 8 y 10% de cobre y calcinadas a 1073 K. Al parecer, el método sol-gel estabiliza la fase CuO en un estado altamente disperso, que es un hecho muy importante, ya que el comportamiento catalítico de este tipo de catalizadores, depende de la distribución de las especies de cobre, las cuales a su vez, determinan tanto la selectividad como la actividad catalítica (55).

La reducibilidad y el tipo de especies presentes en los catalizadores se determinaron por reducción a temperatura programada (TPR). En las figuras I-8 y I-9 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores SCuO-5 y SCuO-10 calcinados a 673 y 1073 K, respectivamente. Las variables experimentales (es decir, concentración de alimentación de hidrógeno, $C_0 = 1.58 \mu\text{mol/mL}$, la cantidad inicial de especies reducibles, $S_0 = 88-185 \mu\text{mol}$ y la velocidad de flujo total, $V^* = 60 \text{ mL/min}$) fueron cuidadosamente seleccionadas para cumplir con las recomendaciones de Fierro y col. (44), y de Monti y Baiker (45), para obtener perfiles de reducción óptimos, es decir; no afectados por factores extrínsecos. La reproducibilidad, tanto de la forma de los picos, como la posición del máximo de los mismos fue verificada.

En la figura I-8 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores SCuO-5 y SCuO-10 calcinados a 673 K. Se pueden observar tres picos de reducción cuyos máximos de temperatura están situados a 463, 493 y 553 K. La intensidad de los picos se incrementa a medida que se incrementa la cantidad de cobre en el catalizador, y puede notarse que el incremento es más pronunciado en el pico cuyo máximo se observa a 493 K. Shimokawabe y col. (26, 46b), en su estudio de catalizadores de

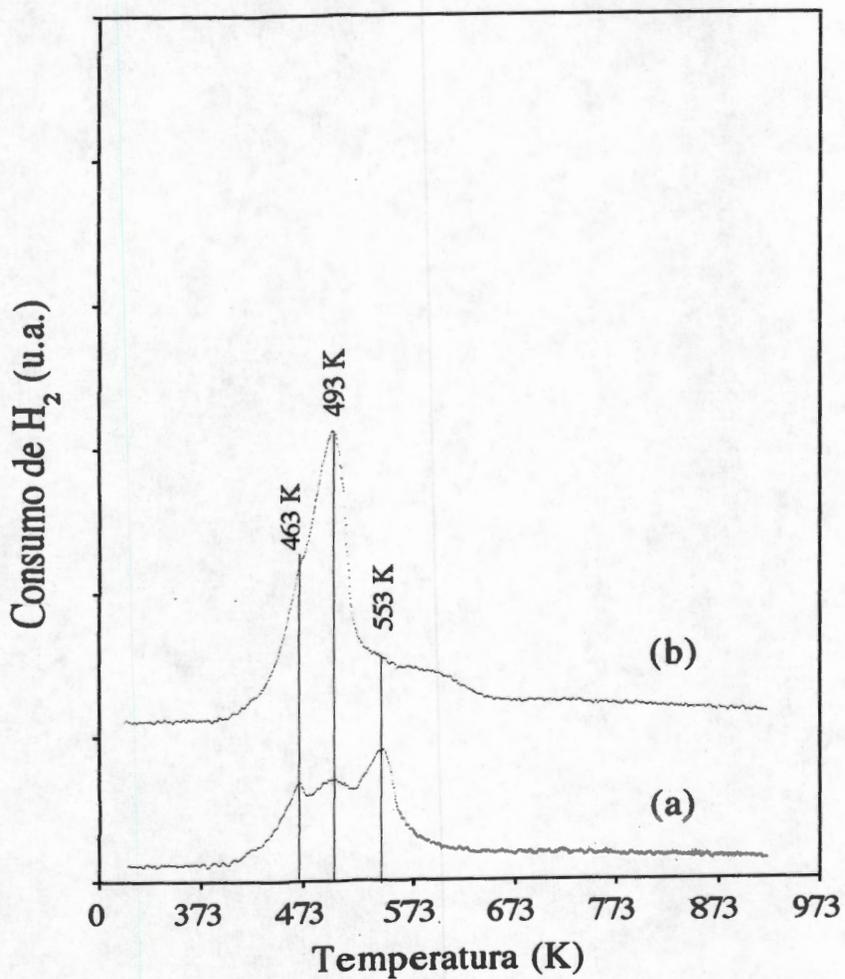


FIGURA I-8. Perfiles de reducción de los catalizadores:
a) SCuO-5; b) SCuO-10 calcinados a 673 K
m = 0.100 g, gas = H₂/Ar (5% mol),
flujo = 60 mL/min, rampa = 5 K/min.

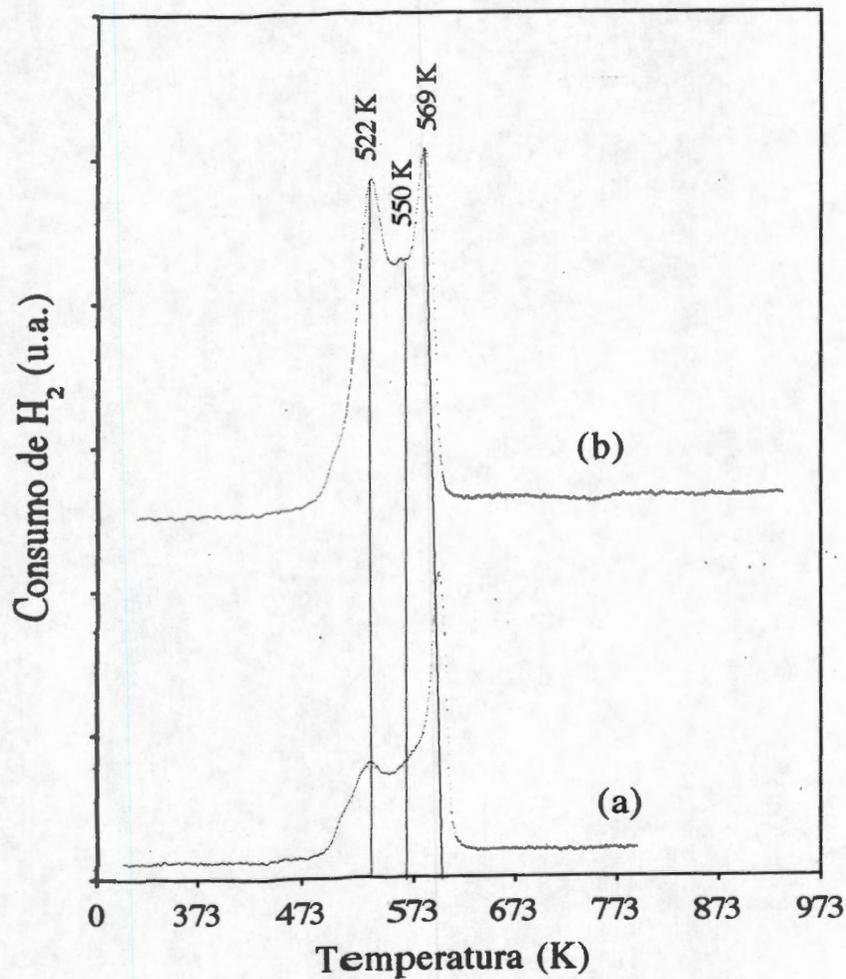


FIGURA I-9. Perfiles de reducción de los catalizadores:
 a) SCuO-5; b) SCuO-10 calcinados a 1073 K
 m = 0.100 g, gas = H₂/Ar (5% mol),
 flujo = 60 mL/min, rampa = 5 K/min.

CuO-SiO₂ preparados por intercambio iónico, y Fierro y col. (46a) en su estudio de la reducibilidad de cobre en catalizadores de CuO-ZnO preparados por descomposición térmica, obtuvieron perfiles TPR donde observaron dos picos de reducción cuyos máximos están situados a 469 K y 504 K. De acuerdo con los resultados obtenidos por estos autores y haciendo una correlación con los nuestros, podemos asignar el pico cuyo máximo de temperatura se encuentra a 463 K a la reducción de iones cobre(II) aislados sobre la superficie (26,46); el pico cuyo máximo de temperatura se encuentra a 493 K se puede asignar a la reducción de partículas de CuO finamente dispersas (26,46) y, finalmente, el pico a 553 K lo podemos asignar a la reducción de iones cobre(II) incorporados a la red de SiO₂.

En la figura I-9 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores SCuO-5 y SCuO-10 calcinados a 1073 K. Éstos muestran un comportamiento diferente respecto a los perfiles de los catalizadores calcinados a 673 K. Se puede observar que los dos primeros picos de reducción en los perfiles se desplazan a temperaturas superiores (~60 K), comparadas con los catalizadores tratados a 673 K, y el tercero sufre un corrimiento menor (~16 K). Pensamos que el corrimiento en las temperaturas de reducción puede ser asociado tanto al rearrreglo estructural que sufre la red de SiO₂ al ser tratada a una mayor temperatura, como lo proponen Shimokawabe y col. (46b), como al posible incremento en interacción de los iones cobre(II) con la matriz, como lo proponen Fierro y col. (46a). Además, se puede observar que el pico asignado a la reducción de iones cobre(II) aislados en la superficie (522 K), es el que presenta el incremento más pronunciado, indicando un aumento en la cantidad de este tipo de iones.

La presencia de las especies superficiales de cobre se confirmó mediante estudios de XPS. Las figuras I-10 y I-11 presentan los espectros XPS de los catalizadores SCuO-5 y SCuO-10, respectivamente, calcinados a 1073 K. En la Tabla I-3 se encuentran las

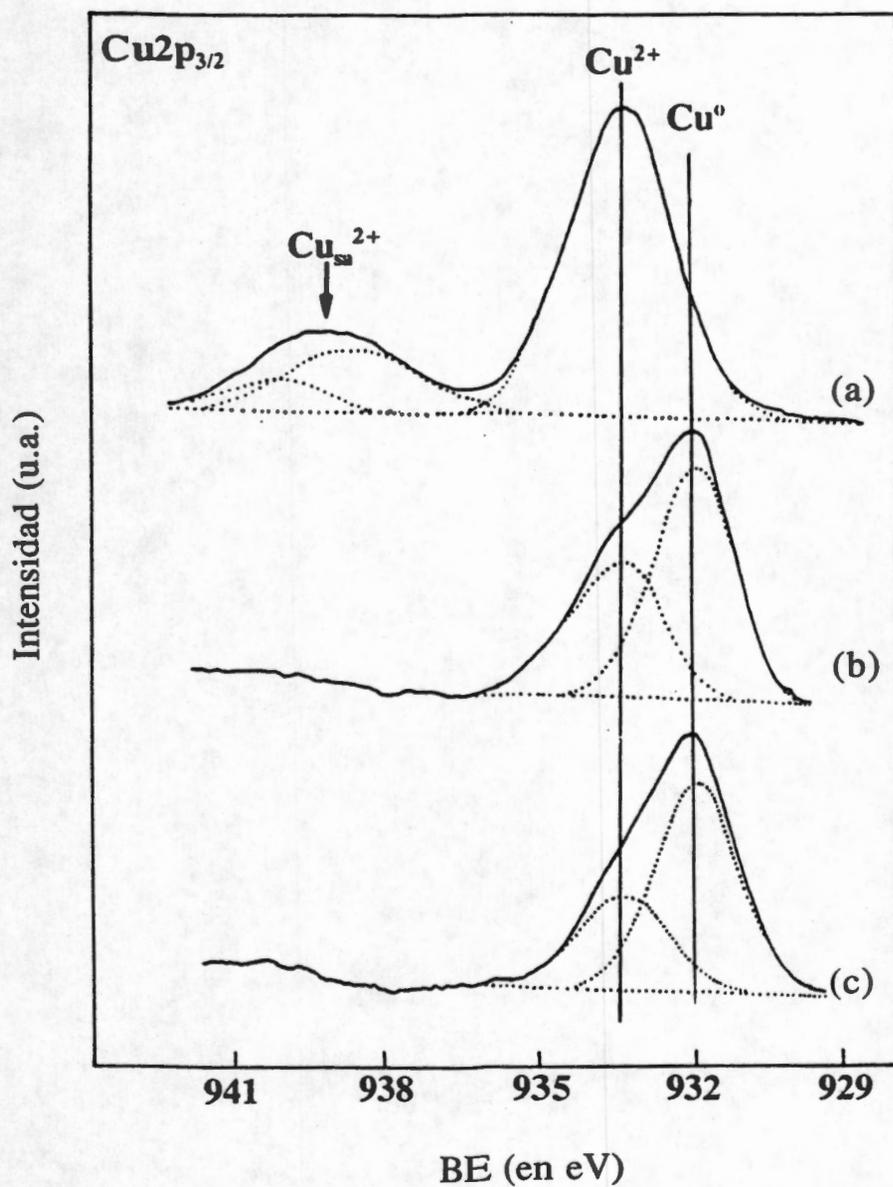


Figura I-10. Espectros fotoelectrónicos de Rayos-X del catalizador SCoO-5 tratado a 1073 K a) en vacío; b) reducido a 473 K y c) reducido a 523 K

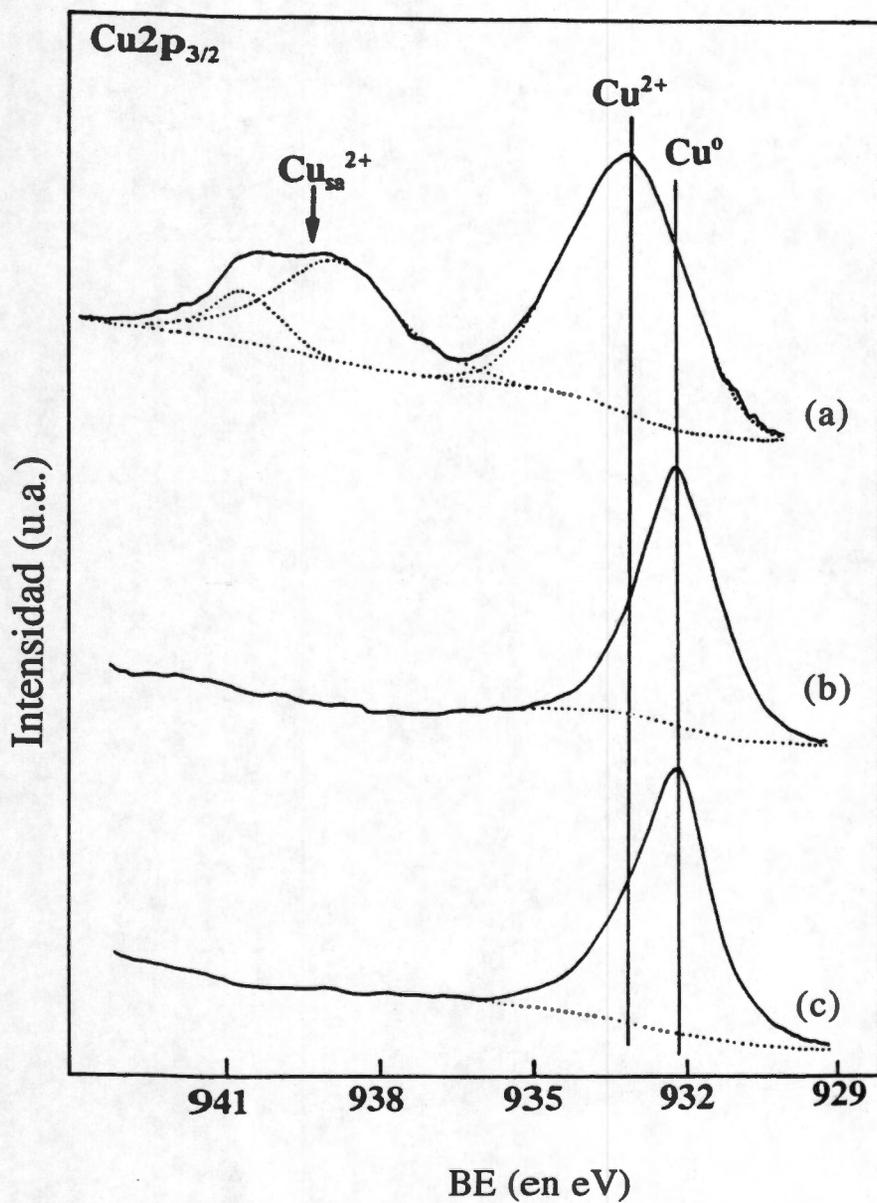


Figura I-11. Espectros fotoelectrónicos de Rayos-X del catalizador SCoO-10 tratado a 1073 K
 a) en vacío; b) reducido a 473 K y c) reducido a 523 K

energías de amarre (BE en eV) de electrones internos y las relaciones de intensidades XPS de los catalizadores.

En ambas figuras se puede observar que las muestras en vacío tienen la característica común de presentar el pico $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$, que aparece a una energía de amarre de 933.5 eV junto con un pico satélite. Guerrero-Ruiz y col. (40), con el fin de evaluar el estado químico del cobre en la superficie de los catalizadores, han obtenido espectros XPS de diferentes tipos de catalizadores de cobre. Sus resultados han mostrado que el pico $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$, que aparece a una energía de amarre de 933.8 eV junto con un pico satélite, son características que indican la presencia de cobre(II). De estos resultados podemos inferir que la especie que se encuentra en nuestros catalizadores es cobre(II).

Después de la reducción a 473 y 523 K, el pico correspondiente al $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ muestra una disminución en las energías de amarre y, simultáneamente, el pico satélite desaparece. Esto es característico de cobre reducido (cobre(I) y/o cobre(0)) (40), por lo tanto, después de la reducción de los catalizadores, podemos pensar que en éstos existen especies reducidas de cobre.

En la tabla I-3 se puede observar que el pico correspondiente al $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ para el catalizador SCuO-5 reducido a 473 K muestra dos contribuciones, una debida a la presencia de cobre(II) (a una energía de amarre de 933.6 eV), y otra debida a cobre reducido (a una energía de amarre de 932.0 eV). Además, a medida que se incrementa la temperatura de reducción, se incrementa la cantidad de la especie reducida. Para el catalizador SCuO-10 reducido a 473 K el comportamiento es diferente, ya que muestra un solo pico debido a especies reducidas de cobre. También se puede observar que se produce una disminución de la relación de intensidades $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Si}}$, para ambos catalizadores, como consecuencia de la sinterización de cobre.

Tabla I-3

Energías de amarre^a (BE en eV) de electrones internos y relación de intensidades XPS para los catalizadores SCuO-5 y SCuO-10 tratados a 1073 K.

Catalizador	Tratamiento (K)	Cu 2p _{3/2}	I _{Cu} /I _{Si}
SCuO-5	en vacío a 295	933.5	0.0506
	reducido a 473	933.6 (41)	0.0393
		932.0 (59)	
reducido a 523	933.6 (36)	0.0383	
	932.2 (64)		
SCuO-10	en vacío a 295	933.5	0.226
	reducido a 473	932.2	0.163
	reducido a 523	932.2	0.155

^a El pico Si2p con una BE de 103.4 eV se eligió como referencia interna.

