



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**“Efectos del precursor de rutenio y del tratamiento térmico
previo a la reducción en catalizadores de Ru/TiO₂
evaluados en la hidroxigenación de fenol”**

Tesis que presenta:

I.Q. Reyna Rios Escobedo

Para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Jurado:

Dra. Julia Aguilar Pliego (Presidente)

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres (Secretario)

Dr. José Escobar Aguilar (Vocal)

Ciudad de México, Noviembre de 2018.

Agradecimientos

Al Dr. José Antonio de los Reyes, le agradezco la oportunidad de participar en este proyecto, además sus enseñanzas, críticas, consejos y su apoyo.

A mis sinodales agradezco su tiempo y sus aportaciones que han sido muy importantes para mi formación.

Al posgrado en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa agradezco por darme la oportunidad de formarme y crecer a nivel profesional.

Al CONACYT por la beca recibida (No. Becario: 616506).

A mi familia por el cariño y confianza que me han brindado en cada etapa de mi vida, en especial a mis amados padres, Lilia y Antonio, a mis hermanas, Elia y Lili, queridos sobrinos: José Antonio, Eduardo y Randy.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Catálisis Ambiental e Ingeniería de Reacción: Mario, Cindy, Itzayana, Valeria, Andrés A., y a los compañeros de la planta piloto: Omar, Víctor, por su apoyo, comentarios y aportaciones que fueron muy importantes para la realización de este proyecto y por todos los momentos que hemos compartido.

Aprovecho para agradecer a Elizabeth, Ignacio, JC Piña, Victoria, Dra. Sara Núñez, Dr. Andrés T., y Dr. Carlos Santolalla, por su apoyo y discusiones que me ayudaron a complementar esta tesis.

A mis compañeros de generación de la maestría en especial a Brenda A. y F. Ingrid por su amistad, apoyo y comprensión.

A Edgar por compartir alegrías y tristezas, pero sobretodo su gran apoyo y motivación.

A mis amigos de toda la vida por su amistad y por apoyarme en los momentos clave de mi vida.

Lista de abreviaturas

Acac	acetilcetonato
acacH	acetilacetona
BE	Binding Energy
DDO	Direct Deoxygenation
DRX	Difracción de Rayos X
eV	electronvoltios
FID	Flame Ionization Detector
h	hora(s)
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDN	Hidrogenación
HDS	Hidrosulfuración
HRTEM	High Resolution Transmission Electronic Microscopy
HYD	Hydrogenation
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
K	Kelvin
MPa	Megapascals
PCC	Punto de carga cero
PIE	Punto isoeléctrico
r	velocidad de reacción
Ru	Rutenio
SMSI	Strong Metal Support Interactions
s	Segundos
TEM	Transmission Electronic Microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover number
TPD-NH ₃	Temperature programmed desorption-ammonia
TPR	Temperature programmed reduction
XPS	X-ray photoelectronic spectroscopy

Resumen

En los últimos años se ha realizado investigación enfocada al aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica como materia prima en la producción de combustibles para el transporte y en la síntesis de productos químicos. La hidrodeshidrogenación (HDO) permite mejorar las propiedades del bioaceite, derivado de la pirólisis de la lignina, para poder ser aprovechado como combustible. Distintos estudios muestran que, dentro de los catalizadores probados en HDO, sobresalen los que poseen metales nobles como fase activa. Específicamente los de rutenio soportado en dióxido de titanio en cuanto a la actividad y selectividad, y tanto en bioaceites reales como con moléculas modelo.

Por otro lado, se ha reportado en la literatura que diversos factores pueden influir en los resultados de la evaluación catalítica, dentro de estos destacan los pasos o etapas seguidos en la síntesis del catalizador. Pocos estudios mencionan el efecto de protocolo de síntesis para el catalizador de Ru/TiO₂. No obstante, es conocido que la variación del precursor metálico y los tratamientos térmicos, pueden modificar la actividad y selectividad de un catalizador.

El objetivo de este trabajo fue evaluar los efectos de diferentes precursores y del tratamiento térmico, en atmósfera oxidante e inerte, previo a la reducción de catalizadores Ru/TiO₂ evaluados en la HDO de fenol, en un reactor por lotes a 320 °C y 5.5 MPa. Los materiales catalíticos se sintetizaron usando soporte comercial (TiO₂-P25) y tres precursores de rutenio (RuNO(NO₃)₃, RuCl₃·xH₂O y Ru(acac)₃) con un contenido de 0.5 % en peso de rutenio. Los sólidos se analizaron por DRX, TRP, XPS, TEM y TPD-NH₃ con la finalidad de analizar las posibles correlaciones de los resultados de la reacción de HDO de fenol con la dispersión y acidez.

Los resultados mostrados en este trabajo indican que los catalizadores preparados con cloruro de rutenio comercial y nitrato de nitrosilo de rutenio presentan actividad y selectividad similares. La actividad fue ligeramente menor para el catalizador sintetizado con acetilacetato y la selectividad hacia desoxigenados disminuye significativamente comparado con los catalizadores preparados con los otros precursores.

En la segunda parte de este estudio se analizó el efecto del tratamiento térmico previo a la reducción para los precursores que mostraron un mejor desempeño en la HDO de fenol ($\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Los catalizadores se calcinaron a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y una serie adicional se trató térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno. La caracterización de los materiales sintetizados se realizó por TPR y DRX. Además se evaluaron en la reacción de hidrogenación de benceno, con el fin de relacionar el desempeño de los catalizadores en esta reacción, con el área metálica expuesta.

Se encontró que los catalizadores que no se trataron térmicamente fueron más activos, independientemente de la atmósfera del tratamiento, posiblemente debido a un aumento en el tamaño de las partículas de rutenio que trajo como consecuencia la disminución en el número de sitios activos.

Por último en la tercera parte de este trabajo, se realizó la evaluación de los catalizadores con un contenido de rutenio de 1.5 % en peso. Debido a los resultados de la segunda parte de este trabajo estos catalizadores no se calcinaron previo a la reducción. Se obtuvo un incremento significativo en la velocidad inicial de reacción (hasta 6 veces), sin embargo la cantidad de productos desoxigenados fue considerablemente aproximadamente 30 % menor con respecto a los catalizadores con contenido de rutenio de 0.5 % en peso. Este comportamiento podría estar relacionado a un cambio en el tamaño y morfología de las partículas metálicas que afecta la capacidad de los sitios activos de llevar a cabo las reacciones de hidrogenólisis.

Índice

Capítulo 1	1
Introducción.....	1
1.1 Generalidades.....	4
1.1.1 Hidrotratamientos: Hidrodesoxigenación	4
1.1.2 HDO de moléculas modelo y aspectos termodinámicos.....	5
Capítulo 2	8
Antecedentes: Catalizadores de hidrodesoxigenación.....	8
2.1 Catalizadores en fase sulfuro	8
2.2 Catalizadores con base en metales de transición en ausencia de compuestos azufrados	10
2.3 Efecto del soporte en HDO en metales	13
Capítulo 3	17
Antecedentes: Efecto de los parámetros de síntesis en catalizadores de rutenio soportado.....	17
3.1 Efecto del precursor de rutenio	17
3.2 Efecto del tratamiento térmico previo a la activación	20
Capítulo 4	23
Hipótesis y objetivos	23
4.1 Hipótesis	23
4.2 Objetivos.....	23
4.2.1. Objetivo General	23
4.2.2. Objetivos Específicos.....	23
Capítulo 5	24
Métodos experimentales.....	24
5.1 Síntesis	24
5.2 Caracterización fisicoquímica.....	25
5.2.1 Determinación del punto de carga cero.....	25
5.2.2 Difracción de rayos X	26
5.2.3 Análisis termogravimétrico	26
5.2.4 Reducción a temperatura programada.....	26
5.2.5 Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH ₃)	26
5.2.6 Microscopía electrónica de transmisión.....	27
5.2.7 Espectroscopía Foelectrónica de rayos X	27

5.3 Evaluación catalítica	28
5.3.1 Hidrogenación de Benceno	28
5.3.2 Evaluación catalítica en HDO de fenol	30
5.3.3 Análisis de los productos de reacción	30
Capítulo 6	31
Resultados.....	31
6.1. Efecto del precursor de rutenio	31
6.1.1. Evaluación catalítica en la HDO de fenol	31
6.1.2. Determinación del punto de carga cero.....	34
6.1.3. DRX	36
6.1.4. TPR.....	36
6.1.5. Desorción a temperatura programada de amoniaco	38
6.1.6. XPS.....	40
6.1.7. Microscopía electrónica de transmisión.....	43
6.1.8. Discusión.....	46
6.1.9. Conclusiones	50
6.2. Efecto del tratamiento térmico previo a la reducción	51
6.2.1. Evaluación catalítica en la HDO de fenol	52
6.2.2. DRX	55
6.2.3. TGA.....	56
6.2.4. TPR.....	59
6.2.5. Evaluación catalítica en la reacción de hidrogenación de benceno	60
6.2.6. Microscopía electrónica de transmisión.....	61
6.2.7. Discusión.....	63
6.2.8. Conclusiones	65
6.3. Efecto del contenido de rutenio en catalizadores no tratados térmicamente previo a la reducción.....	66
6.3.1. Evaluación catalítica en la HDO de fenol	66
6.3.2. DRX	70
6.3.3. TPR.....	70
6.3.4. Discusión.....	72
6.3.5. Conclusiones	73
Capítulo 7	74

Conclusiones generales.....	74
Capítulo 8	76
Trabajo futuro	76
Capítulo 9	77
Referencias	77
Capítulo 10	86
Apéndices	86
Apéndice A Química de los precursores de Rutenio	86
A.1. $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	86
A.2. $\text{Ru}(\text{acac})_3$	87
A.3. $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$	88
Apéndice B Cálculo de la velocidad de reacción.....	90
Apéndice C Análisis de productos y reactivo de la reacción de HDO de fenol mediante cromatografía de gases.....	90

Capítulo 1

Introducción

El consumo de energía a nivel global se ha incrementado de forma considerable en los últimos años. Esto se debe principalmente al aumento de la población mundial, que trae como consecuencia un aumento progresivo del parque automovilístico y, al mismo tiempo, una demanda creciente de combustibles y de energía [1–3].

El consumo de combustibles fósiles para la generación de energía presenta importantes problemas económicos, políticos y medioambientales. En este contexto, el uso de combustibles derivados del petróleo supone la emisión de grandes cantidades de CO₂, lo que contribuye de manera decisiva al calentamiento global y a problemas climáticos relacionados con este fenómeno [4,5]. Debido a la necesidad de disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, en los últimos años se ha propuesto utilizar biomasa lignocelulósica como fuente de energía alternativa [6].

La biomasa puede provenir de distintas fuentes, por ejemplo: materiales de desecho (residuos agrícolas, residuos de cultivos), productos forestales (madera, residuos de tala, árboles, arbustos), cultivos energéticos (pastos) o biomasa acuática (algas, algas marinas, lirio de agua) [5].

La composición de la biomasa depende de la fuente de la que proviene, pero en general está compuesta de tres elementos principales: celulosa, hemicelulosa y lignina [5,7]. La celulosa es un polímero cristalino de glucosa que constituye entre 40-80 % en peso de la biomasa. La hemicelulosa, que está presente en un 15-30 % en peso, es un polímero de azúcares cuyo mayor monómero es la xilosa. A diferencia de la celulosa, que es cristalina, la hemicelulosa es amorfa. Ambas se hidrolizan y producen los monómeros de los azúcares que las conforman. La lignina es un compuesto polímero aromático altamente ramificado, se encuentra en la biomasa ocupando entre 10-25% en peso [5,8,9].

La transformación de la biomasa en productos aptos para su uso como combustible tiene lugar en diversas etapas. En la Figura 1.1 se muestran las posibles estrategias para su tratamiento.

Primero, la biomasa se somete a un proceso termoquímico que puede ser: pirólisis, gasificación y licuefacción. Si la biomasa se somete al proceso de pirólisis rápida o *flash* en ausencia de oxígeno (atmósfera inerte) y a temperaturas moderadas (400-600 °C), se obtiene una mezcla de productos gaseosos que posteriormente se condensan en un líquido oscuro y viscoso denominado bioaceite. Dado que una gran parte de la energía de la lignocelulosa se retiene en el bioaceite (hasta un 70%), la pirólisis permite acumular la energía de la biomasa sólida en un líquido de menor volumen y, por tanto, más manejable para su aprovechamiento [5].

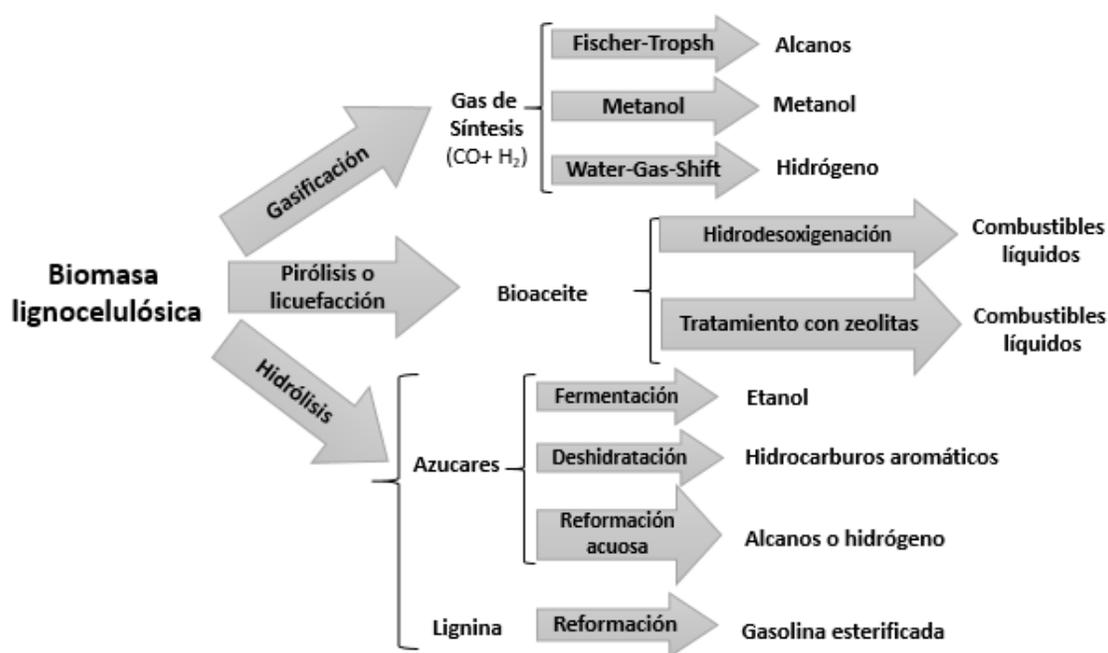


Figura 1.1 Estrategias para la producción de biocombustibles a través de biomasa lignocelulosa [5].

En la Tabla 1.1 se muestra una comparación en la composición del bioaceite con respecto al crudo convencional [8,10]. Se puede observar que el bioaceite contiene menor cantidad de azufre y nitrógeno. Esto representa una ventaja principalmente ambiental, ya que los combustibles derivados de este aceite tendrán un bajo contenido en azufre también.

Tabla 1.1 Comparación de la composición y propiedades del bioaceite y el crudo convencional. [8,10]

	Bioaceite	Petróleo crudo
H ₂ O [% en peso]	15-30	0.1
pH	2.8-3.8	-
ρ [kg/l]	1.05-1.25	0.86
μ [cP]	40-100	180
Valor calorífico [MJ/kg]	16-19	44
C [% en peso]	55-65	83-86
O [% en peso]	28-40	<1
H [% en peso]	5-7	11-14
S [% en peso]	<0.05	<4
N [% en peso]	<0.4	<1
Cenizas [% en peso]	<0.2	0.1

Por otro lado, este bioaceite está formado por una mezcla compleja de más de 400 compuestos, con grupos funcionales oxigenados que incluyen ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas y compuestos aromáticos [11,12]. Por lo anterior, los bioaceites contienen alrededor de 28-40% en peso de oxígeno, además, contienen 15-30% en peso de agua, lo que se traduce en un bajo valor calórico, corrosividad e inestabilidad química [5]. Estas propiedades limitan el uso de los bioaceites. Es por ello que se requiere aplicar un tratamiento que permita remover el oxígeno de los compuestos y mejorar sus cualidades. Dentro de los posibles procesos que ayudan a remover las propiedades no deseadas de los bioaceites, derivados de la pirólisis de la biomasa lignocelulósica, se encuentran el hidrotratamiento (hidrodesoxigenación) y procesos de reformación y craqueo, entre otros [4].

1.1 Generalidades

1.1.1 Hidrotratamientos: Hidrodesoxigenación

En la industria para el mejoramiento de combustibles se encuentran los procesos que utilizan una presión parcial de hidrógeno, comúnmente denominados hidrotratamientos. Estos comprenden un conjunto de reacciones que eliminan los heteroátomos no deseados (O, S, N) e hidrogenan algunas moléculas insaturadas. Estas reacciones implican la hidrogenólisis del enlace C-M (M = S, O, N) y se clasifican según el heteroátomo a eliminar [13]. Las reacciones de mayor interés son la hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) para mejorar la calidad de combustibles fósiles y la hidrodesoxigenación (HDO) para la mejora de biocombustibles.

La gran variedad de compuestos presentes en el bioaceite hace que exista un número elevado de factores que influyen en el proceso de HDO [1]. La Tabla 1.2 se muestra una clasificación reportada en la literatura de la temperatura de reacción relativa de los grupos oxigenados [6]. Los compuestos más reactivos son: aldehídos, cetonas, ésteres y alcoholes alifáticos, con temperaturas de reacción de 200 a 300 °C, mientras que los menos reactivos son: ácidos carboxílicos, fenoles y dibenzofuranos. Debido a esto, se recomienda llevar a cabo el hidrotratamiento en dos etapas. La primera etapa de estabilización, se realiza a baja temperatura (200-300 °C) para evitar la posible polimerización de los compuestos más reactivos y reducir la formación de coque. La segunda etapa se lleva a cabo a alta temperatura (>300 °C) para desoxigenar moléculas más refractarias como los fenoles [8,14].

Tabla 1.2. Temperatura de reacción relativa de los diferentes compuestos presentes en el bioaceite [6].

TEMPERATURA	COMPUESTOS
[°C]	
200	Aldehídos y cetonas,
250	Ésteres alifáticos y alcoholes alifáticos
300	Grupos carboxílicos
320	Éteres fenólicos
350	Fenoles
400	Dibenzofuranos

En la HDO catalítica se remueve oxígeno de hidrocarburos que contienen este elemento, principalmente en forma de agua. Al disminuir la cantidad de compuestos oxigenados se mejora la estabilidad química, así como las propiedades del líquido para que pueda ser usado como combustible o ser mezclado con combustibles derivados del petróleo [15].

1.1.2 HDO de moléculas modelo y aspectos termodinámicos

La remoción del heteroátomo de oxígeno presente en el bioaceite implica la ruptura de diferentes tipos de enlaces. De acuerdo con Furimsky [16], existen cuatro tipos de enlaces con oxígeno: RO-R, RO-AR, R-OH, AR-OH, donde R y AR representan respectivamente a cualquier radical alifático y un anillo aromático. En la Tabla 1.3 se muestra la cantidad de energía requerida para el rompimiento de cada enlace. Los enlaces que requieren una mayor energía son RO-AR y AR-OH. Por otro lado, se necesitan alrededor de 84 kJ/mol más para romper un enlace C_{aromático}-OH que un C_{alifático}-OH. Esto implica que la remoción de oxígeno es más compleja en éteres y alcoholes aromáticos que en los alifáticos.

Tabla 1.3 Energías de disociación de los enlaces con oxígeno[16]

<i>Enlace</i>	<i>Energía de disociación(kJ/mol)</i>	<i>Molécula</i>
RO-R	339	Éteres alifáticos
RO-AR	422	Éteres aromáticos
R-OH	385	Alcoholes alifáticos
AR-OH	468	Alcoholes aromáticos

Los estudios catalíticos realizados en bioaceites resultan complejos, por lo que en años recientes se han explorado diversas moléculas representativas de los compuestos derivados de la biomasa. En particular, los compuestos fenólicos derivados de la pirólisis de la lignina se han utilizado como moléculas modelo en reacciones de HDO [17]. Dentro de estos compuestos, el fenol tiene un interés particular por la baja reactividad del enlace C_{Aromático}-O. Este tipo de enlace existe en la molécula de lignina, por lo que estudiar la ruptura de este enlace permite modelar el rompimiento del mismo en el bioaceite [1].

Por lo anterior, es importante entender el mecanismo de HDO para la molécula de fenol, que depende de las condiciones de presión y temperatura a las cuales se realice la reacción [18–

26]. En Fig. 1.2.A se presentan las rutas de desoxigenación directa (DDO, por sus siglas en inglés) e hidrogenación (HYD, por sus siglas en inglés) [26]. En la Figura 1.2.B, se tiene la ruta de tautomerización [26]. La DDO de fenol a benceno involucra el rompimiento del enlace $C_{\text{aromático}}(sp^2)\text{-OH}$ por hidrogenólisis directa [19]. Por otra parte, la hidrogenación (HYD) de fenol procede saturando parcialmente el anillo, produciendo ciclohexanona que posteriormente se hidrogena y produce ciclohexanol. En esta ruta, se requiere un paso de deshidratación para producir compuestos cíclicos desoxigenados como ciclohexeno y ciclohexano [19]. En años recientes, De Souza et al.[20] han propuesto que la HDO de fenol, a presión atmosférica y 300 °C, en catalizadores de metales soportados en óxidos ocurre vía tautomerización. En esta ruta, que se muestra en la Figura 1.2.B, el fenol se tautomeriza a una mezcla de compuestos en equilibrio ceto-enol [26]. La formación del compuesto cetónico inestable facilita la hidrogenación del doble enlace carbono oxígeno (C=O) y, al igual que en la HYD, se requiere llevar a cabo la deshidratación para remover el grupo hidroxilo y producir una molécula desoxigenada [21,25].

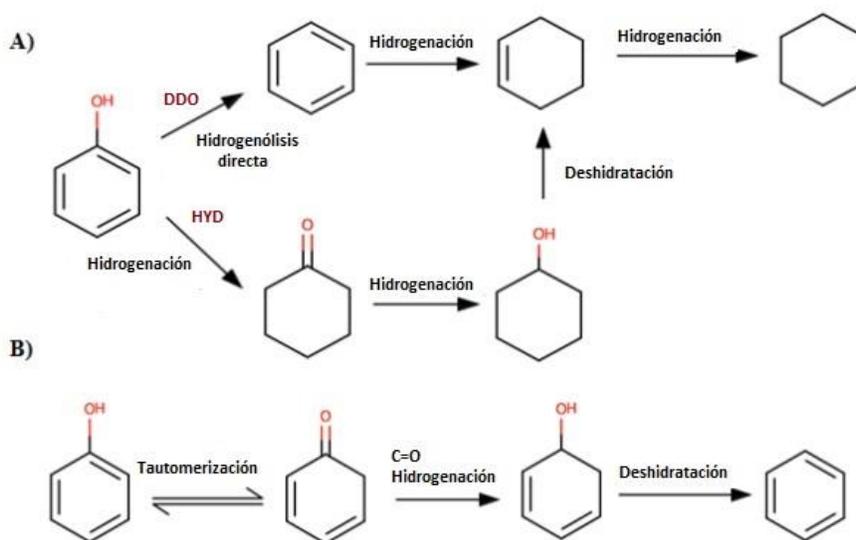


Figura 1.2 Rutas de reacción propuestas para la HDO de fenol [26].

A presiones de hidrógeno mayores (8-10 MPa) se ha reportado que la HDO de fenol sobre metales soportados favorece la ruta de hidrogenación (HYD) [18]. Este mecanismo puede

ser descrito por un modelo cinético que involucra una reacción en dos etapas. En la primera el fenol se hidrogena a ciclohexanol y en la segunda etapa el ciclohexanol se deshidrata (desoxigena) y produce ciclohexano. Para metales oxofílicos, es decir que son afines al oxígeno, como Fe, Ru y Co, se ha aceptado que la HDO ocurre mediante las rutas propuestas en la Fig. 1.2.A (DDO e HYD) [22–24].

En cuanto a las condiciones de reacción, la HDO se lleva a cabo en el intervalo de presión que puede ir desde presión atmosférica hasta 13 MPa. Trabajar a altas presiones de hidrógeno favorece la solubilidad del hidrógeno y, por lo tanto, una mayor disponibilidad de hidrógeno en la vecindad del catalizador. El intervalo de temperatura propuesto es 300-400 °C y está vinculado con el equilibrio químico de las reacciones involucradas [11,12,15].

De igual manera, se han estimado constantes de equilibrio para de HDO de fenol por Ramos-Ríos et al.[27] a 5.5 MPa y diferentes temperaturas (200, 320, 400 y 600 °C), considerando al benceno como producto de la DDO y al ciclohexano en la HYD. Los autores reportan que a 320 °C y 5.5 MPa la reacción de HDO es viable hacia ambas rutas ($K_{DDO} > K_{HYD} > 1$). Por lo anterior se considera que trabajar a 320 °C y 5.5 MPa es termodinámicamente factible para la HDO de fenol.

Capítulo 2

Antecedentes: Catalizadores de hidrodesoxigenación

Con el fin de diseñar un catalizador selectivo hacia los productos desoxigenados y que cumpla con un buen desempeño en cuanto a actividad y estabilidad, se han desarrollado diversos estudios sobre HDO de bioaceites y moléculas modelo utilizando distintas fases activas y soportes. A continuación se revisan algunas opciones relevantes.

2.1 Catalizadores en fase sulfuro

En los primeros estudios sobre catalizadores para HDO se utilizaron catalizadores tradicionalmente empleados en hidrodesulfuración (HDS). Laurent et al.[28] emplearon CoMo o NiMo en fase sulfuro soportados en Al_2O_3 . Los autores apuntan que en estos catalizadores el molibdeno formó la fase activa MoS_2 , mientras que cobalto o níquel actuaron como promotores donando electrones a los átomos de molibdeno. Esto debilitó los enlaces entre el molibdeno y el azufre, generando vacantes de este último elemento. Los sitios con vacantes de azufre fueron activos para HDS y HDO.

Recientemente, Romero et al. [29] realizaron la HDO de 2-etilfenol sobre MoS_2 y propusieron que el sitio activo se encuentra en las vacantes de azufre, como se muestra en la Figura 2.1.1. El H_2 se adsorbe disociativamente y forma la especie S-H. Esta especie actúa como un sitio ácido de Brønsted y dona un protón formando así un carbocatión. Esto origina el rompimiento del enlace C-O y da como resultado la molécula desoxigenada y el oxígeno que se desorbe en forma de agua.

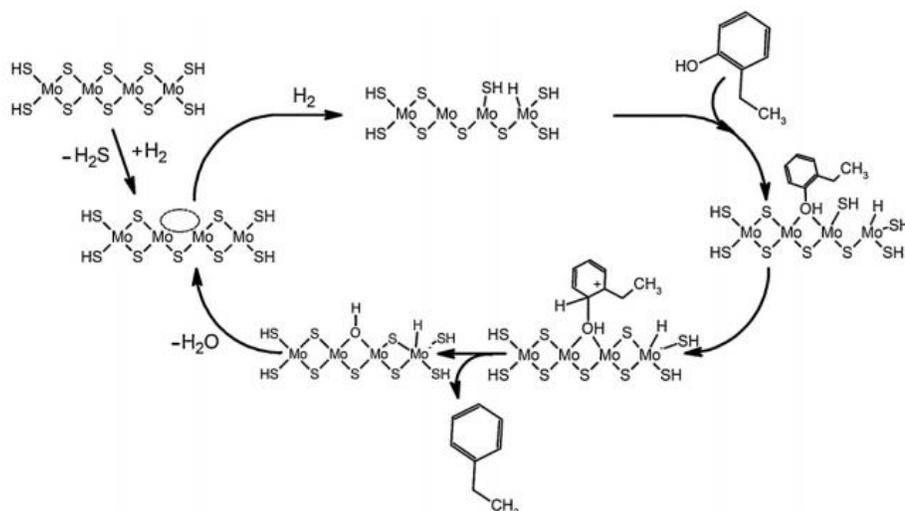


Figura 2.1.1 Mecanismo propuesto para la HDO de 2-etilfenol sobre MoS₂ [29].

A pesar de la actividad y selectividad hacia compuestos desoxigenados, estos catalizadores han presentado problemas por desactivación e inhibición debido a diversos factores como falta de regeneración de la fase activa y alta tendencia a la formación de coque [14,28]. En HDT de crudo convencional, los catalizadores se mantienen sulfurados debido a la producción de H₂S (como subproducto) en la remoción del azufre. En cambio, en la HDO de bioaceites la cantidad de azufre presente no es suficiente para regenerar la fase sulfuro, por lo que es necesario tener una fuente apropiada para mantener sulfurados los catalizadores [30].

Al respecto, se han utilizado principalmente H₂S y CS₂ como agentes sulfurantes. Sin embargo, la cantidad de agente sulfurante es un factor esencial a controlar, puesto que ciertos estudios reportan que la adición modifica la distribución de los productos, el grado de saturación de los hidrocarburos y se pueden formar especies sulfuradas en pequeñas cantidades que contaminen el bioaceite con especies azufradas [31,32].

Viljava et al. [33], reportaron que los agentes sulfurantes CS₂ o H₂S en concentraciones superiores a 5 % en peso inhiben la HDO de fenol sobre CoMo/Al₂O₃ hasta en 80 %. Adicionalmente, la selectividad hacia la ruta de HYD aumentó 60 %. Los autores proponen que el H₂S se adsorbe preferentemente en los sitios activos de la hidrogenólisis y generan una competencia por los sitios de DDO, comparado con los sitios hidrogenantes que no se vieron afectados en este catalizador. Además, cabe mencionar que la adición

del agente sulfurante no evita la desactivación de la HDO por deposición de coque. Por su parte, en otro estudio Ferrari et al. [34] emplearon CoMo/C y confirmaron que si la presión parcial de H₂S está por arriba de 0.075 MPa causa inhibición de la hidrogenólisis del C_{aromático}-O en HDO de guayacol, favoreciendo la producción de catecol.

En un estudio más reciente, Bui et al. [35] evaluaron CoMoS/Al₂O₃ en la HDO de guayacol y reportaron que el guayacol se convirtió principalmente en fenol, catecol, así como, compuestos metilados del catecol y fenol, que fueron menos reactivos hacia la HDO. Además, se observaron productos de condensación pesados (bifenil y biciclohexil) que pueden quedar adsorbidos en el catalizador; se alcanzó un rendimiento de 12% de productos desoxigenados. Por lo anterior, los autores concluyeron que la selectividad de este catalizador no era deseable para la reacción de HDO.

Por otro lado, Popov et al. [36,37] postularon que el depósito de coque es uno de los principales problemas, provocado por la interacción de compuestos aromáticos adsorbidos en la superficie del catalizador. La desactivación por coque se le ha atribuido a la acidez tipo Lewis del soporte de alúmina [35].

Por todo lo anterior, se han probado nuevas fases activas y soportes que no requieran la adición de compuestos azufrados, que sean estables en medios acuosos, que presenten una alta selectividad hacia compuestos desoxigenados y que no promuevan la desactivación por coque.

2.2 Catalizadores con base en metales de transición en ausencia de compuestos azufrados

Desde el punto de vista de las funcionalidades que debe tener un catalizador para la HDO de fenol se requiere un catalizador bifuncional. Este catalizador necesita tener un sitio metálico donde se lleven a cabo la hidrogenación-deshidrogenación y un sitio ácido donde pueden ocurrir las reacciones de deshidratación [38]. Al respecto, los catalizadores de metales de transición soportados han surgido como alternativa viable, ya que es generalmente aceptado que los metales favorecen la hidrogenación de los compuestos insaturados. Por otro lado, la adsorción de los compuestos oxigenados puede tener lugar en el metal o en la interface metal-soporte [19].

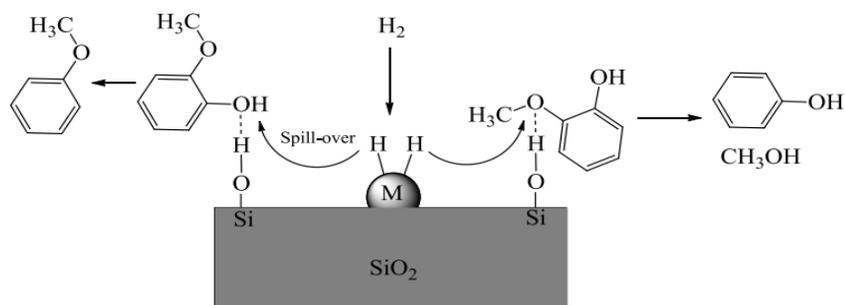


Figura 2.2.1 Mecanismo propuesto para HDO de guayacol sobre un catalizador de un metal reducido sobre SiO_2 [39].

En el trabajo de Olcese et al. [39], se reporta un esquema propuesto sobre la interacción de la molécula de guayacol con el catalizador de Fe/SiO_2 . Como podemos ver en la Figura 2.2.1, el sitio metálico disocia el hidrógeno, mientras que los sitios ácidos OH del soporte (SiO_2) interactúan con los átomos de oxígeno del guayacol. Los átomos de hidrógeno activado migran, por medio del efecto de spillover, hacia el átomo de oxígeno adsorbido, causando ruptura del enlace C-O. Una molécula oxigenada como el guayacol, que tiene dos átomos de oxígeno, puede tener diferentes sitios de adsorción y dependiendo de estos, serán los mecanismos que seguirá la HDO. Por ejemplo, si el oxígeno adsorbido sobre el soporte es del grupo $-\text{OH}$ se produce anisol y agua, mientras que si el oxígeno adsorbido es el del grupo metóxido se produce fenol y metanol[39].

Mortensen et al. [18] utilizaron catalizadores de Ni soportado en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 para la HDO de fenol y obtuvieron un rendimiento de 80% hacia ciclohexano. Cabe mencionar que el catalizador reportado en este estudio como el más activo fue Ni/SiO_2 , pero la selectividad hacia productos de HDO fue la mitad de la que se obtuvo con Ni/ZrO_2 . El mecanismo propuesto de la reacción de HDO de fenol sobre Ni/ZrO_2 se muestra en la Figura 2.2.2. Los sitios metálicos sobre la superficie del óxido de zirconio se comportan como ácidos de Lewis y los oxígenos superficiales actúan como bases de Lewis. La activación del fenol sobre el óxido ocurre mediante disociación heterolítica del enlace O-H, donde el hidrógeno del fenol es adsorbido sobre un oxígeno de la capa superficial del soporte y el sitio donde hay una vacante estabiliza el ión fenóxido.

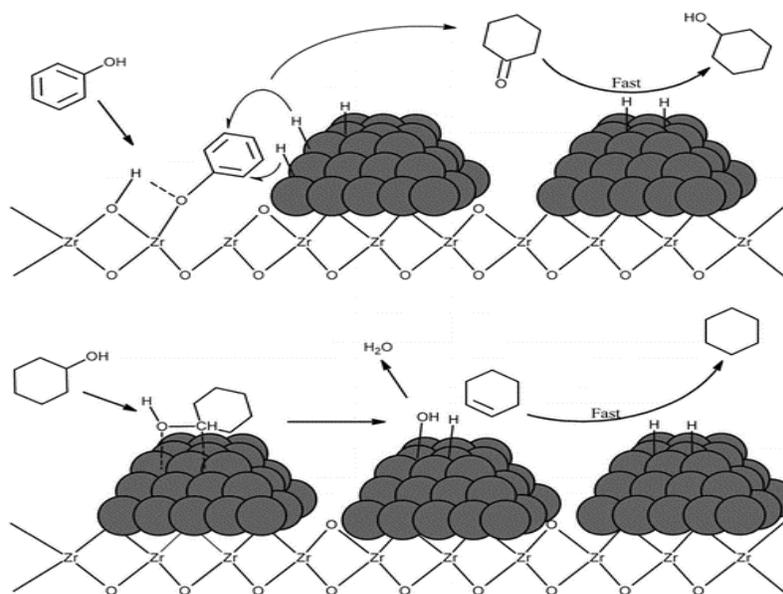


Figura 2.2.2. Mecanismo de reacción propuesto para HDO de fenol sobre Ni/ZrO₂ [8]. Las esferas grises representan los átomos de Ni.

Los metales nobles (Pt, Pd, Rh y Ru) en estado de oxidación cero tienen la funcionalidad de activar el hidrógeno molecular, es decir el sitio metálico quimisorbe disociativamente el hidrógeno, por lo que se consideran fases activas para la hidrogenación de olefinas y aromáticos [40]. Recientemente, el estudio de los catalizadores de metales nobles soportados ha cobrado importancia en el desarrollo de la catálisis heterogénea aplicada a procesos de HDO [20,23,41–43].

En 2009, Wildschut et al. [42] probaron catalizadores de metales nobles Ru, Pt, Pd y catalizadores de hidrotratamiento convencionales CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ en HDO de bioaceites. En particular los catalizadores de rutenio presentaron un rendimiento global tres veces mayor que CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃. Cabe mencionar que los catalizadores de rutenio también mostraron la mayor selectividad hacia productos desoxigenados. Los autores proponen al rutenio como una potencial fase activa para HDO.

Posteriormente, Mortensen et al. [18] evaluaron distintos tipo de catalizadores soportados para HDO de fenol, de los cuales destacaron los catalizadores de metales nobles reducidos soportados en carbón activado (Ru/C, Pd/C, y Pt/C). Los autores indican que los tres catalizadores presentaron actividades similares. La HDO ocurre de manera más favorable sobre Ru/C ya que el rendimiento hacia ciclohexano fue de 52% comparado con 1 y 11%

obtenido en Pt/C y Pd/C, respectivamente. Además, el rendimiento hacia ciclohexanol fue menor; 30% en Ru/C comparado con 81% para Pt/C y 60% obtenido en Pd/C.

En resumen, los catalizadores de metales nobles han mostrado una actividad y selectividad sobresaliente con respecto a otros materiales en la reacción de HDO.

2.3 Efecto del soporte en HDO en metales

Además de la fase activa es necesario considerar otros factores que influyen en el desempeño del catalizador. Uno de los factores principales que deben considerarse es la elección del soporte. El rol de este material, es fundamental ya que ayuda a la dispersión del metal. En particular para la reacción de HDO, deben considerarse la tolerancia al agua, la acidez superficial e interacción metal-soporte.

La alúmina es un soporte usado en hidrotratamiento, por su gran área específica, resistencia mecánica y alta acidez, principalmente de tipo Lewis. Sin embargo, se ha reportado que la alúmina no es un soporte factible para HDO, ya que el ambiente de reacción promueve reacciones de alquilación y condensación, lo que ocasiona la desactivación de los catalizadores soportados en Al_2O_3 . Por otro lado, este material sufre modificaciones estructurales, debido a que en presencia de agua puede convertirse en bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) [4,8].

Adicionalmente, Popov et al. [36] realizaron la adsorción de fenol sobre alúmina a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y reportaron que la alúmina adsorbe fuertemente al fenol, indicando que existe una alta afinidad para la formación de coque sobre este soporte debido a la fuerte acidez que presentó.

Posteriormente, Bui et al. [44] evaluaron $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoS}/\text{ZrO}_2$ y $\text{CoMoS}/\text{TiO}_2$ en la HDO de guayacol. Los autores observaron que los catalizadores soportados en alúmina y titanía tuvieron la misma actividad mientras que el catalizador soportado en zirconia fue cuatro veces más activo. En cuanto a la selectividad, $\text{CoMoS}/\text{ZrO}_2$ mostró como producto principal fenol y compuestos desoxigenados. El catalizador $\text{CoMoS}/\text{TiO}_2$ a bajas conversiones tuvo como producto principal catecol y a conversiones mayores a 60% lo transformó en fenol y aparecieron productos desoxigenados (benceno, ciclohexeno y ciclohexano). En todo el intervalo de conversión reportado, los productos principales de la

HDO fueron catecol y fenol para CoMoS/Al₂O₃, y se produjeron en una menor cantidad productos de condensación “pesados”: metil-ciclohexilfenoles y metil-ciclohexilbencenos. Cabe mencionar que estos últimos productos se consideraron precursores de coque lo que corrobora las hipótesis planteadas por otros autores [36].

Por lo anterior, queda claro que el soporte juega un papel muy interesante. En la literatura se ha estudiado el efecto del soporte en otros sistemas con distintas fases activas en otros materiales además de alúmina como: C, SiO₂, ZrO₂, CeO₂ y TiO₂ [19,45,46]. A continuación se presentan los resultados más relevantes de la literatura con respecto al efecto del soporte en la reacción de HDO.

Boonyasuwat et al. [45] probaron Ru soportado en C, SiO₂, Al₂O₃, y TiO₂ en la HDO de guayacol, y confirmaron que el rol del soporte influye en la actividad y selectividad de los productos. También reportan que el orden de actividad de los catalizadores fue Ru/TiO₂>Ru/C>Ru/ Al₂O₃>Ru/ SiO₂. Es importante remarcar que la actividad de Ru/TiO₂ es mayor que Ru/C y Ru/ Al₂O₃, a pesar de que tiene área específica menor. Los autores atribuyen este comportamiento a la capacidad del rutenio de disociar el hidrógeno, que combinado con la naturaleza reducible de TiO₂ crea defectos en el soporte que favorecen la adsorción de la molécula oxigenada.

Newman et al. [19] llevaron a cabo la HDO de fenol sobre catalizadores de Ru soportado en C, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃. El catalizador Ru/TiO₂ presentó una mayor conversión de fenol (12%) comparado con 10% que se obtuvo con los otros catalizadores. También mostró una mayor selectividad hacia productos desoxigenados (benceno, ciclohexano y ciclohexeno) 86%, comparado con 64% para Ru/C y 46% Ru/SiO₂. El rol del soporte (TiO₂) puede explicarse a través del efecto de spillover del hidrógeno, que consiste en la difusión del H₂ disociado por las partículas de Ru dispersas en el soporte, reduciendo los cationes de Ti⁴⁺ a Ti³⁺. Los sitios Ti³⁺ se comportan como ácidos de Lewis y favorecen la hidrogenólisis del enlace C-OH como se ve en la figura 2.3.1. Para cualquier soporte, si las partículas de Ru son lo suficientemente grandes para interactuar con el anillo aromático, se promueve la ruta de hidrogenación.

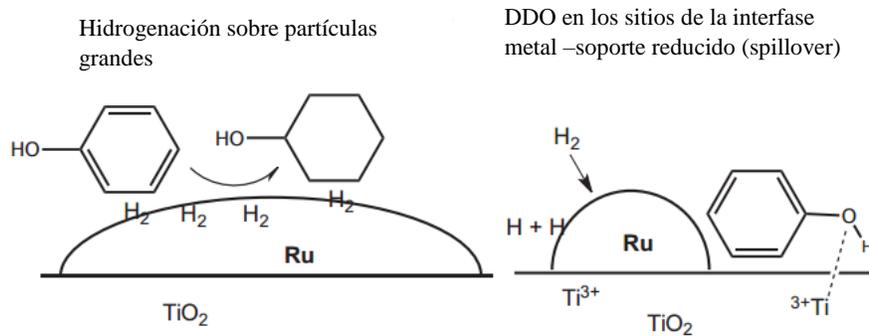


Figura 2.3.1 Esquema sobre el mecanismo de hidrogenación sobre partículas grandes de Ru (izquierda) y mecanismo de DDO sobre partículas pequeñas de Ru y rol de los defectos del soporte (derecha) [19].

Valdés-Martínez et al. [46] evaluaron sobre el efecto del soporte en la HDO de fenol para catalizadores Ru soportado en Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂. Los autores reportaron que el catalizador de Ru/TiO₂ mostró una actividad dos veces mayor que Ru/Al₂O₃ y cinco veces mayor comparado con Ru/ZrO₂. Además, presentó una selectividad 31% mayor hacia ciclohexano. La alta actividad de este catalizador se atribuye a la combinación de un sitio metálico con un grupo hidroxilo, que es un sitio ácido Brønsted, en la superficie del soporte (TiO₂).

Debido a la marcada superioridad en la actividad y selectividad del catalizador Ru/TiO₂ en la de HDO de fenol, resulta de interés analizar con detalle las propiedades y factores que influyen en el desempeño del catalizador para poderlo considerar como un potencial catalizador para HDO de bioaceites.

De la revisión bibliográfica podemos concluir que la HDO catalítica de bioaceites ofrece una alternativa para producción de biocombustibles. Dentro de los catalizadores evaluados en la HDO de bioaceites y moléculas modelo, los metales nobles han mostrado una mayor actividad y mayor selectividad hacia productos desoxigenados, en comparación con los catalizadores convencionales para hidrotreatmento. En específico, el rutenio (Ru) ha presentado una alta actividad en la reducción de compuestos aromáticos oxigenados, por lo que se ha considerado su uso potencial como fase activa en catalizadores para HDO de compuestos fenólicos.

Un componente fundamental que interviene en el comportamiento de los catalizadores en la HDO es el soporte. En particular el sistema Ru/TiO₂ ha presentado una actividad sobresaliente y selectividad hacia productos desoxigenados, debido a la interacción entre el metal y el soporte, lo que lo convierte en un catalizador de interés para la HDO de moléculas modelo. El mecanismo de la HDO de fenol sobre Ru/TiO₂ aún sigue en discusión, debido a los múltiples factores que involucra, entre los que destacan la dispersión de la fase activa, la reducibilidad del soporte, la cantidad y tipo de sitios ácidos presentes en la superficie y las condiciones de la reacción. Aunado a lo anterior, resulta relevante considerar la evolución del catalizador en las etapas de síntesis. En la siguiente sección se abordarán algunas de estas etapas así como los parámetros más destacados.

Capítulo 3

Antecedentes: Efecto de los parámetros de síntesis en catalizadores de rutenio soportado

3.1 Efecto del precursor de rutenio

Desde el punto de vista del diseño racional de catalizadores, resulta esencial conocer el impacto de las condiciones de síntesis, ya que diversos factores podrían influir en el funcionamiento del catalizador. Es decir, las propiedades de los catalizadores están íntimamente relacionadas al método de preparación [13].

La preparación de catalizadores por el método de impregnación comúnmente involucra los siguientes pasos o etapas: i) inicia con el contacto del soporte con la solución de impregnación, la cual consiste en el precursor del metal deseado disuelto en agua (o algún disolvente orgánico), ii) una etapa de secado para remover el disolvente, iii) calcinación para estabilizar los cristalitas formados en la superficie y/o reducción para formar la fase metálica activa a partir del precursor metálico depositado (o el óxido si se calcinó previamente) [47].

Las especies químicas que estarán presentes en la solución de impregnación dependen principalmente del precursor, el disolvente y el pH de la solución. Cuando se solubiliza una sal en agua se forman complejos de tipo: aniónico y catiónico. Estos complejos interactúan electrostáticamente con la superficie del sólido durante la impregnación. Los complejos neutros pueden existir pero son muy escasos y no presentan interacciones electrostáticas con el soporte [48].

La superficie de un óxido generalmente contiene una cantidad significativa de grupos hidroxilos superficiales, los cuales actúan como sitios de adsorción y son clave para las interacciones que pueda tener el precursor metálico y el soporte. Dependiendo del pH de la solución de impregnación estos grupos (hidroxilo) pueden modificar sus propiedades de adsorción [49]. Brunelle [50] estableció la dependencia del pH sobre las características de adsorción de los óxidos en términos del punto isoeléctrico (PIE), que es el pH en el cual la carga neta superficial es cero. El autor observó que cuando un óxido se pone en contacto con una solución de un pH menor a su PIE, la superficie tiende a polarizarse positivamente

adsorbiendo aniones de manera preferente, y que ese mismo óxido en contacto con una solución con un pH mayor a su PIE, tiende a polarizarse negativamente adsorbiendo cationes.

En otras palabras, la primera etapa de la síntesis de un catalizador por impregnación consiste en la adsorción de los iones metálicos presentes en una solución acuosa sobre la superficie del soporte. Este fenómeno depende de las especies químicas formadas a partir del precursor, pH de la solución y el PIE del soporte [47].

La elección de un precursor de la forma M_nX_m , donde M es el metal de interés en un estado de oxidación diferente de cero y X es un anión (Cl^- , NO_3^- , $C_5H_7O_2^-$, etc.), depende de muchas variables como solubilidad, disponibilidad, impurezas, costo y de los problemas potenciales derivados de la dificultad de remover el anión adsorbido en la superficie del soporte [51]. Como se mencionó en párrafos anteriores, la reactividad y dispersión de las especies impregnadas en el soporte dependen de la sal precursora. Es generalmente aceptado que un precursor más disperso corresponderá a un metal reducido disperso, siempre y cuando no existan limitaciones a la reducción por difusión en los poros del soporte[48]. Sin embargo, dependiendo de las interacciones de las especies con el soporte se puede dar una re-dispersión y sinterizado de las partículas durante los distintos tratamientos térmicos (secado, calcinación, activación).

A continuación, se citan los trabajos relevantes que tratan del efecto del precursor para catalizadores de rutenio soportado en diversos soportes [52–57].

Hace dos décadas, Milone et al. [54] evaluaron catalizadores de Ru/Al_2O_3 , preparados con tres precursores diferentes ($RuCl_3$, $Ru(NO)(NO_3)_3$ y $Ru(acac)_3$), en la reacción de hidrogenación parcial de benceno. Los autores observaron que la actividad de los catalizadores no varió con el precursor y en contraste, la selectividad hacia ciclohexeno de los catalizadores preparados con cloruro de rutenio fue de casi el doble con respecto a los catalizadores de nitrato de nitrosilo de rutenio y acetilacetato. Estos últimos, presentaron selectividades similares. Los autores concluyeron que los iones de cloruro residual favorecieron la selectividad hacia ciclohexeno.

En años recientes, Almohalla et al. [55] reportaron el efecto del precursor metálico en el catalizador de Ru soportado en zeolita KL evaluado en la reacción de descomposición de

etanol. Los autores observaron que el catalizador con la mayor dispersión no fue el más activo, y que al emplear $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ se obtuvieron valores de selectividad similar. Aunque los valores de TOF están en el mismo orden de magnitud para estos precursores, el TOF fue tres veces menor para el catalizador sintetizado a partir de RuCl_3 y sobre este catalizador se favoreció la deshidratación y no la hidrogenación como en los demás precursores. Los autores atribuyeron este fenómeno a las especies de oxo e hidroxocloruros que no se redujeron y que permanecieron en la superficie.

El efecto del precursor de rutenio en la HDO de fenol ha sido estudiado por Wildschut et al. [58] para catalizadores de este metal soportado en carbón activado. Los autores reportaron que la selectividad depende fuertemente del precursor de rutenio empleado, los productos líquidos detectados fueron ciclohexanol y ciclohexano para todos los catalizadores. Los catalizadores preparados con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ru}(\text{acac})_3$ obtuvieron 30 % mayor selectividad hacia ciclohexano comparado con el catalizador de $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ cuyo producto principal fue ciclohexanol. Los autores atribuyeron este comportamiento a que las especies de cloruro residuales, producto de la descomposición del precursor, tuvieron un efecto positivo en la selectividad.

Existen en la literatura pocos estudios sobre el efecto del precursor empleando TiO_2 como soporte y ninguno de estos estudios se ha realizado para la reacción de HDO. A continuación se presentan los estudios realizados para el catalizador de Ru/TiO_2 sobre el efecto del precursor.

En un estudio realizado por Triki et al. [56] se evaluaron catalizadores de Ru/TiO_2 , a partir de los precursores $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ru}(\text{acac})_3$, en la reacción de oxidación catalítica en aire húmedo (CWAO) de ácido p-benzoico. Se encontró que el catalizador que se sintetizó empleando $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ fue el más activo y selectivo a las condiciones empleadas en el estudio, lo cual se atribuyó a una alta dispersión del metal.

Recientemente, Piskun et al. [57] analizaron los efectos de los parámetros de síntesis para el catalizador de Ru/TiO_2 en la reacción de hidrogenación de ácido levulínico. Los autores reportaron que el catalizador con el mayor TOF fue el que se preparó con $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$. Por

otro lado, reportaron que el catalizador que tiene una mayor velocidad inicial de reacción fue el que se preparó con RuCl_3 . Además corroboraron que el precursor y las condiciones la reducción y calcinación influyen en la dispersión metálica.

Por lo anterior, es relevante analizar el efecto del precursor en el catalizador de Ru/TiO_2 para la reacción de HDO, ya que se ha reportado que podría influir sobre los resultados de la evaluación catalítica.

3.2 Efecto del tratamiento térmico previo a la activación

Como se mencionó anteriormente, el procedimiento general para la preparación de catalizadores metálicos soportados involucra los siguientes pasos fundamentales: i) la impregnación de la solución que contiene la sal del metal de interés, ii) una etapa de secado del solvente, iii) una posterior calcinación y iv) la activación con hidrógeno para reducir el precursor metálico [59].

En términos generales, la calcinación es la reacción que ocurre cuando se calienta un material en presencia de oxígeno (aire) y se forma el óxido correspondiente. Este paso suele ser crucial en la preparación del catalizador ya que en principio un precursor disperso favorece la formación de un óxido disperso en el catalizador calcinado [13]. En general, son muy importantes las interacciones entre el óxido y el soporte, ya que si son muy débiles podría ocurrir una separación de ambos.

En el caso de los catalizadores de rutenio, no está clara la posible ventaja o desventaja de la etapa de calcinación del soporte impregnado previo a la reducción [59]. Koopman et al. [59] analizaron el efecto de la etapa de calcinación previa a la activación de catalizadores de Ru/SiO_2 para la reacción de hidrogenación de benceno, usando $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Los autores reportan, para una temperatura de reducción de $400\text{ }^\circ\text{C}$, que la actividad no varía cuando se reduce directamente el precursor en hidrógeno a cuando se descompone en un flujo de nitrógeno y posteriormente se reduce en hidrógeno. Este efecto se observó también a mayores temperaturas de reducción. Sin embargo, calcar en aire a $400\text{ }^\circ\text{C}$ previo a la reducción a esta misma temperatura dio como resultado una actividad dos veces mayor a la mostrada por los catalizadores anteriores. Los autores atribuyen esto a que las interacciones entre el

precursor impregnado y el soporte tienen una fuerte influencia en los tratamientos térmicos (calcineración y reducci3n), y a que la descomposici3n en nitr3geno requiere mayores temperaturas que en ox3geno.

En un estudio posterior, Koopman et al. [60] determinaron un aumento del tama1o promedio de part3cula de rutenio met1lico, obtenido a partir de la reducci3n del 3xido formado por la calcineraci3n del catalizador respecto al que se redujo directamente, como se muestra en la Fig. 3.1. Cabe mencionar que tras la reducci3n directa de un precursor clorado a bajas temperaturas puede existir cloro residual en la superficie. Los autores reportaron que este cloro desaparece al incrementar la temperatura de reducci3n, con un ligero aumento del tama1o de las part3culas. Para catalizadores preparados con precursores libres de cloro, se han reportado condiciones de activaci3n distintas, como la descomposici3n t3rmica del precursor ya sea en un gas inerte o directamente la reducci3n en hidr3geno sin calcineraci3n [61,62].

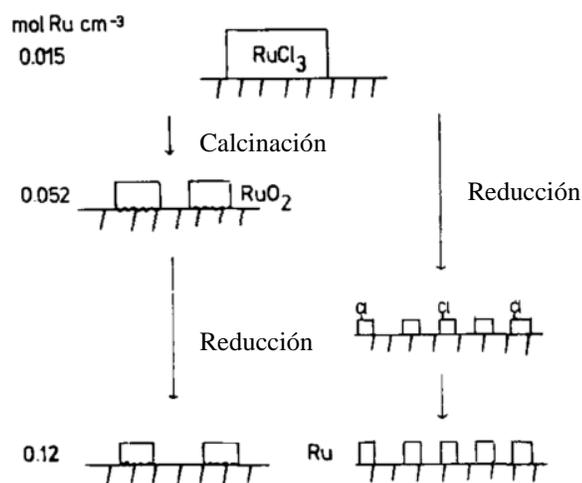


Figura 3.1 Esquema de activaci3n de Ru/SiO₂[60]

Recientemente para el catalizador de Ru/TiO₂ se han encontrado que hay un efecto cuando se calcina el catalizador previo a la reducci3n. Newman et al. [19] reportaron una conversi3n de fenol tres veces menor y un TON (mol de producto/mol Ru) diez veces menor cuando se calcin3 previamente a la reducci3n el catalizador de Ru/TiO₂. Tambi3n encontraron que el

rendimiento hacia productos desoxigenados pasó de un 86% cuando no se calcina a sólo el 20% al calcinar. Estos cambios fueron atribuidos a que durante la calcinación ocurre un proceso de sinterizado de las partículas de óxido y cuando se reducen generan una dispersión menor del metal.

Dentro del diseño racional de los catalizadores se ha reportado que los parámetros de síntesis, como el precursor de la fase metálica y las condiciones de la calcinación previa a la activación, pueden tener efectos sobre la actividad y selectividad. Por lo tanto, surge interés particular por evaluar su influencia en la reacción de HDO de fenol.

Capítulo 4

Hipótesis y objetivos

4.1 Hipótesis

El precursor de rutenio adecuado para la síntesis del catalizador Ru/TiO₂, promoverá la formación de sitios activos, debido a las interacciones que tendrá el metal con el soporte, favoreciendo la velocidad de reacción y la selectividad hacia compuestos desoxigenados durante la HDO de fenol. Además, el tratamiento térmico previo a la reducción provocará cambios en velocidad inicial de reacción y selectividad dependiendo de la atmósfera, oxidante e inerte, utilizada durante dicho tratamiento.

4.2 Objetivos

4.2.1. Objetivo General

- ▶ Evaluar el efecto del precursor de Ru y el tratamiento térmico previo a la reducción en las propiedades catalíticas de materiales de Ru/TiO₂ en la reacción de HDO de fenol.