A manera de resumen, podemos decir que la técnica de caracterización utilizada en el presente trabajo permite identificar tres tipos de iones cobre(II): dos especies superficiales, y una incorporada en la red. Debido a que el SiO₂ se ha considerado convencionalmente como un soporte inerte, es interesante el estudiar la influencia que tiene un soporte con características diferentes (TiO₂ ha sido asociado con el fenómeno de interacción fuerte metal-soporte (54)) en estas especies, y por lo tanto, en el siguiente capítulo se estudia la preparación y caracterización del sistema CuO-TiO₂.

CAPÍTULO II

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CuO-TiO₂

II.1 ANTECEDENTES

Desde un punto de vista muy simple, el soporte en catalizadores metálicos soportados se mantiene como un componente inerte del catalizador. Es decir, el soporte simplemente actúa como un medio de separación de las pequeñas partículas metálicas e influye principalmente en el tamaño de la partícula metálica y su estabilidad térmica.

Sin embargo, si se realiza un estudio detallado del comportamiento catalítico de catalizadores a base de cobre soportado, una de las principales preguntas está relacionada con este problema ¿el único papel del soporte es dispersar los iones cobre? La información en la literatura para dar respuesta a esta pregunta es escasa (47).

Chen y col. (48) han mostrado que cuando los iones cobre se depositan sobre alumina a bajos contenidos de cobre, éstos se estabilizan en una forma altamente dispersa debido a que estos iones pueden incorporarse en las vacancias octaédricas de γ -Al₂O₃. Sin embargo, cuando el contenido de cobre se incrementa, los sitios tetraédricos superficiales de la alúmina son ocupados, y un exceso de cobre provoca que éste se segregue a la superficie como pequeños monocristales de CuO. Por el contrario, cuando el cobre se deposita sobre SiO₂, debido a las características superficiales diferentes de SiO₂, los iones de cobre se dispersan pobremente y la formación de monocristales de CuO se presenta aún a bajos contenidos de cobre.

Centi y col. (55) han mostrado por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible para catalizadores de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, que para bajos contenidos de cobre (1% en peso), estos iones se encuentran en una coordinación octaédrica distorsionada, pero a medida que se incrementa el contenido de cobre (5% en peso), se presenta la formación de CuO . Cuando el contenido de cobre es mayor a 5% en peso, la formación de CuO es detectada por difracción de rayos X. Por el contrario, cuando el cobre se deposita sobre SiO_2 , aún a contenidos pequeños (alrededor de 1% en peso), los resultados sugieren principalmente la presencia de cristales de CuO . Por otro lado, cuando el cobre es depositado en ZrO_2 o en TiO_2 (5% en peso), los resultados encontrados son similares a los resultados encontrados para catalizadores de $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ a contenidos pequeños (1-2% en peso). Esto sugiere que en estos catalizadores (Cu-ZrO_2 y Cu-TiO_2), los iones cobre pueden ser mejor dispersados que sobre alúmina. Resultados similares han sido obtenidos por Shimokawabe y col. (30) en catalizadores de Cu-ZrO_2 preparados por impregnación.

Kucherov y col. (49) prepararon catalizadores de cobre intercambiado con zeolita ZSM5. Los resultados obtenidos de ESR por estos autores sugieren la presencia de iones aislados de cobre en una coordinación octaédrica distorsionada en la zeolita ZSM5.

Además de la influencia del tipo de soporte, de algunos años a la fecha se ha observado muy frecuentemente que el desempeño catalítico de los catalizadores metálicos es fuertemente dependiente del método de preparación y de la activación del catalizador (50-52).

Respecto a catalizadores de cobre, Vong y col. (53) han comparado la actividad catalítica de Cu/ZnO y Cu/TiO_2 con la misma área de cobre expuesta en la reacción de hidrogenación de CO para producir metanol, en la reacción de gas de síntesis y en la descomposición de metanol. Estos autores encuentran que los catalizadores de Cu/TiO_2 muestran una pérdida importante en la actividad en las dos primeras reacciones pero una actividad alta en la última. Además, muestran que los catalizadores Cu/ZnO preparados por

coprecipitación son mas activos en la síntesis de metanol, que los catalizadores preparados por el método de impregnación.

DeIk y col. (54) han mostrado, por comparación de catalizadores de Cu/SiO_2 y Cu/TiO_2 y preparados por impregnación, con dispersiones similares, que estos catalizadores tienen muy diferente actividad en la reacción de hidrogenación de aldehídos. La diferencia en la actividad catalítica de los catalizadores Cu/TiO_2 es atribuída a la interacción electrónica entre el cobre y el soporte en estado reducido.

Como se puede observar, la distribución de los iones de cobre sobre la superficie del soporte, depende fuertemente de las propiedades superficiales del soporte empleado, ya que éste no sólo actúa como un medio dispersante de la fase activa del catalizador, sino que también puede presentar cierta actividad catalítica. Además, el método de preparación también influye fuertemente en las propiedades fisicoquímicas del material depositado.

Dado que en el capítulo I se ha caracterizado el sistema CuO-SiO_2 y, se ha mostrado cual es la distribución de los iones de cobre en el soporte SiO_2 , en este capítulo se presenta la preparación y caracterización del sistema CuO-TiO_2 , preparado por el método sol-gel y se estudia la distribución de los iones cobre en este soporte.

II.2 PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En la síntesis sol-gel de los catalizadores CuO-TiO₂ a diferentes contenidos (0.0, 5.0 y 10% mol) de CuO, los materiales de partida fueron isopropóxido de titanio(IV) (TIPT) Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Aldrich, 99.99%) y acetato de cobre(II) monohidratado Cu(CH₃COO)₂·H₂O (Merck, >99%).

La síntesis de los catalizadores se consiguió por la adición con agitación de una solución de TIPT diluído con 2-propanol en una relación molar TIPT/HOCH(CH₃)₂ = 1:2 a una solución de Cu(CH₃COO)₂·H₂O en NH₄OH (28% en peso de NH₃ en agua) y 2-propanol en una relación molar de HOCH(CH₃)₂/H₂O/NH₄OH = 2: 1: 0.33. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente por 20 minutos. Posteriormente se agregaron 3 moles de H₂O desionizada, y la agitación se continuó por 60 minutos más. La mezcla resultante se añejó por 24 horas, y el líquido residual se removió por decantación. Los catalizadores se convirtieron a xerogeles por calentamiento en una estufa a 353 K por 24 horas; finalmente el catalizador se dividió en alícuotas, las cuales se calentaron en una mufla en atmósfera de aire a 623 y 698 K por 72 horas. La nomenclatura utilizada para los catalizadores que contienen 5 y 10 % de CuO y que se trataron a 623 K es: TCuO5-1 y TCuO10-1, y aquellos tratados a 698 K se denotan como TCuO5-2 y TCuO10-2, respectivamente.

II.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

Análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), difracción de rayos X (XRD), área superficial (BET), reducción a temperatura programada (TPR), resonancia de espín electrónico (ESR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). El equipo utilizado en la caracterización de los catalizadores está descrito en el capítulo I de esta tesis, las condiciones utilizadas fueron las mismas excepto que:

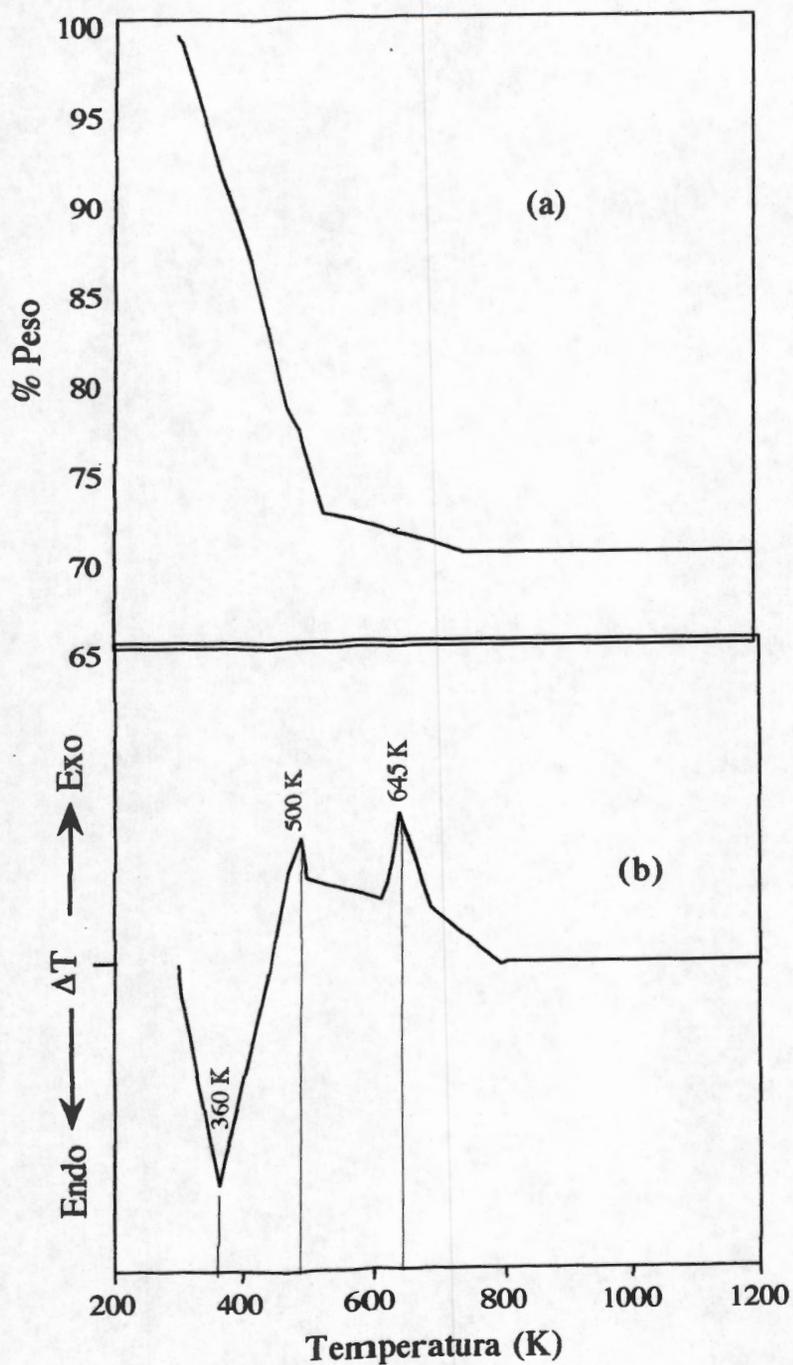
a) Los catalizadores reducidos a diferentes temperaturas y utilizados para los experimentos de ESR, fueron preparados en la celda de TPR y transferidos al tubo de cuarzo de ESR sin exposición del catalizador al aire.

b) Para el estudio con TiO_2 la simulación de los espectros ESR se hizo con el programa "EPR: a modelling approach" escrito por Frank Neese de la Universidad de Konstanz, Alemania. Los valores de g y de desplazamiento de estructura hiperfina (HFS) utilizados se tomaron del espectro simulado.

c) Las temperaturas de reducción en flujo de hidrógeno de los catalizadores para los espectros XPS fueron 523 K y 623 K durante 1 h.

II.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al igual que en capítulo I las temperaturas de calcinación de los xerogeles se seleccionaron con base en los resultados de los análisis termogravimétrico y térmico diferencial. En la figura II-1 se reportan los perfiles TGA y DTA obtenidos para las muestras TCuOO . En la figura II-1(a) se puede observar una pérdida de peso gradual desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 780 K, que es más pronunciada que en el sistema CuO-SiO_2 .



**FIGURA II-1. a) Análisis termogravimétrico;
 b) Análisis térmico diferencial.
 Catalizador TCUO0 en forma de xerogel.**

En la figura II-1(b) se puede observar que se presenta un evento endotérmico a 360 K y dos eventos exotérmicos a 500 K y 645 K. Podemos asociar el evento endotérmico al traslape de la pérdida de alcohol y agua (29) con la descomposición de los complejos amoniacaes de cobre (30), como se discutió para el sistema CuO-SiO₂. Además, se puede observar que el pico a 360 K se encuentra ligeramente desplazado a temperatura más alta, respecto al del sistema CuO-SiO₂, y que es de mayor magnitud, por lo que podemos pensar en un efecto de soporte. Por otro lado, el pico exotérmico y asimétrico a 500 K, lo podemos asignar a la descomposición de grupos acetato, en acuerdo con Doeuff y col. (32). Manzini y col. (58) por análisis termogravimétrico y térmico diferencial de TiO₂ preparado por el método sol-gel, muestran que la transformación de fase de TiO₂ de amorfo a anatasa ocurre a 763 K. En base a estos resultados podemos asociar el evento exotérmico a 645 K a esta transición de fase de TiO₂.

La cristalinidad de los catalizadores y la presencia de CuO se verificó por difracción de Rayos X. Los patrones de difracción obtenidos para los xerogeles muestran que son amorfos, estos resultados están de acuerdo con los resultados reportados por Yuan (63) y Manzini (58). En la figura II-2 se muestran los patrones de difracción para las muestras calcinadas a 698 K. Esos patrones presentan picos agudos que son identificados como pertenecientes a la fase anatasa de TiO₂; por otra parte, no se observan reflexiones debidas a CuO.

Coq y col. (59) obtuvieron patrones de difracción de CuO, para mordenitas intercambiadas con cobre y, Shimokawabe y col. (26) también obtuvieron patrones de difracción de CuO para catalizadores de CuO/SiO₂ preparados por intercambio iónico. Además Kobayashi y col. (60), y Delk y Vavere (54), mostraron que para contenidos bajos de cobre éste se encuentra altamente disperso, y si el contenido de cobre se incrementa, se forma CuO más iico. De los resultados de la literatura podemos inferir, que si parte del cobre existe en nuestros catalizadores en forma de cúmulos de CuO, éstos no son lo

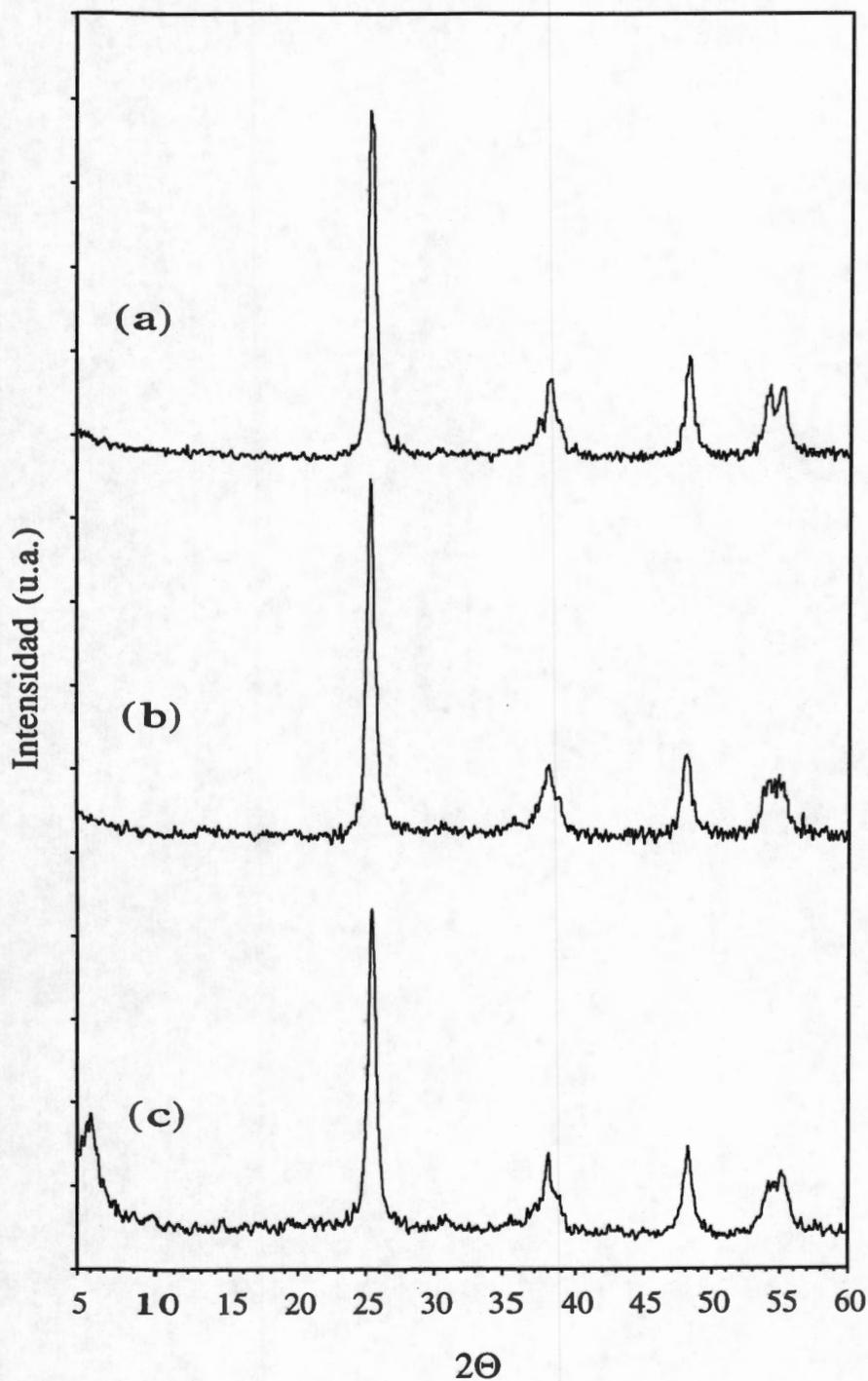
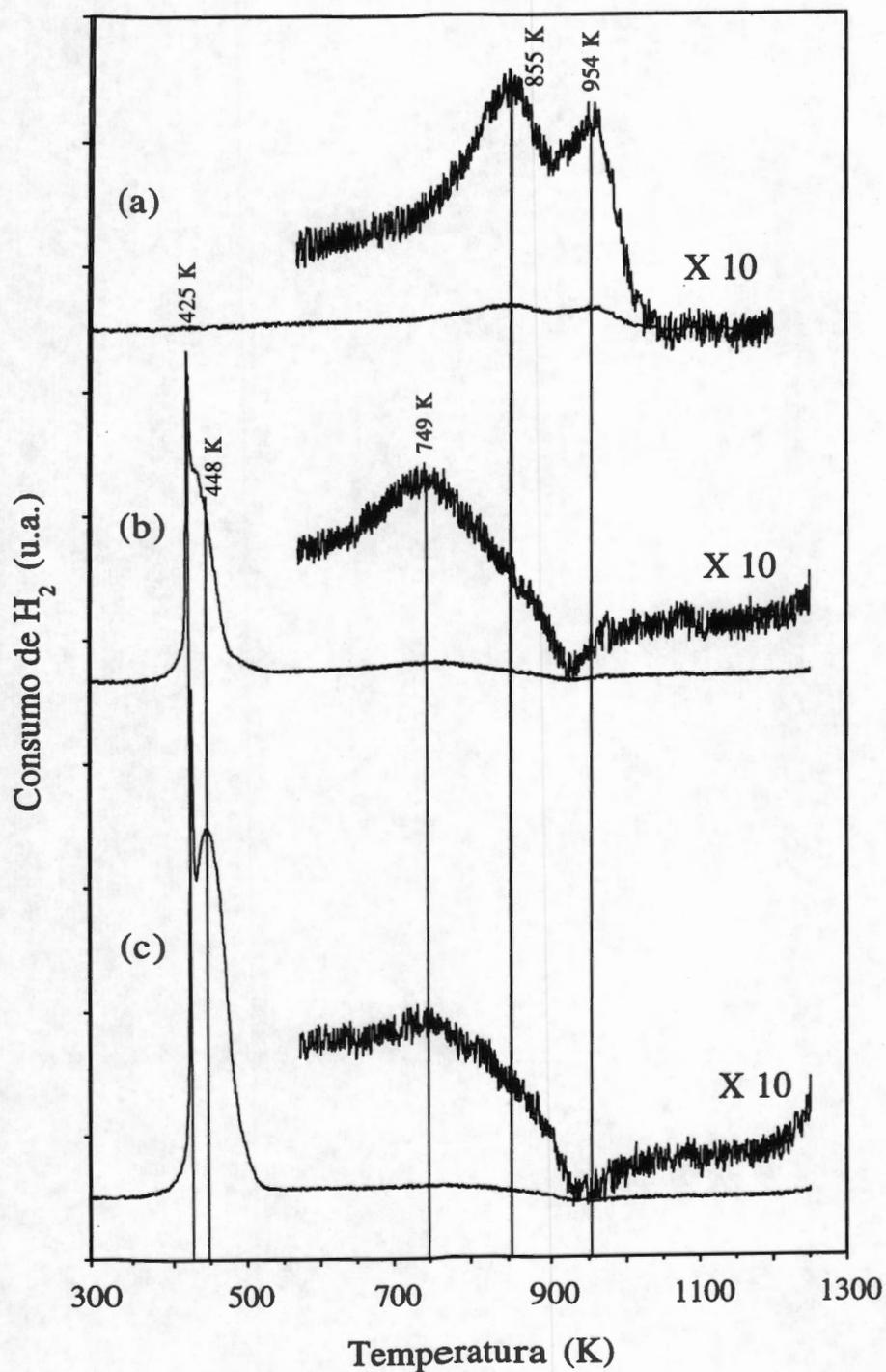


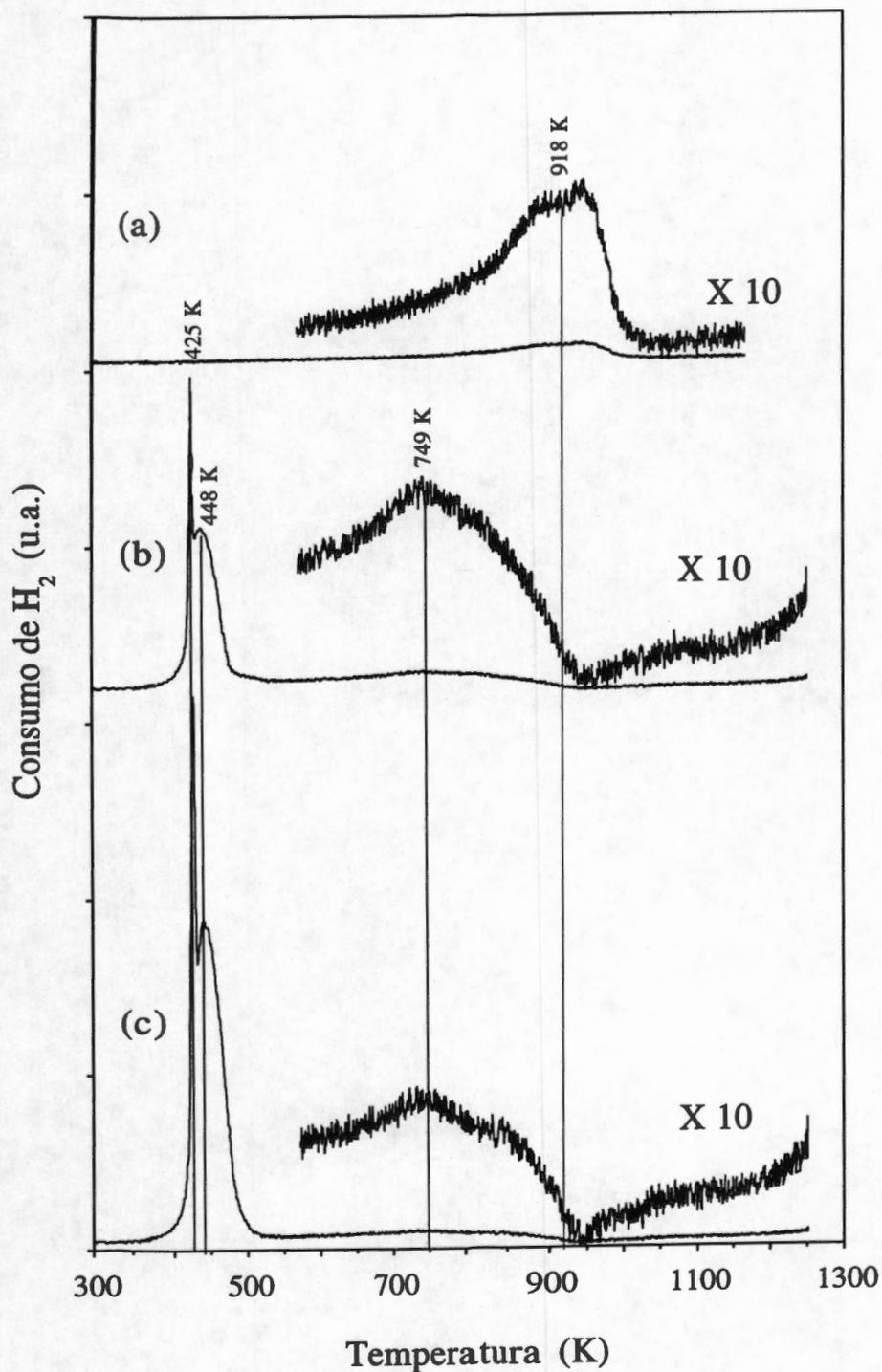
Figura II-2. Patrones de difracción de las muestras tratadas a 698 K. (a) TiO_2 , (b) TCuO5-2 y TCuO10-2

suficientemente grandes como para ser detectados por difracción de rayos X. Este resultado sugiere, al igual que en el sistema CuO-SiO₂, que el método de preparación elegido estabiliza la fase CuO en un estado altamente disperso. Los catalizadores calcinados a 623 K (TCuO0-1, TCuO5-1 y TCuO10-1) muestran un comportamiento similar.

La reducibilidad y el tipo de especies presentes en los catalizadores se determinaron por reducción a temperatura programada (TPR). En las figuras II-3 y II-4 se presentan los perfiles de reducción de los catalizadores tratados a 623 K y 698 K, respectivamente. Se puede observar que en los catalizadores que no tienen cobre se presenta una señal débil y ancha entre 673 K y 1023 K. Coq y col. (59), y Del Arco y col. (61) obtuvieron perfiles TPR de TiO₂ y mostraron que se consume una cierta cantidad de hidrógeno durante la reducción a temperatura programada del soporte. Por lo tanto, podemos pensar que la señal entre 673 K y 1023 K puede ser atribuída a la reducción de TiO₂ exclusivamente. Para los catalizadores que contienen cobre, se puede observar que la señal atribuída a la reducción de TiO₂, presenta un desplazamiento (de aproximadamente 170 K) hacia menor temperatura de reducción, junto con un pequeño incremento en el consumo de hidrógeno. Además, también se puede observar que se presentan dos picos: uno a 425 K y otro a 448 K, cuya intensidad se incrementa con el contenido de cobre. El comportamiento de cobre con anatasa y rutilo ha sido señalado por Sermon y col. (62) a partir de medidas de ESR y TPR. Estos autores registraron dos picos TPR durante la reducción de sistemas de CuO/TiO₂, que relacionaron con la reducción de especies de Cu⁺² altamente y pobremente dispersas, y no con una reducción en dos etapas Cu⁺² → Cu⁺¹ → Cu⁰, esta aseveración se apoyó en los resultados de ESR obtenidos entre los máximos de reducción, los cuales no se vieron afectados significativamente. Sobre sílice, Kobayashi y col. (60) han reportado que la reducción a través de estados monovalentes tiene lugar a bajos contenidos de cobre, pero Delk y Vavere (54) han reportado dos picos TPR en CuO/TiO₂ y descartan el proceso en dos etapas. Si la presencia de dos picos TPR puede ser debido a la reducción en etapas, el área de ambos picos (es decir la cantidad de hidrógeno consumido) debería ser la misma



**Figura II-3. Perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras tratadas a 623 K.
 $m = 0.100$ g, gas = H₂/Ar (5% mol),
 Flujo = 60 mL/min, rampa = 5 K/min.
 (a) TiO₂, (b) TCuO5-1 y (c) TCuO10-1**



**Figura II-4. Perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras tratadas a 698 K.
 $m = 0.100$ g, gas = H₂/Ar (5% mol),
 flujo = 60 mL/min, rampa = 5 K/min.
 (a) TiO₂, (b) TCuO5-2 y (c) TCuO10-2**

para ambos picos. Con base en lo anterior y de nuestros resultados, podemos pensar que el pico a 425 K se puede asignar a la reducción de iones aislados de cobre sobre la superficie en acuerdo con Shimokawabe y col.(26), Delk y Vavere (54), Del Arco y col. (61) y Sermon y col. (62), y el pico 448 K a la reducción de partículas de CuO en acuerdo con los mismos autores (26,54,61,62). El incremento en el consumo de hidrógeno de la señal atribuída a la reducción de TiO₂ en los catalizadores, puede ser debido a la reducción de los iones cobre(II) incorporados en la red de TiO₂ (ver resultados ESR). Coq y col. (59) han considerado que la presencia de cúmulos de Cu⁰ pueden catalizar la reducción de Ti⁺⁴. Por lo tanto, el corrimiento en la temperatura de reducción de TiO₂ en nuestros catalizadores, muestra que la presencia de cúmulos de cobre metálico (formados después de la reducción de las partículas de CuO) pueden catalizar la reducción de Ti⁺⁴.

Con el fin de confirmar la existencia de los tres tipos de iones cobre(II) en los catalizadores, éstos se estudiaron por ESR. Se puede observar (Figura II-5) que conforme se incrementa la temperatura de tratamiento de los catalizadores, se producen cambios en el espectro ESR. Estos cambios consisten en la aparición de varias especies de cobre. La figura II-5 presenta los espectros ESR del catalizador TCuO5 tratado a diferentes temperaturas junto con el espectro del catalizador TCuO10 tratado a 698 K. Como se puede observar, los espectros son anisotrópicos y presentan desdoblamiento de la estructura hiperfina (HFS). El espectro para el xerogel, que se muestra en la figura II-5(a), presenta un pico pronunciado a $g_{\perp} = 2.095$ y un cuádruplete no bien resuelto a $g_{\parallel} = 2.305$. Por un lado, Shames y col. (6) estudiaron la introducción de moléculas paramagnéticas en vidrios preparados por el método sol-gel, por otro lado Yan y col. (10) estudiaron la preparación y caracterización de geles de sílice dopada con cobre y además, Sreedhar y col. (12) y Shareefuddin y col. (13) investigaron mediante ESR y absorción óptica, vidrios que contenían CuO. En todos estos casos se encontraron espectros similares a los encontrados en la presente tesis y, según estos autores, este espectro es característico de iones cobre(II) en sitios octaédricos axialmente distorsionados. Por lo que podemos pensar que nuestros

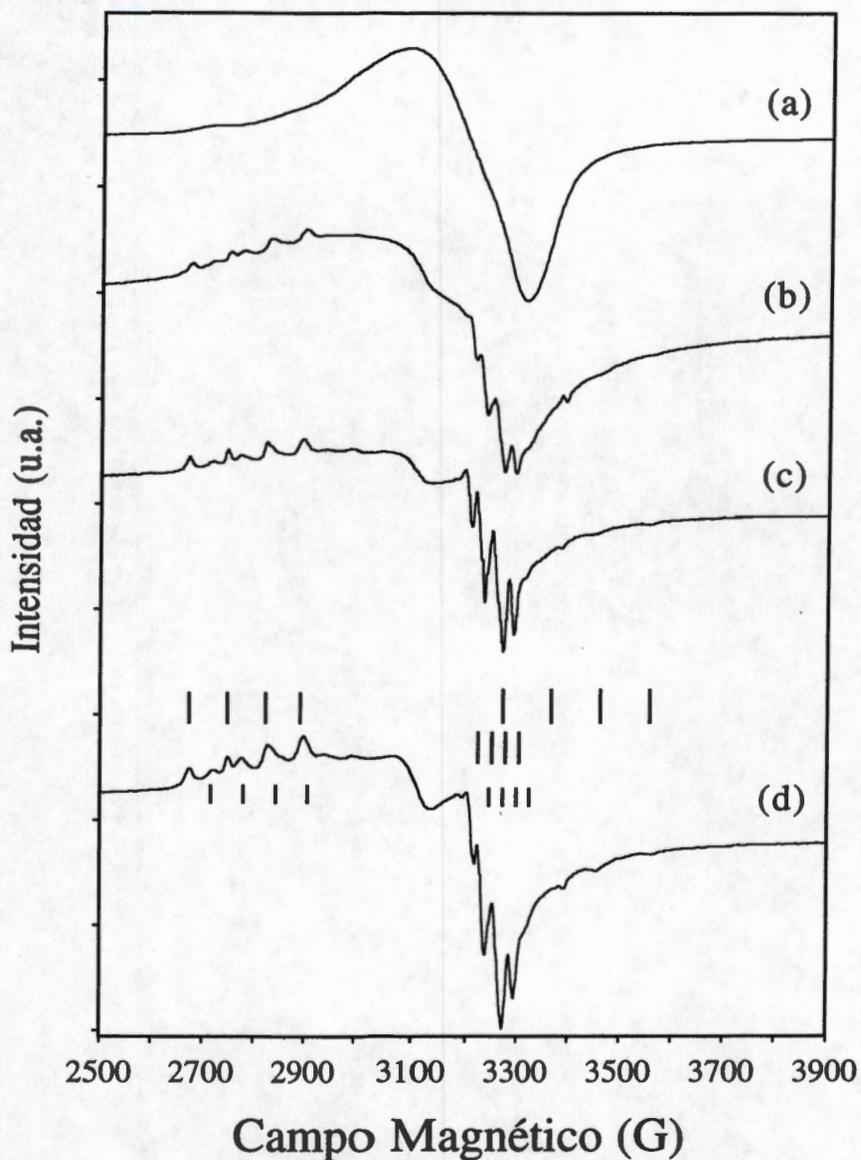


Figura II-5. Espectros ESR de TCuO5 a 77 K
 (a) xerogel, (b) tratada a 623 K,
 (c) tratada a 698 K y
 (d) TCuO10 tratada a 698 K.

Las líneas largas mostradas en (d)
indican el HFS asignado a iones de cobre
incorporados en la red de TiO₂,
y las líneas cortas el HFS debido
a iones aislados de cobre superficial

espectros muestran la presencia de iones cobre(II) en sitios octaédricos axialmente distorsionados. Cuando el catalizador es tratado a 623 y 698K, figuras II-5(b) y II-5(c), sus espectros difieren significativamente del correspondiente al del xerogel. Los espectros muestran señales con estructura hiperfina bien resuelta, que corresponden a dos diferentes tipos de cobre(II). La presencia de éstas se observa mejor cuando el catalizador es tratado a 698 K. Se puede observar, comparando las figuras II-5(c) y II-5(d), que la cantidad de cobre no afecta la estructura hiperfina. La simulación del espectro mostrado en la figura II-5(d), sugiere la existencia de dos especies de cobre en sitios con parámetros del Hamiltoniano de espín bien definidos, y otra especie que no muestra estructura hiperfina.

Los parámetros del Hamiltoniano de espín simulados se presentan en la tabla II-1. El catalizador TCuO5-2 sin reducir muestra tres componentes (tabla II-2). Komova y col. (16) estudiaron el sistema Cu-Ti-O en la purificación de gases, e identificaron a la componente con estructura hiperfina no resuelta, con iones de cobre en CuO de pequeño tamaño de partícula sobre la superficie de TiO₂, por lo tanto, los parámetros del Hamiltoniano de espín muestran que nuestros catalizadores tienen iones de cobre en CuO de pequeño tamaño de partícula; además, esta asignación está en buen acuerdo con nuestros resultados de difracción de rayos X. Shames y col. (6), Yan y col. (10) y Ikoma y col. (43) han mostrado que a altos contenidos de cobre, la distancia de separación entre los iones cobre comienza a ser tan pequeña, que el ensanchamiento dipolar de las líneas de ESR no permite la observación de los componentes de estructura hiperfina para g. Este mismo comportamiento ha sido observado en nuestros catalizadores. Para el segundo componente (tabla II-1), los parámetros del Hamiltoniano de espín corresponden a iones de cobre que permanecen aislados sobre la superficie de TiO₂, aún después del tratamiento térmico. Valores similares de $g_{||}$ y g_{\perp} han sido obtenidos en vidrios (12,13) y en zeolitas (14,15) y son característicos de un sitio octaédrico axialmente distorsionado. El último componente (tabla II-1) muestra valores de g que corresponden a iones de cobre presentes en una simetría ortorrómbica. Estos iones se encuentran incorporados en la red de TiO₂.

Tabla II-1
Parámetros de Hamiltoniano de Espín del espectro ESR.

Muestra TCuO5-2 reducida a (K)	Asignación	g_x	g_y	g_z	A_x^a	A_y	A_z
No reducida	Cu ²⁺ formando cúmulos			2.081			
	Cu ²⁺ aislados en la superficie			2.095			220
	Cu ²⁺ incorporado en TiO ₂	1.985	2.075	2.420	305	70	255
426	Cu ²⁺ formando cúmulos			2.078			
	Cu ²⁺ aislados en la superficie			2.079		82	250
	Cu ²⁺ incorporado en TiO ₂	1.985	2.085	2.430	250	75	260
510	Cu ²⁺ formando cúmulos			2.080			
	Cu ²⁺ incorporado en TiO ₂	2.015	2.070	2.431	270	80	260
573	Cu ²⁺ formando cúmulos			2.081			
	Cu ²⁺ incorporado en TiO ₂	1.986	2.086	2.470	245	85	250
	electrones de conducción			2.002			
623	Cu ²⁺ incorporado en TiO ₂	1.985	2.087	2.430	265	80	260
	electrones de conducción			2.002			
	Ti ³⁺			1.951		25	35
673	Cu ²⁺ incorporado en TiO ₂	1.985	2.089	2.426	265	82	250
	Ti ³⁺			1.940		50	50
1173	Ti ³⁺			1.965		21	17

^a Las unidades de A son MHz.