4.2.2. Objetivos Específicos

- Analizar el posible efecto del precursor sobre la reducibilidad de los catalizadores, cantidad de sitios ácidos y dispersión metálica.
- Comparar los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores preparados con distintos precursores en la HDO de fenol.
- Determinar la influencia de la atmósfera utilizada en el tratamiento térmico previo a la activación en las propiedades catalíticas en la HDO.
- Analizar el impacto que tiene en la reacción de HDO aumentar el contenido metálico de rutenio.

Capítulo 5

Métodos experimentales

5.1 Síntesis

Se utilizó como soporte TiO_2 comercial Degussa P-25 ($53 \text{ m}^2/\text{g}$) y como precursores: nitrato de nitrosilo de rutenio (III), cloruro de rutenio hidratado y acetilacetonato de rutenio. En el apéndice A se dan detalles sobre la estructura y propiedades de cada precursor.

La impregnación de la fase activa sobre el soporte, se realizó agregando una solución acuosa de las sales precursoras $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (1.5 % peso vol.⁻¹ Ru en HNO_3 diluido, Sigma-Aldrich) y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (41.9 % en peso, Sigma-Aldrich), y para el caso de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ (25.3 % en peso Ru, Sigma-Aldrich) se utilizó metanol como disolvente, cada una en una concentración adecuada para obtener un contenido metálico deseado (0.5 % en peso o 1.5 % en peso Ru) [63]. Posteriormente, los materiales preparados con los precursores de nitrato y cloruro se secaron en estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. El catalizador preparado con acetilacetonato se secó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Todos los catalizadores se almacenaron en un desecador.

En la Tabla 5.1 se muestra la nomenclatura empleada para la serie de catalizadores preparados utilizando los precursores mencionados y dos contenidos de rutenio diferentes.

Tabla 5.1 Condiciones de síntesis de los catalizadores

Catalizador	% en peso Ru	Precursor
Ru(NO)0.5	0.5	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$
Ru(Cl)0.5	0.5	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Ru(A)0.5	0.5	$\text{Ru}(\text{acac})_3$
Ru(NO)1.5	1.5	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$
Ru(Cl)1.5	1.5	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Ru(A)1.5	1.5	$\text{Ru}(\text{acac})_3$

Además de los materiales mostrados en la Tabla 5.1, se prepararon dos series más de los materiales impregnados con contenido de rutenio de 0.5 % en peso, a partir de los precursores

de nitrato de nitrosilo de rutenio y cloruro de rutenio hidratado a las mismas condiciones descritas anteriormente. Después del secado una serie fue sometida a calentamiento desde temperatura ambiente hasta 300 °C a velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ en aire (atmósfera oxidante) y se mantuvieron a 300 °C por 2 horas. La serie restante de catalizadores se preparó de manera idéntica a la anterior pero en atmósfera de nitrógeno con el fin de descomponer térmicamente el precursor sin formar directamente el óxido (RuO₂) [64]. A continuación, en la Tabla 5.2, se detallan las condiciones en las que se preparó cada catalizador y su nomenclatura.

Tabla 5.2 Condiciones de síntesis de los catalizadores calcinados

Catalizador	% en peso Ru	Precursor	Temperatura del tratamiento térmico (°C)	Atmósfera del tratamiento térmico
Ru(NO)0.5-Ox	0.5	Ru(NO)(NO ₃) ₃	300	Aire
Ru(Cl)0.5-Ox	0.5	RuCl ₃ ·xH ₂ O	300	Aire
Ru(NO)0.5-In	0.5	Ru(NO)(NO ₃) ₃	300	N ₂
Ru(Cl)0.5-In	0.5	RuCl ₃ ·xH ₂ O	300	N ₂

5.2 Caracterización fisicoquímica

A continuación, se presentan las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas al soporte y a los materiales catalíticos, así como las condiciones a las cuales se llevaron a cabo.

5.2.1 Determinación del punto de carga cero

Con el objetivo de obtener información sobre la carga superficial del soporte, que es un parámetro importante en la interacción con las especies metálicas durante la impregnación, se determinó el pH al cual se encuentra el punto de carga cero (PCC).

La determinación se llevó a cabo en un equipo MALVERN ZETA SIZER NANO ZS. Para ello se preparó una suspensión al 1% en peso de TiO₂ en agua. El pH se modificó después de cada medición agregando una solución de HCl (0.1 M) para obtener pH bajos y una solución de NH₄OH (0.1 M) para obtener condiciones de pH básico.

5.2.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) de los materiales catalíticos reducidos y el soporte se realizó en un difractómetro Bruker (D8 Advance) empleando la radiación $\text{Cu K}\alpha$, filtro de Ni y un detector de silicio unidimensional sensible a la posición. Las fichas empleadas para la caracterización de las fases cristalinas presentes fueron: JCPDS 21-1272 para la fase anatasa, JCPDS 21-1276 para la fase rutilo, JCPDS 06-0663 y JCPDS 40-1290 para el rutenio metálico y óxido de rutenio respectivamente.

5.2.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un equipo TGA Q50 (TA Instruments). Este equipo se operó bajo atmósfera estática de aire, en el intervalo de temperatura ambiente hasta 900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} y usando aproximadamente de 10 a 15 mg de muestra.

5.2.4 Reducción a temperatura programada

Los catalizadores se caracterizaron por reducción a temperatura programada (TPR) en un equipo AMI-90 (Altamira Instruments). Para ello se colocaron 50 mg del catalizador en un reactor de tubo en U. Primero, la muestra de catalizador se sometió a un pretratamiento a 100 °C por 2 horas bajo flujo de argón. El análisis de reducción a temperatura programada se realizó en un flujo de 50 mLmin^{-1} de una mezcla al 10% en volumen de H_2 en argón. La temperatura se elevó desde 40 °C hasta 900 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C min^{-1} . Para evitar que el agua formada durante la reducción interfiriera con la medición se empleó una trampa de humedad.

5.2.5 Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- NH_3)

La fuerza de acidez de los sitios de los catalizadores y el soporte se evaluó mediante desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- NH_3). Este estudio se realizó en un equipo AMI-90 (Altamira Instruments). Para ello los catalizadores no tratados térmicamente se redujeron in situ a 350 °C en 60 mLmin^{-1} de hidrógeno. Posteriormente, los sólidos se trataron

en He a 400 °C para limpiar la superficie. Después se enfrió la muestra a 100 °C en He. Se saturó la superficie de la muestra con una mezcla con una composición igual a 5 % en volumen de NH₃, en He durante 30 min a 100 °C. Posteriormente, se llevó a cabo la desorción 100 °C hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. El área bajo la curva de los perfiles de desorción de amoníaco se usó para cuantificar la cantidad de sitios ácidos presentes en las muestras.

5.2.6 Microscopía electrónica de transmisión

Se realizó microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) a los catalizadores seleccionados (Ru(NO)0.5, Ru(Cl)0.5 y Ru(Cl)0.5-Ox). El equipo empleado para esta técnica fue un microscopio electrónico de transmisión, marca JEOL, modelo JEM-2010F Fastem, la resolución punto a punto es de 0.19 nm, el cual operó a 200 kV. La muestra de cada catalizador reducido se dispersó en isopropanol en un baño de ultrasonido a temperatura ambiente. Posteriormente, se colocó una gota de la solución en una rejilla recubierta por carbón. Las imágenes se analizaron en el software Digital Micrograph (Gatan Inc.). Al menos 100 partículas fueron contadas por cada catalizador para realizar el histograma de distribución de tamaños de partícula. El diámetro de partícula promedio se calculó usando la ecuación 5.1 [55].

$$d_{VA} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (5.1)$$

5.2.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X

Para el análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utilizó un sistema operando a ultra alto vacío (UHV = 10⁻⁸ Torr) de Physical Electronics, Scanning XPS microprobe PHI 5000 VersaProbe II, utilizando un detector MCD de 16 chaneltrones. Se empleó una fuente de rayos X monocromática de Al K α (h ν = 1486.6 eV) con 100 μ m de diámetro. Para la descomposición de los espectros, se usó el programa CasaXPS versión 2.3.18.

5.3 Evaluación catalítica

5.3.1 Hidrogenación de Benceno

La reacción de hidrogenación de benceno se ha propuesto como herramienta para estimar el área metálica expuesta y poder calcular la dispersión de la fase activa en catalizadores de Rh/CeO₂ en contenidos metálicos bajos [65]. Esta técnica se fundamenta en que la hidrogenación de benceno se clasifica dentro del grupo de reacciones insensibles a la estructura [66]. De acuerdo a esta clasificación, el número de moléculas que reaccionan por sitio catalítico (sitio metálico) por segundo, o *Turnover rate*, no depende del tamaño de las partículas metálicas ni del plano cristalográfico expuesto. Bajo estas condiciones todos los átomos metálicos expuestos son considerados sitios activos [65].

La reacción de hidrogenación de benceno se llevó a cabo en un reactor continuo que se operó a 50 °C y presión atmosférica [67]. Previo a la reacción, el catalizador se redujo *in situ* a 350 °C por 2 horas en flujo de 60 mLmin⁻¹ de H₂. Posteriormente, el sistema se enfrió hasta la temperatura de reacción en flujo de hidrógeno. Una vez que el sistema alcanzó la temperatura de reacción, se alimentó benceno en hidrógeno en una corriente de 10 mLmin⁻¹. La temperatura del saturador se eligió de manera que la presión parcial de benceno tuviera un valor de 7.45X10⁻³ MPa [65].

Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP 5890 series II equipado con una columna HP Innowax 30m x 0.320mm x 0.5μ y un detector FID. En la Figura 5.1 se muestra el esquema de reacción del sistema utilizado para esta reacción y descrito anteriormente.

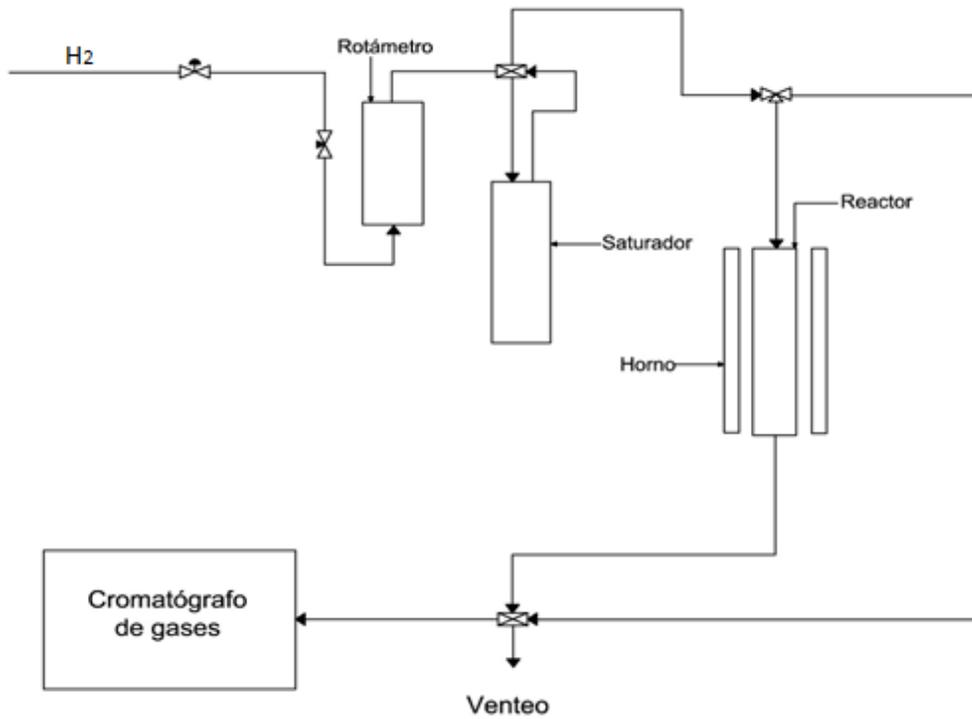


Figura 5.1 Esquema del sistema de reacción de hidrogenación de benceno

La velocidad de reacción se determinó con la ecuación de un reactor diferencial de flujo continuo Ec. 4.1.

$$r_B = \frac{F_{A0} X}{W_{cat}} \quad (4.1)$$

$$F_{A0} = \frac{P_v G_v}{RT} \quad (4.2)$$

Donde:

r_B = velocidad de hidrogenación de benceno

X=conversión

W_{cat} = masa de catalizador

F_{A0} =Flujo molar de benceno

P_v = Presión de vapor de benceno

G_v = Flujo volumétrico de gas

T= Temperatura

R= Constante de los gases

5.3.2 Evaluación catalítica en HDO de fenol

La evaluación catalítica se realizó en un reactor por lotes (Parr modelo 5500) a 320 °C y 5.5 MPa de presión de hidrógeno[63]. Se usaron 100 mL de decano como disolvente, y una concentración de fenol equivalente a 500 ppm de oxígeno (2937 ppm de fenol). A la mezcla de fenol y decano se agregaron 50 mg del catalizador, previamente reducido *ex situ* a 350 °C en un flujo de 60 mL/min de H₂ por 2 h. El reactor se calentó hasta 320 °C en atmósfera de N₂, y después se desalojó el N₂ y se introdujo H₂ hasta alcanzar la presión de 5.5 MPa. En la Figura 5.2 se muestra el esquema del sistema de reacción empleado. La velocidad de agitación se mantuvo constante alrededor de 1000 rpm, para minimizar las resistencias difusionales externas y mantener las condiciones de reacción en el régimen cinético[68,69]. Cada reacción se siguió por 4 h y se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo. Los cálculos de velocidad de reacción inicial y selectividad de los productos se describen en el Apéndice B.

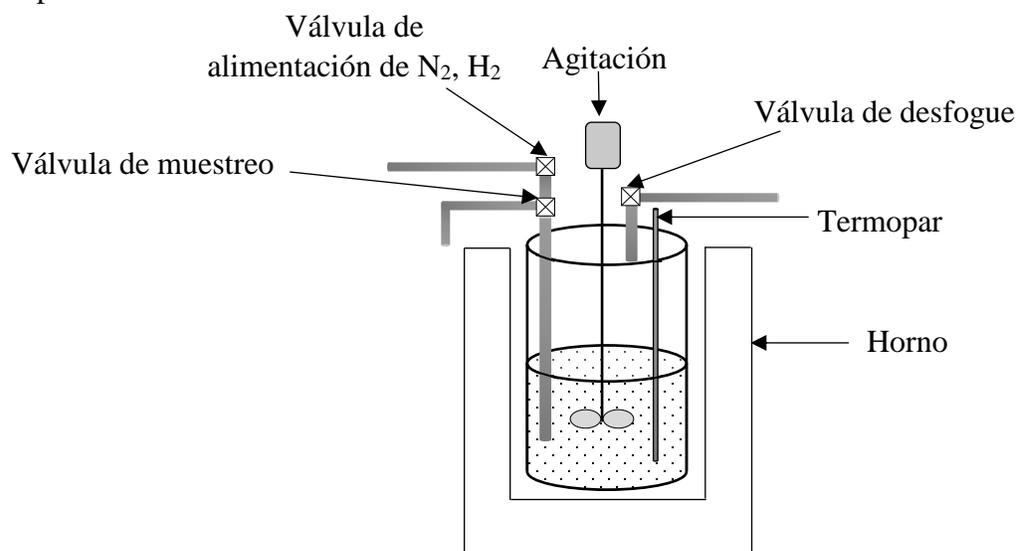


Figura 5.2. Configuración del sistema de reacción por lotes (Parr Instruments)

5.3.3 Análisis de los productos de reacción

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 plus, equipado con una columna Agilent CP-Sil 5 CB de 60 m x 0.32 mm x 1.0 µm y un detector de ionización de flama. El procedimiento para calcular la conversión y selectividad a partir de los cromatogramas se describe en el Apéndice C.

Capítulo 6

Resultados

De acuerdo con las metodologías experimentales, descritas en el Capítulo 5, se presentan los resultados obtenidos en las siguientes secciones.

6.1. Efecto del precursor de rutenio

6.1.1. Evaluación catalítica en la HDO de fenol

Los resultados de la actividad de los catalizadores evaluados en la HDO de fenol se muestran en la Tabla 6.1.1.

Tabla 6.1.1 Velocidades iniciales de reacción de los catalizadores evaluados en la HDO de fenol.

Catalizador	Precursor	% en peso Ru	Velocidad inicial de reacción *10 ⁶ (mol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	Velocidad inicial de reacción *10 ² (molécula fenol at. Ru ⁻¹ s ⁻¹)
Ru(NO)0.5	Ru(NO)(NO ₃) ₃	0.5	19.6 ± 1.4	37.3 ± 4.0
Ru(Cl)0.5	RuCl ₃ xH ₂ O	0.5	17.9 ± 1.3	34.1 ± 3.0
Ru(A)0.5	Ru(acac) ₃	0.5	15.4 ± 0.9	29.3 ± 2.0

Primero se analizarán las velocidades iniciales de reacción en unidades de mol g_{cat}⁻¹ s⁻¹. El catalizador Ru(NO)0.5 presentó una velocidad inicial 10% mayor que Ru(Cl)0.5 y 20% mayor que Ru(A)0.5. Sin embargo, debido al error experimental inherente y a las desviaciones en las estimaciones de los parámetros se puede considerar que los catalizadores de nitrato y cloruro de rutenio obtuvieron la misma actividad, y el catalizador sintetizado a partir de Ru(acac)₃ mostró una actividad 10 % menor. Por lo tanto, el orden de actividad de los catalizadores fue Ru(NO)0.5 ≈ Ru(Cl)0.5 > Ru(A)0.5.

En la Figura 6.1.1. se muestra el esquema de reacción general observado en todos los catalizadores, se observaron los productos de las rutas: DDO e HYD. A baja conversión ambas rutas compiten y es evidente que a alta conversión los productos de la ruta de HYD son favorecidos. El benceno puede considerarse como el único producto de la ruta de desoxigenación directa y el ciclohexano como el producto final de la ruta de hidrogenación. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que ocurra la reacción de hidrogenación total

de benceno a ciclohexano. La hidrogenación parcial de benceno a ciclohexeno, se ha señalado que no está favorecida termodinámicamente a las condiciones bajo las que se realizó este trabajo [19] por lo que no se considera que ocurra.

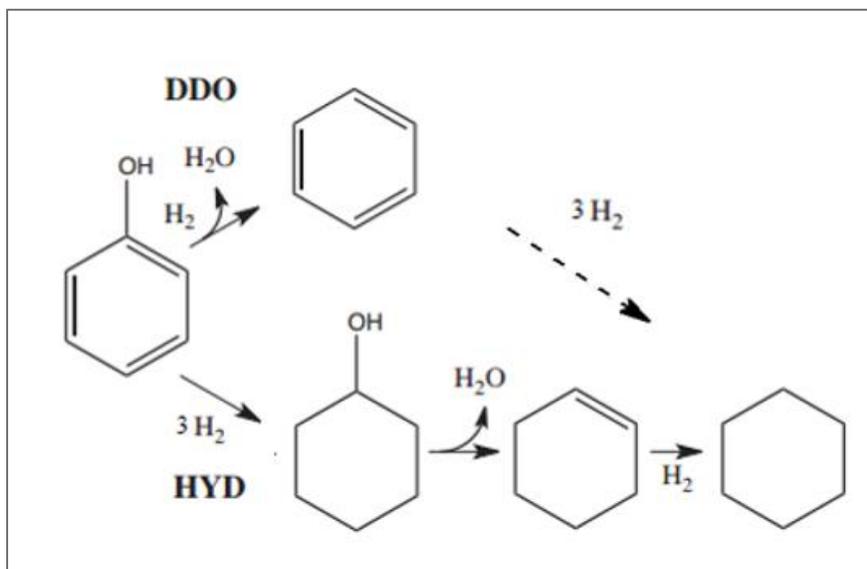


Figura 6.1.1. Esquema de reacción de la HDO de fenol a 320 °C y 5.5 MPa.

En las Figura 6.1.2 se muestran las gráficas de rendimiento de productos en función de la conversión de fenol. A bajas conversiones de fenol (menos del 20 %), se obtuvieron los productos benceno y ciclohexanol para los catalizadores Ru(NO)0.5 y Ru(Cl)0.5 (Figura 6.1.2.a y 6.1.2.b). Esto podría indicar que el catalizador tiene sitios donde se lleva a cabo la hidrogenólisis del enlace $C_{AR}-O$ y la funcionalidad metálica que hidrogena al fenol y produce ciclohexanol. Al 35% de conversión de fenol, la producción de ciclohexanol alcanzó un máximo y comenzó a disminuir, apareciendo los productos de la deshidratación-hidrogenación: ciclohexeno y ciclohexano. La producción de benceno aumentó prácticamente constante en todo el intervalo de conversión. A altas conversiones (90%) los productos mayoritarios fueron ciclohexano y benceno.

Las selectividades de Ru(NO)0.5 y Ru(Cl)0.5 fueron semejantes, la única diferencia significativa entre ambas selectividades es que la producción de benceno fue 10 % mayor en Ru(Cl)0.5.

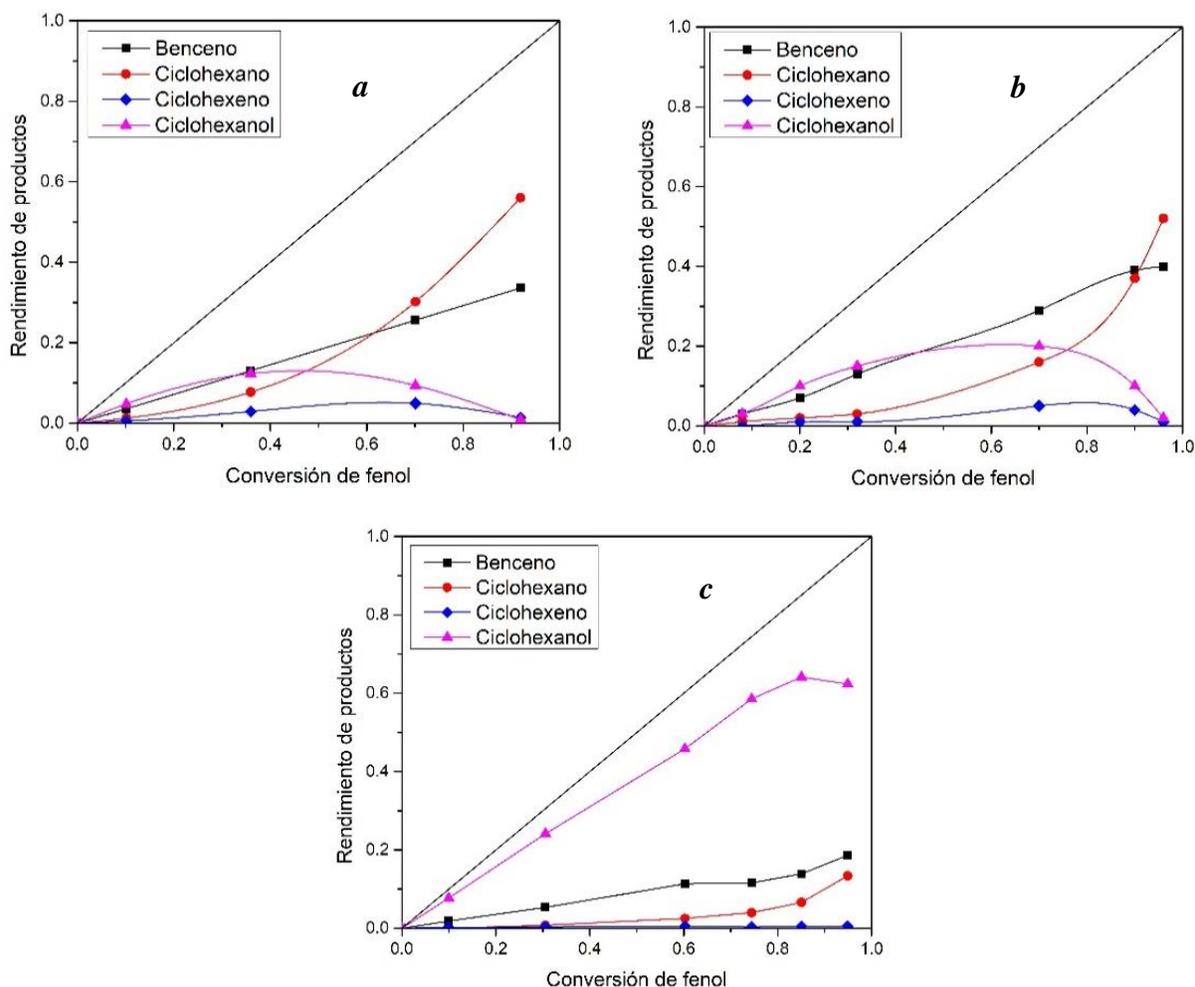


Figura 6.1.2. Rendimiento de productos en función de la conversión de fenol para los catalizadores a) $Ru(NO)0.5$, b) $Ru(Cl)0.5$ y c) $Ru(A)0.5$.

En el caso del catalizador $Ru(A)0.5$ (Fig. 6.1.2.c) a bajas conversiones se produjo en mayor proporción ciclohexanol y una cantidad relativamente baja de benceno. La selectividad hacia ciclohexanol aumentó constantemente y hasta conversiones altas (mayor a 80%), se obtuvo como producto mayoritario. El rendimiento máximo de benceno no fue más del 20%. Al 60% de conversión de fenol comienza la producción de ciclohexano y prácticamente no se observó producción de ciclohexeno en todo el intervalo de conversión. Este catalizador difiere en selectividad con respecto a $Ru(NO)0.5$ y $Ru(Cl)0.5$, la cantidad de productos desoxigenados es considerablemente menor; 50% menos benceno y cinco veces menor cantidad de ciclohexano.

La selectividad de los catalizadores al 30% de conversión de fenol se muestra en la Figura 6.1.3. Los catalizadores Ru(NO)0.5 y Ru(Cl)0.5 presentaron la misma selectividad y el producto principal a estas condiciones fue benceno(36%). El segundo producto más abundante es el ciclohexanol, que es el producto de la hidrogenación del fenol. Por otro lado, el catalizador Ru(A)0.5 obtuvo como producto principal ciclohexanol y un rendimiento hacia productos desoxigenados 50% menor comparado con los demás catalizadores.

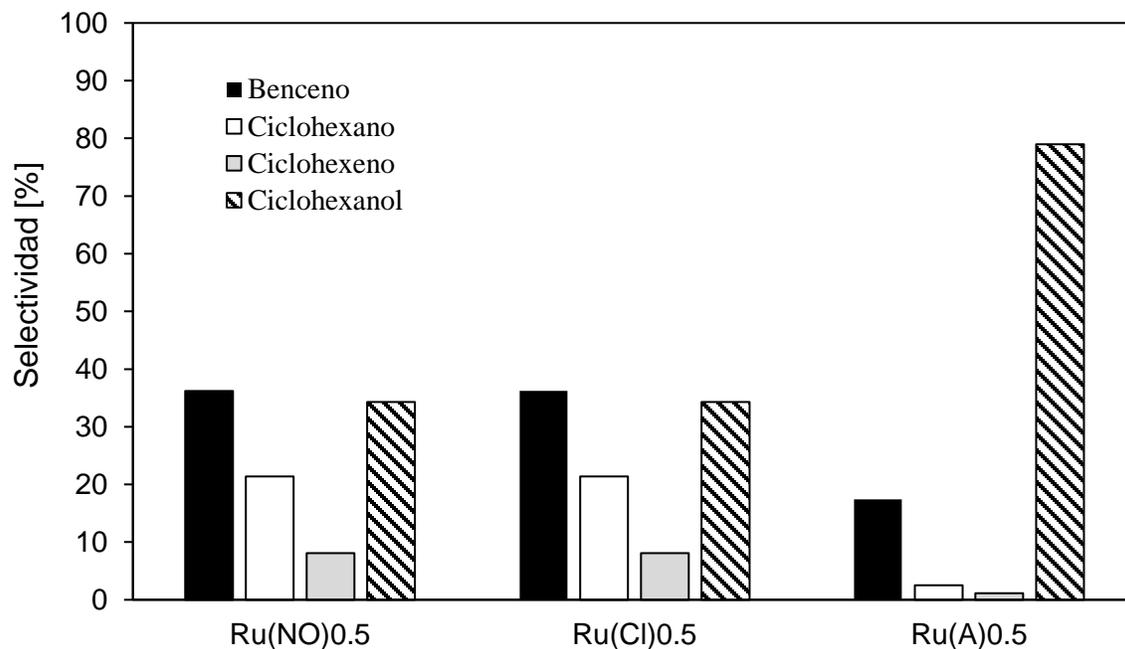


Figura 6.1.3. Selectividad de los catalizadores a 30% de conversión.

6.1.2. Determinación del punto de carga cero

En la Figura 6.1.4 se muestra la variación del potencial en función del pH para el soporte. Se observa que el valor de pH donde las cargas están en equilibrio, punto de carga cero (PCC), es 6.8. En la literatura se ha reportado un valor de 6.85 para la fase anatasa [70,71]. Para la fase rutilo se han determinado valores promedio menores de PCC, entre 5.4 y 5.5 [72]. Sin embargo, el TiO₂ comercial empleado para este estudio contiene entre 80% de fase anatasa, por lo que el resultado está dentro del dominio esperado para este material.

La carga neta superficial del TiO_2 cambia con el pH. Por debajo de 6.8 la carga superficial será positiva y por arriba de 6.8 será negativa, esto se ejemplifica en las ecuaciones 6.1 y 6.2 [73]:

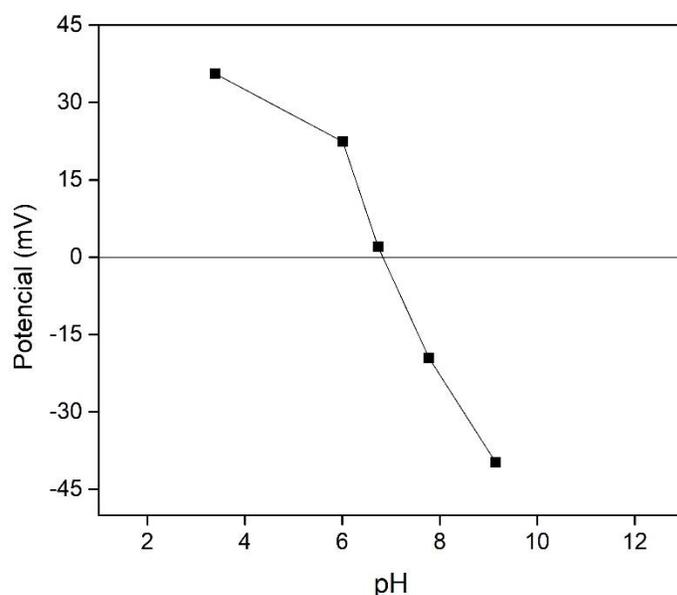
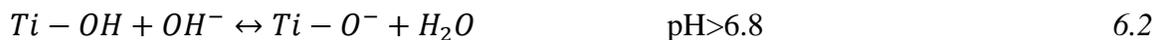
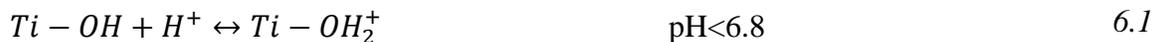


Figura 6.1.4. Determinación del potencial ζ en función del pH

Las sales de cloruro de rutenio hidratado y el nitrato de nitrosilo de rutenio en pH cercano al natural de impregnación, alrededor de 1.1-1.3, forman múltiples especies en solución acuosa [74]. Sin embargo, debido a la propiedad del rutenio de tener múltiples estados de oxidación y sus propiedades ópticas, es difícil extraer información precisa de las especies formadas en solución [75]. En el Apéndice A se detallan las especies reportadas en la literatura para cada precursor. El $Ru(acac)_3$ presenta baja solubilidad en agua, por ello su interacción con el soporte será diferente a la de los complejos de las otras sales.

6.1.3. DRX

En la Figura 6.1.5 se muestran los patrones de difracción del soporte y los catalizadores reducidos a 350 °C bajo las mismas condiciones de la activación. En el difractograma del soporte (Figura 6.1.7.a) se observaron los picos bien definidos e intensos en 25.3°, 37.9°, 38.6°, 48.0°, 53.9° y 55.0° característicos de la fase anatasa (JCPDS 21-1272). Los picos menos intensos en 27.5° y 36.1° son representativos de la fase rutilo (JCPDS 21-1276).

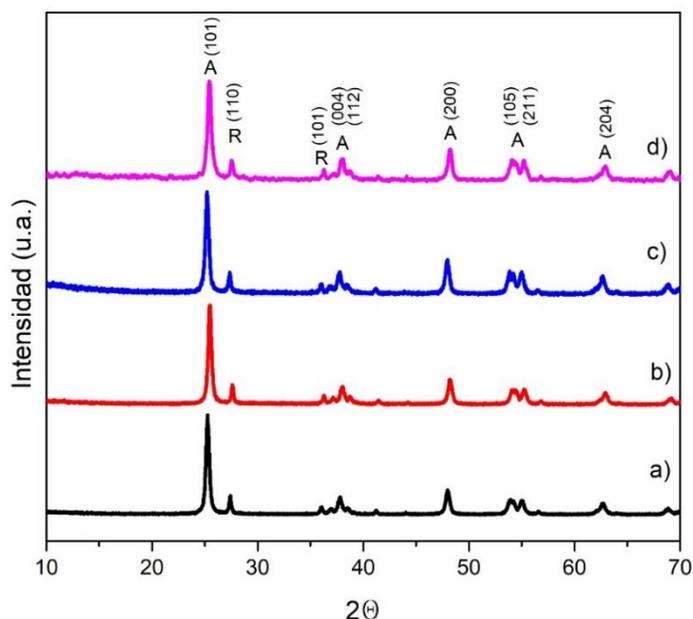


Figura 6.1.5. Difractograma de rayos X del soporte y los catalizadores reducidos a 350 °C: a)TiO₂, b)Ru(NO)_{0.5}, c) Ru(Cl)_{0.5}, d)Ru(A)_{0.5}. A:Anatasa, R:Rutilo.

En los catalizadores se observan los picos correspondientes a las fases cristalinas del soporte (anatasa y rutilo). Las difracciones de los planos (002) y (101) propios del rutenio metálico en 42.15 y 44.0° no se observaron. Esto podría indicar que el tamaño promedio de las partículas de rutenio es menor a 5 nm, lo que sugiere que el rutenio metálico está bien disperso en la superficie del soporte [76].

6.1.4. TPR

Uno de las etapas cruciales en la formación de las partículas de metal activas sobre el soporte es la reducción en presencia de hidrógeno. Es por ello que se analizó el proceso de reducción a temperatura programada de los catalizadores y el soporte para conocer la temperatura en la

cual se lleva a cabo la reducción de las distintas especies de los precursores. Por su parte el TiO_2 es un material con propiedades redox que han sido estudiadas en la literatura

En la Figura 6.1.6 se presentan los perfiles de reducción del soporte y de los sólidos secos después de la etapa de impregnación.

El dióxido de titanio presenta una señal de reducción débil entre 450-800 °C. Esto coincide con lo reportado en la literatura para la reducción de la fase anatasa [77].

El catalizador $\text{Ru}(\text{Cl})0.5$ presenta tres picos de reducción a 100 °C, 220 °C y 325 °C. Estos se atribuyen a la reducción de $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^0$ [78]. La presencia de múltiples picos de reducción se atribuye a que las especies formadas por el cloruro de rutenio hidratado durante la impregnación son una mezcla de acuaclorocomplejos y oxicloruros de rutenio [79], que interactúan de manera distinta con el soporte. Kumar et al. [80] reportaron que la reducción de oxicloruros en catalizadores de Ru/TiO_2 se encontraba en el intervalo de temperatura de 150-270 °C, por lo que podríamos suponer que el pico a 220 °C se debe a la reducción de oxicloruros superficiales. El pico a 325 °C podría indicar que existen partículas interactuando fuertemente con el soporte y por lo tanto requieren mayor temperatura para reducirse [78].

La reducción del catalizador derivado del acetilacetonato de rutenio ($\text{Ru}(\text{A})0.5$), que comienza en 100 °C y termina en 350 °C, presentó tres picos con máximos en 100 °C, 180 °C y 280 °C. Debido a que el acetilacetonato tiene una sola especie de Ru^{3+} los máximos presentados podrían indicar la reducción de partículas de diferente tamaño. Sin embargo, en este catalizador no es sencillo asignar los picos de reducción de rutenio, ya que este material no fue calcinado después de la impregnación, por lo que la reducción de metal se traslapa con la descomposición del complejo acetilacetonato [55].

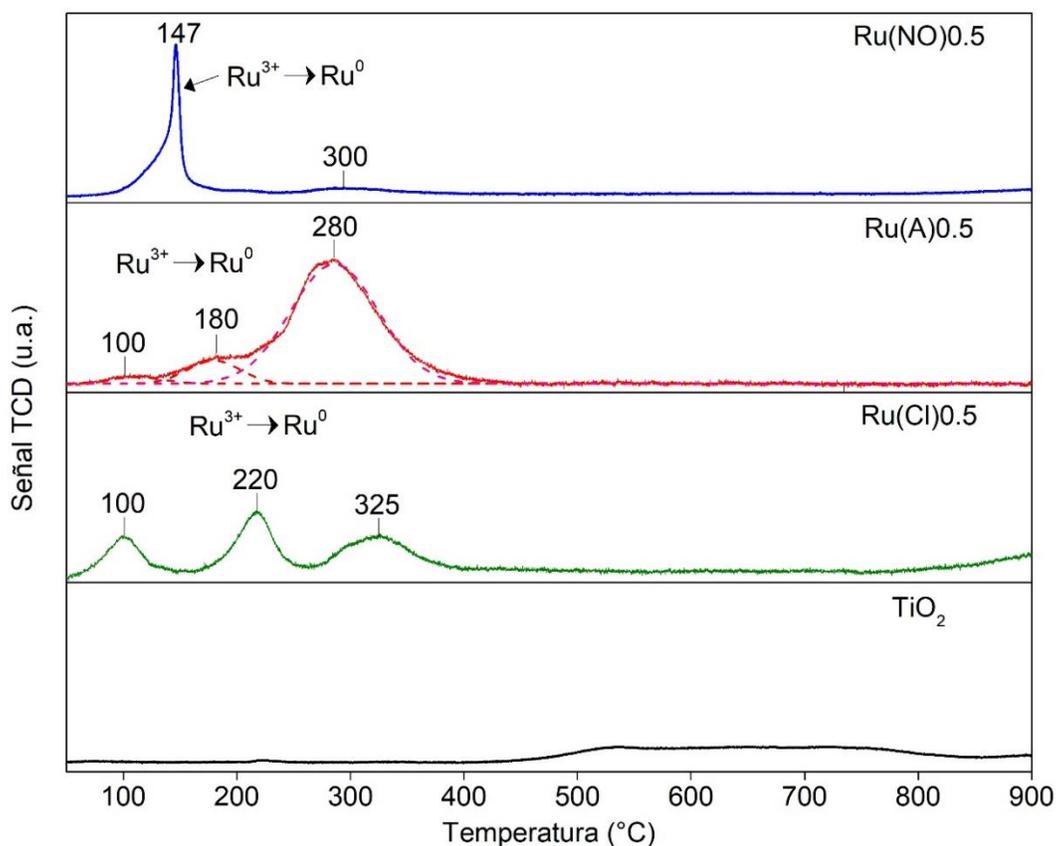


Figura 6.1.6. Perfiles de reducción a temperatura programada para los catalizadores al 0.5 % en peso Ru no calcinados y el soporte.

En el catalizador Ru(NO)0.5 se observa un pico de reducción definido relativamente asimétrico a 147 °C y un pico con una señal débil a 300 °C. El pico a menor temperatura se atribuye a la reducción de $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^0$ [46]. El segundo pico a mayor temperatura podría atribuirse a especies interactuando fuertemente con el soporte.

6.1.5. Desorción a temperatura programada de amoníaco

Para comparar el efecto del precursor en la acidez de los catalizadores se realizó la desorción a temperatura programada a los catalizadores y el soporte reducidos a 350 °C. Los perfiles de desorción de amoníaco de los materiales analizados se muestran en la Figura 6.1.7 se observó un intervalo de desorción entre 100 °C- 500°C para todos los materiales analizados. El área bajo la curva se considera proporcional al número de moles de amoníaco que se desorben de la superficie [64]. De acuerdo con la temperatura de desorción se pueden asignar

tres tipos de sitios ácidos: débiles, 100-250 °C, medios, 250-400 °C y fuertes, 400-600 °C) [46,81] . Los resultados de la cuantificación de los sitios ácidos se muestran en la Tabla 6.1.2.

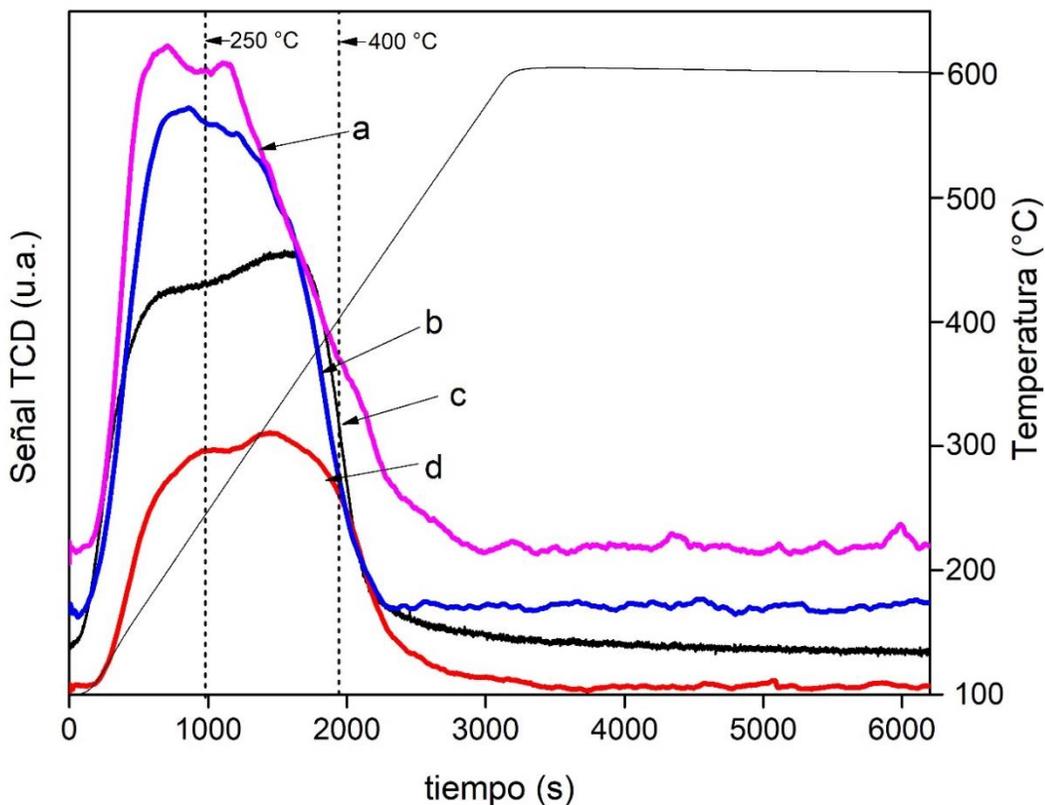


Figura 6.1.7. Perfiles de desorción a temperatura programada de amoníaco del soporte (a) y los catalizadores reducidos a 350 °C b) Ru(NO)0.5, c) Ru(A)0.5, d) Ru(Cl)0.5.

Tabla 6.1.2. Concentración de sitios ácidos para el soporte y los catalizadores reducidos a 350°C.

Material	Sitios ácidos [$\mu\text{mol de NH}_3 \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$]			
	Total	débiles (100-250 °C)	medios (250-400 °C)	fuertes (400-600 °C)
TiO ₂	144	60	67	17
Ru(NO)0.5	134	57	71	6
Ru(Cl)0.5	81	24	43	14
Ru(A)0.5	129	50	66	13

El soporte (TiO_2) presenta una mayor densidad de sitios ácidos de fuerza débil y media. En el caso del catalizador $\text{Ru}(\text{NO})_{0.5}$ si se analiza la cantidad de sitios con respecto al soporte se los sitios ácidos totales disminuyeron 7 %, la cantidad de sitios débiles se redujo 5 % y los sitios ácidos fuertes se redujeron 65 %. Esta disminución se puede atribuir a que el metal posiblemente ocupa los sitios ácidos débiles y fuertes del soporte [46].

El catalizador $\text{Ru}(\text{Cl})_{0.5}$ mostró una disminución del 44 % de los sitios ácidos totales, este catalizador disminuyó un 60 % y 40 % de sitios débiles y medios, con respecto a TiO_2 . Los sitios ácidos fuertes no disminuyeron significativamente a diferencia del catalizador preparado con nitrato de nitrosilo de rutenio.

El catalizador sintetizado con acetilacetato de rutenio mostró un decremento del 10 % en la cantidad de sitios ácidos totales en relación al soporte. Los sitios ácidos de fuerza media permanecieron prácticamente constantes, mientras que los sitios débiles y fuertes disminuyeron 17 % y 24 % respectivamente.

Si se compara el efecto del precursor sobre la acidez, se tiene que catalizador $\text{Ru}(\text{NO})_{0.5}$ presentó mayor cantidad de sitios ácidos y el catalizador $\text{Ru}(\text{Cl})_{0.5}$ obtuvo 40 % menos sitios ácidos que $\text{Ru}(\text{NO})_{0.5}$ y $\text{Ru}(\text{A})_{0.5}$ obtuvo una cantidad de sitios ácidos 5 % menor.

6.1.6. XPS

Se empleó la técnica de XPS para caracterizar las especies en la superficie de los catalizadores preparados con los tres precursores ($\text{Ru}(\text{NO})_{0.5}$, $\text{Ru}(\text{Cl})_{0.5}$ y $\text{Ru}(\text{A})_{0.5}$). El análisis se realizó a los catalizadores reducidos previamente *ex situ* a 350 °C en flujo de hidrógeno por dos horas (condiciones de activación). Los espectros de la región del $\text{C}1\text{s} + \text{Ru}3\text{d}$, que se muestran en las Figuras 6.1.8-6.1.10, presentan dos picos principales a 285.0 eV y a 280.0 eV aproximadamente. Para todos los espectros la banda correspondiente al carbono adventicio en 284.8 eV se usó como referencia para la calibración de los mismos. Después de la descomposición de los espectros se encontraron dos picos localizados en la región del $\text{Ru} 3\text{d}_{5/2}$. El primero entre 279.9-280.1 eV se puede asociar a la especie de Ru^0 y el segundo entre 282.0-282.6 eV se podría asignar a una especie de Ru^{3+} debida a residuos del precursor [82]. Los respectivos dobletes de $\text{Ru} 3\text{d}_{3/2}$ aparecen en 284.3 eV y 284.0 eV

para el catalizador Ru(A)0.5. Los picos adicionales no señalados en los espectros corresponden a residuos de carbono adventicio en las muestras.

En la Tabla 6.1.3 se resumen los resultados obtenidos utilizando esta técnica: posición de los picos de las diferentes especies, % relativo y relaciones atómicas calculadas para cada catalizador analizado [83]. Para las relaciones atómicas se utilizaron los factores de sensibilidad reportados por Wagner y col. [84]. Existen similitudes en cuanto a la composición y posición de los picos para los precursores de nitrato y cloruro. Aproximadamente 75% del rutenio se reduce mientras que el otro 25% permanece como Ru³⁺ para todos los precursores.

Tabla 6.1.3 Resultados de XPS de los catalizadores reducidos a 350 °C.

Catalizador	Ru ⁰ 3d		%	Ru ³⁺ 3d		%	Ti ⁴⁺ 2p	O ²⁻ 1s	Ru/Ti
	BE (eV)			BE (eV)			BE(eV)	BE(eV)	
	5/2	3/2	5/2	3/2	3/2				
Ru(NO)0.5	280.1	284.3	74.2	282.5	286.7	25.8	458.4	530.1	0.017
Ru(Cl)0.5	280.1	284.3	78.3	282.5	286.7	21.7	458.1	530.7	0.017
Ru(A)0.5	279.9	284.0	76.4	282.0	286.2	23.7	458.1	530.4	0.038

La relación atómica Ru/Ti se puede asociar con el tamaño promedio de las partículas en la superficie [83]. De acuerdo con esta técnica el catalizador Ru(A)0.5 obtuvo un valor mayor de la relación Ru/Ti en el espesor analizado, lo que sugiere que este catalizador podría tener partículas de Ru⁰ de mayor tamaño.

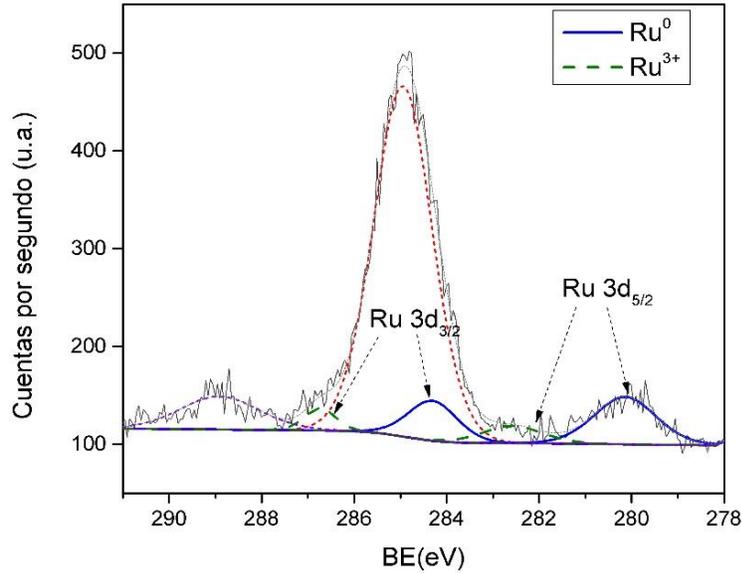


Figura 6.1.8. Espectro XPS de la región $Cl_{1s}+Ru3d$ para el catalizador $Ru(NO)_{0.5}$.

Los catalizadores $Ru(NO)_{0.5}$ y $Ru(Cl)_{0.5}$ tuvieron un valor equivalente para la relación de Ru/Ti lo que podría corresponder a un tamaño promedio de partículas semejante en la zona analizada con esta técnica.

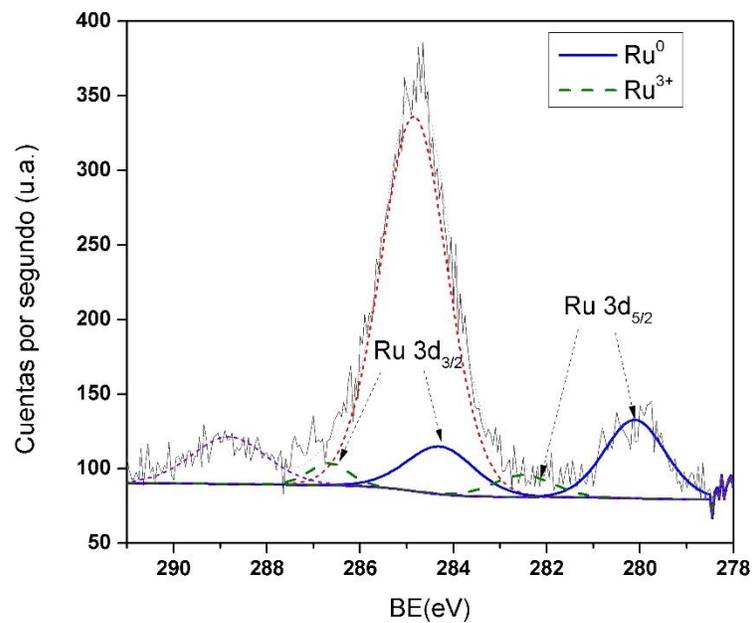


Figura 6.1.9. Espectro XPS de la región $Cl_{1s}+Ru3d$ para el catalizador $Ru(Cl)_{0.5}$.

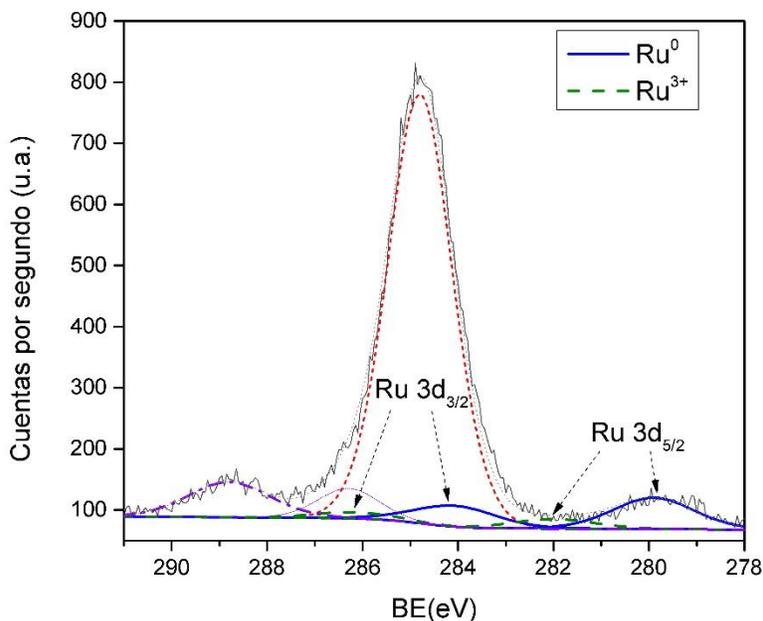


Figura 6.1.10. Espectro XPS de la región $C1s+Ru3d$ para el catalizador $Ru(A)0.5$

Para el caso del catalizador $Ru(Cl)0.5$ la presencia de cloro residual fue relativamente pequeña ($<0.1\%$) por lo que no se puede asegurar que exista una cantidad significativa de cloro en la superficie de este catalizador.

Por otro lado, el catalizador $Ru(A)0.5$ mostró una mayor cantidad de carbono adventicio y un pico de carbono adicional comparado con el resto de los catalizadores en 286.3 eV, este pico puede ser asociado con el carbono derivado del precursor. Esto indica que después de la reducción permanecen residuos de la descomposición del complejo de acetilacetato sobre la superficie del catalizador.

6.1.7. Microscopía electrónica de transmisión

El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión se realizó a los catalizadores $Ru(NO)0.5$ y $Ru(Cl)0.5$, previamente reducidos a las mismas condiciones de la activación, para comparar si el precursor ocasiona modificaciones sobre el tamaño promedio de partícula. Se observaron partículas grandes más claras asociadas con partículas de soporte. Se identificó midiendo la distancia de interplanar del plano (101) partículas del soporte de la fase anatasa con una distancia de 3.52 Å. Las partículas de rutenio se observaron

principalmente en los bordes de las partículas del soporte y por contraste se observa que tienen una morfología esférica. En la Tabla 6.1.4 se resumen los resultados obtenidos y en las Figuras 6.1.11-6.1.14 se pueden observar los histogramas de cada muestra y las imágenes representativas de cada catalizador, donde los puntos oscuros representan las partículas de rutenio. Para el catalizador Ru(NO)0.5 se puede ver que la distribución de partículas oscilo entre 0.5-3 nm, mientras que Ru(Cl)0.5 obtuvo una distribución entre 1-5.5 nm.

Tabla 6.1.4. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores analizados.

Catalizador	d_p (nm)
Ru(NO)0.5	1.6 ± 0.5
Ru(Cl)0.5	2.5 ± 0.7

De acuerdo a los resultados del tamaño de las partículas, se puede ver que el catalizador Ru(NO)0.5 presenta tamaño promedio de partícula menor con respecto a Ru(Cl)0.5 y, por lo tanto, una mayor dispersión. Sin embargo si consideramos el error propio de la medición del tamaño de partícula por microscopía se puede decir que las partículas tienen tamaños similares.

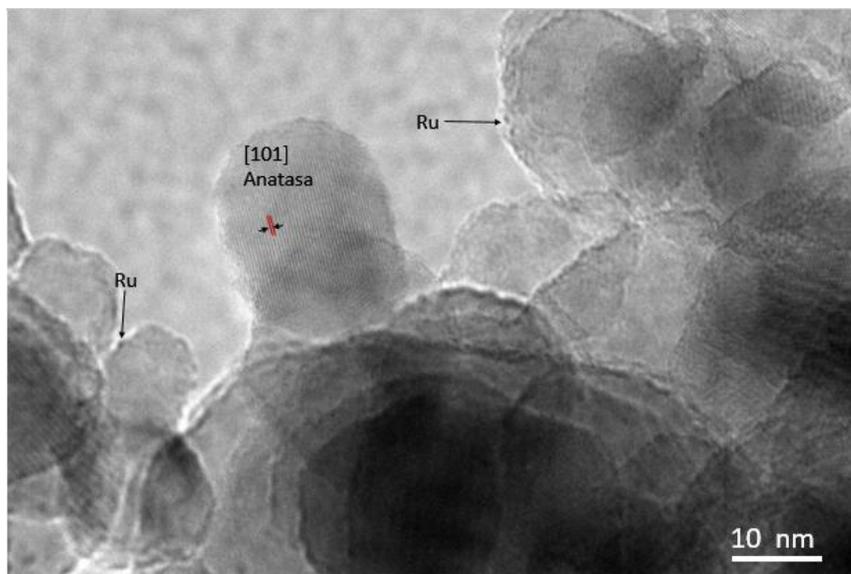


Figura 6.1.11. Imagen representativa de Ru(NO)0.5.