La diferenciación precisa entre los diferentes tipos de sitios se puede realizar mediante la determinación del espectro ESR del catalizador TCuO5-2, el cual se redujo de manera programada. En la figura II-6 se presentan los espectros del catalizador parcial y totalmente reducido. Como se puede observar, la señal asignada a iones aislados sobre la superficie desaparece cuando la temperatura de reducción es 510 K [Figura II-6(c)], lo cual también se observa en los perfiles TPR. Cuando la temperatura de reducción es 573 K [figura II-6(d)], la señal debida a los iones cobre(II) en forma de cúmulos de CuO, prácticamente desaparece y se observa una nueva señal a $g = 2.002$. Esta señal, la cual no está presente a temperaturas de reducción de 673 K o mayores, ha sido asociada por Li y col. (65) en su estudio ESR de Ag sobre SiO₂, con los electrones de conducción que existen en nanocristales metálicos (de 7 nm o más pequeños). Para la reducción a 623 K [figura II-6(e)] el espectro cambia y sólo se observa un tipo de cobre (el cual está incorporado en la red) y aparece una señal con valores de $g_{||} = 1.89$ y $g_{\perp} = 1.96$, que es característica de Ti⁺³ y que ha sido observada por Bonneviot y col (66) en su estudio de caracterización de Ti⁺³. La señal a $g = 2.002$ aún está presente. El espectro del catalizador reducido a 673 K [figura II-6(f)] muestra las señales asignadas a iones cobre incorporados y Ti⁺³. Finalmente, cuando el catalizador es reducido a 1173 K se observa la señal de Ti⁺³ con $g_{||} = 1.935$ y $g_{\perp} = 1.965$ [figura II-6(g)]. Como se puede observar, esta técnica (ESR) con ayuda de TPR nos permite caracterizar perfectamente los tres tipos de iones cobre(II) presentes en los catalizadores.

Al igual que en el sistema CuO-SiO₂, debido a que el área superficial de un catalizador es una propiedad importante en la actividad catalítica, para el sistema CuO-TiO₂ ésta también se determinó por el método BET. En la tabla II-2 se presentan los resultados obtenidos y se puede observar que el área superficial de los catalizadores disminuye con el incremento de la temperatura de calcinación y aumenta con el incremento en el contenido de cobre. Este último hecho sugiere, al igual que en el sistema CuO-SiO₂, que el cobre(II) se introduce en la red de TiO₂, como lo indican nuestros resultados de TPR y ESR.

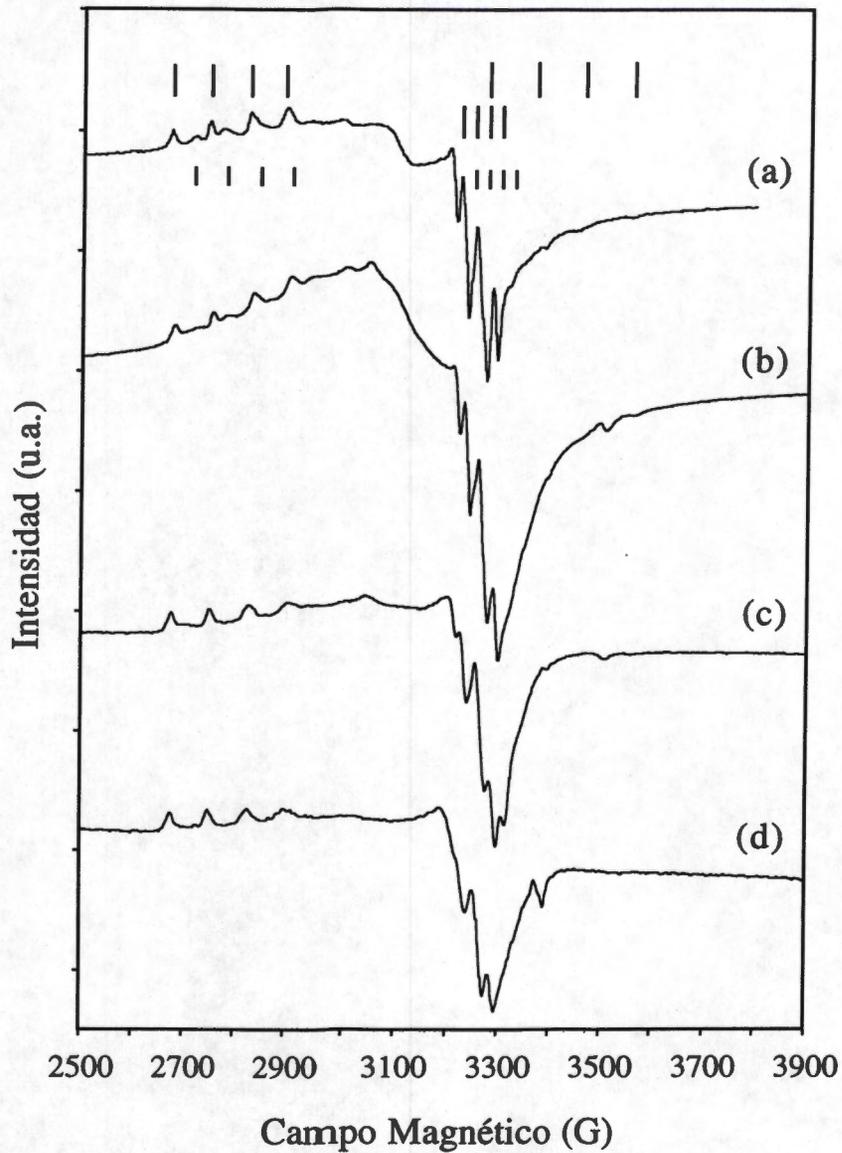


Figura II-6 Espectros ESR a 77 K de TCUO5 tratada a 698 K. (a) sin reducir, (b) reducida a 426 K, (c) reducida a 510 K y (d) reducida a 573 K.

Las líneas largas mostradas en (a) indican el HFS asignado a iones de cobre incorporados en la red de TiO_2 , y las líneas cortas el HFS debido a iones aislados de cobre superficial

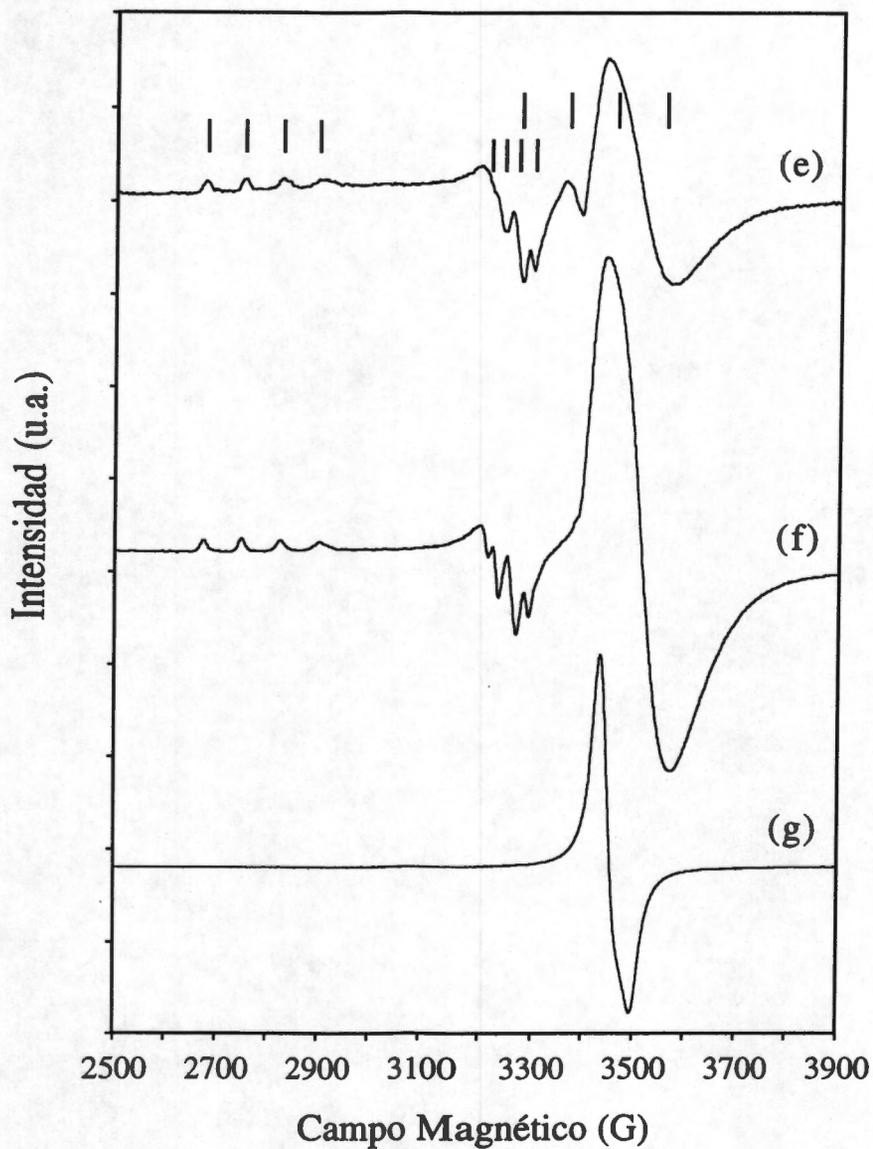


Figura II-6 (Cont.) Espectros ESR a 77 K de TCuO5 tratada a 698 K.
 (e) reducida a 623 K, (f) reducida a 673 K y (g) reducida a 1173 K.

Las líneas largas mostradas en (e) indican el HFS asignado a iones de cobre incorporados en la red de TiO_2

Tabla II-2
Área superficial específica.

Tratamiento térmico (K)	Catalizador	Área superficial (m ² /g)
623	TCuO-0	44
	TCuO-5	56
	TCuO-10	90
698	TCuO-0	21
	TCuO-5	40
	TCuO-10	61

La presencia de las especies superficiales de cobre se confirmó mediante estudios de XPS. En la tabla II-3 se encuentran resumidos los parámetros espectrales obtenidos por XPS para los catalizadores calcinados a 698 K. Las energías de amarre (BE en eV) para Ti 2p_{3/2} y O 1s son valores típicos de TiO₂ reportados por Shin y col. (20). La figura II-7 presenta los espectros XPS de los catalizadores TCuO5-2 y TCuO10-2.

En las figuras II-7(a) y II-7(b) se presentan los espectros XPS de los catalizadores TCuO5-2 y TCuO10-2. El pico Cu 2p_{3/2} presenta dos contribuciones: una a 932.6 eV y otra a 934.7 eV que han sido asociadas por Guerrero-Ruíz y col. (40) a especies reducidas de cobre y por Fierro (41) a especies -Cu-O-Ti-O- respectivamente. Esas señales están acompañadas por un pico satélite característico de cobre(II) (40). Las figuras II-7(c) y II-7(d) muestran los espectros XPS de los catalizadores después de la reducción a 523 K. Se puede observar que la línea satélite prácticamente desaparece, además, la intensidad del

Tabla II-3
Energías de amarre (eV) de electrones internos y relación atómica superficial (XPS) para muestras tratadas a 698 K.

Muestra	Tratamiento	Ti 2p _{3/2}	O 1s	Cu 2p _{3/2}	Cu/Ti at
TiO ₂	en vacío a 295	458.5	529.9(83) 531.6(17)	---	---
TiO ₂	reducido a 523 K	458.5	529.9(80) 531.4(20)	---	---
TiO ₂	reducido a 623 K	458.5	529.9(85) 531.5(15)	---	---
TCuO ₅	en vacío a 295	458.5	529.8(87) 531.4(13)	932.6(47) 934.7(27)	0.232
TCuO ₅	reducido a 523 K	458.5	529.9(88) 531.0(12)	932.6(85) 934.5(15)	0.221
TCuO ₅	reducido a 623 K	458.5	529.9(87) 531.1(13)	932.4	0.089
TCuO ₁₀	en vacío a 295	458.5	530.0(86) 531.6(14)	932.6(19) 934.8(45)	0.385
TCuO ₁₀	reducido a 523 K	458.5	529.9(86) 531.3(14)	932.4(92) 933.6(8)	0.150
TCuO ₁₀	reducido a 623 K	458.5	529.9(86) 531.3(14)	932.2	0.106

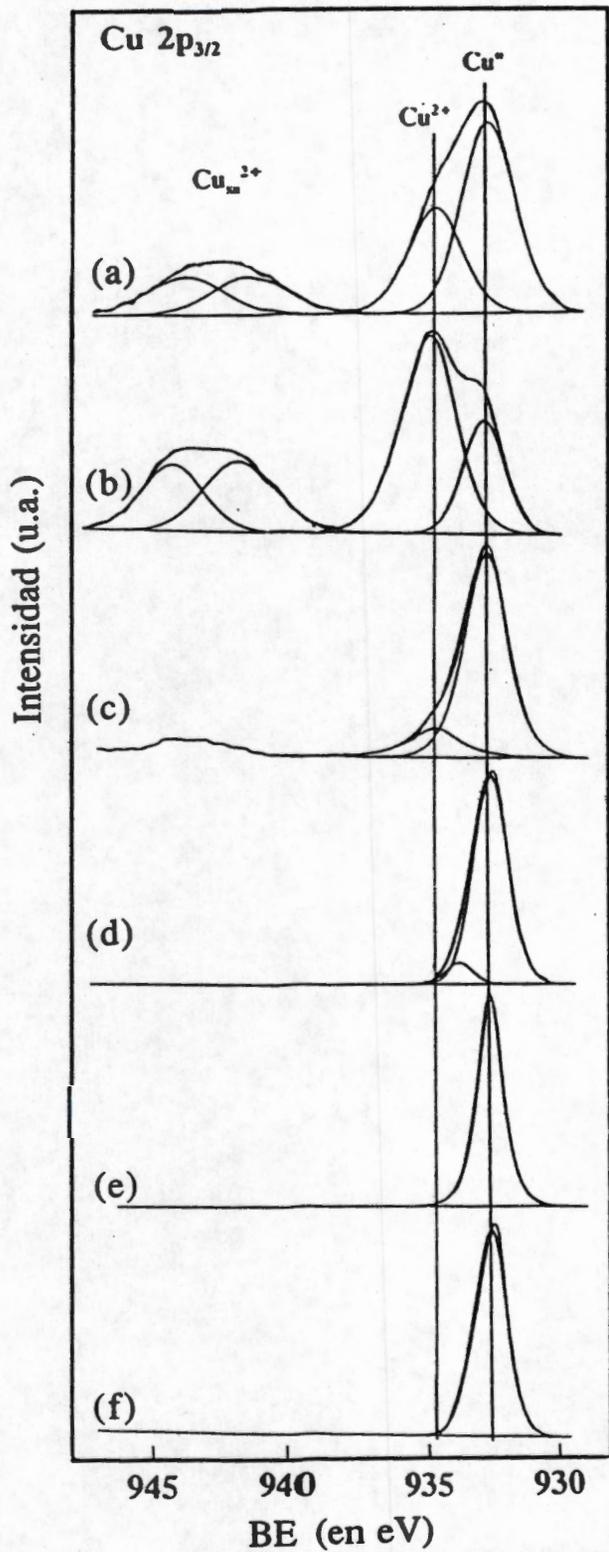


Figura II-7. Espectros XPS de la muestras tratadas a 698 K.
 (a) TCuO5, en vacío, (b) TCuO10, en vacío,
 (c) TCuO5, reducida a 523 K,
 (d) TCuO10, reducida a 523 K,
 (e) TCuO5, reducida a 623 K y
 (f) TCuO10, reducida a 523 K

pico asignado a $-\text{Cu-O-Ti-O}-$ disminuye. Cuando los catalizadores se reducen a 623 K, el espectro no muestra los picos satélite, lo cual indica la reducción completa de cobre superficial, y la energía de amarre observada corresponde a especies reducidas de cobre (19,40). La disminución en la relación de intensidades de las especies superficiales $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Ti}}$ puede deberse a la agregación de cobre en pequeñas partículas.

Del análisis de los resultados del presente capítulo se desprende que en los sistemas CuO-TiO_2 , al igual que en los sistemas CuO-SiO_2 , los iones cobre(II) existen en tres diferentes ambientes en los catalizadores: iones aislados de cobre(II) incorporados en la red de TiO_2 , iones aislados de cobre(II) sobre la superficie de TiO_2 y iones de cobre(II) formando agregados de CuO altamente disperso.

CAPÍTULO III

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS CuO-SiO₂ y CuO-TiO₂

III.1 ANTECEDENTES

Los óxidos de metales de transición se han convertido en materiales tecnológicamente importantes debido a su versatilidad. Como ejemplos podemos mencionar que, en la industria química, estos óxidos son componentes funcionales de los catalizadores utilizados en un gran número de procesos para convertir hidrocarburos básicos en otros materiales de mayor valor agregado.

Por ejemplo, la acetona, aunque es el alifático más simple de las cetonas, es el más importante en términos de tonelaje. Ésta se produce industrialmente vía oxidación de cumeno y deshidrogenación de 2-propanol. Otras rutas de preparación que se han desarrollado son: la oxidación directa de propeno (proceso Wacker-Hoechst) y la oxidación en fase líquida de 2-propanol (Shell).

La deshidrogenación en fase de vapor de 2-propanol generalmente se lleva a cabo en presencia de óxido de cobre, óxido de níquel y óxido de zinc como catalizadores; sin embargo, en fase líquida los catalizadores de níquel Raney son los más utilizados.

En trabajos a nivel más fundamental, Pepe y col. (76) han mostrado que la reacción de deshidrogenación de 2-propanol es utilizada como una reacción prueba para investigar la actividad y selectividad como una función del contenido de cobre y del estado de oxidación del mismo. Por otro lado, Petrakis y col (81), Vedrine y col. (82) y Ancion y col. (83) han mostrado que la transformación de 2-propanol sobre óxidos es considerada como una

reacción modelo ya que es posible correlacionar la selectividad con las propiedades fisicoquímicas del sólido. Además Luy y Parera (84) han observado en esta reacción, que la adición de una función metálica a un soporte ácido, puede cambiar la selectividad hacia los productos de deshidrogenación.

En particular, los catalizadores a base de cobre han generado un gran interés debido a que estos sistemas poseen propiedades selectivas muy adecuadas en reacciones que involucran hidrógeno. Klier y col. (68) han mostrado que los catalizadores Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al₂O₃ y Cu/ZnO/Cr₂O₃ en la síntesis de metanol, contienen un nuevo compuesto identificado como Cu⁺ disuelto en la red de ZnO, el cual es el componente activo en los catalizadores. La desactivación de los catalizadores en una mezcla CO/H₂ es explicada por estos autores debido a la reducción de Cu⁺ a cobre metálico que es inactivo, mientras que el efecto de O₂, H₂O y CO₂ en el aumento de la velocidad, es explicado debido a que el cobre se mantiene en estado activo; es decir, Cu⁺.