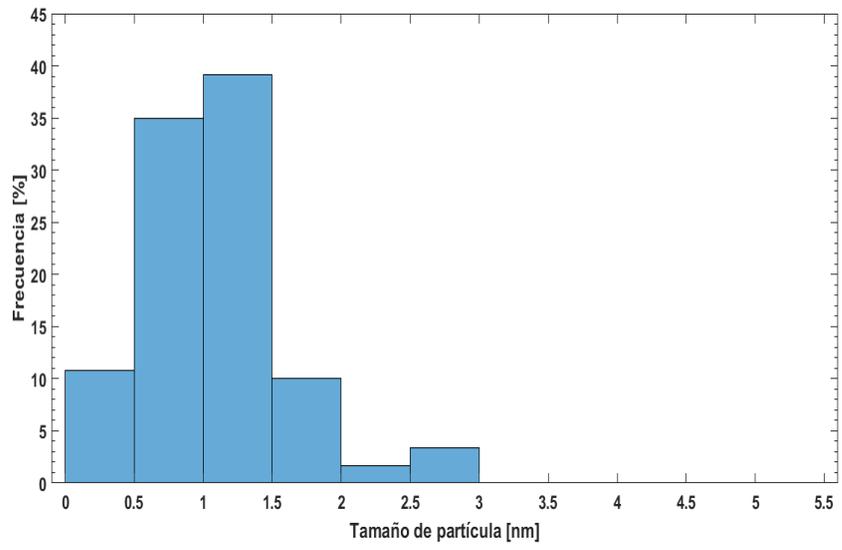


Figura 6.1.12 Distribución de tamaño de partícula $Ru(NO)_{0.5}$.

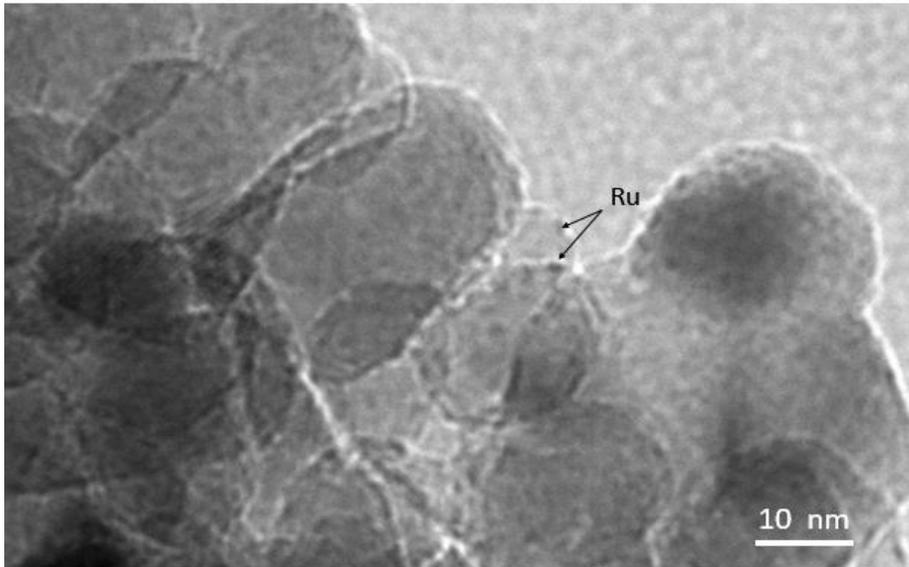


Figura 6.1.13. Imagen representativa de $Ru(Cl)_{0.5}$.

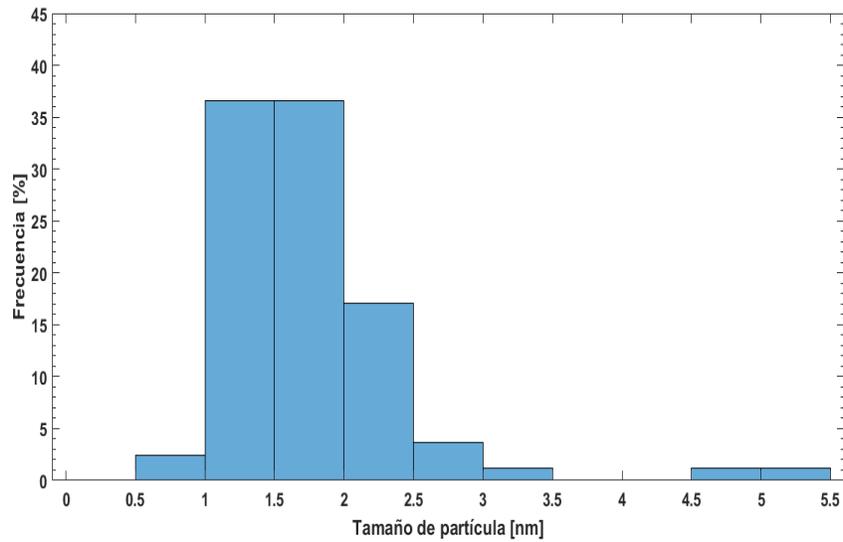


Figura 6.1.14. Distribución de tamaño de partícula Ru(Cl)0.5.

6.1.8. Discusión

Con el fin de analizar a mayor profundidad cómo interactúa el complejo del precursor con el soporte podemos clasificar a los precursores en dos dependiendo si forma o no complejos iónicos en solución. El Ru(acac)₃ no forma complejos iónicos en solución y por sus propiedades es poco soluble en agua [75]. Para este precursor se encontró un estudio realizado por Navio et al. [85] donde los autores propusieron que el complejo de Ru(acac)₃ se une a la superficie del TiO₂ reaccionando con los grupos OH⁻ bajo el esquema de reacción que se muestra en la Figura 6.1.15. Luego, partiendo de la dispersión original del precursor, se lleva a cabo la reducción del Ru³⁺ a partículas de Ru metálico. Si la cantidad de grupos OH superficiales no es suficiente para reaccionar con el complejo de rutenio presente en la solución durante la impregnación, el precursor que no reaccionó en la superficie del soporte, formará sitios de nucleación, lo que permitirá el sinterizado de las partículas durante la reducción.

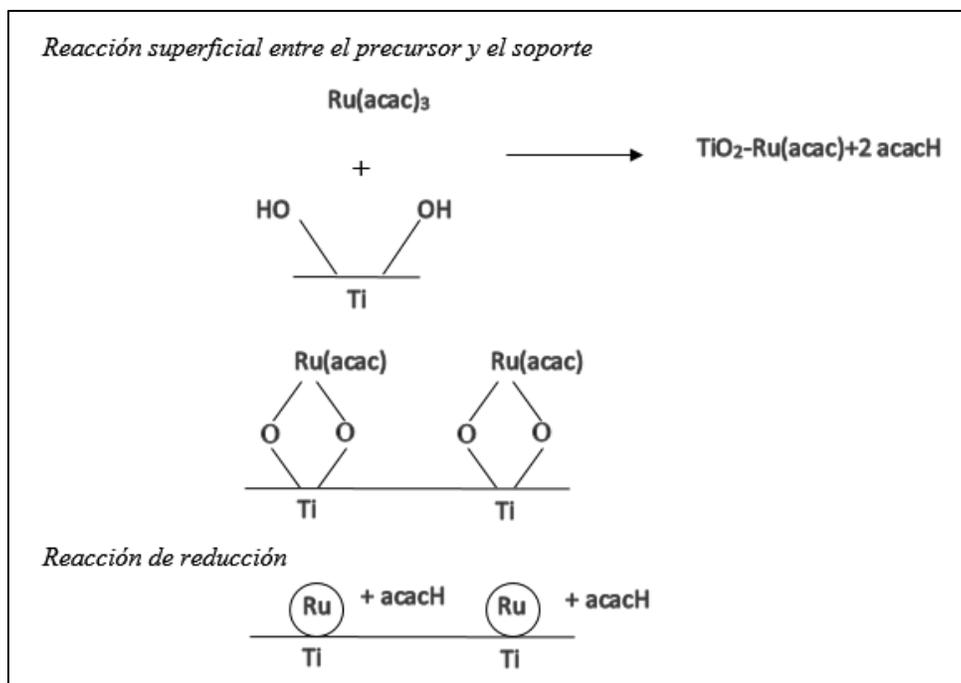


Figura 6.1.15. Esquema de las etapas involucradas en la preparación del catalizador Ru/TiO₂ usando como precursor Ru(acac)₃.

En el caso de los precursores que forman compuestos iónicos (RuNO(NO₃)₃, RuCl₃·xH₂O) el mecanismo por el cual se impregna el rutenio en el soporte es mediante adsorción[48]. En solución estos precursores pueden formar múltiples especies de complejos octaédricos de Ru³⁺ [74]. El intervalo de pH en el que se encontró la solución del precursor de cloruro de rutenio hidratado preparada para la impregnación fue de alrededor de 1.3 y de 1.1 para RuNO(NO₃)₃. En la literatura se ha reportado que RuCl₃·xH₂O en solución acuosa a pH entre 1.0-2.0, forma las especies: [RuCl₄(H₂O)₂]⁻, [RuCl₂(H₂O)₄]⁺ y [RuCl(H₂O)₅]²⁺ [79,86]. Un caso similar ocurre con el nitrato de nitrosilo de rutenio donde las especies identificadas a pH ácido son: [RuNO(NO₃)₄(H₂O)]⁻, [RuNO(NO₃)₂(H₂O)₄]⁺ y [RuNO(NO₃)(H₂O)₄]²⁺[74,87]. También es posible que existan especies neutras y otros iones, pero las especies anteriores son las más representativas.

En la Figura 6.1.16 se representa el esquema de preparación de los catalizadores a partir de los precursores RuNO(NO₃)₃ y RuCl₃·xH₂O. Las especies representativas de los complejos metálicos se simbolizan con esferas. En la etapa de impregnación se favorecerá la adsorción de aniones cuando el pH sea menor a 6.8, es decir, la mayor concentración de cargas en la

superficie serán positivas. Posteriormente, durante el secado se remueve el disolvente de impregnación. Finalmente, se activa el catalizador mediante reducción en presencia de hidrógeno, que forma el rutenio metálico y los respectivos productos de la descomposición de los complejos. El tamaño de las partículas depende de la temperatura, el tiempo y de la interacciones del precursor con el soporte (reactividad del precursor) [48].

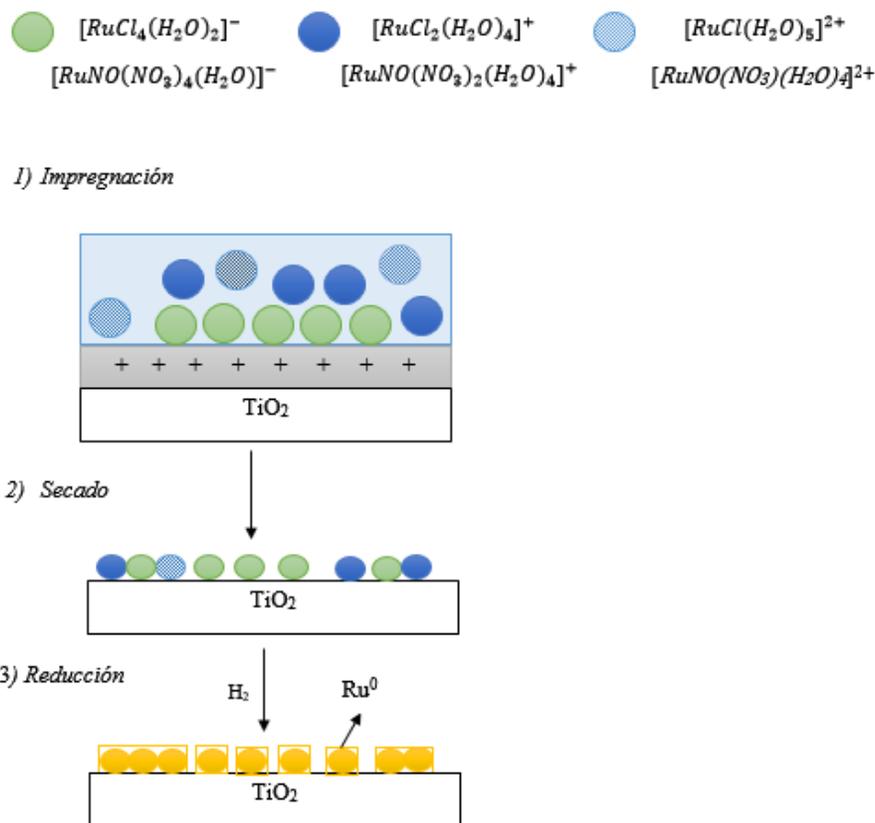


Figura 6.1.16. Esquema de preparación de los catalizadores a partir de $RuNO(NO_3)_3$ o $RuCl_3 \cdot xH_2O$.

Al comparar los resultados anteriores en cuanto a la actividad y selectividad mostradas en la reacción de HDO, existen semejanzas en las propiedades catalíticas de los sitios formados por los precursores de $RuNO(NO_3)_3$ y $RuCl_3 \cdot xH_2O$, donde la DDO y la HYD ocurren de manera similar, mientras que, en el caso del catalizador preparado con $Ru(acac)_3$ los sitios activos favorecen la ruta de HYD.

A pesar de las diferencias en la reducibilidad de las especies observadas por TPR, se observó en XPS que la cantidad de rutenio metálico presente en los catalizadores fue similar para todos. Por otro lado, la relación Ru/Ti fue la misma para los catalizadores Ru(NO)0.5 y Ru(Cl)0.5 y fue mayor que podría indicar que las partículas de rutenio en este catalizador tienen un tamaño promedio mayor y por lo tanto como se vio en los resultados de selectividad facilitan la reacción de hidrogenación del anillo.

Newman et al. [19] discutieron la selectividad del catalizador Ru/TiO₂ sintetizado a partir de RuCl₃.xH₂O a partir del efecto SMSI (Strong Metal Support Interactions)[88], que involucra la migración de especies TiO_x a la superficie de las partículas metálicas y que son sitios ácidos de Lewis [19]. Estos sitios ayudan a la adsorción de la molécula de fenol, mientras que, los sitios metálicos proveen el hidrógeno necesario para las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación [19,23,45,89]. Es generalmente aceptado que este efecto ocurre cuando la reducción se realiza a altas temperaturas (500 °C). Sin embargo, Huizinga y Prins [90] reportaron que el efecto SMSI ocurre en catalizadores de Pt/TiO₂ a 300 °C. Lu et al.[91] han reportado que existe evidencia de que puede ocurrir en Ru/TiO₂ cuando se reduce a 200 °C. Los autores sugieren que esto ocurre debido a que el Ru puede promover la reducción del soporte mediante el efecto spillover, es decir la migración del hidrógeno de la partícula de rutenio al soporte, a esas condiciones [92,93].

En la literatura se reporta que las reacciones de deshidratación e hidrogenólisis ocurren en sitios ácidos del soporte [19], por lo que juegan un papel destacado, ya que, se requiere de estos para tener una selectividad alta hacia productos desoxigenados (benceno, ciclohexano y ciclohexeno). En este trabajo se calculó la cantidad de sitios ácidos por desorción a temperatura programada de amoníaco. Se observaron diferencias en cuanto a la cantidad de sitios ácidos para todos catalizadores y el soporte. De acuerdo con los resultados obtenidos por esta técnica no fue posible establecer una correlación de la cantidad de sitios con la actividad y selectividad de los catalizadores como han reportado otros autores[46]. Esto se podría atribuir a que las condiciones a las que se realizó el análisis de TPD-NH₃ no son exactamente iguales a las que se tienen expuestos los catalizadores en la reacción, o bien, a que existen otros factores que afectan la actividad y selectividad además de la acidez.

Comparando los resultados de actividad mostrados por los catalizadores con los reportados en la literatura, se encontró que la actividad de los catalizadores (Ru(NO)_{0.5}, Ru(Cl)_{0.5} y Ru(A)_{0.5}), expresada en molécula de fenol·átomo de Ru⁻¹·s⁻¹, fue alrededor de cuatro veces mayor con respecto al catalizador de Ru/TiO₂ (Ru/TiO₂-ref) y casi nueve veces mayor que Ru/Al₂O₃ reportados por Valdés-Martínez y col. [46] a las mismas condiciones de la evaluación catalítica. Para entender a qué se debe esta mejora en la actividad y poder comprender con mayor detalle el efecto de la síntesis de los catalizadores en la reacción, se deben aclarar las diferencias en cuanto a la preparación de los materiales. Los catalizadores RuTiO₂-ref se sintetizó impregnando TiO₂ (anatasa) preparada por sol-gel con RuNO(NO₃)₃ y después del secado a 120 °C se calcinó en aire a 500 °C y se activó a 500°C en flujo de H₂ [46]. Las diferencias principales con respecto a este trabajo son la calcinación, la temperatura de reducción y la fase cristalina del soporte.

Para entender mejor si el resultado mencionado anteriormente es consecuencia de la calcinación se realizó en la segunda parte de este trabajo un análisis de los catalizadores más activos y selectivos de esta sección después de realizar el tratamiento térmico previo a la reducción.

6.1.9. Conclusiones

- La reducibilidad de los catalizadores depende de las especies del precursor.
- Las relaciones atómicas Ru/Ti y el tamaño promedio de partícula de los catalizadores indican que se formaron especies con la misma dispersión para los catalizadores preparados con RuCl₃·xH₂O y RuNO(NO₃)₃.
- No se encontró una correlación de la actividad y la selectividad con la cantidad de sitios ácidos calculados por TPD-NH₃.
- Los catalizadores presentaron cuatro veces mayor actividad que los reportados en un trabajo previo a las mismas condiciones de la evaluación catalítica.

6.2. Efecto del tratamiento térmico previo a la reducción

En la revisión bibliográfica algunos autores proponen que existe un efecto negativo de la etapa de calcinación en la actividad catalítica y selectividad [19,63]. Sin embargo, no es claro cómo afecta las propiedades del catalizador en la HDO debido a que en estos estudios se utilizan diferentes precursores y condiciones experimentales, por lo que no se puede hacer una comparación directa en cuanto al efecto de esta etapa en las propiedades del catalizador.

Se ha reportado que la calcinación a altas temperaturas puede favorecer la sinterización y movilidad de las especies óxido[94]. aunado a esto se ha reportado la formación de especies de RuO_4 a partir de $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ [95]. Estos dos factores podrían influencias las propiedades de actividad y selectividad del catalizador final.

En esta etapa del estudio se decidió utilizar una temperatura intermedia ($300\text{ }^\circ\text{C}$) comparada con estudios previos para reducir el posible crecimiento de las partículas [46] y que de acuerdo con los resultados del análisis termogravimétrico que se mostraran más adelante indican que se ha descompuesto el precursor una cantidad significativa del precursor. Con el fin de explorar la influencia de descomponer el precursor en atmósfera oxidante o en atmósfera inerte se realizó el tratamiento térmico en aire y en nitrógeno. Este efecto se analizó para los precursores $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ya que los resultados mostrados en la sección 6.1 indican que los catalizadores preparados con estos precursores, mostraron resultados favorables en la evaluación catalítica en la reacción de HDO de fenol.

6.2.1. Evaluación catalítica en la HDO de fenol

En la Tabla 6.2.1 se muestran las velocidades iniciales de reacción de fenol para los catalizadores tratados térmicamente en atmósfera oxidante y en nitrógeno. Además se muestran los resultados de los catalizadores no tratados térmicamente previo a la reducción para su comparación.

Tabla 6.2.1 Velocidades iniciales de reacción.

Catalizador	% en peso Ru	Temp. Del tratamiento (°C)	Atmósfera del tratamiento	Temp. de reducción (°C)	Velocidad inicial de reacción *10 ⁶ (mol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	Velocidad inicial de reacción *10 ² (molécula fenol at. Ru ⁻¹ s ⁻¹)
Ru(NO)0.5	0.5	-	-	350	19.6 ± 1.4	37.3 ± 4.8
Ru(NO)0.5-Ox	0.5	300	Aire	350	5.7 ± 0.9	10.9 ± 1.6
Ru(NO)0.5-In	0.5	300	N ₂	350	4.0 ± 0.6	7.6 ± 1.1
Ru(Cl)0.5	0.5	-	-	350	17.9 ± 1.8	34.1 ± 3.9
Ru(Cl)0.5-Ox	0.5	300	Aire	350	8.9 ± 1.3	17.1 ± 2.6
Ru(Cl)0.5-In	0.5	300	N ₂	350	7.9 ± 0.4	15.0 ± 2.2

Se observó para ambos precursores que los catalizadores más activos son los no calcinados. La actividad es casi 3.5 veces menor cuando se calcina en aire y alrededor de 5 veces menor cuando se tratan térmicamente en atmósfera inerte.

El catalizador sintetizado a partir de RuNO(NO₃)₃ obtuvo una velocidad inicial de reacción 42% mayor cuando se calcinó en aire, que cuando se trató térmicamente en atmósfera de N₂.

Para los catalizadores que se prepararon con RuCl₃·xH₂O la actividad fue 13% mayor cuando se calcinó en aire con respecto al tratamiento en atmósfera de nitrógeno.

Las gráficas de rendimiento contra conversión del catalizador Ru(NO)0.5-Ox se muestran en las Figuras 6.2.1. A baja conversión de fenol (<20%) se produjo ciclohexanol en mayor proporción y benceno, los productos de deshidratación del ciclohexanol de la ruta HYD se producen en muy baja cantidad. Alrededor de 30% de conversión la producción de ciclohexanol alcanza un máximo y comenzaron a incrementar los productos de las reacciones consecutivas de deshidratación e hidrogenación (el esquema de reacción se muestra en la Fig. 6.1.1). Debido a la baja actividad de este catalizador no se alcanzó a convertir totalmente el fenol y sólo se alcanzó una conversión del 58%. Los productos mayoritarios fueron ciclohexano y benceno a esta conversión.

Para Ru(NO)0.5-In la gráfica de la distribución de productos en función de la conversión se muestra en la Figura 6.2.2, a bajas conversiones (<10%), se observó una distribución de productos similar a Ru(NO)0.5-Ox. La producción de benceno aumentó conforme se incrementa la conversión. El ciclohexanol fue el producto mayoritario en el intervalo de conversión considerado (<30%), ya que este catalizador tuvo una actividad considerablemente menor. En 22% de conversión de fenol el ciclohexanol alcanzó su valor máximo y se obtuvieron rendimientos relativamente bajos con respecto al benceno de ciclohexano y poco ciclohexeno.

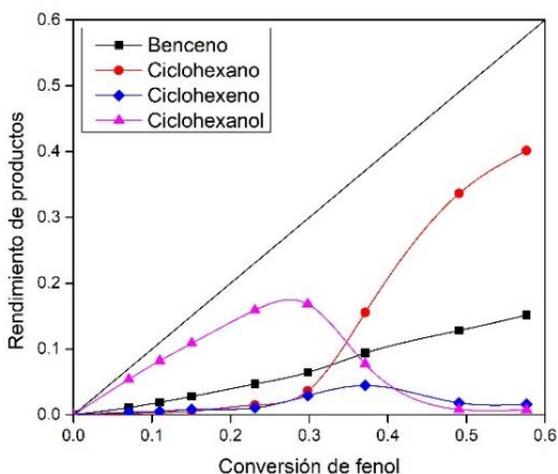


Figura 6.2.1. Rendimiento de productos en función de la conversión para el catalizador Ru(NO)0.5-Ox.

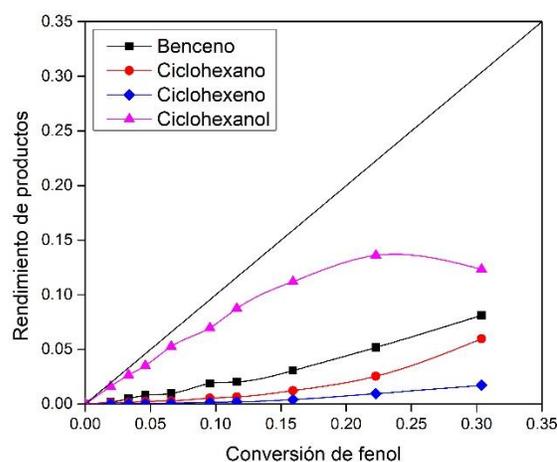


Figura 6.2.2. Rendimiento de productos en función de la conversión para el catalizador Ru(NO)0.5-In.

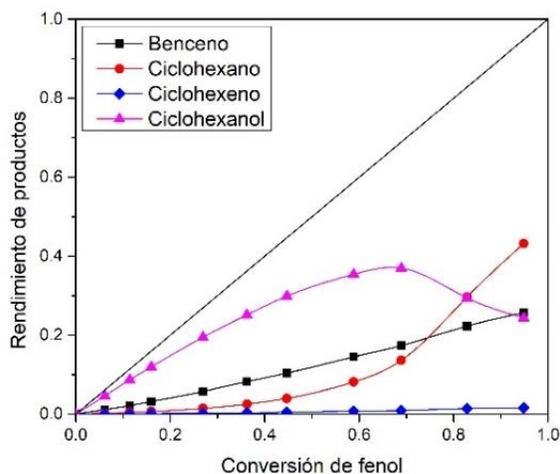


Figura 6.2.3. Rendimiento de productos en función de la conversión para el catalizador Ru(Cl)0.5-Ox.

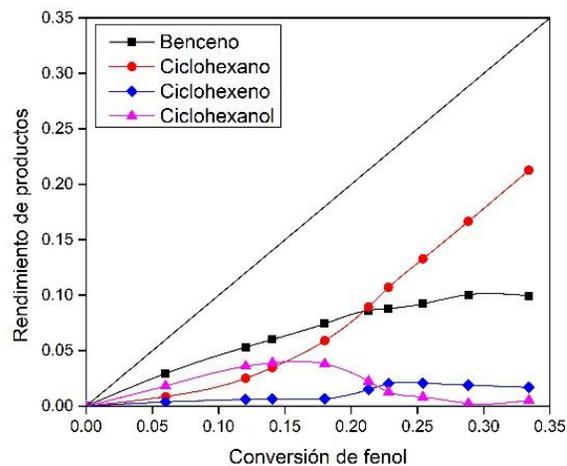


Figura 6.2.4. Rendimiento de productos en función de la conversión para el catalizador Ru(Cl)0.5-In.

Para el caso de $\text{Ru}(\text{Cl})_0.5\text{-Ox}$ (Fig. 6.2.3.), se observó a bajas conversiones mayor producción de ciclohexanol y benceno, alrededor del 60% de conversión de fenol el ciclohexanol alcanzó un máximo, la hidrogenación de ciclohexeno fue muy rápida, en todo el intervalo de conversión prácticamente no se observó este producto, indicando que los sitios de hidrogenación hacia ciclohexano se ven favorecidos en este catalizador. Desde 45% de conversión se produjo ciclohexano. Así, en conversiones altas (>80%) se observaron como productos principales ciclohexanol, ciclohexano y benceno.

En el caso de $\text{Ru}(\text{Cl})_0.5\text{-In}$ (Figura 6.2.4.) a conversiones menores al 10%, se observó como producto principal benceno y también tuvo la producción de productos de la ruta de hidrogenación (ciclohexanol, ciclohexano y ciclohexeno), en menor proporción ($1\% <$). Al 15% de conversión de fenol, el ciclohexanol alcanzó un máximo valor y la producción de ciclohexano aumentó considerablemente. Debido a la baja actividad de este material la conversión máxima alcanzada durante la evaluación catalítica fue 30% aproximadamente. A esta conversión se tuvieron como productos mayoritarios ciclohexano y benceno.

Las gráficas de selectividad a 30% de conversión de fenol se muestran en la Figura 6.2.5. Los catalizadores $\text{Ru}(\text{NO})_0.5\text{-Ox}$ y $\text{Ru}(\text{Cl})_0.5\text{-Ox}$ mostraron una selectividad similar hacia benceno. Aunque, en cuanto a la distribución de los productos de hidrogenación fue diferente. Se observó una mayor deshidratación del ciclohexanol hacia ciclohexeno por parte del catalizador $\text{Ru}(\text{NO})_0.5\text{-Ox}$ y además este catalizador mostró un incremento de la producción de ciclohexano con respecto a $\text{Ru}(\text{Cl})_0.5\text{-Ox}$.

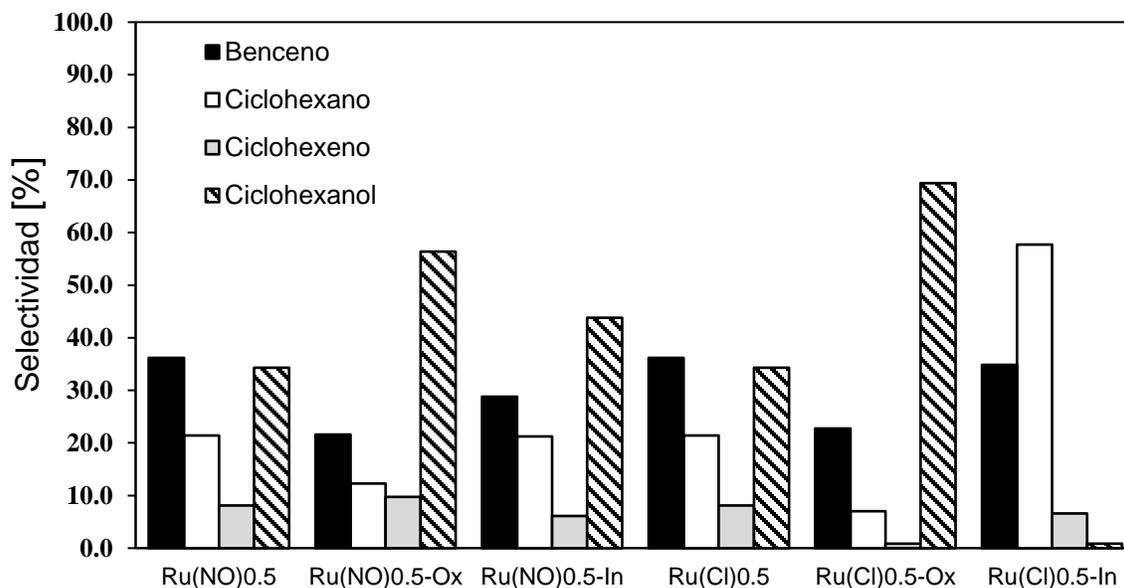


Figura 6.2.5. Selectividad a 30% de conversión de fenol para los catalizadores no tratados y tratados térmicamente en distintas atmósferas preparados a partir de nitrato de nitrosilo de rutenio y cloruro de rutenio.

El catalizador Ru(NO)0.5-In presentó una selectividad similar al catalizador calcinado en aire con un incremento del 10% hacia la ruta de DDO. Por el contrario Ru(Cl)0.5-In mostró una selectividad diferente a Ru(Cl)0.5-Ox, que tiene como productos principales ciclohexano y benceno. Wildschut et al. [58] reportaron que al tratar en atmósfera de nitrógeno catalizadores de Ru soportados en carbono sintetizados a partir del precursor de cloruro de rutenio se obtiene un resultado positivo en la selectividad hacia productos desoxigenados. Posiblemente las especies de cloruro residuales promuevan sitios para la deshidratación e hidrogenólisis.

6.2.2. DRX

En la Figura 6.2.6 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores reducidos a 350 °C. Se observan los picos correspondientes a las fases cristalinas del soporte anatasa y rutilo (JCPDS 21-1272 y JCPDS 21-1276). Con esta técnica no fue posible evidenciar la presencia de rutenio metálico, debido a que no se identificaron los picos de la fase de rutenio

metálico. Tampoco se observaron cambios significativos en la estructura cristalina del soporte ya que no se observó la aparición o modificación de las fases.

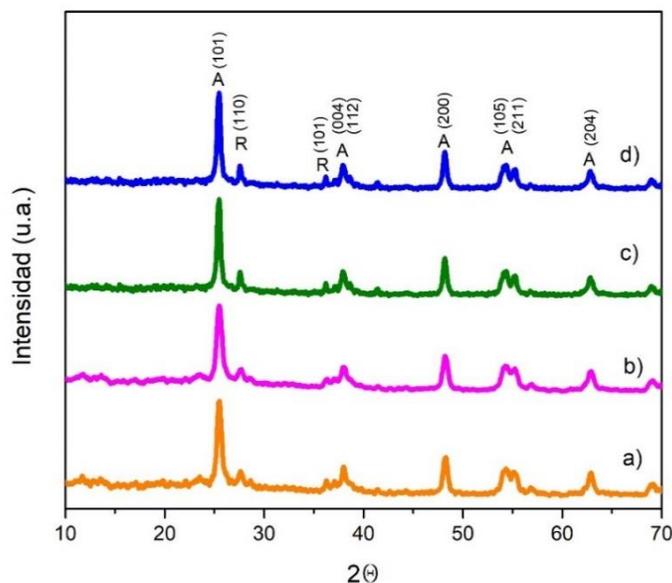


Figura 6.2.6. Difractograma de rayos X del soporte de los catalizadores reducidos a 350 °C: a)Ru(NO)0.5-Ox, b)Ru(Cl)0.5-Ox, c) Ru(NO)0.5-In, d)Ru(Cl)0.5-In. A:Anatasa, R:Rutilo.

6.2.3. TGA

El análisis termogravimétrico permite relacionar la pérdida de peso con la descomposición en presencia de aire de los complejos impregnados. Primero se realizó este análisis a una muestra de soporte para identificar las pérdidas de peso debidas a este material y posteriormente se analizaron los catalizadores, los perfiles de pérdida de peso se muestran en la Figura 6.2.7.

El TiO₂ (Figura 6.2.7.a) mostró tres intervalos de pérdida de peso, el primero con una pérdida de 0.38% entre 30-110° C debido a la evaporación de agua y el segundo intervalo entre 110-260 °C presentó una pérdida de 0.6 % se podría asignar a la deshidroxilación superficial [43]. Entre 260-500 °C se presentó una pérdida de 0.33% posiblemente debido a la desorción de impurezas.

Los Ru(NO)_{0.5} presentó una de pérdida de peso de 0.43% entre 25-120 °C, la cual se atribuye a la evaporación de agua. Posteriormente, se observó una segunda pérdida de peso de 1.33% entre 120-500 °C debida a la descomposición del precursor para formar RuO₂[96]. Petróvic et al. [97] reportaron que la formación de RuO₂ a partir de RuNO(NO₃)₃ se da en el intervalo de temperatura de 250 °C a 800 °C.

En Ru(Cl)_{0.5} se observaron cuatro zonas de pérdida de peso. La primera pérdida de 0.25% en peso entre 25-120 °C que se relaciona con la evaporación de agua. Una segunda pérdida de pesos del 1% entre 120-325 °C. La tercera pérdida del 0.32% entre 325-500 °C. Newkirk y Mckee [98] reportaron que la descomposición de RuCl₃.xH₂O ocurre en de 80 a 440 °C y que de 440 – 800 °C puede ocurrir la pérdida de rutenio por formación de óxidos volátiles. Otra teoría propuesta por Koopman et al. [60] encontró que a temperaturas mayores a 500 °C se desorben las especies de cloro residuales en la superficie del catalizador. El análisis de la descomposición de las especies de cloruro de rutenio comercial no son sencillos debido a las inconsistencias en cuanto a la caracterización de la sal precursora.

Como se observó en los resultados anteriores la descomposición de los complejos derivados del catalizador ex-RuNO(NO₃)₃ se llevan a cabo a menor temperatura que los de ex-RuCl₃.xH₂O. De acuerdo con lo reportado por Fachinotti et al. [96] existen diferencias en cuanto a la morfología de los óxidos formados a través de la oxidación de los precursores de cloruro y nitrato.

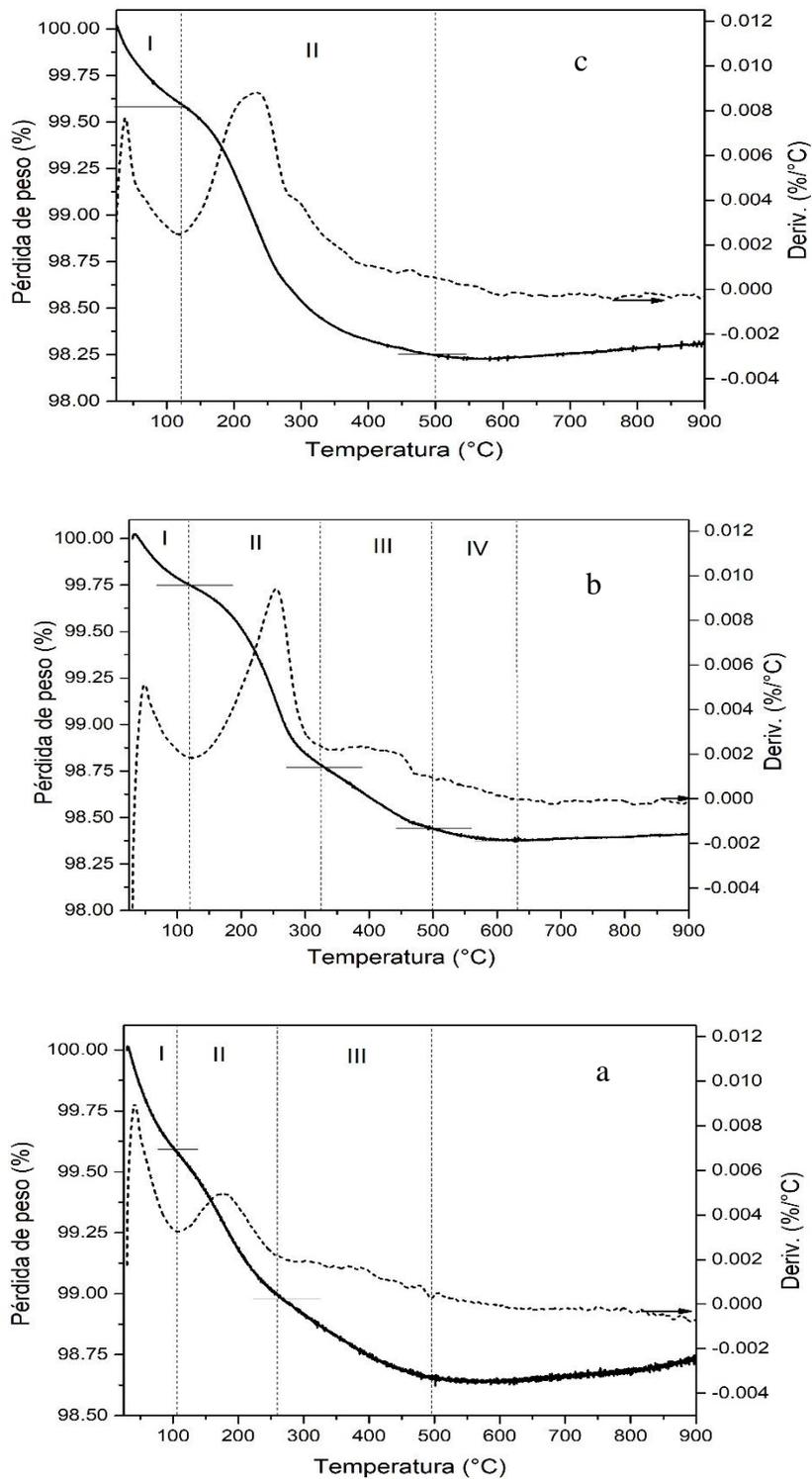


Figura 6.2.7. Perfiles de pérdida de peso en función de la temperatura de los catalizadores secos y el soporte. a) TiO_2 , b) $\text{Ru}(\text{Cl})_{0.5}$ y c) $\text{Ru}(\text{NO})_{0.5}$.

6.2.4. TPR

En la Figura 6.2.8 se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores de cloruro de rutenio y nitrato de nitrosilo de rutenio que fueron calcinados después de la etapa de secado. En los métodos experimentales se mencionaron las condiciones a las cuales se calcinaron estos catalizadores (ver 5.1). Se observan diferencias en cuanto a la reducción de los catalizadores indicando que tanto el precursor como la atmósfera afectan en el proceso de reducción.

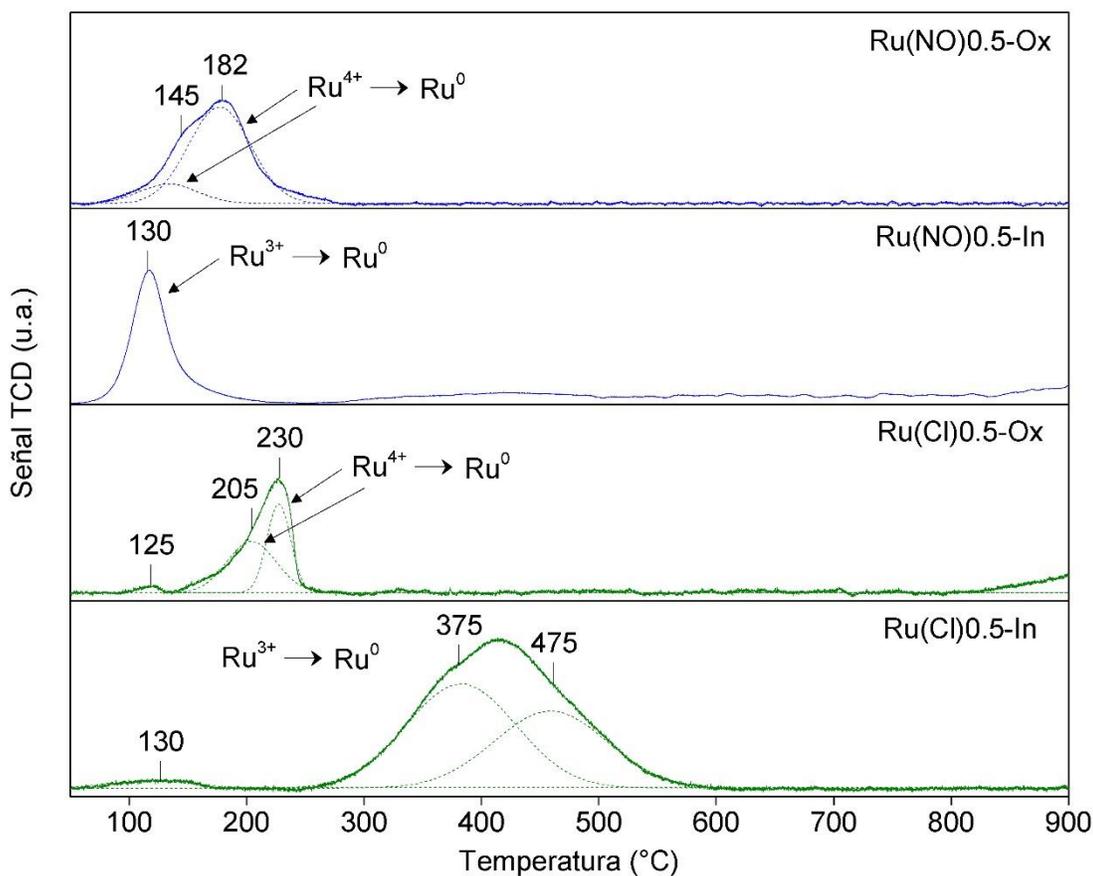


Figura 6.2.8. Perfiles de reducción a temperatura programada para los catalizadores al calcinados en aire y tratados térmicamente en nitrógeno a 300 °C.

En el catalizador Ru(Cl)0.5-In se observa un pico con una señal tenue a 130 °C y un pico ancho que se puede descomponer en dos picos con un máximos en 375 °C y 475 °C. En este precursor es común encontrar especies de cloro con diferentes condiciones de reducción. El

pico a 130 °C se puede atribuir a la reducciones especies superficiales de $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^0$ interactuando débilmente con el soporte [89] y los picos a mayor temperatura involucra la reducción de especies más estables y que interactúan fuertemente con el soporte.

El catalizador $\text{Ru}(\text{Cl})0.5\text{-Ox}$ presenta un pico a 125 °C y un pico asimétrico con un máximo en 230 °C. Al hacer la descomposición de los picos se encontró un pico a temperatura de 205 °C. El pico a menor temperatura se atribuye a la reducción de las especies derivadas del precursor (Ru^{3+}). Los picos a 205 °C y 230 °C se encuentran dentro del intervalo reportado para la reducción del RuO_2 a Ru^0 [89].

El catalizador sometido al tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno, $\text{Ru}(\text{NO})0.5\text{-In}$, presenta un pico de reducción con un máximo en 130 °C que se asigna a la reducción del Ru^{3+} a Ru^0 [46]. El catalizador $\text{Ru}(\text{NO})0.5\text{-Ox}$ presenta un pico entre 100 y 250 °C. El pico tiene dos máximos, uno aproximadamente en 145 °C y el segundo en 182 °C. Estos picos se deben a la reducción de partículas de óxido de rutenio ($\text{Ru}^{4+} \rightarrow \text{Ru}^0$) [63].

6.2.5. Evaluación catalítica en la reacción de hidrogenación de benceno

Con la finalidad de obtener información sobre la cantidad de sitios metálicos expuestos en la superficie del catalizador se realizó la evaluación de los catalizadores tratados térmicamente y se compararon con los catalizadores reducidos sin tratamiento previo. En la Tabla 6.2.3 se muestran los resultados de la velocidad de reacción comparación. Para todos los catalizadores durante la evaluación catalítica en esta reacción presentaron como único producto ciclohexano.

El catalizador $\text{Ru}(\text{NO})0.5$ muestra una velocidad de reacción 1.13 y 2.45 veces mayor que $\text{Ru}(\text{NO})0.5\text{-Ox}$ y $\text{Ru}(\text{NO})0.5\text{-In}$, respectivamente. Para el caso de los catalizadores sintetizados a partir de cloruro de rutenio comercial, $\text{Ru}(\text{Cl})0.5$ es 1.2 veces mayor que $\text{Ru}(\text{Cl})0.5\text{-Ox}$ y $\text{Ru}(\text{Cl})0.5\text{-In}$, esta disminución en la actividad cuando se someten los catalizadores a un tratamiento térmico previo a la activación (reducción), se puede atribuir al sinterizado de las partículas precursoras del metal durante la calcinación [59].

Tabla 6.2.2. Velocidades de hidrogenación de benceno para los catalizadores tratados térmicamente previo a la reducción y reducidos sin tratamiento.

Catalizador	$r_A * 10^6$ (mol _{C6H6} s ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
Ru(NO)0.5	2.5
Ru(NO)0.5-Ox	2.3
Ru(NO)0.5-In	1.0
Ru(Cl)0.5	2.3
Ru(Cl)0.5-Ox	1.9
Ru(Cl)0.5-In	1.9

Por otra parte, se encontró un efecto de la atmósfera bajo la cual se realizó el tratamiento para los catalizadores de nitrato, donde la velocidad de reacción fue menor para el catalizador tratado en atmósfera inerte. Para el catalizador de ex-RuCl₃.xH₂O no se obtuvo un efecto de la atmósfera del tratamiento en la velocidad de hidrogenación lo que podría indicar que las partículas de metal expuestas en la superficie de estos catalizadores tienen el mismo tamaño [65].

6.2.6. Microscopía electrónica de transmisión

Se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión el catalizador Ru(Cl)0.5-Ox, en la Figura 6.2.9 se muestra una imagen representativa de las tomadas a la muestra. Las partículas de rutenio se observan como puntos oscuros, tienen morfología poco homogénea indicando la formación de agregados de partículas durante la calcinación. El tamaño de partícula fue de 3.4 nm este tamaño es mayor al obtenido para Ru(Cl)0.5.

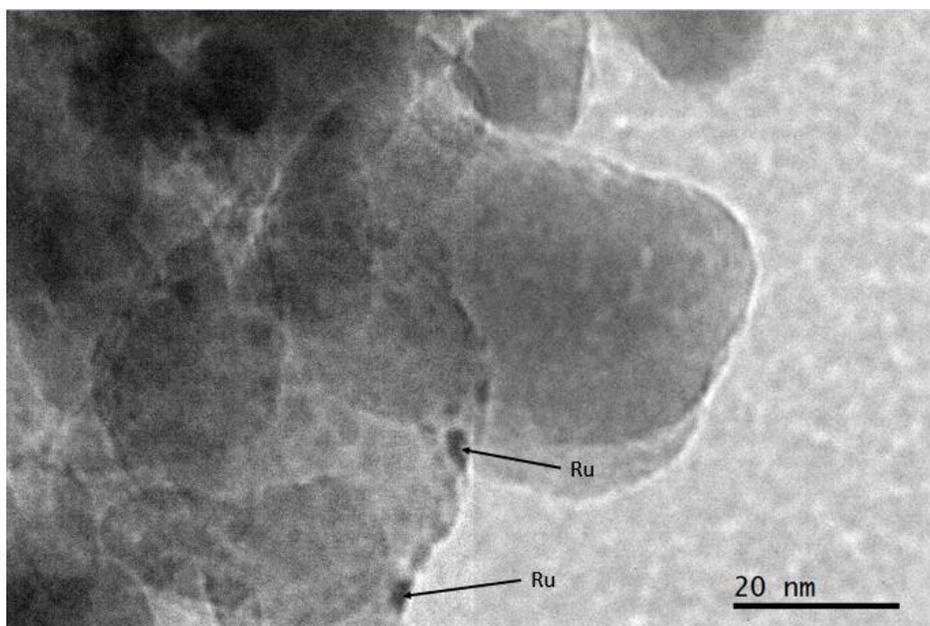


Figura 6.2.9. Imagen representativa de Ru(Cl)0.5-Ox

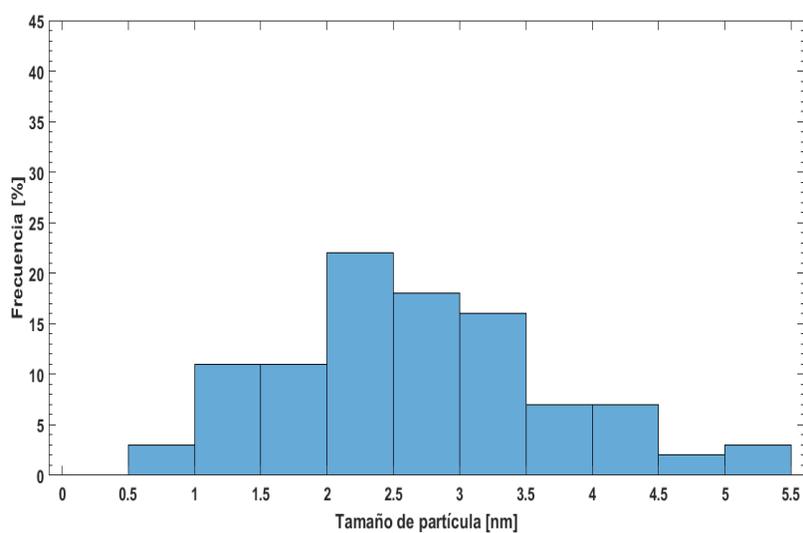


Figura 6.2.10. Distribución de tamaño de partícula Ru(Cl)0.5-Ox

Tabla 6.2.3. Tamaño promedio de partícula.

Catalizador	d_p (nm)
Ru(Cl)0.5-Ox	3.4 ± 1.0

6.2.7. Discusión

En la Figura 6.2.8 se resumen los pasos realizados para la preparación de catalizadores de rutenio soportados en TiO_2 empleado en los precursores de nitrato y cloruro. Después del secado se realiza la etapa de oxidación del complejo impregnado y puede haber un sinterizado de las partículas del óxido. Por último, la reducción del óxido da como resultado partículas del metal activo en la superficie del catalizador.

En la literatura se ha reportado que los tratamientos térmicos de los catalizadores cambian el área metálica expuesta y el tamaño de las partículas [99], por lo que se espera que la dispersión de las partículas metálicas dependa del tamaño de las partículas del óxido formado.

Como se analizó por TPR los óxidos formados de estos precursores y las especies formadas durante el tratamiento en nitrógeno pueden tener propiedades diferentes en cuanto a la reducibilidad indicando también diferencias en las interacciones de cada una con el soporte [96].

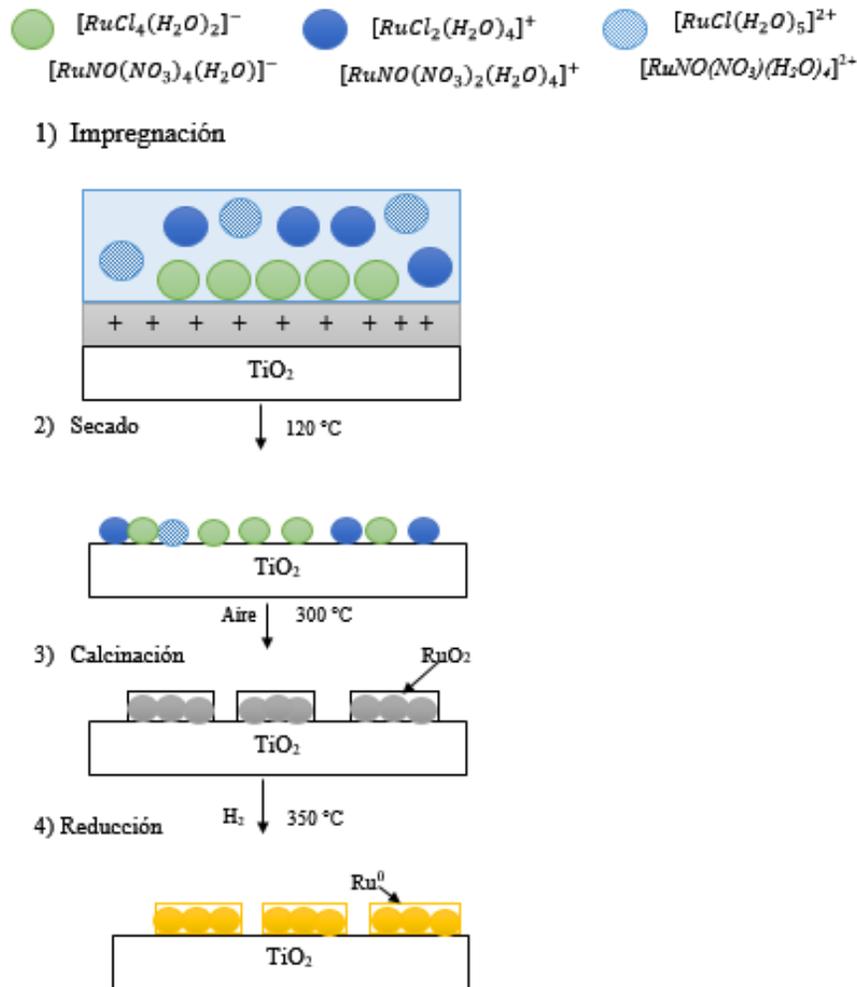


Figura 6.2.8. Esquema de preparación de los catalizadores a partir de $RuNO(NO_3)_3$ o $RuCl_3 \cdot xH_2O$ calcinados previo a la reducción.

El resultado de velocidad de reacción expresada en molécula de fenol \cdot átomo $Ru^{-1}s^{-1}$ de $Ru(NO)0.5-O_x$ fue 1.26 veces mayor comparado con el catalizador Ru/TiO_2 -ref reportado por Valdés-Martínez et al. [46] para el mismo precursor pero con condiciones de calcinación y reducción diferentes.

Independientemente de la atmósfera utilizada en el tratamiento, hay un efecto negativo sobre la actividad cuando se somete a los catalizadores a esta etapa. La actividad fue entre tres y cinco veces mayor para los catalizadores preparados con $RuNO(NO_3)_3$ sin tratamiento previo

a la reducción y dos veces mayor cuando se utiliza $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como precursor y sin tratamiento previo a la reducción.

El tamaño de partícula promedio se analizó mediante microscopía electrónica para un catalizador tratado térmicamente y se pudo constatar lo reportado en trabajos previos donde la calcinación favorece el sinterizado y como consecuencia se ve afectada la actividad de los catalizadores en la reacción de HDO [19]. Aunado a la velocidad de hidrogenación de benceno 20% menor para el catalizador $\text{Ru}(\text{Cl})0.5\text{-Ox}$ comparado con $\text{Ru}(\text{Cl})0.5$ se corroboró el efecto en el crecimiento de las partículas.

La calcinación remueve algunas de las especies de cloro superficiales[60], se ha reportado que estas especies proporcionan efecto positivo en la selectividad hacia compuestos desoxigenados en la HDO de fenol [58]. Esto podría explicar la alta selectividad de los compuestos tratados en nitrógeno hacia ciclohexano, ciclohexeno y benceno comparado con los calcinados en oxígeno. En este sentido, si se contrastan los resultados de selectividad con los catalizadores tratados térmicamente y aquellos que no se sometieron a esta etapa (sección 6.1.1), se observa que la selectividad de $\text{Ru}(\text{NO})0.5\text{-Ox}$, $\text{Ru}(\text{NO})0.5\text{-In}$ y $\text{Ru}(\text{Cl})0.5\text{-Ox}$ no es la deseada para la reacción de HDO de fenol, ya que presentan un incremento en la producción de ciclohexanol comparado con $\text{Ru}(\text{NO})0.5$ y $\text{Ru}(\text{Cl})0.5$. Para $\text{Ru}(\text{Cl})0.5\text{-In}$ la selectividad hacia compuestos desoxigenados se vio favorecida, aunque la disminución en actividad es de más de 50% con respecto a $\text{Ru}(\text{Cl})0.5$.

6.2.8. Conclusiones

De acuerdo con los resultados de esta sección, se puede concluir que:

- Se obtuvo un efecto negativo del tratamiento térmico previo a la reducción, posiblemente debido al sinterizado de las partículas durante este tratamiento.
- La selectividad hacia compuestos desoxigenados disminuyó con respecto a los catalizadores que no se trataron térmicamente previo a la reducción, excepto para $\text{Ru}(\text{Cl})0.5\text{-In}$ indicando que la atmósfera del tratamiento influye en la selectividad.
- La atmósfera de tratamiento no tuvo un efecto significativo en la actividad de los catalizadores preparados con cloruro de rutenio en la HDO de fenol.

6.3. Efecto del contenido de rutenio en catalizadores no tratados térmicamente previo a la reducción

Para corroborar si los resultados mostrados en la sección 6.1 tienen alguna relación con el contenido metálico se eligió sintetizar catalizadores con contenido de rutenio tres veces mayor y evaluarlos en la reacción de HDO de fenol para poder notar algún posible efecto. Con base en los resultados obtenidos en la sección 6.2 se eligió no tratar térmicamente a los catalizadores antes de la reducción debido a que este procedimiento afecta significativamente la actividad.