Ghiotii y col. (67) han establecido que para la síntesis de metanol, los catalizadores están basados en sistemas que contienen cobre tales como Cu/ZnO/Al₂O₃ y Cu/ZnO/Cr₂O₃ a varias composiciones. Además, estos catalizadores son altamente sensibles para la reacción de desplazamiento de CO. Pero en ambas reacciones, la naturaleza de los sitios activos aun permanece como una pregunta abierta.

Además, existen varios estudios que han sido dedicados a elucidar el papel del cobre en la catálisis de un gran número de reacciones. Jenck y Germain (69) estudiaron la hidrogenación selectiva de aldehídos y cetonas con catalizadores de Cu/Cr₂O₃, Phillipson y col. (70) estudiaron la hidrogenación parcial y estereoselectiva de alquinos, Blanco y col. (71) estudiaron la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno (CuONiO/Al₂O₃) y Matros y col. (72) estudiaron la oxidación de compuestos orgánicos en solución. Es importante mencionar también que el cobre es el principal componente del catalizador, a base de

metales no preciosos, que resulta más efectivo para la oxidación de monóxido de carbono (25, 73).

Algunos de los aspectos del comportamiento catalítico de los catalizadores a base de cobre, no se han comprendido del todo. Dentro de estos aspectos podemos mencionar:

i) El estado de oxidación del cobre.

La relación entre las propiedades catalíticas y sus estados de oxidación ha generado varios estudios que se acercan al problema de diferentes formas. Sin embargo, las conclusiones obtenidas no son uniformes en cuanto a la asignación del estado de oxidación de los sitios activos del cobre en reacciones de síntesis de metanol a partir de H_2 y CO. Así por ejemplo, un grupo de investigadores adjudican a los sitios de cobre metálico el papel central en la activación del H_2 y la adsorción de CO a la superficie oxidada (74), mientras que otro grupo (75), propone al ion cobre(I) como el principal sitio activo en la adsorción de CO y a la superficie oxidada (ZnO) como activadora del H_2 (73, 75).

Sobre reacciones de deshidrogenación/hidrogenación de alcoholes/cetonas, nos enfrentamos a una situación similar: algunos autores proponen al cobre(0) como sitio activo (19,76), otros autores sugieren al ion cobre(I) como responsable de la hidrogenación (77), y otros más consideran que la presencia simultánea de cobre(0) y sus óxidos, generan un efecto sinérgico que incrementa notablemente la actividad del catalizador (78).

ii) Efecto del soporte.

El comportamiento catalítico de catalizadores de cobre depende principalmente tanto de la naturaleza del soporte como de la distribución de las especies de cobre soportadas. Estos dos factores son importantes ya que determinan tanto la actividad como la selectividad. Recientemente se han estudiado catalizadores de cobre soportados en materiales distintos a la sílice o γ -alúmina. Centi y col. (55) y Boccuzzi y col. (56) prepararon catalizadores de cobre sobre TiO_2 , y han mostrado en la conversión de NO, que

iones aislados de cobre o CuO microcristalino tienen un comportamiento opuesto. Wang y col. (57) y Coq col. (59) encontraron que la actividad de catalizadores de cobre sobre zeolitas en la reacción de reducción de NO depende del número de iones Cu^{+2} . Y Shimokawabe y col. (30) prepararon catalizadores de cobre sobre ZrO_2 en los cuales los iones de cobre se encuentran en tres diferentes estados sobre el soporte. Como se puede observar el soporte además de actuar como estabilizador de las propiedades mecánicas y térmicas del catalizador, puede influir en el tipo de especies depositadas de cobre, por lo tanto estos soportes abren un gran campo de estudio.

Estas propiedades (estado de oxidación de cobre y soporte) están íntimamente ligadas entre ellas, y la importancia relativa que cobra cada una, depende en gran medida de la reacción que se lleve a cabo en el sistema catalítico.

Este capítulo tiene como objetivo estudiar la reacción de descomposición de 2-propanol en ausencia de aire, para los catalizadores CuO-SiO_2 y CuO-TiO_2 , caracterizados previamente, ya que esta reacción ha sido utilizada para correlacionar la selectividad de los catalizadores con las propiedades fisicoquímicas de los mismos (76). En nuestro caso, el estudio de la reacción de descomposición de 2-propanol se utilizó como un medio para investigar la actividad y selectividad hacia la deshidrogenación en función del contenido de cobre y su estado de oxidación.

III.2 PARTE EXPERIMENTAL

III.2.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La reacción de descomposición de 2-propanol se llevó a cabo en un reactor diferencial de vidrio Pyrex a presión atmosférica en ausencia de aire. El catalizador colocado en el interior del reactor (≈ 100 mg) se calienta hasta 673 K en flujo de helio. Después de permanecer 60 minutos en dichas condiciones, el catalizador se enfría a la temperatura de reacción (523 K). El reactor se alimenta con helio saturado con 2-propanol (Spectrum, 99.9%) a 287 K, a una velocidad de flujo de 3.6 L/h.

El análisis de los productos de la reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases equipado con detector de conductividad térmica y utilizando una columna de acero inoxidable de 2 m de longitud, empacada con Porapak Q.

III.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.3.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL SISTEMA CuO-SiO_2

En el estudio de cualquier proceso catalítico es necesario determinar la extensión de las reacciones no catalíticas (térmicas), y seleccionar las condiciones óptimas para el estudio de la reacción puramente catalítica. Con este fin, se estudió la descomposición de 2-propanol en ausencia de catalizador en el intervalo de temperatura de 298-673 K. Los resultados obtenidos muestran que no se presenta actividad alguna en este intervalo.

Además, bajo nuestras condiciones experimentales se encontró que el SiO_2 , en el intervalo de temperatura de 323-673 K, es totalmente inactivo tanto en la reacción de deshidratación, como en la reacción de deshidrogenación de 2-propanol, en acuerdo con los resultados encontrados por Biaglow y col. (86), y a diferencia de los resultados encontrados por Swain y col. (85) en su estudio de la reacción de 2-propanol a temperatura programada. Esto puede ser explicado por la diferencia de grupos -OH tanto en nuestros materiales como en los de Biaglow con respecto a los de Swain, debido a que un incremento, tanto en el tiempo de calcinación como en la temperatura de calcinación, provoca una substancial pérdida de los grupos -OH. Nosotros hemos observado, tanto en los perfiles DTA (figura I-1), como en los espectros FTIR (figura I-2) una fuerte pérdida de grupos -OH en los catalizadores, resultados que están en concordancia con la literatura (29,33,34). Por lo tanto, si los catalizadores SCuO presentan actividad en la reacción de descomposición de 2-propanol, ésta debe ser atribuída exclusivamente a la fase activa, en este caso, cobre.

En la figura III-1, se muestra la conversión total en función del tiempo y en la figura III-2 se muestra la selectividad en función del tiempo para los catalizadores SCuO-5 y SCuO-10 tratados a 673 K y 1073 K.

De la figura III-1 se puede observar que la actividad de los catalizadores SCuO-5 y SCuO-10 calcinados a 673 K, se incrementa con el tiempo hasta alcanzar un máximo. Por otra parte, los catalizadores SCuO-5 y SCuO-10 calcinados a 1073 K no muestran el periodo de inducción, y la actividad de estos catalizadores es desde el inicio alta y se mantiene estable.

El periodo de activación inicial es probablemente debido a las condiciones empleadas durante el tratamiento del catalizador, antes de la reacción. Rodríguez-Ramos y col. (88) han mostrado, mediante estudios de XPS, que cuando los catalizadores son pretratados en nitrógeno y entonces utilizados en la reacción de deshidrogenación de

**Figura III-1. % Conversión total
para los catalizadores SCuO
en la reacción de 2-propanol**

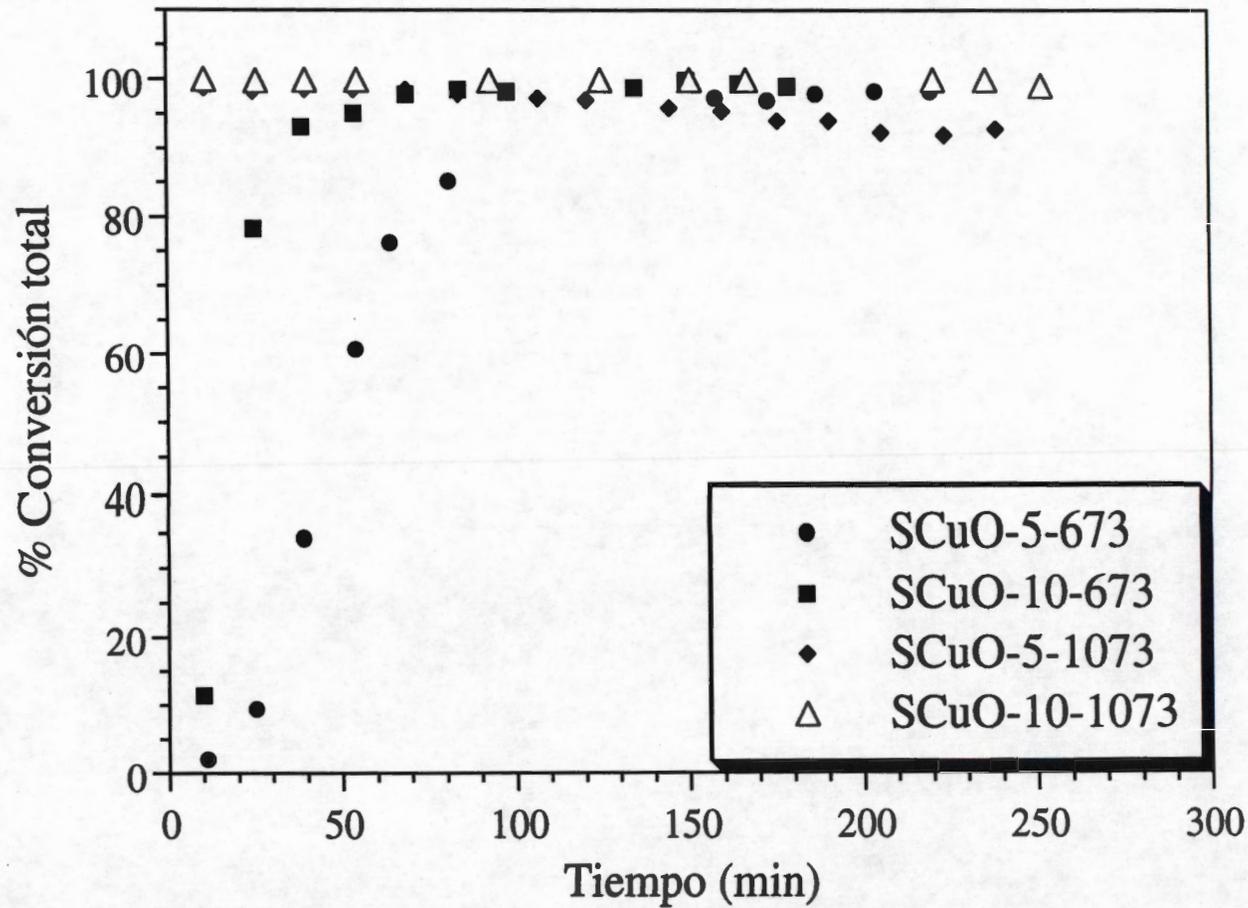
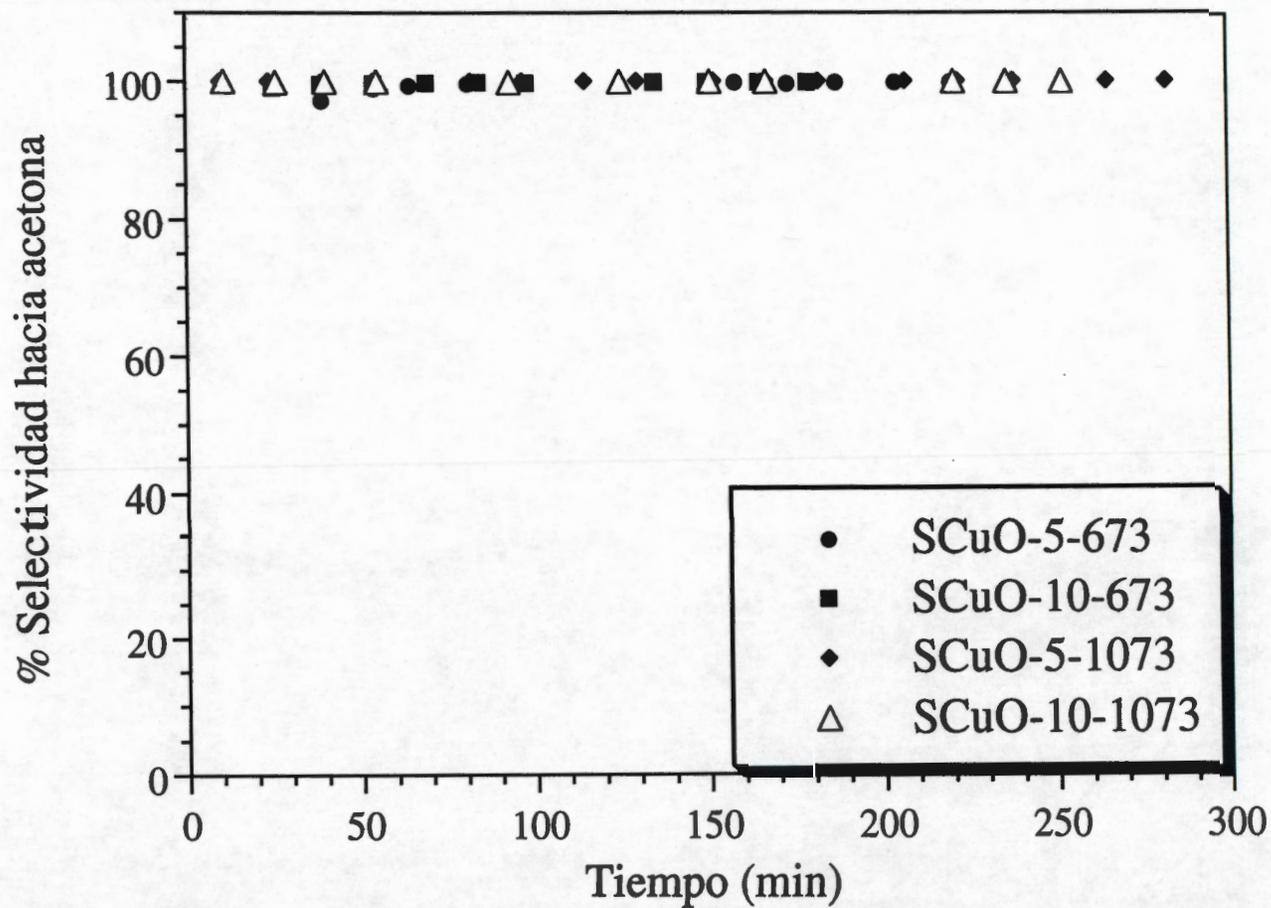


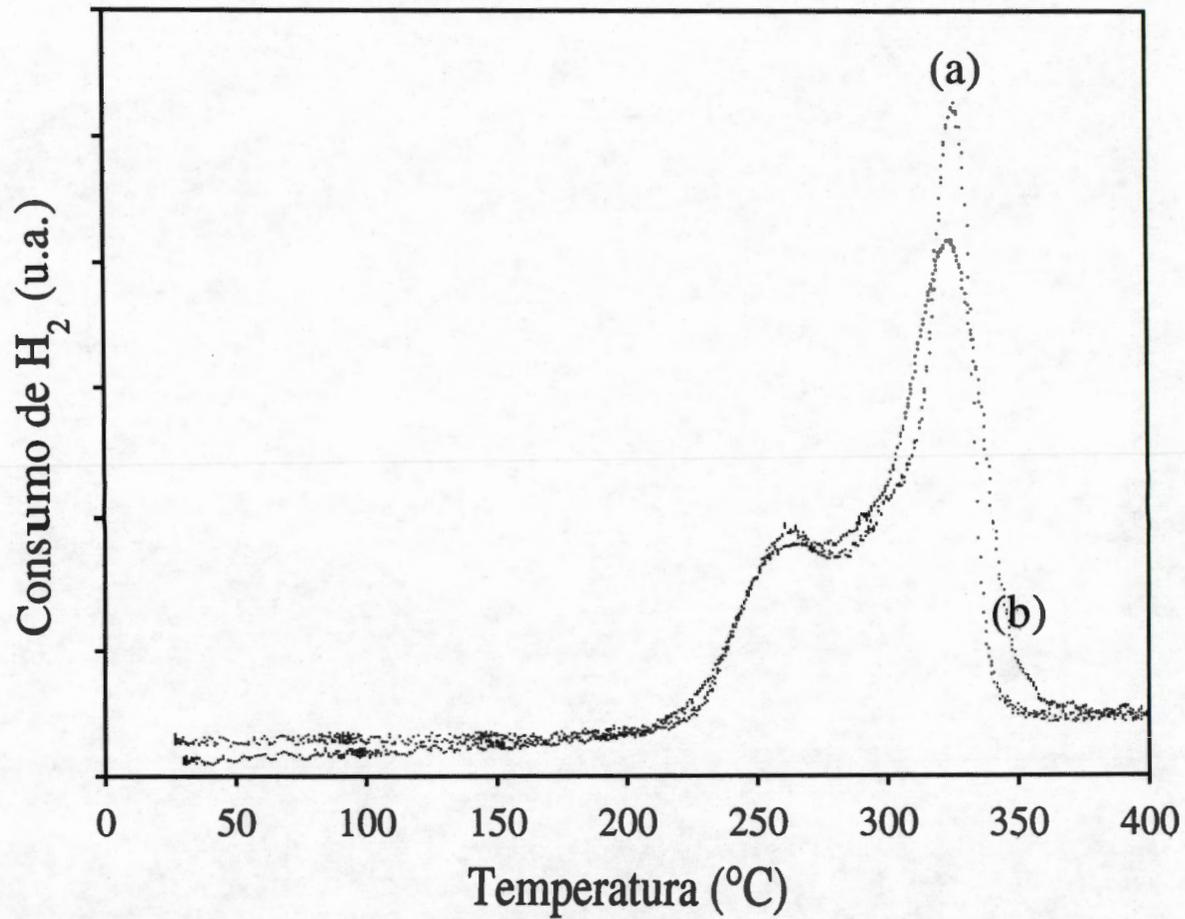
Figura III-2. % Selectividad a acetona para los catalizadores SCuO en la reacción de 2-propanol



metanol, el cobre se reduce (Cu^0 y/o Cu^+). En nuestros catalizadores, probablemente sólo una pequeña parte de los iones cobre(II) son capaces de reducirse a 673 K, mediante el pretratamiento. Así, el hidrógeno producido en la reacción, puede continuar con la reducción de los iones cobre(II) y de este modo incrementar el número de sitios activos y, consecuentemente, la actividad catalítica observada está en concordancia con los resultados de Rodríguez-Ramos y col. (88). La estabilización de las especies reducidas de cobre en los catalizadores ocurre después de tiempos cortos en flujo (≈ 100 min), ya que después de este periodo no se observan cambios, ni en la actividad (figura III-1), ni en la selectividad (figura III-2). Díaz y col. (89), mediante microscopía electrónica de alta resolución del catalizador SCuO-5 calcinado a 673 K, observaron pequeños cristalitas de óxido de cobre en la superficie amorfa de SiO_2 , mientras que estas estructuras no se observaron en el catalizador calcinado a 1073 K. Por lo tanto, suponemos que en los catalizadores calcinados a altas temperaturas, sólo una parte de los iones cobre(II) cambian a Cu^0 y/o Cu^+ , por efecto del tratamiento previo del catalizador y que estas especies, producen hidrógeno en la reacción de deshidrogenación de 2-propanol, que a su vez provoca que los iones cobre(II) se reduzcan en los primeros instantes de la reacción, con lo cual no es posible observar el periodo de inducción. Para poder confirmar este comportamiento, se realizaron estudios de TPR del catalizador SCuO-5 tratado a 1073 K, bajo el mismo pretratamiento. En la figura III-3 se puede observar que el consumo de hidrógeno del catalizador se ve ligeramente disminuído, debido a que solo una parte de los iones cobre(II) se transforman a Cu^0 y/o Cu^+ , como consecuencia del tratamiento previo.

Con el fin de conocer cual es el estado de oxidación del catalizador después de la reacción, se realizó un estudio de TPR y ESR al catalizador utilizado en la reacción de descomposición de 2-propanol, y los resultados obtenidos, tanto por el perfil TPR como por los espectros ESR, no mostraron los picos correspondientes o señales de iones cobre(II). De estos resultados podemos inferir que los iones cobre(II) se reducen a cobre(0) durante el curso de la reacción.

Figura III-3 Perfiles de reducción del catalizador SCuO-5 calcinado a 1070 K
(a) sin tratamiento; (b) flujo de He



La elucidación del estado de oxidación del sitio activo en los catalizadores a base de cobre, es tema de controversia. Hubaut y col. (77), en la reacción de hidrogenación de alcoholes con catalizadores a base de cobre, sugieren que el ion cobre(I) es el sitio activo para la reacción. Por otro lado, Cunningham y col. (78) en su estudio de la deshidrogenación de 2-propanol, consideran que la presencia simultánea de cobre(0) y alguno de sus óxidos forman la fase activa. Sin embargo, nuestros resultados experimentales nos permiten descartar estas opciones, ya que por los estudios de TPR y ESR podemos decir, al igual que lo proponen Sivaraj y col. (27) en la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol, Pepe y col. (76) en la reacción de descomposición de 2-propanol y Rodríguez-Ramos y col. (88) en la reacción de deshidrogenación de metanol, que la fase activa para la reacción de deshidrogenación de 2-propanol es cobre(0) y no cobre(II), ni cobre(I). Finalmente en las tablas III-1 y III-2 se muestra que después de un cierto tiempo de reacción, la actividad de los catalizadores permanece alta y constante.

III.3.2 EFECTO DEL PRETRATAMIENTO SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL SISTEMA CuO-SiO_2

Fierro y col. (87), estudiando la reacción de deshidrogenación de 2-propanol con catalizadores Cu/SiO_2 , han encontrado evidencia experimental que muestra que los procesos de activación y desactivación se presentan simultáneamente. Esto es evidente en muchas reacciones en las cuales, la actividad catalítica presenta un máximo después de un cierto tiempo de reacción. En esta situación, el proceso de activación es dominante durante el periodo en el cual la actividad se incrementa, mientras que cuando la actividad disminuye el periodo de desactivación es el dominante (90,91). En otras palabras, en esos sistemas, la evolución observada de la actividad es la suma del proceso de activación, en el cual se incrementa el número de sitios activos (por ejemplo: la reducción de óxidos en hidrogenaciones con catalizadores metálicos) y del proceso de desactivación, el cual tiende

Tabla III-1. Actividad y Selectividad a 10 min de reacción para los catalizadores SCuO.

Catalizador	Temperatura Calcinación (K)	% Conversión total	% Selectividad hacia acetona
SCuO-0	673	0	0
SCuO-5	673	2	100
SCuO-10	673	5	100
SCuO-0	1073	0	0
SCuO-5	1073	98	100
SCuO-10	1073	98	100

Temperatura de reacción = 523 K
 Velocidad de flujo = 3.6 L/h
 Presión de vapor de 2-propanol = 21.2 Torr

Tabla III-2. Actividad y Selectividad a 100 min de reacción para los catalizadores SCuO.

Catalizador	Temperatura Calcinación (K)	% Conversión total	% Selectividad hacia acetona
SCuO-0	673	0	0
SCuO-5	673	97	100
SCuO-10	673	98	100
SCuO-0	1073	0	0
SCuO-5	1073	96	100
SCuO-10	1073	96	100

Temperatura de reacción = 523 K
 Velocidad de flujo = 3.6 L/h
 Presión de vapor de 2-propanol = 21.2 Torr

a reducir el número de sitios disponibles (por envenenamiento, depósito de coque, sinterización, transformaciones de fase). Entre las reacciones en las cuales la actividad presenta un máximo en función del tiempo, está la deshidrogenación de alcoholes (78,84).

En esta parte de la tesis se estudia el efecto del tratamiento térmico previo del catalizador SCuO-5 en la actividad catalítica, con el fin de verificar si se presentan tanto el proceso de activación como el de desactivación, y de esta forma tener un mejor entendimiento de esos procesos. Para realizar lo anterior, el catalizador se trató de la siguiente manera:

- 1). Reactivación en flujo de helio a 523 K por una hora y posteriormente reacción en flujo de helio a la misma temperatura.
- 2). Muestra desactivada y tratada en flujo de aire a 523 K durante una hora y después reacción a la misma temperatura en flujo de helio.
- 3). Muestra desactivada y tratada en flujo de hidrógeno a 523 K durante una hora y posteriormente reacción a la misma temperatura en flujo de helio.

Podemos observar que la actividad del catalizador inicialmente se incrementa con el tiempo hasta alcanzar un máximo (~95% de conversión), y entonces se desactiva rápidamente (figura III-4a). Tanto la velocidad de incremento, como la de disminución de la actividad, dependen de las condiciones experimentales empleadas.

En las figuras III-4b y III-4c se muestra el efecto del tratamiento (en aire y en hidrógeno respectivamente) en el catalizador desactivado. Podemos observar que este tratamiento provoca, que la conversión máxima del catalizador se recobre parcialmente (90% de conversión en el primer caso y 77% de conversión en el segundo), pero posteriormente se desactiva.

Figura III-4a. % Conversión total para el catalizador SCuO-5 fresco tratado en He a 523 K y reacción

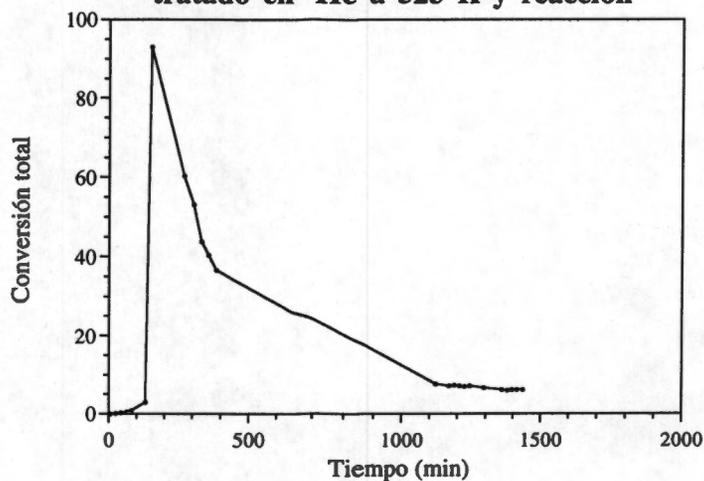


Figura III-4b. % Conversión total para el catalizador SCuO-5 desactivado, tratado en aire a 523 K y reacción

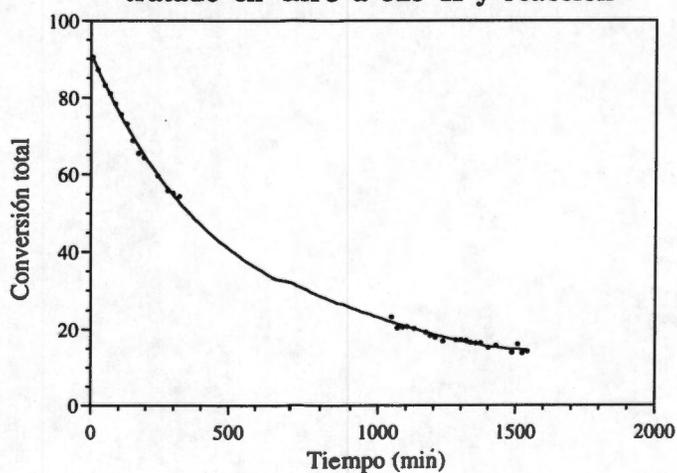
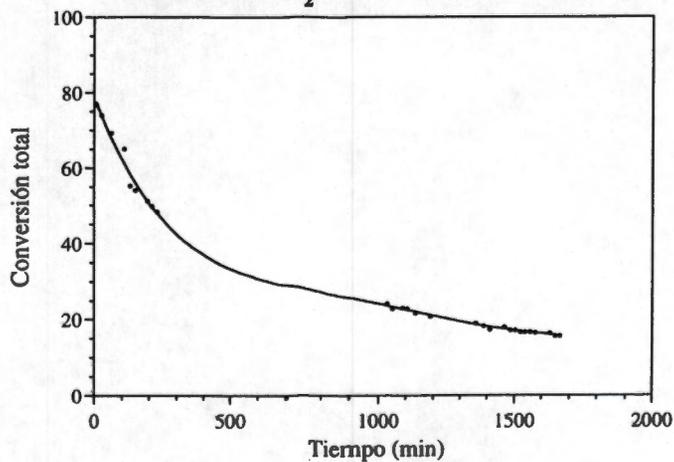


Figura III-4c. % Conversión total para el catalizador SCuO-5 desactivado, tratado en H₂ a 523 K y reacción



La evolución de la actividad catalítica en nuestro caso sugiere la presencia de los procesos de activación y desactivación (figura III-4a), lo cual concuerda con los resultados encontrados por Fierro y col. (87) en esta misma reacción. El periodo de activación inicial es una consecuencia de las condiciones empleadas durante el pretratamiento, como lo han demostrado Cuningham y col. (78) en la reacción de deshidrogenación de 2-propanol. Sólo parte del CuO es capaz de reducirse a 523 K. Puede verse claramente que el periodo de activación requiere de mayor tiempo (figura III-4a), debido a que la temperatura del pretratamiento es menor (respecto a los catalizadores pretratados a 673 K (figura III-1)) y así, el hidrógeno producido en la reacción puede continuar con la reducción del CuO, originando de este modo, un incremento en el número de sitios activos y consecuentemente, en la actividad catalítica observada (88). Sin embargo, la figura III-4a también muestra que, después de un cierto tiempo de reacción, la desactivación del catalizador provoca una disminución neta en la actividad.

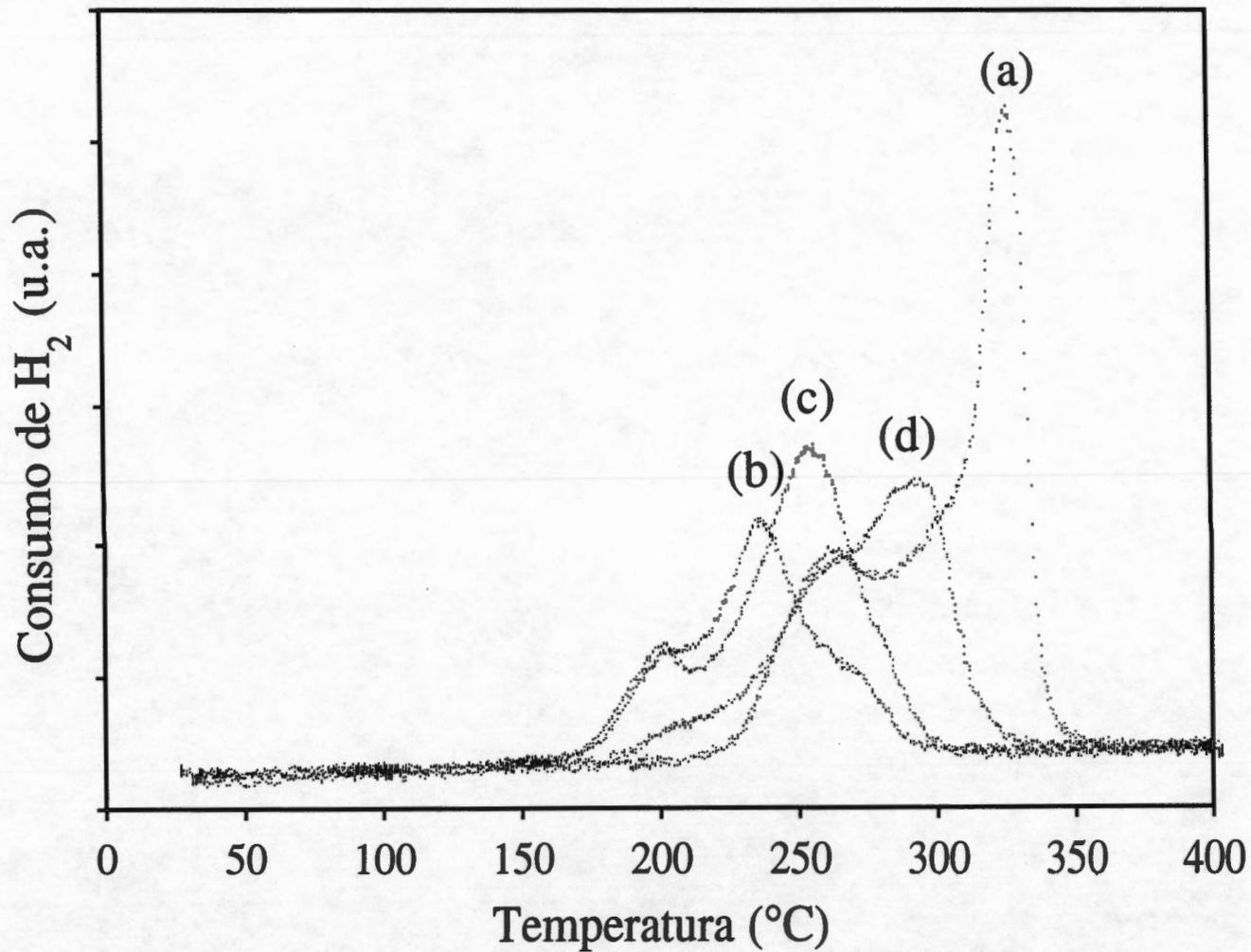
Dadas las características del sistema estudiado, existen tres posibilidades que originan la desactivación: (i) sinterización de las partículas metálicas de cobre; (ii) depósito de coque sobre la superficie del catalizador; (iii) envenenamiento de la superficie activa por cloro y/o azufre. La última posibilidad es desechada debido a la pureza de los reactivos utilizados.

La desactivación observada podría atribuirse a la sinterización de las partículas metálicas de cobre durante la reacción, de acuerdo con la explicación de Pepe y col. (75,92,93) para este tipo de sistemas. La reactivación del catalizador después del tratamiento en aire y luego en hidrógeno, podría explicarse como resultado de que: (1) se recobra la fase CuO original por la oxidación del cobre metálico sinterizado, y (2) se regenera la fase de cobre metálico por la reducción con hidrógeno, provocando que la actividad catalítica se recupere. Existe información en la literatura sobre sistemas catalíticos con un comportamiento similar al mostrado en este caso (94-96). Con el fin de comprobar

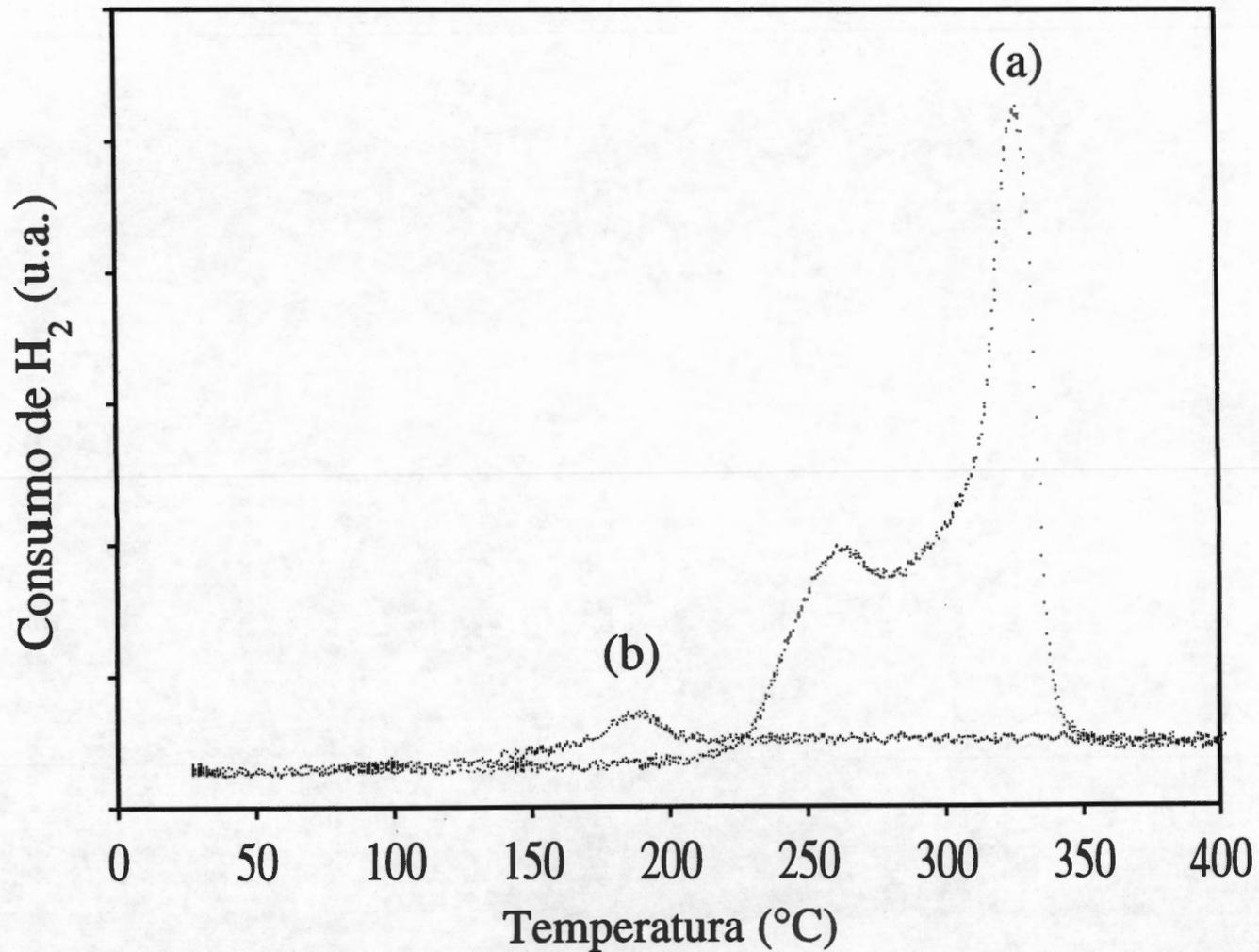
sí ésta es la causa de la desactivación de los catalizadores, éstos se estudiaron mediante TPR, previo tratamiento en aire, para poder observar si se recobra la fase CuO original por la oxidación del cobre metálico sinterizado. En la figura III-5 se muestra el perfil del catalizador, y puede observarse que los picos del perfil de reducción se desplazan a menor temperatura y que la intensidad de los picos se ve disminuída, no importando el tiempo de tratamiento en aire. De acuerdo con esto, podemos pensar que ésta tampoco es la causa de la desactivación.

Por lo tanto, el depósito de coque sobre la superficie del catalizador parece ser la causa mas probable de la desactivación observada, en acuerdo con Parera y col. (84), que muestran que en reacciones de descomposición de alcoholes, en las que cuando se deposita sobre el catalizador una pequeña cantidad de coque, la actividad en la reacción de deshidrogenación disminuye rápidamente, este comportamiento también se observa en nuestros resultados (figura III-4a). De acuerdo con esta propuesta, la reactivación del catalizador después del tratamiento en aire (figura III-4b), y luego en hidrógeno (figura III-4c), podría explicarse asumiendo que el coque puede limpiarse mejor con aire que con hidrógeno, por la actividad observada, pero que no se limpia totalmente ya que no se recupera la actividad catalítica inicial. Si una pequeña parte del coque queda en el catalizador, éste actúa como catalizador para la formación de coque adicional y por eso se desactiva. Con el fin de comprobar si ésta es la causa de la desactivación, se estudió el catalizador después de reacción, por TPR (figura III-6). Se puede observar que hay consumo de hidrógeno, que podemos atribuir a la descomposición del coque. Por lo tanto, creemos que el depósito de coque sobre la superficie del catalizador es la causa de la desactivación.

**Figura III-5. Perfiles de reducción del catalizador SCuO-5 tratado a 1073 K:
(a) sin tratamiento; (b) Aire (250°C) 1 h;
(c) Aire (250°C) 16 h; (d) Aire (400°C) 1 h**



**Figura III-6. Perfiles de reducción del catalizador SCuO-5 tratado a 1073 K:
(a) sin tratamiento; (b) después de reacción**



III.3.3 EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN EL SISTEMA CuO-SiO₂ (SCuO).

Con el fin de realizar un estudio comparativo, que permitiese obtener mayor información acerca del comportamiento catalítico del sistema SCuO (sol-gel), se prepararon catalizadores de cobre soportados en SiO₂ por dos diferentes métodos:

Método de impregnación. La preparación de los catalizadores por el método de impregnación se llevó a cabo de la siguiente manera: El soporte, que se preparó por el método sol-gel (SiO₂), se impregnó con una solución alcohólica de acetato de cobre (II) monohidratado Cu(CH₃COO)₂·H₂O (Merck, >99%) en concentración adecuada para obtener el porcentaje de CuO deseado con respecto al peso del soporte. El solvente se evaporó lentamente, posteriormente el sólido se colocó en la estufa a 383 K por 12 horas. El catalizador se calcinó en una mufla en atmósfera de aire, primero a 373 K por una hora y posteriormente, a 673 K durante 72 horas a una velocidad de calentamiento de 5 K/min.

Mezcla mecánica. La preparación de los catalizadores a partir de la mezcla mecánica de óxidos se hizo de la siguiente manera: En un mortero de ágata se colocaron las cantidades correspondientes de los componentes: CuO y SiO₂. Los sólidos se mezclaron con ayuda de un pistilo en presencia de alcohol por espacio de 30 min. Posteriormente se transfirieron a un ultrasonido por otros 30 min. La muestra se colocó en una estufa a 353 K durante 12 horas. Finalmente el sólido se calcinó en una mufla en atmósfera de aire primero a 373 K por una hora, y posteriormente a 673 K durante 72 horas a una velocidad de calentamiento de 5 K/min.

En esta parte del trabajo solo se estudió el comportamiento de los catalizadores tratados previamente en helio a 673 K por una hora. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas III-3 y III-4, donde se presenta la actividad catalítica para los catalizadores SCuO preparados por los diferentes métodos en la reacción de 2-propanol.

Tabla III-3. Actividad y Selectividad a 10 min de reacción para los catalizadores SCuO

Catalizador 5% mol	Temperatura Calcínación (K)	% Conversión total	% Selectividad hacia acetona
Sol-Gel	673	2	100
Tradicional	673	96	100
Mezcla Mecánica	673	16	100

Temperatura de reacción = 523 K

Velocidad de flujo = 3.6 L/h

Presión de vapor de 2-propanol = 21.2 Torr

Tabla III-4. Actividad y Selectividad a 100 min de reacción para los catalizadores SCuO

Catalizador 5% mol	Temperatura Calcínación (K)	% Conversión total	% Selectividad hacia acetona
Sol-Gel	673	97	100
Tradicional	673	100	100
Mezcla Mecánica	673	4	100

Temperatura de reacción = 523 K

Velocidad de flujo = 3.6 L/h

Presión de vapor de 2-propanol = 21.2 Torr

Se puede observar que la actividad al inicio de la reacción es mayor para el catalizador preparado por el método tradicional de impregnación, que la mostrada por el catalizador preparado por sol-gel. Esto puede ser explicado en base a que parte de la fase activa de este catalizador (sol-gel) se introduce en la matriz del soporte (como se ha mostrado en el capítulo I). Además, puede verse que el catalizador preparado por impregnación presenta un comportamiento semejante al que presentan los catalizadores SCuO-5 y SCuO-10 calcinados a 1073 K, es decir, una actividad alta y estable. Este hecho puede ser explicado suponiendo que las especies presentes en los catalizadores calcinados a altas temperaturas y el catalizador impregnado, se reduen en los primeros instantes de la reacción y por esta razón, presentan actividad catalítica inicial alta. Respecto al catalizador preparado mediante mezcla mecánica, se puede observar que es el que presenta menor actividad y además se desactiva. Esto se puede explicar con base en los resultados de TPR (figura III-7), donde se muestra que para reducir este catalizador, se requiere una temperatura mayor, lo cual implica que se tienen partículas de óxido de cobre de mayor tamaño y por lo tanto, se tiene menos sitios activos, por esta razón es que se observa la actividad tan baja.

III.3.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL SISTEMA CuO-TiO₂

Con el propósito de estudiar el efecto del soporte en la actividad catalítica, se prepararon catalizadores de CuO sobre TiO₂, como se describió en el capítulo II de esta tesis. En relación a los estudios realizados con el soporte puro obtenido por el método sol-gel (TiO₂), del cual es bien conocida su actividad en la reacción de deshidratación de 2-propanol para producir propeno y agua (80), en el presente trabajo se ha confirmado que el pretratamiento del catalizador, no produce variaciones ni en la actividad, ni en la selectividad como se puede observar en las tablas III-5 y III-6.

Figura III-7. Perfiles de reducción del catalizador SCuO-5 tratado a 673 K y preparado por el método: (a) Sol-Gel; (b) Tradicional; (c) Mezcla Mecánica

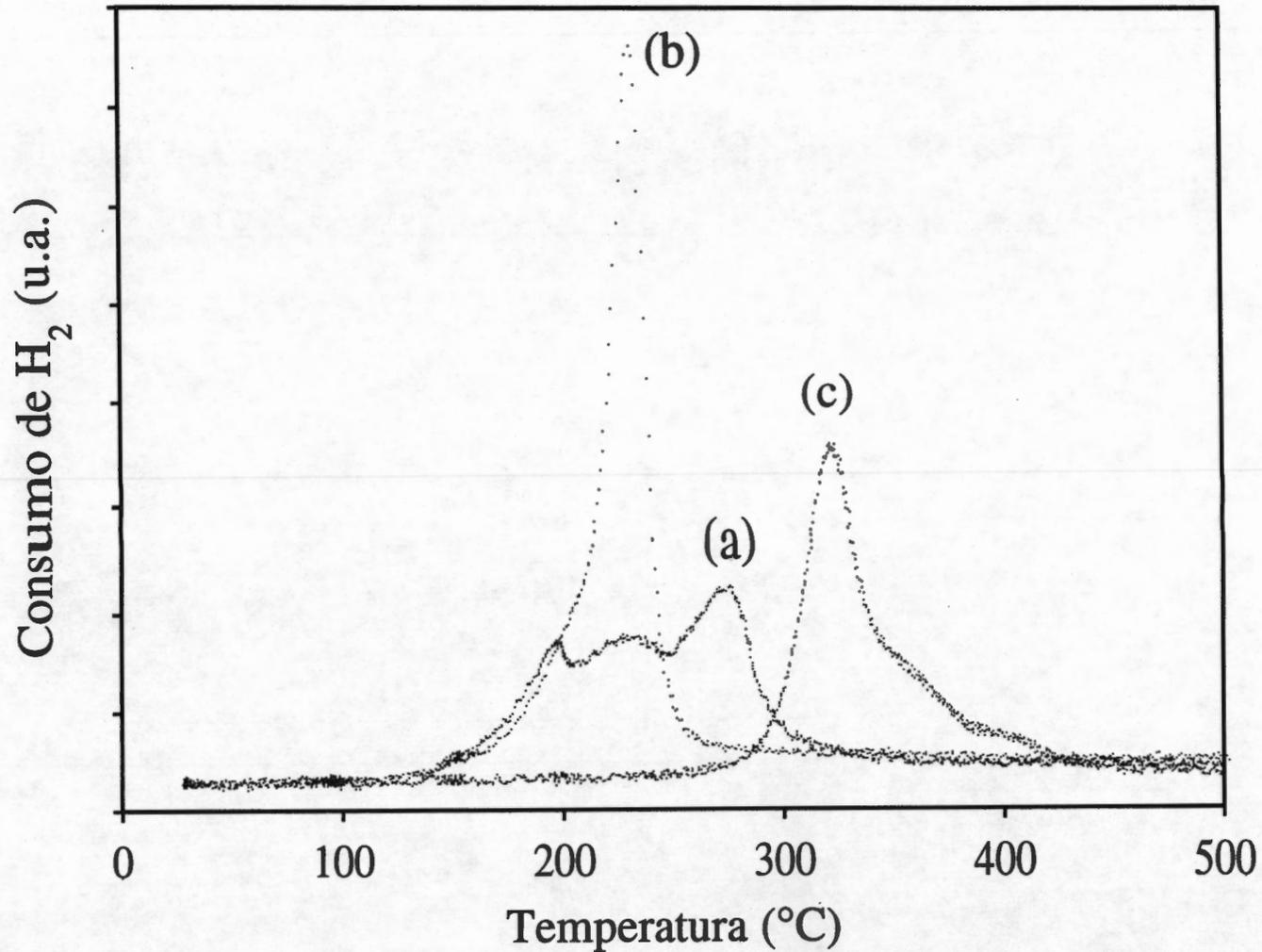


Tabla III-5. Actividad y Selectividad a 10 min de reacción para los catalizadores TCuO

Catalizador	Temperatura Calcinación (K)	% Conversión Total	% Selectividad hacia propeno	% Selectividad hacia acetona
TCuO-0	623	18	100	0
TCuO-5	623	41	51	49
TCuO-10	623	45	53	47
TCuO-0	698	5	100	0
TCuO-5	698	26	53	47
TCuO-10	698	38	57	43

Temperatura de reacción = 523 K
 Velocidad de flujo = 3.6 L/h
 Presión de vapor de 2-propanol = 22.1 Torr

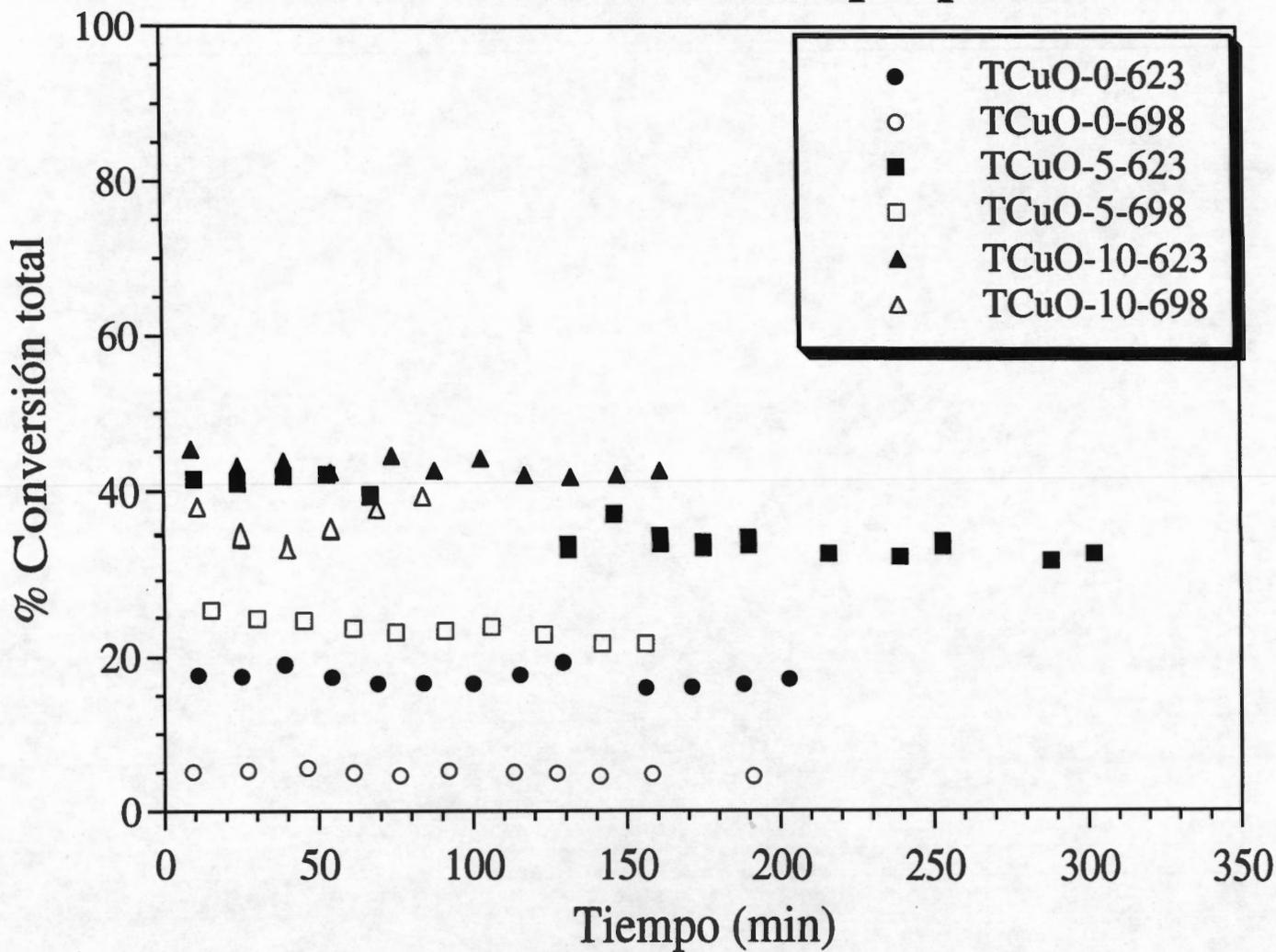
Tabla III-6. Actividad y Selectividad a 100 min de reacción para los catalizadores TCuO

Catalizador	Temperatura Calcinación (K)	% Conversión Total	% Selectividad hacia propeno	% Selectividad hacia acetona
TCuO-0	623	18	100	0
TCuO-5	623	37	55	45
TCuO-10	623	44	64	36
TCuO-0	698	5	100	0
TCuO-5	698	24	64	36
TCuO-10	698	40	66	34

Temperatura de reacción = 523 K
 Velocidad de flujo = 3.6 L/h
 Presión de vapor de 2-propanol = 22.1 Torr

Cuando el cobre es adicionado, el catalizador, además de presentar actividad en la reacción de deshidratación, presenta también actividad en la reacción de deshidrogenación de 2-propanol. En la figura III-8 se muestra la variación de la conversión total en función del tiempo, para los catalizadores TCuO-0 TCuO-5 y TCuO-10 tratados a 623 K y 698 K. Puede observarse, que a diferencia del sistema SCuO, estos catalizadores (TCuO) no presentan el periodo de inducción mostrado por el sistema SCuO. Este periodo de inducción se explicó primero por las condiciones empleadas durante el tratamiento del catalizador y segundo por el hidrógeno producido en la reacción. Pero el hecho de que no se presente el periodo de inducción en estos sistemas (TCuO) puede ser explicado debido a que el TiO_2 genera agua que probablemente reoxida al cobre y por lo tanto la cantidad de cobre reducido necesario para la reacción de deshidrogenación siempre es mucho menor (y por lo tanto la actividad) que en los sistemas SCuO por la presencia de un agente oxidante. Además, puede observarse que la conversión total depende del contenido de cobre para los catalizadores TCuO tratados a 623 K y 698 K. Pepe y col. (75) en la reacción de descomposición de 2-propanol con catalizadores de $Cu-Al_2O_3$, muestran que al incrementar el contenido de cobre se produce por un lado una disminución marcada en la actividad en la reacción de deshidratación, pero por otro se produce un incremento en la actividad en la reacción de deshidrogenación. En las tablas III-5 y III-6 se puede observar que a medida que se incrementa el contenido de cobre por un lado la actividad en la deshidrogenación aumenta, pero por el otro la actividad en la deshidratación disminuye en acuerdo a los resultados de Pepe y col. (75).

Figura III-8. % Conversión total para los catalizadores TCuO en la reacción de 2-propanol



CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados presentados y discutidos en esta tesis respecto a los catalizadores de cobre soportado en SiO_2 y TiO_2 , con los mismos contenidos de cobre y preparados por el método sol-gel mediante la técnica para la obtención de polvos, podemos concluir que:

El método de preparación elegido permite obtener catalizadores de cobre altamente dispersos independientemente del soporte, del contenido de cobre y de la temperatura de calcinación.

Para los dos soportes se comprueba, a través de diferentes técnicas espectroscópicas, la existencia de tres diferentes especies de cobre(II) presentes en los catalizadores: uno dentro de la matriz (SiO_2 o TiO_2) y dos más en la superficie, uno en forma de iones aislados dispersos y otro formando cúmulos de CuO .

Conforme se aumenta la temperatura de calcinación de los catalizadores (SCuO , TCuO), se provoca una disminución del área superficial y a medida que se incrementa el contenido de cobre, el área superficial se incrementa.

El catalizador SCuO-0.0 (SiO_2) es totalmente inactivo en la reacción de descomposición de 2-propanol. Por lo tanto, la actividad mostrada por los catalizadores SCuO-5 y SCuO-10 , se atribuye a la fase activa, en este caso cobre. Además, estos sistemas son totalmente selectivos en la reacción de deshidrogenación de 2-propanol.

Los catalizadores SCuO presentan un periodo de inducción debido, a que sólo una pequeña cantidad de los iones cobre(II) son capaces de reducirse durante el pretratamiento. Este hecho se confirmó mediante TPR. El estado de oxidación de cobre después de la reacción es cobre(0), lo cual se verificó por TPR y ESR.

Cuando el sistema SCuO-5 se somete diferentes pretratamientos, se presentan los procesos de activación y desactivación. Consideramos que el depósito de coque en la superficie activa del catalizador, es la causa de la desactivación.

Al comparar la actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación de 2-propanol, con catalizadores de CuO-SiO₂, preparados por diferentes métodos, se observa que el catalizador con mayor actividad es el impregnado, después el sol-gel y por último la mezcla mecánica. Sin embargo, después de un tiempo la actividad del catalizador sol-gel es comparable a la del impregnado.

Cuando el soporte es TiO₂, los catalizadores a base de cobre presentan actividad tanto en la reacción de deshidrogenación, como en la deshidratación de 2-propanol. Debido a que se presentan las dos reacciones simultáneamente, el periodo de inducción que se observa en el sistema SCuO, aparentemente no se presenta en este caso, por la presencia de agua.

Aún teniendo presentes en la superficie las mismas especies de cobre(II), el comportamiento catalítico de los catalizadores SCuO y TCuO en la reacción de descomposición de 2-propanol es diferente. Esto confirma que el comportamiento catalítico de catalizadores de cobre no sólo depende de las especies de cobre soportadas, sino también de la naturaleza del soporte.

BIBLIOGRAFÍA

1. K. Tadanaga, S. Ito, T. Minami y N. Tohge, *J. Non-Cryst. Solids*, **201**, 231 (1996).
2. E. Haro, S. Vargas, R. Arroyo, R. Rodríguez y R. Diamant, *MRS Bulletin*, **31** (3), 329 (1996).
3. D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, S. Pigoni y G. Gnappi, *J. Non-Cryst. Solids*, **192 y 193**, 490 (1995).
4. Y. Kanno, *J. Mater. Res.*, **9** (9), 2323 (1994).
5. G. De, A. Licciulli y M. Nacucchi, *J. Non-Cryst. Solids*, **201**, 153 (1996).
6. A. Shames, O. Lev y B.I. Kuyavskaya, *J. Non-Cryst. Solids*, **163**, 105 (1993).
7. G. De, M. Epifani y A. Licciulli, *J. Non-Cryst. Solids*, **201**, 250 (1996).
8. I.M.L. Billas, W.A. de Heer y A. Chatelain, *J. Non-Cryst. Solids*, **179**, 316 (1994).
9. T.K. Kundu y D. Chakravorty, *J. Mater. Res.*, **9** (10), 2480 (1994).
10. J. Yan, A.M. Buckley y M. Greenblatt, *J. Non-Cryst. Solids*, **180**, 180 (1995).
11. N.K. Nag, D. Fraenkel, J.A. Moulijn y B.C. Gates, *J. Catal.*, **66**, 162 (1980).
12. B. Sreedhar, Ch. Sumalatha y K. Kojima, *J. Non-Cryst. Solids*, **192 y 193**, 203 (1995).
13. M. Shareefuddin, M. Jamal y M.N. Chary, *J. Non-Cryst. Solids*, **201**, 95 (1996).
14. T. Tanabe, T. Iijima, A. Koiwai, J. Mizuno, K. Yokota y A. Isogai, *Appl. Catal. B: Environmental*, **6**, 145 (1995).

15. G. D. Lei, B. J. Adelman, J. Sárkány y W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B: Environmental*, **5**, 245 (1995).
16. O.V. Komova, L.T. Tzykoza, A.V. Simakov, A.V. Ushakov, V.A. Bolshov, G.B. Barannik y Z.R. Ismagilov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **52** (1), 129 (1994).
17. B.V.R. Chowdari y P.P. Kumari, *J. Non-Cryst. Solids*, **197**, 31 (1996).
18. T. Tsuchida y H. Takahashi, *J. Mater. Res.*, **9** (11), 2919 (1994).
19. X. Xu, J.W. He y D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, **284**, 103 (1993).
20. H. Shin, R.J. Collins, M.R. De Guire, A.H. Heuer y C.N. Sukenik, *J. Mater. Res.*, **10** (3), 699 (1995).
21. A.M. Buckley y M. Greenblatt, *J. Non-Cryst. Solids*, **146**, 97 (1992).
22. H-F. Chang y M. A. Saleque, *Appl. Catal. A: General*, **103**, 233 (1993).
23. J.W. Evans, P.S. Casey, M.S. Wainwright, D.Y. Trimm y N.W. Cant, *Appl. Catal.*, **7**, 31 (1983).
24. K. Takahashi, N. Takezawa y H. Kobayashi, *Appl. Catal.*, **2**, 363 (1982).
25. Y.F. Yu Yao y J.T. Kummer, *J. Catal.*, **46**, 388 (1977).
26. M. Shimokawabe, N. Tekezawa y H. Kobayashi, *Appl. Catal.*, **2**, 379 (1982).
27. Ch. Sivaraj B. Mahipal y P.K. Rao, *Appl. Catal.*, **45**, L11 (1988).
28. C.J. Brinker y G.W. Scherer, "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego (1990).

29. Z. Congshen, H. Lisong, G. Fuxi y J. Zhonghong, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 105 (1984).
30. M. Shimokawabe, H. Asakawa y N. Takezawa, *Appl. Catal.*, **59**, 45 (1990).
31. G.K. Boreskov, "Proc. 6th ICC", Londres, p. 204 (1977).
32. S. Doeuff, M. Henry y C. Sanchez, "Better Ceramics Through Chemistry II", editado por C.J. Brinker, D.E Clark y D.R. Ulrich, p. 653, Elsevier Science Publishers, New York (1986).
33. N. Tohge, G.S. Moore y J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 95 (1984).
34. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4nd ed., p. 228, Wiley-Interscience, New York, 1986.
35. B. Orel, F. Svegl, N. Bukovec y M. Kosec, *J. Non-Cryst. Solids*, **159**, 49 (1994).
36. B.S. Bae y M.C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids*, **168**, 223 (1994).
37. A. Duran y J.M. Fernandez Navarro, *Phys. Chem. Glasses*, **26**, 126 (1985).
38. W. Weng, J. Yang y Z. Ding, *J. Non-Cryst. Solids*, **170**, 134 (1994).
39. A. Carrington y A.D. MaLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", p.171, Harper & Row, New York, 1969.
40. A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, G.J. Siri y J.L.G. Fierro, *Surf. Interf. Anal.*, **19**, 548 (1992).
41. J.L.G. Fierro. Comunicación personal.
42. S. Dave y R.K. Maccrone, "Better Ceramics Through Chemistry II", editado por C.J. Brinker, D.E Clark y D.R. Ulrich, p. 605, Elsevier Science Publishers, New York, 1986.

43. S. Ikoma, S. Takano, E. Nomoto y H. Yokoi, *J. Non-Cryst. Solids*, **13**, 130 (1989).
44. G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, R. Lavecchia y F. Cioci, *J. Catal.*, **148**, 709 (1994).
45. D.A.M. Monti y A. Baiker, *J. Catal.*, **83**, 323 (1983).
46. a) G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, F. Cioci y R. Lavecchia, *Appl. Catal. A: General*, **137**, 327 (1996).
b) M. Shimokawabe, N. Tekezawa y H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1337 (1983).
47. T. Iizuka y H. Ikeda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **88**, 61 (1986).
48. Y. Chen y L. Zhang, *Catal. Lett.*, **12**, 51 (1992).
49. A.V. Kucherov, T.N. Kucherova y A.A. Slinkin, *Catal. Lett.*, **10**, 289 (1991).
50. G.L. Haller y D.E. Resasco, *Adv. Catal.*, **108**, 364 (1987).
51. M.S. Wainwright y D. L. Trimm, *Catal. Today*, **23**, 29 (1995).
52. M.G. Sanchez y J.L. Gazquez, *J. Catal.*, **104**, 120 (1987).
53. M.S. Vong, M.A. Yates, P. Reyes, A. Perryman y P.A. Sermon, "Proc. 9th. ICC" Calgary Canada, Vol. 2, p. 545 (1988).
54. F.S. Delk II y A. Vavere, *J. Catal.*, **85**, 380 (1984).
55. G. Centi, C. Nigro, S. Perethoner y G. Stella, *Catal. Today*, **17**, 159 (1993).
56. F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Martra, M. Gargalio, N. Ravasio y C. Carrozzini, *J. Catal.*, **165**, 129 (1987).
57. W. Wang y S.J. Hwang, *Appl. Catal. B: Environmental*, **5**, 187 (1995).

58. I. Manzini, G. Antonioli, D. Bersani, P.P. Lottici, G. Gnappi y A. Montenero, *J. Non-Cryst. Solids* **192 y 193**, 519 (1995).
59. B. Coq, D. Tachon, F. Figuéras, G. Mabilon y M. Prigent, *Appl. Catal. B:Environmental*, **6**, 271 (1995).
60. H. Kobayashi, N. Takezawa, M. Shimokawabe y K. Takahashi, en "Preparation of Catalysts", editado por G.Poncelet, P. Grange y P.A. Jacobs, Vol 3, p 697. Elsevier Amsterdam, 1983.
61. M. Del Arco, A. Caballero, P. Malet y V. Rives, *J. Catal.*, **113**, 120 (1988).
62. P.A. Sermon, K. Rollins, P.N. Reyes, S.A. Lawrence, M.A. Martin Luengo y M.J. Davies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 1347 (1987).
63. S. Yuan, P. Mériaudeau y V. Perrichon, *Appl. Catal. B: Environmental*, **3**, 319 (1994).
64. R. Rodríguez, S. Vargas, R. Arroyo, R. Montiel y E. Haro, *J. Mater. Res.*, **12**(2), 439 (1997).
65. X. Li y A. Vannice, *J. Catal.*, **151**, 87 (1995).
66. L. Bonneviot y L. Haller, *J. Catal.*, **113**, 96 (1988).
67. G. Ghiotti y F. Boccuzzi, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29** (2y3), 151 (1987).
68. R.G. Herman, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn y B. Bulko, *J. Catal.*, **56**, 407 (1980).
69. J. Jenk y J.E. Germain, *J. Catal.*, **65**, 133 y 141 (1980).

70. J.J. Phillipson, P.B. Wells y D.W. Gray, "Proc. 3rd. ICC", Amsterdam, p 1250, (1965).
71. a) J. Blanco, P. Avila y J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: General*, **96**, 331 (1993).
72. Yu Sh. Matros, "Catalytic Processes Under Steady State Conditions", *Studies in Surf. Sc. and Catal.*, Vol. 43, Elsevier Amsterdam, 1989, p 251-280.
73. M. Shelef, K. Otto y H. Gandhi, *J. Catal.*, **12**, 361 (1968).
74. a) M. Bowker, J.N.K. Hyland y K.C. Waugh "Proc. 8th. ICC", Berlín 1984, Vol. II, p. 37 (1984).
b) G.C. Chin Chen, K.C. Waugh y D.A. Whan, *Appl. Catal.*, **25**, 101 (1986).
75. R.G. Itermán, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn y H.B. Bulko, *J. Catal.*, **54**, 407 (1978).
76. F. Pepe, C. Angeletti, S. de Rossi y M. Lo Jacono, *J. Catal.*, **91**, 69 (1985).
77. R. Hubaut y J.P. Bonnelle, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **47** (1), 73 (1992)
78. a) J. Cunningham, G.H. Al-Sayyed, J.A. Croning, J.L.G. Fierro, C. Healy, W. Hirshwal, M. Ilyas y J.B. Token, *J. Catal.*, **102**, 160 (1971).
b) J. Cunningham, D. McNamara, J.L.G. Fierro y S. O'Brien, *Appl. Catal.*, **35**, 381 (1987).
79. R.A. Schoonheydt, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35** (1), 129 (1993).
80. K. Tanabe, M. Misono y O.H. Hattori, "New Solid Acids and Bases", *Studies in Surf. Sc. and Catal.*, Vol 51, Kodansha, Tokyo, Elsevier Amsterdam, 1989.
81. D.E. Petrakakis, P.J. Pomonis, y A.T. Sdoukos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1439 (1991).

82. A. Ouqour, G. Codurier y J.C. Vedrine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 3151 (1993).
83. C. Ancion y G. Poncelet, *Appl. Catal. A: General*, **108**, 31 (1994).
84. J.C. Luy y J.M. Parera, *Appl. Catal.*, **13**, 39 (1984).
85. J.E. Swain, M.V. Juskelis, J.P. Slanga, J.G. Miller, M. Uberoi y N.D. Spenser, *Appl. Catal. A: General*, **139**, 175 (1996).
86. A.I. Biaglow, R.J. Gorte, S. Srinivasan y A.K. Dayte, *Catal. Lett.*, **13**, 4 (1992)
87. A.J. Marchi, J.L.G. Fierro, J. Santamaría y A. Monzón, *Appl. Catal. A: General*, **142**, 375 (1996).
88. I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J. L. Rojas y J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: General*, **68**, 217 (1991).
89. M. Benaissa y G. Díaz, *J. Electron Microscopy and Technique*, (1996)
90. E. Agorreta, J.A. Peña, J. Santamaría y A. Monzón, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 111 (1991).
91. P. McAllister y E.E. Wolf, *J. Catal.*, **138**, 129 (1992).
92. F. Pepe y R. Pollini, *J. Catal.*, **136**, 86 (1992).
93. F. Pepe, R. Pollini y L. Stoppa, *Catal. Lett.*, **14**, 15 (1992).
94. L.D. Schmidt y C.P. Lee, "Catalyst Deactivation", Marcel Decker, Nueva York, (1987).
95. T. Garetto, A. Borgna, A. Monzón y C. Apesteguía. *XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Concepción (Chile), Vol. I, 63 (1993).

96. D. Potoczna-Petru y L. Kepinski, *J. Mater. Sci.*, **28**, 3501 (1993).

97. W. A. Dietz, *J. of Gas Chrom.*, **71**, 68 (1967).

APÉNDICE

SISTEMA DE REACCIÓN

El sistema de vidrio cuenta con dispositivos de medida y control de flujos de gas portador y reactivos. La mezcla gaseosa se precalienta antes de pasar al reactor. El reactor se coloca en el interior de un horno el cual se calienta a la temperatura de reacción. Finalmente, para evitar la condensación de los productos, la línea que conecta la salida del reactor con la zona de análisis (cromatógrafo) también es calentada.

El reactor catalítico es un reactor diferencial de lecho fijo, operado en flujo. Es de vidrio pyrex. Dispone de una rejilla de vidrio para soportar el catalizador. El control de temperatura en las distintas zonas del sistema de reacción se realiza mediante termopares, conectados a reguladores de temperatura.

La alimentación del reactor se obtiene por el paso de helio a través de 2-propanol líquido. La pureza del 2-propanol es de 99.9%, el alcohol es colocado en un saturador de vidrio a 287 K.

Los estudios de la transformación de 2-propanol sólo requieren la utilización de las líneas de gas portador y alcohol. Las condiciones en las que puede trabajar el sistema de reacción descrito son:

- Flujo de helio: 3.6 L/h.
- Presión de vapor de alcohol: 2.8 kPa
- Temperatura de reacción: 523 K
- Temperatura del saturador: 287 K

ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

El análisis de los reactivos y productos de reacción de la descomposición de 2-propanol se realizó por cromatografía de gases. Para realizar el análisis, a intervalos de tiempo determinados se introduce en el cromatógrafo de gases una fracción del caudal proveniente del reactor por medio de una válvula de inyección de gases. El cromatógrafo de gases utilizado fue un Perkin-Elmer 3920 equipado con detector de conductividad térmica (TCD), que permite la determinación de todos los productos de reacción. La separación de los compuestos se realizó en una columna de acero inoxidable de 2 m de longitud empacada con Porapak Q. Los únicos productos detectados fueron acetona y propeno.

Con el fin de obtener una buena separación, se utilizaron las siguientes condiciones de análisis:

- Temperatura de la columna: 423 K
- Temperatura detector: 423 K
- Temperatura inyector: 423 K
- Sensibilidad: 6 (Corriente 225 mA)
- Flujo de helio: 30 mL/min

CÁLCULO DE LAS SELECTIVIDADES A ACETONA Y PROPENO

Es necesario considerar que el detector de conductividad térmica produce una señal que es proporcional a los moles de producto. Además, la sensibilidad de un detector (relación entre la señal producida y la cantidad de muestra) es diferente para cada compuesto químico, por lo que el área obtenida para cada producto ha de corregirse con un factor denominado factor de respuesta o sensibilidad relativa. En este trabajo se han

utilizado los factores de respuesta obtenidos experimentalmente por Dietz (97), que son independientes de la temperatura de análisis, flujo de gas portador y concentración del producto y tienen un margen de error del 3%.

La conversión y la selectividad hacia acetona y propeno fueron calculadas a partir de las siguientes expresiones:

$$\text{moles de acetona } (n_a) = \frac{\text{área de acetona}}{\text{factor de respuesta de acetona}}$$

$$\text{moles de propeno } (n_p) = \frac{\text{área de propeno}}{\text{factor de respuesta de propeno}}$$

$$\% \text{Conversión acetona } (\%C_a) = \frac{n_a}{\sum (n_a + n_p) + \text{mol de producto no transformado}} \times 100$$

$$\% \text{Conversión propeno } (\%C_p) = \frac{n_p}{\sum (n_p + n_a) + \text{mol de producto no transformado}} \times 100$$

$$\%C_{total} = \%C_p + \%C_a$$

$$\text{Selectividad a acetona } (\%S_a) = \frac{\%C_a}{\%C_{total}} \times 100$$

$$\%S_p = 100 - \%S_a$$

DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO

El catalizador colocado en el interior del reactor se calienta hasta 673 K en flujo de helio. Después de permanecer 60 minutos en dichas condiciones, el catalizador se enfría a la temperatura de reacción (523 K). En este tiempo el resto del sistema se va acercando a sus condiciones de operación que son:

Pre calentador: 423 K

Línea de conexión al cromatógrafo: 423 K

Se procede también a la conexión y estabilización del cromatógrafo, realizándose una purga de la columna.

Una vez que las temperaturas y flujo de gas se han estabilizado, se invierte el bypass de alcohol comenzando la reacción propiamente dicha. Debido a imposiciones cromatográficas, el tiempo entre dos tomas de muestra consecutivas es de 40 minutos.

Al concluir la serie de experimentos diarios se desconecta la alimentación del reactivo. El sistema se mantiene a la temperatura de reacción durante 20 minutos, con flujo de helio para eliminar los posibles restos de reactivo o productos. Posteriormente se enfría, manteniendo el flujo de helio.