6.3.1. Evaluación catalítica en la HDO de fenol

En esta sección se presentan los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores con un contenido metálico de 1.5 % en peso preparados con los tres precursores ($\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$ y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y se comparan con los obtenidos a 0.5 % reducidos sin tratamiento previo. En la Tabla 6.3.1 se muestran los resultados de actividad de los catalizadores preparados con los tres precursores sin tratamiento previo a la reducción con la finalidad de analizar el efecto del contenido de rutenio en la actividad.

Tabla 6.3.1. Velocidades iniciales de reacción para los catalizadores con 0.5 y 1.5 % en peso Ru sin tratamiento previo a la reducción.

Catalizador	Precursor	% en peso Ru	Velocidad inicial de reacción *10 ⁶ (mol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)			Velocidad inicial de reacción*10 ² (molécula fenol at. Ru ⁻¹ s ⁻¹)		
Ru(NO)1.5	Ru(NO)(NO ₃) ₃	1.5	109.2	±	16.1	73.6	±	9.6
Ru(NO)0.5	Ru(NO)(NO ₃) ₃	0.5	19.6	±	1.4	37.3	±	4.0
Ru(Cl)1.5	RuCl ₃ xH ₂ O	1.5	106.9	±	8.6	72.0	±	8.7
Ru(Cl)0.5	RuCl ₃ xH ₂ O	0.5	17.9	±	1.3	34.1	±	3.0
Ru(A)1.5	Ru(acac) ₃	1.5	90.6	±	11.4	61.0	±	10.1
Ru(A)0.5	Ru(acac) ₃	0.5	15.4	±	0.9	29.3	±	2.0

El catalizador Ru(NO)1.5, mostró una velocidad 3% mayor y 17% mayor, que los Ru(Cl)1.5 y Ru(A)1.5 respectivamente. Sin embargo, considerando las desviaciones propias del error experimental, se podría considerar que los catalizadores sintetizados con nitrato de nitrosilo y cloruro de rutenio tienen velocidades similares, mientras que la actividad disminuye 17% cuando se emplea acetilacetato de rutenio como precursor. Este resultado coincide con el encontrado en las velocidades iniciales de reacción de los catalizadores con un contenido metálico de 0.5 % en peso, mencionado en la sección 6.1.1. donde se estudió el efecto del precursor. Por lo tanto, el orden de actividad de los catalizadores fue $\text{ex-RuNO(NO}_3)_3 \approx \text{ex-RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} > \text{ex-Ru(acac)}_3$ en ambas series de catalizadores con contenidos de rutenio de 0.5 y 1.5 % en peso.

Si se comparan las velocidades iniciales de reacción expresada en mol de fenol $\cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ aumentaron casi 6 veces cuando se incrementó la cantidad de metal soportado de 0.5 a 1.5 % en peso. Esto sugiere un efecto positivo en el desempeño de la reacción aumentar el contenido de Ru en este intervalo. Examinando los resultados de las velocidades iniciales de reacción por molécula de fenol átomo de Ru $^{-1} \text{ s}^{-1}$, se observó que la velocidad aumenta en un factor de dos cuando se incrementa el contenido de rutenio a 1.5 %.

Las gráficas de rendimiento de productos en función de la conversión de fenol se muestran en las Figuras 6.5.1. Los catalizadores preparados con nitrato de nitrosilo de rutenio y cloruro de rutenio mostraron rendimientos de productos similares. A bajas conversiones (<30%) se obtuvieron ciclohexanol y benceno en una relación de aproximadamente 2:1, los dos aumentan hasta el 90 % de conversión donde se alcanza un máximo. La producción de ciclohexeno fue menor al 1 % y el ciclohexano apareció a partir del 50 %. Sin embargo, fue hasta conversiones mayores a 90 % que incrementó su producción, entre 90 y 100 % se observó que el ciclohexanol formado se deshidrató e hidrogenó para producir ciclohexano.

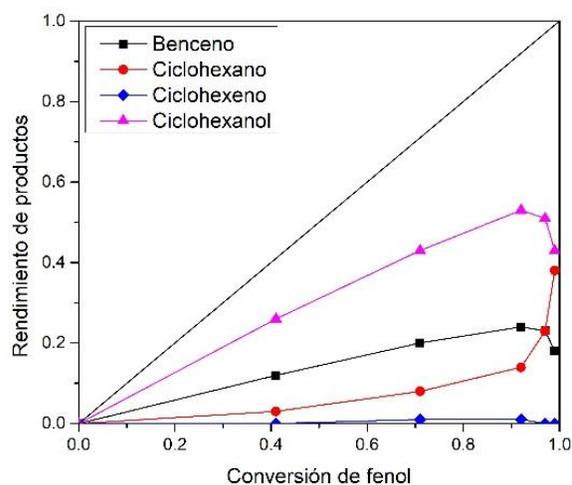


Figura 6.3.1. Rendimiento de productos en función de la conversión para el catalizador Ru(NO)1.5

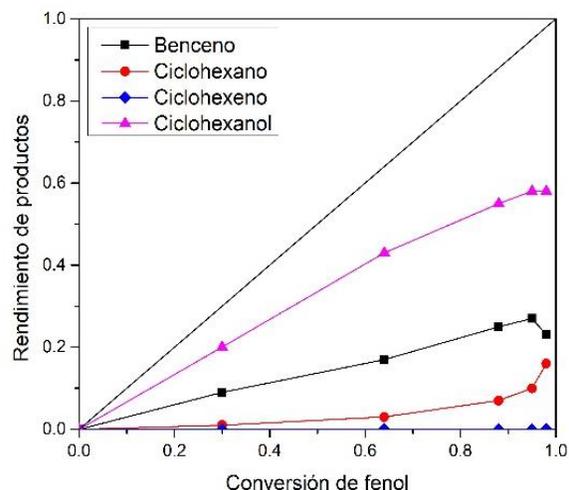


Figura 6.3.2. Rendimiento de productos en función de la conversión para el catalizador Ru(Cl)1.5.

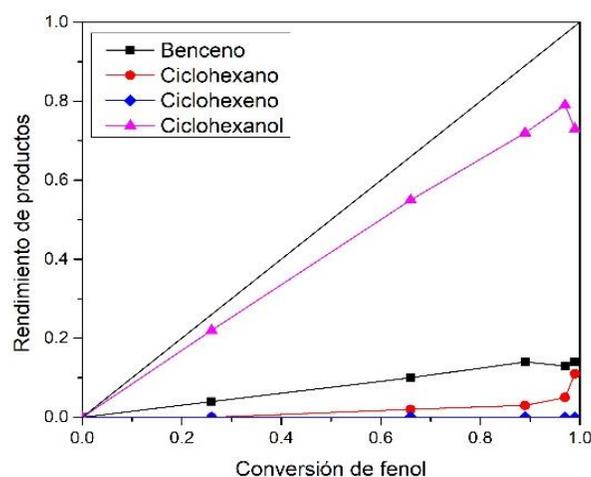


Figura 6.3.3. Rendimiento de productos en función de la conversión para el catalizador Ru(A)1.5.

Para el catalizador Ru(A)1.5 (Figura 6.3.3) el producto principal a bajas conversiones fue ciclohexanol, la producción de benceno aumentó lentamente conforme incrementó la conversión de fenol de benceno. Alrededor de 95 % de conversión de fenol el ciclohexanol alcanzó un máximo y se produjeron ciclohexeno y ciclohexano, el rendimiento de benceno a altas conversiones fue de aproximadamente 15 %, en los catalizadores Ru(NO)1.5 y Ru(Cl)1.5 el rendimiento de benceno alcanzado fue de más del 20 %. Puede inferirse por lo tanto, que el incremento en el contenido metálico favoreció en mayor medida la ruta de

hidrogenación respecto a la de DDO y que además los productos de deshidratación ciclohexeno y ciclohexano se obtuvieron en cantidades relativamente bajas (<30%).

La gráfica de selectividad de los catalizadores con un contenido de rutenio de 0.5 y 1.5% en peso se muestra en la Figura 6.3.2.

Ru(NO)1.5 y Ru(Cl)1.5 disminuyeron aproximadamente en 8%, 14%, y 8% la cantidad de benceno, ciclohexano y ciclohexeno producidos respectivamente, con respecto a los catalizadores de 0.5 % en peso.

Los catalizadores derivados del acetilacetonato de rutenio mostraron selectividades similares indicando que para este precursor el contenido de rutenio no modifica significativamente la selectividad.

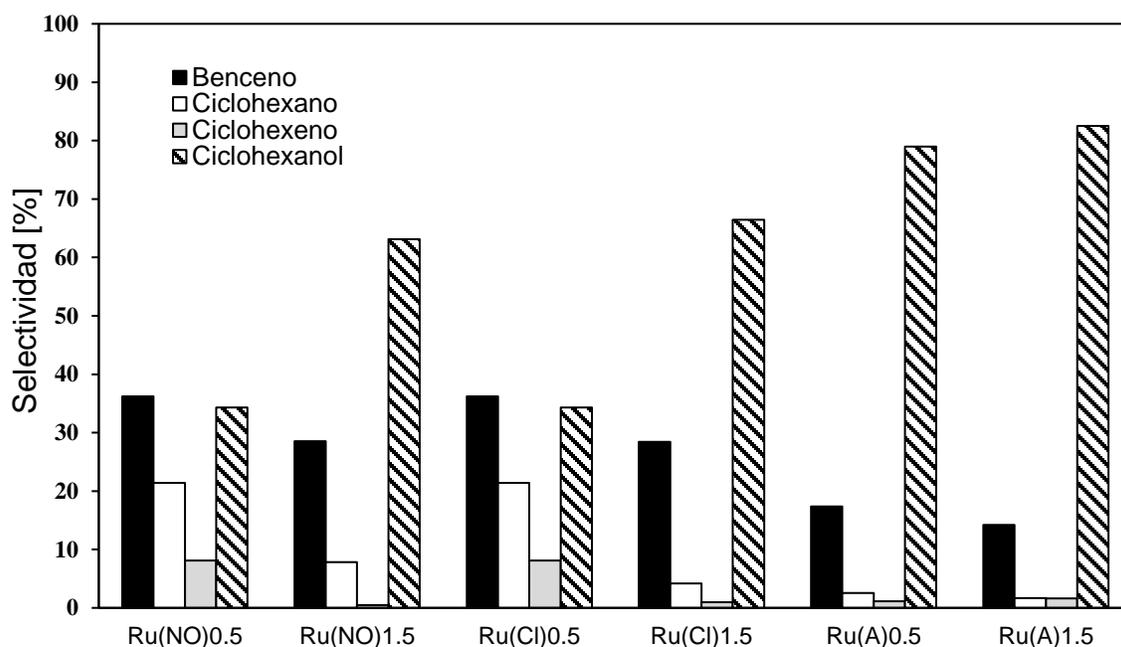


Figura 6.3.2. Selectividad de los catalizadores a 30% de conversión de fenol.

6.3.2. DRX

En la Figura 6.3.3 se muestran los patrones de difracción de los catalizadores reducidos a 350 °C. Sólo se observaron picos asociados a la fase anatasa (JCPDS 21-1272) y a 27.5° y 36.1° los picos representativos de la fase rutilo (JCPDS 21-1276).

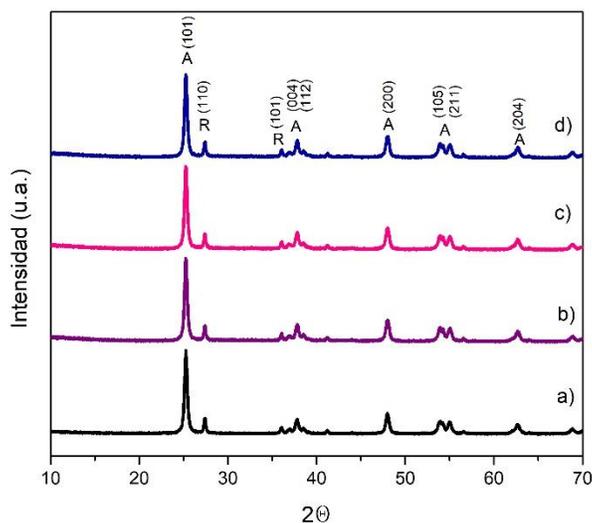


Figura 6.3.3. Difractograma de rayos X del soporte y los catalizadores reducidos a 350 °C: a)TiO₂, b)Ru(NO)1.5, c) Ru(Cl)1.5, d)Ru(A)1.5. A:Anatasa, R:Rutilo.

Aun para este contenido de rutenio no fue posible la identificación de las partículas de rutenio metálico.

6.3.3. TPR

Los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores al 1.5% en peso de rutenio se muestran en la Figura 6.4.2. El análisis de los perfiles de reducción nos ayuda a elucidar como se descompone el precursor durante la reducción para formar la fase metálica y las posibles interacciones que tengan las distintas especies con el soporte.

El catalizador Ru(Cl)1.5 presenta dos picos de reducción a 95 °C y 315 °C. El primer pico se atribuye a la reducción de especies superficiales interactuando débilmente con el soporte y el pico a mayor temperatura se puede asignar a especies interactuando fuertemente con el soporte [78].

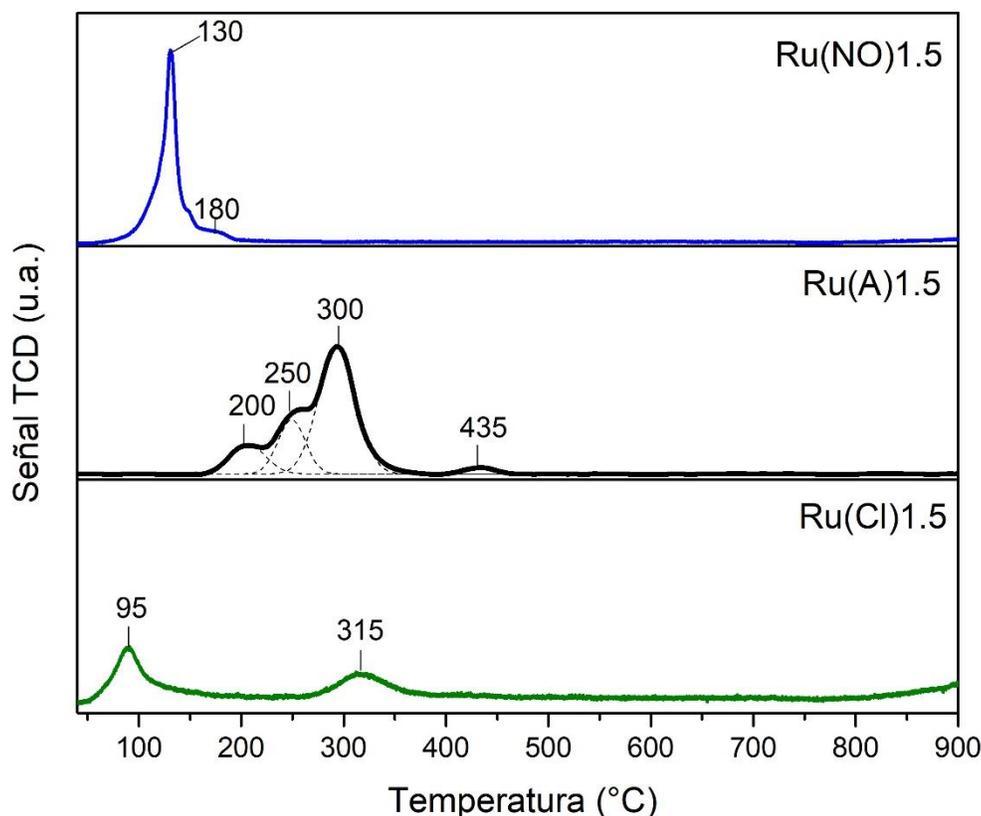


Figura 6.4.2 Perfiles de reducción a temperatura programada para los catalizadores al 1.5% en peso Ru.

Para el caso del catalizador sintetizado a partir de acetilacetonato de rutenio (Ru(A)1.5) se observaron dos picos de reducción. El primero muestra una etapa de reducción que inicia en 180 °C con un incremento paulatino hasta 300 °C. En esta etapa hay tres máximos a 200 °C, 250 °C y 300 °C. El segundo pico aparece con una menor intensidad a 435 °C. Como se mencionó anteriormente para Ru(A)0.5, la dificultad de asignar los picos en estos catalizadores se debe a que la reducción del complejo genera una señal y traslapa con las posibles señales de reducción del rutenio. En la literatura no hay mucha información sobre la reducción de este tipo de catalizadores de Ru(acac)₃ soportado y no calcinado.

En el catalizador Ru(NO)1.5 se presenta un pico de reducción a 130 °C con un hombro en 180 °C. Este pico se atribuye a la reducción de Ru³⁺→Ru⁰ [46]. Comparando con el catalizador de 0.5% en Ru (Fig. 6.2.3) hay un desplazamiento del pico de 147 °C a 130 °C,

y el pico a 300 °C no aparece en el catalizador de mayor contenido metálico. El hombro a 180 °C en este último catalizador se podría atribuir a partículas de diferente tamaño que se reducen a mayor temperatura[63]. El pico a 300 °C mostrado en el catalizador Ru(NO)0.5 no se detectó, esto podría indicar que las interacciones metal soporte disminuyeron al incrementar el contenido de rutenio.

6.3.4 Discusión

El incremento de tres veces el contenido metálico de rutenio derivó en un incremento de seis veces la velocidad de reacción expresada en masa de catalizador, es decir duplicó la velocidad específica de cada átomo de rutenio. Además, modificó las interacciones de las partículas con el soporte lo cual se observó debido al desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas menores que los catalizadores con un contenido de 0.5 % en peso de rutenio.

Los catalizadores al 1.5 % en peso de rutenio de nitrato y cloruro tuvieron una selectividad similar entre ellos y, comparándolos con los de 0.5 % en peso de rutenio, presentaron una disminución del 30% en la cantidad productos desoxigenados

Para los precursores de cloruro y nitrato la selectividad hacia benceno fue menor al 30 % con respecto a los catalizadores de 0.5 % en peso de Ru, lo que indica que con el incremento en el contenido de metal se modificaron los sitios capaces de llevar a cabo la hidrogenólisis directa.

Es posible que al incrementar el contenido metálico las partículas de rutenio aumentaran su tamaño promedio y no se lograra tener la combinación adecuada de sitios metálicos y ácidos necesarios para llevar a cabo la reacción las reacciones de deshidratación de ciclohexanol a ciclohexeno [19,89].

Omoso et al. [100] obtuvieron un decremento significativo en la selectividad hacia la desoxigenación directa (DDO) en la HDO de m-cresol a tolueno, al incrementar el contenido de rutenio de 0.5% a 4.4% en peso en catalizadores de Ru/TiO₂. Los autores atribuyeron esta disminución con el aumento en el tamaño de partícula de rutenio que redujo la cantidad de sitios perimetrales de las partículas rutenio con el soporte[100]. En otras palabras los sitios

de interface de las partículas que facilitan el rompimiento del enlace C-O se reducen cuando el tamaño de partícula aumenta.

Esto sugiere que al incrementar el contenido de rutenio se reduce la cantidad de sitios para llevar a cabo la DDO de fenol y los sitios para la deshidratación de ciclohexanol.

6.3.5. Conclusiones

- El efecto del precursor sobre la actividad en catalizadores con un contenido de rutenio de 1.5 % en peso es el mismo que los catalizadores con 0.5 % en peso.
- El incremento en el contenido favoreció la actividad en molécula de fenol \cdot átomo de $\text{Ru}^{-1}\text{s}^{-1}$.
- Aumentar el contenido de rutenio generó un efecto negativo en la selectividad hacia compuestos desoxigenados.

Capítulo 7

Conclusiones generales

En este estudio se evaluaron catalizadores de rutenio metálico soportado en TiO_2 sintetizados a partir de tres precursores diferentes ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ru}(\text{acac})_3$). Las distintas especies que se forman y cómo se impregnan en el soporte (TiO_2) dependen de la naturaleza precursor y pueden influir sobre la actividad y la selectividad debido a las interacciones que tienen con el soporte. De este modo, tenemos que los catalizadores sintetizados a partir de los precursores que forman complejos iónicos ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$) mostraron 10 % mayor actividad en la HDO de fenol comparado con el catalizador preparado a partir de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ y selectividad 3 veces mayor hacia productos desoxigenados. La relación atómica Ru/Ti, asociada con la dispersión del metal en el soporte, fue la misma para los catalizadores más activos y el doble para el catalizador menos activo.

El efecto del tratamiento previo a la reducción se evaluó solo para los catalizadores preparados con cloruro de rutenio comercial y nitrato de nitrosilo de rutenio. Los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores sin tratamiento previo tuvieron mayor actividad. $\text{Ru}(\text{Cl})0.5$ fue al menos dos veces más activo que los tratados térmicamente antes de la reducción, independientemente de la atmósfera. Por su parte, los catalizadores preparados con nitrato de nitrosilo de rutenio tratados térmicamente presentaron actividades por lo menos 3.4 veces menores que $\text{Ru}(\text{NO})0.5$.

Por lo tanto, el tratamiento térmico previo a la reducción afecta directamente las especies formadas en la superficie del catalizador que promueven los sitios activos, por lo que al aplicar este tratamiento se provocó el sinterizado de las partículas de rutenio.

Con respecto al efecto del contenido de Ru, se obtuvo que la velocidad incrementa cuando se incrementa el contenido en una relación mayor a la esperada (hasta 6 veces), independientemente del precursor utilizado. Sin embargo, la selectividad hacia productos desoxigenados (benceno, ciclohexano y ciclohexeno) disminuyó 30 % al incrementar la cantidad de metal.

Considerando las condiciones de síntesis y evaluación catalítica de los catalizadores empleados en este trabajo se puede concluir que los precursores adecuados para el catalizador Ru/TiO₂ son RuNO(NO₃)₃ y RuCl₃ xH₂O. Se recomienda no realizar un tratamiento térmico previo a la reducción, ni incrementar el contenido metálico de rutenio.

Capítulo 8

Trabajo futuro

Con la caracterización disponible quedan aún en discusión algunos comportamientos particulares de los catalizadores.

En cuanto a la dispersión, las técnicas presentadas en este trabajo podrían corroborarse con quimisorción de H₂ o CO, para tener datos más confiables sobre la dispersión del metal en los materiales estudiados.

Investigar el rol de la fase cristalina del soporte en la HDO debido a su efecto en la formación de defectos y las condiciones óptimas para la activación.

Identificar el grado y el tipo de acidez presente en los catalizadores es un parámetro importante para entender su funcionamiento en términos de selectividad, por lo que se plantea en un trabajo futuro analizar la fuerza de los sitios ácidos de cada catalizador, identificar el tipo de acidez (Brønsted o Lewis) mediante la adsorción de moléculas prueba como piridina.

Sería importante variar la carga del metal para lograr un óptimo de productos desoxigenados debido al incremento en la velocidad de reacción y la disminución de la selectividad hacia estos productos.

De igual manera, el trabajo a futuro debería dirigirse a modular la acidez para poder obtener una velocidad de deshidratación de ciclohexano que permita una selectividad mayor de productos desoxigenados, ciclohexano o ciclohexeno.

Como otra alternativa, el trabajo futuro puede encaminarse al desarrollo de materiales que permitan la síntesis de productos químicos de interés, por ejemplo, en la industria de cosméticos, alimentos o farmacéutica.

Capítulo 9

Referencias

- [1] H. Lee, Y.M. Kim, I.G. Lee, J.K. Jeon, S.C. Jung, J. Do Chung, W.G. Choi, Y.K. Park, Recent advances in the catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 3299–3315. doi:10.1007/s11814-016-0214-3.
- [2] BP, BP Statistical Review of World Energy 2017, *Br. Pet.* (2017) 1–52. <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf> (accessed December 3, 2017).
- [3] M. Balat, Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review, *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 858–875. doi:10.1016/J.ENCONMAN.2010.08.013.
- [4] Z. He, X. Wang, Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading, *Catal. Sustain. Energy.* 1 (2012) 28–52. doi:10.2478/cse-2012-0004.
- [5] George W. Huber, A. Sara Iborra, A. Corma, Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.* 2 (2006) 4044,4098. doi:10.1021/CR068360D.
- [6] D.C. Elliott, Historical developments in hydroprocessing bio-oils, *Energy and Fuels.* (2007) 1792–1815. doi:10.1021/ef070044u.
- [7] J.A. Melero, J. Iglesias, A. Garcia, Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7393–7420. doi:10.1039/c2ee21231e.
- [8] P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 1–19. doi:10.1016/J.APCATA.2011.08.046.
- [9] A.A. Dwiatmoko, L. Zhou, I. Kim, J.-W. Choi, D.J. Suh, J.-M. Ha, Hydrodeoxygenation of lignin-derived monomers and lignocellulose pyrolysis oil on the carbon-supported Ru catalysts, *Catal. Today.* 265 (2016) 192–198. doi:10.1016/J.CATTOD.2015.08.027.
- [10] R.H. Venderbosch, A.R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, H.J. Heeres, Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 674–686. doi:10.1002/jctb.2354.
- [11] D.C. Elliott, D. Beckman, A. V. Bridgwater, J.P. Diebold, S.B. Gevert, Y. Solantausta, Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990, *Energy & Fuels.* 5 (1991) 399–410. doi:10.1021/ef00027a008.
- [12] D. Mohan, A. Charles U. Pittman, Jr., P.H. Steele, Pyrolysis of Wood/Biomass for

- Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*. 20 (2006) 848–889. doi:10.1021/EF0502397.
- [13] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Second, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany, 2008.
- [14] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, Influence of the support of CoMo Sulfide Catalysts and of the addition of Potassium and Platinum on the catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules, *J. Catal.* 154 (1995) 288–298.
- [15] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B.C. Gates, M.R. Rahimpour, Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 103–129. doi:10.1039/C3EE43081B.
- [16] E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Appl. Catal. A Gen.* 199 (2000) 147–190. doi:10.1016/S0926-860X(99)00555-4.
- [17] Q. Bu, H. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis, *Bioresour. Technol.* 124 (2012) 470–477. doi:10.1016/j.biortech.2012.08.089.
- [18] P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, A.D. Jensen, Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil, *ACS Catal.* 3 (2013) 1774–1785. doi:10.1021/cs400266e.
- [19] C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I.T. Ghampson, R.A. Pollock, Z. Ross, M.C. Wheeler, R.W. Meulenberg, R.N. Austin, B.G. Frederick, Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 477 (2014) 64–74. doi:10.1016/j.apcata.2014.02.030.
- [20] P.M. de Souza, R.C. Rabelo-Neto, L.E.P. Borges, G. Jacobs, B.H. Davis, T. Sooknoi, D.E. Resasco, F.B. Noronha, Role of Keto Intermediates in the Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd on Oxophilic Supports, *ACS Catal.* 5 (2015) 1318–1329. doi:10.1021/cs501853t.
- [21] A. Robinson, G.A. Ferguson, J.R. Gallagher, S. Cheah, G.T. Beckham, J.A. Schaidle, J.E. Hensley, J.W. Medlin, Enhanced Hydrodeoxygenation of *m*-Cresol over Bimetallic Pt–Mo Catalysts through an Oxophilic Metal-Induced Tautomerization Pathway, *ACS Catal.* 6 (2016) 4356–4368. doi:10.1021/acscatal.6b01131.
- [22] G.H. Gu, C.A. Mullen, A.A. Boateng, D.G. Vlachos, Mechanism of Dehydration of Phenols on Noble Metals via First-Principles Microkinetic Modeling, *ACS Catal.* 6 (2016) 3047–3055. doi:10.1021/acscatal.6b00776.
- [23] C.A. Teles, R.C. Rabelo-Neto, G. Jacobs, B.H. Davis, D.E. Resasco, F.B. Noronha, Hydrodeoxygenation of Phenol over Zirconia-Supported Catalysts: The Effect of Metal Type on Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation, *ChemCatChem*. (2017). doi:10.1002/cctc.201700047.
- [24] Q. Tan, G. Wang, A. Long, A. Dinse, C. Buda, J. Shabaker, D.E. Resasco, Mechanistic analysis of the role of metal oxophilicity in the hydrodeoxygenation of anisole, *J.*

Catal. 347 (2017) 102–115. doi:10.1016/J.JCAT.2017.01.008.

- [25] C.E. Hernandez-Tamargo, A. Roldan, N.H. de Leeuw, Density functional theory study of the zeolite-mediated tautomerization of phenol and catechol, *Mol. Catal.* 433 (2017) 334–345. doi:10.1016/J.MCAT.2016.12.020.
- [26] A.N. Kay Lup, F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds, *Appl. Catal. A Gen.* 541 (2017) 87–106. doi:10.1016/j.apcata.2017.05.002.
- [27] J.H. Ramos-Ríos, I. Pinzón-Ramos, C.O. Castillo-Araiza, J.A. De Los Reyes, Análisis termodinámico del proceso de hidroxigenación de fenol sobre catalizadores óxidos, (2018).
- [28] E. Laurent, B. Delmon, Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts . II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide, *Appl. Catal. A Gen.* 109 (1994) 97–115. doi:10.1016/0926-860X(94)85005-4.
- [29] Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 98 (2010) 213–223. doi:10.1016/J.APCATB.2010.05.031.
- [30] E. Laurent, B. Delmon, Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Catalytic reaction schemes, *Appl. Catal. A Gen.* 109 (1994) 77–96. doi:10.1016/0926-860X(94)85004-6.
- [31] O.I. Şenol, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, Effect of sulphiding agents on the hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 326 (2007) 236–244. doi:10.1016/j.apcata.2007.04.022.
- [32] J.A. Tavizón-Pozos, V.A. Suárez-Toriello, Hydrodeoxygenation of Phenol Over Sulfided CoMo Catalysts Supported on a Mixed Al₂O₃-TiO₂ Oxide, *Int. J. Chem. React. Eng.* 14 (2016) 1211–1223. doi:10.1515/ijcre-2016-0038.
- [33] T.-R. Viljava, R.S. Komulainen, A.O.I. Krause, Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation, *Catal. Today.* 60 (2000) 83–92. doi:10.1016/S0920-5861(00)00320-5.
- [34] M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature, *Catal. Today.* 65 (2001) 257–264. doi:10.1016/S0920-5861(00)00559-9.
- [35] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 239–245. doi:10.1016/j.apcatb.2010.10.025.
- [36] A. Popov, E. Kondratieva, J.M. Goupil, L. Mariey, P. Bazin, J.P. Gilson, A. Travert, F. Maugé, Bio-oils hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic molecules on oxidic

- catalyst supports, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 15661–15670. doi:10.1021/jp101949j.
- [37] A. Popov, E. Kondratieva, J.P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, IR study of the interaction of phenol with oxides and sulfided CoMo catalysts for bio-fuel hydrodeoxygenation, *Catal. Today.* 172 (2011) 132–135. doi:10.1016/j.cattod.2011.02.010.
- [38] A.M. Robinson, J.E. Hensley, J. Will Medlin, Bifunctional Catalysts for Upgrading of Biomass-Derived Oxygenates: A Review, *ACS Catal.* (2016). doi:10.1021/acscatal.6b00923.
- [39] R.N. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 115–116 (2012) 63–73. doi:10.1016/J.APCATB.2011.12.005.
- [40] W. Mu, H. Ben, X. Du, X. Zhang, F. Hu, W. Liu, A.J. Ragauskas, Y. Deng, Noble metal catalyzed aqueous phase hydrogenation and hydrodeoxygenation of lignin-derived pyrolysis oil and related model compounds, *Bioresour. Technol.* 173 (2014) 6–10. doi:10.1016/j.biortech.2014.09.067.
- [41] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts, *Catal. Today.* 147 (2009) 239–246. doi:10.1016/j.cattod.2008.10.037.
- [42] J. Wildschut, F.H. Mahfud, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10324–10334. doi:10.1021/ie9006003.
- [43] P.M. de Souza, R.C. Rabelo-Neto, L.E.P. Borges, G. Jacobs, B.H. Davis, D.E. Resasco, F.B. Noronha, Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd Catalysts. Effect of Support on Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation, *ACS Catal.* 7 (2017) 2058–2073. doi:10.1021/acscatal.6b02022.
- [44] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 246–255. doi:10.1016/J.APCATB.2010.10.031.
- [45] S. Boonyasuwat, T. Omotoso, D.E. Resasco, S.P. Crossley, Conversion of Guaiacol over Supported Ru Catalysts, *Catal. Letters.* 143 (2013) 783–791. doi:10.1007/s10562-013-1033-3.
- [46] O.U. Valdés-Martínez, V.A. Suárez-Toriello, J.A. de los Reyes, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Support effect and metals interactions for NiRu/Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ catalysts in the hydrodeoxygenation of phenol, *Catal. Today.* 296 (2017) 219–227. doi:10.1016/J.CATTOD.2017.04.007.
- [47] M. Komiyama, Design and Preparation of Impregnated Catalysts, *Catal. Rev.* 27 (1985) 341–372. doi:10.1080/01614948508064738.
- [48] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Preparation of solid catalysts, Wiley-VCH, 1999.
- [49] P. Munnik, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, Recent Developments in the Synthesis of

- Supported Catalysts, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6687–6718. doi:10.1021/cr500486u.
- [50] J.P. Brunelle, Preparation of Catalysts by Adsorption of Metal Complexes on Mineral Oxides, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 3 (1979) 211–232. doi:10.1016/S0167-2991(09)60215-9.
- [51] J.T. Richardson, *Principles of Catalyst Development*, First, Springer US, New York, USA, 1989.
- [52] J.A. De Los Reyes, S. Gidbolos, M. Vrinat, M. Breyse, Preparation and Characterization of highly active ruthenium sulfide supported catalysts, *Catal. Letters.* 5 (1990) 17–24. doi:10.1007/BF00772089.
- [53] B. Coq, A. Bittar, R. Dutartre, F. Figueras, Influence of the precursor and the support on the catalytic properties of ruthenium for alkane hydrogenolysis, *Appl. Catal.* 60 (1990) 33–46. doi:10.1016/S0166-9834(00)82170-3.
- [54] C. Milone, G. Neri, A. Donato, M.G. Musolino, L. Mercadante, Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ru/ γ -Al₂O₃, *J. Catal.* 159 (1996) 253–258. doi:10.1006/JCAT.1996.0086.
- [55] M. Almohalla, E. Gallegos-Suárez, A. Arcoya, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruíz, Effect of the metal precursor on the catalytic performance of the Ru/KL system for the ethanol transformation reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 535 (2017) 61–68. doi:10.1016/J.APCATA.2017.02.007.
- [56] M. Triki, D.P. Minh, Z. Ksibi, A. Ghorbel, P. Gallezot, M. Besson, Preparation of ruthenium supported catalysts for wet air oxidation of p-hydroxybenzoic acid, *Sci. Bases Prep. Heterog. Catal.* (2006) 609–616. doi:10.1016/S0167-2991(06)80959-6.
- [57] A.S. Piskun, J. Ftouni, Z. Tang, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijninx, H.J. Heeres, Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity, *Appl. Catal. A Gen.* 549 (2018) 197–206. doi:10.1016/J.APCATA.2017.09.032.
- [58] J. Wildschut, I. Melián-Cabrera, H.J. Heeres, Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 298–306. doi:10.1016/j.apcatb.2010.06.036.
- [59] P.G.J. Koopman, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, Activation of ruthenium on silica hydrogenation catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* 8 (1978) 389–393. doi:10.1007/BF02068184.
- [60] P.G.J. Koopman, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, Characterization of ruthenium catalysts as studied by temperature programmed reduction, *J. Catal.* 69 (1981) 172–179. doi:10.1016/0021-9517(81)90139-1.
- [61] A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodríguez-Ramos, Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 173 (1998) 313–321. doi:10.1016/S0926-860X(98)00187-2.
- [62] J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, E. Gallegos-Suarez, A.

- Arcoya, Influence of the nature of support on Ru-supported catalysts for selective hydrogenation of citral, *Chem. Eng. J.* 204–206 (2012) 169–178. doi:10.1016/J.CEJ.2012.07.099.
- [63] O.U. Valdes-Martínez, Evaluación catalítica en la hidrodeseoxigenación de fenol y caracterización fisicoquímica de catalizadores Ni-Ru soportados, Universidad Autónoma Metropolitana, 2016.
- [64] N. Hamzah, N.M. Nordin, A.H.A. Nadzri, Y.A. Nik, M.B. Kassim, M.A. Yarmo, Enhanced activity of Ru/TiO₂ catalyst using bisupport, bentonite-TiO₂ for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media, *Appl. Catal. A Gen.* 419–420 (2012) 133–141. doi:10.1016/J.APCATA.2012.01.020.
- [65] F. Fajardie, J.F. Tempère, G. Djèga-Mariadassou, G. Blanchard, Benzene hydrogenation as a tool for the determination of the percentage of metal exposed on low loaded ceria supported rhodium catalysts, *J. Catal.* 163 (1996) 77–86. doi:10.1006/jcat.1996.0306.
- [66] M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C. Girvin Harkins, On the specific activity of platinum catalysts, *J. Catal.* 6 (1966) 92–99. doi:10.1016/0021-9517(66)90113-8.
- [67] F. Fajardie, J.-F. Tempère, J.-M. Manoli, O. Touret, G. Blanchard, G. Djèga-Mariadassou, Activity of Rh_x+Species in CO Oxidation and NO Reduction in a CO/NO/O₂Stoichiometric Mixture over a Rh/CeO₂-ZrO₂Catalyst, *J. Catal.* 179 (1998) 469–476. doi:10.1006/JCAT.1998.2222.
- [68] J. Struijk, M. D'Angremond, W.J.M.L. Regt, J.J.F. Scholten, Partial liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution: I. Preparation, characterization of the catalyst and study of a number of process variables, *Appl. Catal. A Gen.* 83 (1992) 263–295. doi:10.1016/0926-860X(92)85039-E.
- [69] J.A. Tavizón-Pozos, Efecto de la titania en la evaluación catalítica de catalizadores de CoMo/Al₂O₃-TiO₂ para la hidrodeseoxigenación de fenol, Universidad Autónoma Metropolitana, 2017.
- [70] M.K. Ridley, V.A. Hackley, M.L. Machesky, Characterization and Surface-Reactivity of Nanocrystalline Anatase in Aqueous Solutions, *Langmuir.* (2006) 10972–10982. doi:10.1021/LA061774H.
- [71] K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9754–9823. doi:10.1021/cr300230q.
- [72] M. Kosmulski, The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase, *Adv. Colloid Interface Sci.* 99 (2002) 255–264. doi:10.1016/S0001-8686(02)00080-5.
- [73] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, Y. Li, Synthesis of Titania-Supported Platinum Catalyst: The Effect of pH on Morphology Control and Valence

- State during Photodeposition, (2004). doi:10.1021/LA049394O.
- [74] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 1999.
- [75] E.A. Seddon, K.R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, First Edit, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [76] I. Murillo Leo, M. Lopez Granados, J.L. Garcia Fierro, R. Mariscal, Sorbitol hydrogenolysis to glycols by supported ruthenium catalysts, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 614–621. doi:10.1016/S1872-2067(14)60086-3.
- [77] J. Li, G. Lu, G. Wu, D. Mao, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, Effect of TiO₂ crystal structure on the catalytic performance of Co₃O₄/TiO₂ catalyst for low-temperature CO oxidation, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1268–1275. doi:10.1039/C3CY01004J.
- [78] T.N. Phan, Y.-K. Park, I.-G. Lee, Enhancement of CO bond cleavage to afford aromatics in the HDO of anisole over ruthenium-supporting mesoporous metal oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 544 (2017) 84–93. doi:10.1016/J.APCATA.2017.06.029.
- [79] M.M. Taqui Khan, G. Rarnachandraiah, A.P. Rao, Ruthenium(III) Chloride in Aqueous Solution: Electrochemical and Spectral Studies, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 665–670. doi:10.1021/ic00225a015.
- [80] V.P. Kumar, Y. Harikrishna, N. Nagaraju, K.V.R. Chary, Characterization and reactivity of TiO₂supported nano ruthenium catalysts for vapour phase hydrogenolysis of glycerol, *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* 53 (2014) 516–523.
- [81] C. V. Loricera, P. Castaño, A. Infantes-Molina, I. Hita, A. Gutiérrez, J.M. Arandes, J.L.G. Fierro, B. Pawelec, Designing supported ZnNi catalysts for the removal of oxygen from bio-liquids and aromatics from diesel, *Green Chem.* 14 (2012) 2759. doi:10.1039/c2gc35901d.
- [82] D.J. Morgan, Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 1072–1079. doi:10.1002/sia.5852.
- [83] C. Elmasides, D.I. Kondarides, W. Gru, X.E. Verykios, XPS and FTIR Study of Ru/Al₂O₃ and Ru/TiO₂ Catalysts: Reduction Characteristics and Interaction with a Methane-Oxygen Mixture, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 5227–5239. doi:10.1021/jp9842291.
- [84] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G. Mullenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer, 1979.
- [85] J.A. Navio, M. Macias, F.J. Marchena, C. Real, Preparation And Characterization Of M/TiO₂ Catalysts (M=Pt,Ru,Rh) Using Metal Acetylacetonate Complexes, *Stud. Surf. Catal.* 72 (1992) 423–433. doi:10.1016/S0167-2991(08)61691-2.
- [86] Fletcher J. M., W.E. Gardner, E.W. Hooper, K.R. Hyde, F.H. Moore, J.L. Woodhead, Anhydrous Ruthenium Chlorides, *Nature.* 199 (1963) 1089–1090. doi:10.1038/1991089a0.
- [87] L. Maya, Chemistry of extractable nitrosyl ruthenium species in the system nitric acid-

- tributyl phosphate-dodecane, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 385–390. doi:10.1016/0022-1902(81)90028-2.
- [88] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T. Baker, J.A. Horsley, Strong interactions in supported-metal catalysts., *Science*. 211 (1981) 1121–1125. doi:10.1126/science.211.4487.1121.
- [89] T. Omotso, S. Boonyasuwat, S.P. Crossley, Understanding the role of TiO₂ crystal structure on the enhanced activity and stability of Ru/TiO₂ catalysts for the conversion of lignin-derived oxygenates, *Green Chem.* 16 (2014) 645–652. doi:10.1039/C3GC41377B.
- [90] T. Huizinga, R. Prins, Behavior of titanium(3+) centers in the low- and high-temperature reduction of platinum/titanium dioxide, studied by ESR, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2156–2158. doi:10.1021/j150615a003.
- [91] M. Lu, H. Du, B. Wei, J. Zhu, M. Li, Y. Shan, J. Shen, C. Song, Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Ru Catalysts: Influence of TiO₂–ZrO₂ Composite Oxide Supports, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 12070–12079. doi:10.1021/acs.iecr.7b02569.
- [92] H. Cheng, L. Chen, A.C. Cooper, X. Sha, G.P. Pez, Hydrogen spillover in the context of hydrogen storage using solid-state materials, *Energy Environ. Sci.* (2008). doi:10.1039/b807618a.
- [93] R. Prins, Hydrogen Spillover. Facts and Fiction, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2714–2738. doi:10.1021/cr200346z.
- [94] J.K. Hedlund, D.C. Cronauer, G. Jacobs, A.J. Kropf, J.A. Libera, J.W. Elam, C.L. Marshall, V.R.R. Pendyala, B.H. Davis, Titania Supported Ru Nanoclusters as Catalysts for Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oils, *Catal. Letters*. 146 (2016) 525–539. doi:10.1007/s10562-015-1669-2.
- [95] T. Kato, T. Usami, T. Tsukada, Y. Shibata, T. Kodama, Study on volatilization mechanism of ruthenium tetroxide from nitrosyl ruthenium nitrate by using mass spectrometer, *J. Nucl. Mater.* 479 (2016) 123–129. doi:10.1016/J.JNUCMAT.2016.06.052.
- [96] E. Fachinotti, E. Guerrini, A.C. Tavares, S. Trasatti, Electrocatalysis of H₂ evolution by thermally prepared ruthenium oxide: Effect of precursors: Nitrate vs. chloride, *J. Electroanal. Chem.* 600 (2007) 103–112. doi:10.1016/J.JELECHEM.2006.04.017.
- [97] Ž. Petrović, M. Ristić, M. Marciuš, B. Sepiol, H. Peterlik, M. Ivanda, S. Musić, Formation of RuO₂ nanoparticles by thermal decomposition of Ru(NO)(NO₃)₃, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7811–7815. doi:10.1016/J.CERAMINT.2015.02.115.
- [98] A.E. Newkirk, D.W. McKee, Thermal decomposition of rhodium, iridium, and ruthenium chlorides, *J. Catal.* 11 (1968) 370–377. doi:10.1016/0021-9517(68)90061-4.
- [99] S.E. Wanke, P.C. Flynn, The Sintering of Supported Metal Catalysts, *Catal. Rev.* 12 (1975) 93–135. doi:10.1080/01614947508067523.
- [100] T.O. Omotso, B. Baek, L.C. Grabow, S.P. Crossley, Experimental and First-

Principles Evidence for Interfacial Activity of Ru/TiO₂ for the Direct Conversion of *m*-Cresol to Toluene, ChemCatChem. 9 (2017) 2642–2651. doi:10.1002/cctc.201700157.

- [101] G. Vlaic, J.C.J. Bart, W. Cavigiolo, A. Furesi, V. Ragani, M.G. Cattania Sabbadini, E. Burattini, EXAFS Characterization of RuAl₂O₃ catalysts using synchrotron radiation, J. Catal. 107 (1987) 263–274. doi:10.1016/0021-9517(87)90293-4.
- [102] J.M. Fletcher, I.L. Jenkins, F.M. Lever, F.S. Martin, A.R. Powell, R. Todd, Nitrate and nitro complexes of nitrosylruthenium, J. Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955) 378–401. doi:10.1016/0022-1902(55)80048-6.

Capítulo 10

Apéndices

Apéndice A Química de los precursores de Rutenio

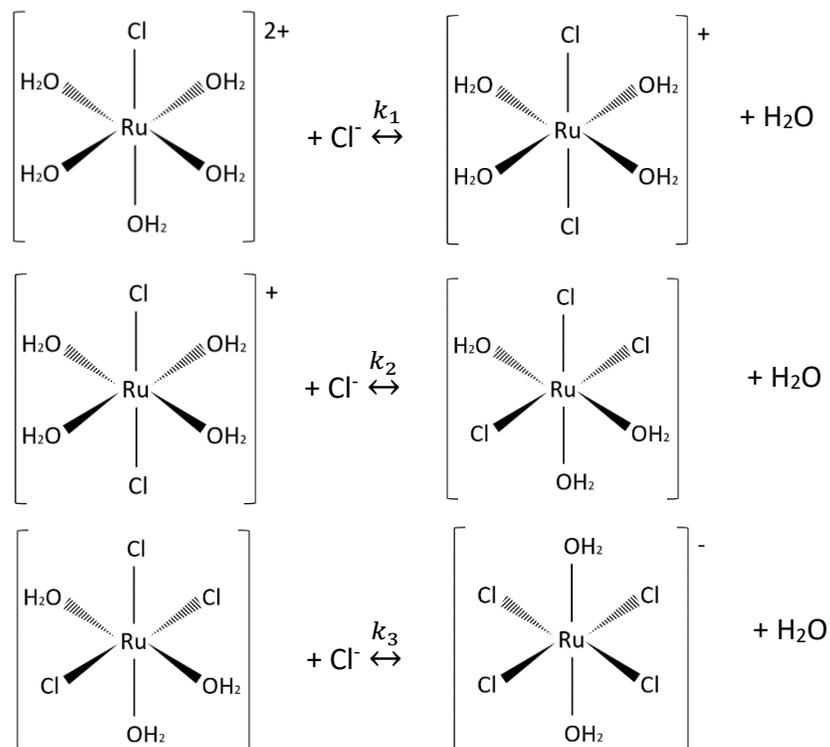
La química del rutenio es muy compleja debido a que puede formar complejos con diferentes estados de oxidación [75], sin embargo, se puede decir que solo algunos de estos complejos se usan comúnmente como precursores de catalizadores soportados entre los más importantes y representativos tenemos al complejo orgánico de acetilacetato de rutenio, complejos inorgánicos como el nitrato de nitrosilo de rutenio, cloruro de rutenio hidratado y los complejos amino-clorados. Los precursores analizados en este trabajo se describen a continuación.

A.1. $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

El “ $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ” llamado comúnmente cloruro de rutenio comercial, es una forma de cloruro de rutenio hidratada que tiene una estructura octaédrica distorsionada de iones cloruro. Este compuesto contiene especies de Ru(III) y complejos polinucleares de Ru (IV) de las cuales se han identificado especies de oxo e hidroxicluros como Ru_2OCl_6 , $\text{RuCl}_3(\text{OH})$ y $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ [86].

El cloruro de rutenio comercial es soluble en agua, etanol y acetona [75]. Al formarse soluciones acuosas de este compuesto se pueden formar las especies de acuacomplejos catiónicos y neutros. Entre ellos $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Debido a que la velocidad de hidratación depende de la concentración de iones Cl^- , la hidrólisis de $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es muy lenta, sin embargo a elevadas concentraciones de cloro se forma $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ y la hidratación de esta especie a $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ es del orden de segundos. La hidratación de este último complejo puede producir las especies estables $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ y $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ [74].

Taqui et al. [79] reportan un estudio de las especies de cloruro de rutenio en solución acuosa a pH 0.4-2.0 y reportan que existe un equilibrio entre los acuaclorocomplejos puede ser expresado por las siguientes reacciones:



Donde los valores de las constantes se tiene referencia que siguen la siguiente tendencia $k_1 > k_2 > k_3$ [79].

A.2. Ru(acac)₃

Los compuestos organometálicos con estructura 1,3-dicetona (también conocidos como β-dicetonas) han sido objeto de estudio debido a sus propiedades. Los complejos metálicos de acetilaceona son ampliamente usados en el diseño de materiales nanoestructurados así como en la síntesis de catalizadores debido a su capacidad de modular tanto la temperatura de reducción del metal como evitar la formación de agregados y son precursores libres de cloro [101]. Estas características permiten que la fase activa final tenga el tamaño y/o dispersión deseada sin necesidad de modificar la interacción metal soporte en el caso de los catalizadores soportados [53]. El acetilacetonato de rutenio o simplemente Ru(acac)₃ es insoluble en agua y soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. Tiene un sistema cristalino monoclinico ($a=1.386$, $b=0.753$, $c=1.601$ nm; $\beta=99.1^\circ$; $z=4$) [75]. En la Figura 1 se muestra la estructura de Ru(acac)₃ donde se puede ver que el átomo central de rutenio está

rodeado por seis átomos de oxígeno, por lo que tiene una configuración octaédrica. La distancia promedio entre los átomos de oxígeno y el rutenio es 0.200 nm y la longitud promedio del enlace C-O es igual a 0.127 nm.

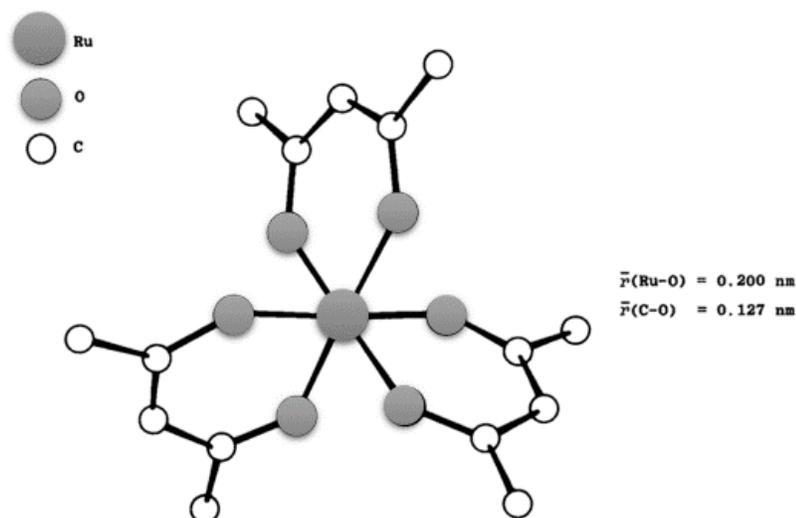


Figura 3.6.1 Estructura del complejo de acetilacetonato de Rutenio ($Ru(acac)_3$) [75].

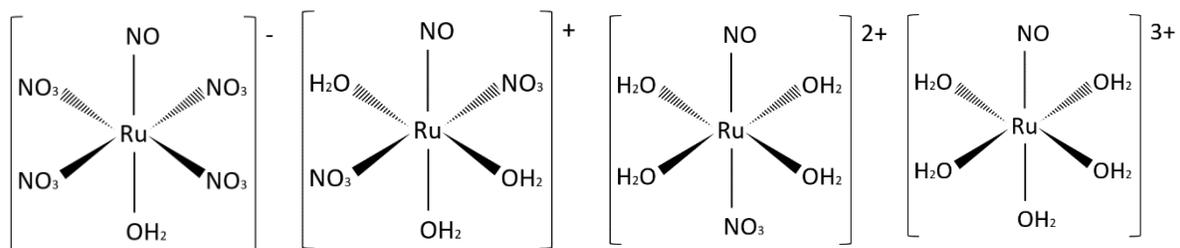
A.3. $RuNO(NO_3)_3$

La formación de complejos con NO constituye una característica notable de la química del Rutenio. La unión entre el átomo de rutenio y el grupo NO implica que el átomo metálico presente un estado formal de oxidación 2+ (II), si se postula la transferencia de un electrón del orbital π^* del NO al metal como Ru^{3+} (III) con configuración inicial t_{2g}^5 , por lo que al aceptar el electrón de NO se forma el ión nitrosonio NO^+ y el metal ahora tiene una configuración t_{2g}^6 [74].

Debido al enlace π dativo entre el NO y el átomo de rutenio central deja una carga formal en este último y como resultado el acomplejamiento con ligandos NO_3^- débiles. Es decir el enlace Ru-NO es más estable que los enlaces con NO_3^- , NO_2^- , H_2O y OH^- .

El nitrato de nitrosilo de rutenio " $RuNO(NO_3)_3$ " tiene una estructura octaédrica [74]. La fórmula general del nitrato de nitrosilo de rutenio propuesta por Fletcher et al. [102] es $[RuNO(NO_3)_y(OH)_{3-y}(H_2O)_2]$, este complejo es una sal higroscópica por lo que es común

encontrarla en solución en HNO_3 0.1-12 M, donde se ha reportado que pueden estar presentes las siguientes especies:



Apéndice B Cálculo de la velocidad de reacción

Para el cálculo de la velocidad de reacción inicial se utilizó la forma diferencial de la ecuación del cálculo de la velocidad para un reactor batch (ecuación B1).

$$-r_{0\text{fenol}} = \frac{\Delta X}{\Delta t} \frac{C_{\text{fenol}}^0 V}{m_{\text{cat}}} \quad (B1)$$

Donde C_{fenol}^0 es la concentración inicial de fenol, V es el volumen de solvente utilizado, X es la conversión de fenol al tiempo t y m_{cat} es la masa de catalizador cargada en el sistema de reacción.

La velocidad específica de reacción r se definió como la tasa de conversión de moléculas de reactivo por átomo de metal, se relaciona con la velocidad inicial mediante la ecuación B2.

$$r = \frac{r_{0\text{fenol}} N}{n_{\text{Ru}}} \quad (B2)$$

Donde N es el número de Avogadro y n_{Ru} es la cantidad de rutenio en molg^{-1} .

Apéndice C Análisis de productos y reactivo de la reacción de HDO de fenol mediante cromatografía de gases.

A continuación se describe las condiciones del método cromatográfico usadas en la separación de los productos de reacción y el reactivo.

Presión de la columna: 0.086 MPa

Flujo total: 13.7 mL/min

Volumen de muestra inyectado: 2.0 μL

Temperatura del inyector: 220 °C

Temperatura inicial: 50 °C

Rampa: 17.5 °C /min

Temperatura final: 300 °C

Temperatura del detector: 300 °C

Las muestras en fase líquida tomadas a lo largo de tiempo de la reacción se analizaron mediante cromatografía de gases con el método descrito anteriormente. Con esta información es posible llevar a cabo el análisis de composiciones y determinar la selectividad y actividad de la reacción. Para ello una vez que se identificaron los picos correspondientes a los

productos de reacción y al fenol, se integraron y el área bajo la curva se considera que es proporcional a los moles de la especie “i”. En la Tabla C1 se muestran los valores de los tiempos de retención de cada compuesto y el coeficiente de respuesta relativo al fenol.

Tabla C1. Tiempos de retención y coeficientes de respuesta de los productos de reacción y fenol [69].

<i>No.</i>	<i>Compuesto</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>Coficiente de respuesta relativo</i>
1	Benceno	9.28	0.81 ± 0.063
2	Ciclohexano	9.49	0.86 ± 0.043
3	Ciclohexeno	9.79	0.87 ± 0.054
4	Ciclohexanol	13.39	0.87± 0.054
5	Fenol	14.45	1.00± 0.030

La ecuación utilizada para calcular la conversión a partir del producto de las áreas por el coeficiente de respuesta de cada sustancia, se define como:

$$X = \frac{\sum A_B}{\sum(A_B + A_A)} \quad (C2)$$

Donde: A_B representa el área bajo la curva de los productos “B” y A_A representa el área bajo la curva del fenol.

El rendimiento de productos se calculó con la siguiente ecuación:

$$Y_i = \frac{A_i}{\sum(A_A + A_B)} \quad (C3)$$

Donde: Y_i representa el rendimiento del producto “i”, A_i representa el área del producto “i” y A_B representa el área bajo la curva de los productos

La selectividad se definió como el cociente del rendimiento entre la conversión de fenol.

$$S_i = \frac{Y_i}{X} \quad (C4)$$



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00130

Matrícula: 2163802866

Efectos del precursor de rutenio y del tratamiento previo a la reducción en catalizadores de Ru/TiO₂ evaluados en la hidroxigenación de fenol.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 27 del mes de noviembre del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO
DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR
DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES



REYNA RIOS ESCOBEDO
ALUMNA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: REYNA RIOS ESCOBEDO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO

VOCAL

DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR

SECRETARIO

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES