

071966

**"ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES CATALITICAS DE  $Ru_3(CO)_{12}$ ,  $Ru_4H_4(CO)_{12}$  y  $RuCl_3$  SOPORTADOS"**

Tesis que presenta el

I.Q. JAVIER REYES BARRIOS

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE MAESTRO EN QUIMICA

Marzo de 1987

071966

### **AGRADECIMIENTOS**

- A CONACyT por su apoyo económico para la realización de este trabajo, mediante la Beca otorgada bajo el registro número 49516.

- Parte de esta Tesis fue realizada gracias al apoyo al Proyecto CONACyT-CNRS "Actividad y Estructura de Pequeñas Partículas".

- Mi más profundo agradecimiento al M. en C. Noé Rosas, por la obtención de los Cúmulos Soportados.

- A todos mis compañeros del Area de Catálisis, por su invaluable ayuda en la realización y terminación de éste trabajo, especialmente a Patricia, Gilberto, Margarita y Víctor.

**D E D I C A T O R I A S**

**A MIS PADRES, MANUEL Y LILIA**

**A MIS HERMANOS, J. MANUEL, OCTAVIO, ROSA MARIA,  
CUTBERTO, RODRIGO, HERMELINDA,  
RODOLFO, MARIA LUZ**

**A FERNANDO ROMO (IN MEMORIAUM)**

LA PRESENTE TESIS FUE REALI-  
ZADA BAJO EL ASESORAMIENTO  
DEL DR. RICARDO GOMEZ A QUIEN  
EXPRESO MI MAS PROFUNDO AGRA-  
DECIMIENTO.

**ESTA TESIS SE REALIZO EN EL  
AREA DE CATALISIS DE LA UAM-I  
BAJO LA DIRECCION DE LA M. en  
C. PATRICIA VILLAMIL AGUILAR.**

## CONTENIDO

	pág
<b>CAPITULO I. INTRODUCCION GENERAL</b>	<b>1</b>
1. La aplicación de los CUMULOS MOLECULARES en la Catálisis.	1
2. Clasificación general de catalizadores preparados a partir de cúmulos moleculares soportados.	8
3. Catálisis por cúmulos moleculares soportados.	10
4. Preparación de catalizadores	15
5. Tratamiento de reducción	16
<b>CAPITULO II. CARACTERIZACION POR QUIMISORCION DE CO</b>	<b>18</b>
1. Introducción	18
2. Procedimiento experimental	23
3. Cálculo de sitios activos a partir de los datos de adsorción.	26
a) Moles adsorbidos ( $n_{ad}$ )	26
b) Dispersión (%D)	27
c) Diámetro promedio de partículas ( $\bar{\phi}$ )	32
4. Resultados y discusión	35
<b>CAPITULO III. DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD EN LA REACCION DE HIDROGENOLISIS DE METILCICLOPENTANO (MCP)</b>	<b>38</b>
1. Introducción	38
a) Reacción de hidrogenólisis en hidrocarburos cíclicos.	38

b) Actividad en catalizadores preparados a base de cúmulos metálicos soportados.	43
2. Procedimiento experimental	44
3. Cálculos de Actividad (T.O.N.)	47
4. Selectividad (S)	50
5. Cálculos de selectividad	50
6. Resultados y discusión	56
<b>CAPITULO IV. DESACTIVACION</b>	<b>59</b>
1. Envenenamiento de catalizadores por formación de coque.	59
2. Procedimiento experimental	60
3. Cálculos para la desactivación de catalizadores	62
4. Resultados y discusión	71
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>75</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>78</b>

## CAPITULO I

### INTRODUCCION GENERAL

#### 1. La aplicación de los Cúmulos Moleculares en la Catálisis

La catálisis por CUMULOS MOLECULARES, es un campo de investigación que se está expandiendo muy rápidamente. Las últimas décadas están marcadas por el uso, cada vez más relevante, de estos complejos metálicos<sup>1</sup>. Estudios estructurales nos revelan que, los cúmulos moleculares son sistemas esqueléticos metálicos de forma poliedral o de fragmento de poliedro. Los átomos metálicos se mantienen unidos unos a otros, mediante enlaces multicentrales<sup>2</sup>, (Figuras 1 a 9).

Estos complejos metálicos unidos a soportes, son usados más frecuentemente como precursores para obtener catalizadores con una composición más homogénea y, realmente caracterizable; exhibiendo, en algunos casos, propiedades catalíticas importantes y diferentes a las exhibidas por los catalizadores preparados por el método tradicional<sup>3-7</sup>.

Se reporta que la características de homogeneidad en su composición superficial, permite realizar estudios más fundamentales e informativos sobre el tipo, funcionalidad y naturaleza de los enlaces formados entre el soporte y el cúmulo metálico<sup>8,9</sup>.

Sin embargo, la tendencia actual en este campo está dirigida a la



Fig. 1. Estructura del  
cúmulo  $\text{Fe}_4\text{HN}(\text{CO})_{12}$ .

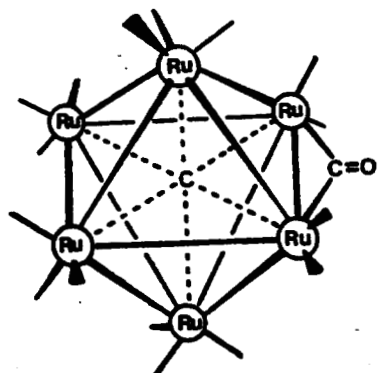
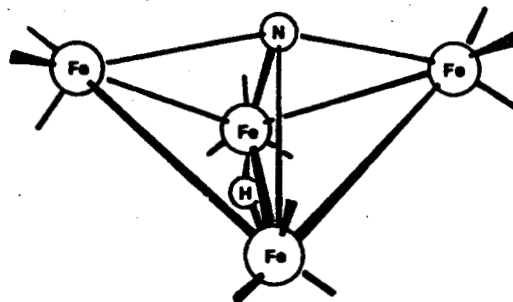
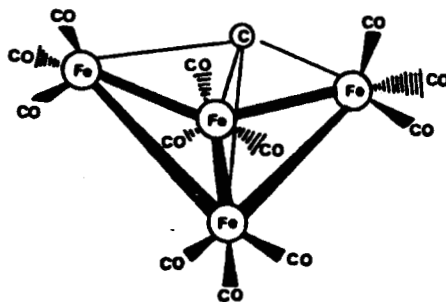


Fig. 2. Estructura molecular  
de  $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ .

Fig. 3. Estructura molecular  
de  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}$ .



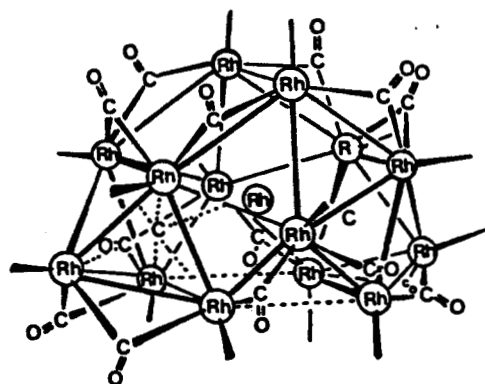


Fig. 4. Estructura molecular  
de  $(\text{Rh}_{15}\text{C}_2(\text{CO})_{28})^-$ .

Fig. 5. Estructura molecular  
de  $\text{HFe}_4(\eta^2\text{-CH})(\text{CO})_{12}$ .

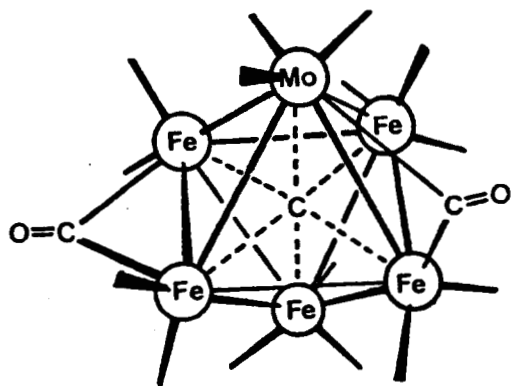
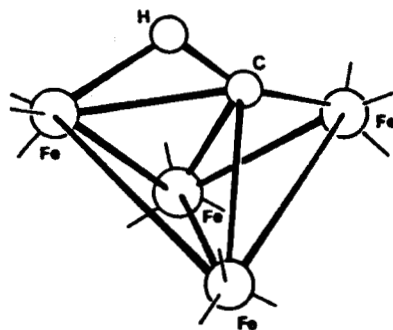


Fig. 6. Estructura molecular  
de  $(\text{MoFe}_5(\text{CO})_{17})^{2-}$ .

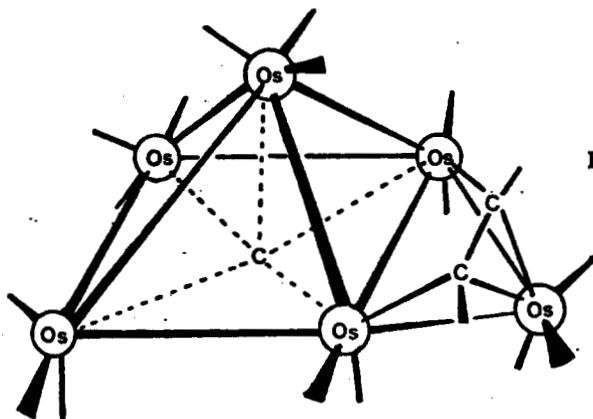
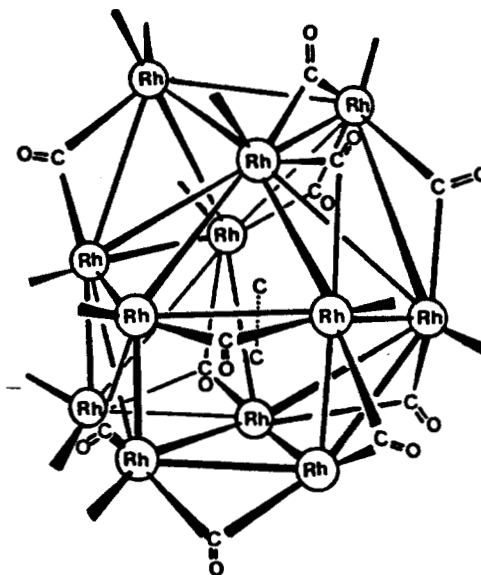


Fig. 7. Estructura molecular de  
 $\text{Os}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3)_2$ .

Fig. 8. Estructura molecular  
 de  $\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}$ .



preparación de catalizadores soportados conteniendo especies superficiales que no tienen análogos directos entre los complejos utilizados en catálisis homogénea.

Por su parte la industria se ha favorecido con la disposición de nuevos sistemas catalíticos, operando bajo condiciones principalmente suaves y caracterizados por su alta selectividad. Un ejemplo lo constituye el incremento en el número de componentes de alto octanaje presentes en las gasolinas, obtenidos a partir de catalizadores cúmulos de Pt e Ir-Pt, "haciendo factibles las gasolinas bajas en plomo".

Otros beneficios que pueden obtenerse son: el uso directo de catalizadores conteniendo complejos soportados (condiciones de trabajo suaves), o bien, su utilización como precursores para obtener partículas metálicas superdispersas (disminución en el costo de metales) y, la posibilidad de conocer la naturaleza de las especies activas (investigación básica).

Los compuestos de coordinación han sido usados en la tecnología como catalizadores heterogéneos sólidos. Así, el proceso de producción de propileno está basado sobre la aplicación de  $TiCl_3$  como catalizador.

De igual manera, muchos procesos se han desarrollado usando catalizadores con compuestos de coordinación en solución (catálisis homogénea). Un ejemplo lo constituye el proceso Hoechst-Wacker en la producción de acetaldehído, acetona y metil-etil-cetona a partir de  $CuCl_2$  y  $PdCl_2$ <sup>10</sup>.

En la catálisis homogénea los procesos a gran escala presentan problemas importantes:

- a) Es difícil de separar y recuperar el catalizador del medio de reacción.
- b) Existe inestabilidad de los sistemas catalíticos homogéneos y,
- c) Posible efecto de corrosión de soluciones catalíticas.

Debido a estas desventajas, es imposible en ciertas circunstancias, la aplicación de la catálisis homogénea a pesar de su alta selectividad. En su lugar, la industria prefiere utilizar la catálisis heterogénea para muchos procesos, aún cuando es insuficientemente selectiva y activa.

A principios de los años 70's, se propuso el concepto de "Catalizadores Híbridos", los cuales deberían de consistir de complejos metálicos depositados en soportes orgánicos e inorgánicos. Estos catalizadores deberían asegurar las ventajas de los sistemas catalíticos homogéneos, a saber:

1. Alta selectividad
2. Operación bajo condiciones suaves
3. Posibilidad de obtener información real sobre los tipos de centros activos.
4. Control de propiedades catalíticas debido al cambio de composición de complejos metálicos.
5. Inducción asimétrica.

Mientras que el uso del soporte debería permitir:

6. Fácil separación del catalizador del medio de reacción.
7. Ausencia de corrosión.
8. Alta estabilidad térmica y mecánica.

Dos necesidades fundamentales en la investigación catalítica han motivado el desarrollo rápido de los catalizadores a base de cúmulos moleculares: la necesidad de heterogenización de los catalizadores homogéneos conocidos y, aclarar la acción específica de los ligandos macromoleculares en complejos de metales de transición.

Los primeros cúmulos metálicos con carbonilos soportados que se estudiaron fueron los de Pd y Mo, utilizados como catalizadores de hidrogenación<sup>11</sup>.

Se ha observado un número creciente en las publicaciones que involucran catálisis por complejos cúmulos de metales de transición. A principios de 1971 únicamente aparecieron menos de diez publicaciones sobre este tema, sin embargo algunos años después, en 1979 aparecieron más de 800<sup>1</sup>.

## 2. Clasificación general de catalizadores preparados a partir de cúmulos moleculares soportados

Esta puede estar basada en varios criterios:

- I. Manera de inmovilización del complejo
- II. Tipo de soporte usado
- III. Naturaleza de sitios de anclado sobre la superficie del soporte
- IV. Nuclearidad de centros catalíticos anclados

Nos interesa únicamente la clasificación en base a la nuclearidad de los centros activos y, más específicamente, aquellos que corresponden a los complejos cúmulos anclados. Estos se refieren a los complejos metálicos soportados conteniendo un número determinado de átomos de metal (Fig. 9).

Revisten particular importancia los cúmulos moleculares metálicos con carbonilos, entre los cuales se han estudiado:  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{NiCo}(\text{CO})_{12}$ , carbonilos de Rh de diferente nuclearidad;  $\text{Rh}_4$ ,  $\text{Rh}_6$ ,  $\text{Rh}_7$ ,  $\text{Rh}_{12}$ ;  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $(\text{Pt}(\text{CO})_6)^-$  y mezclas de  $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>1</sup>.

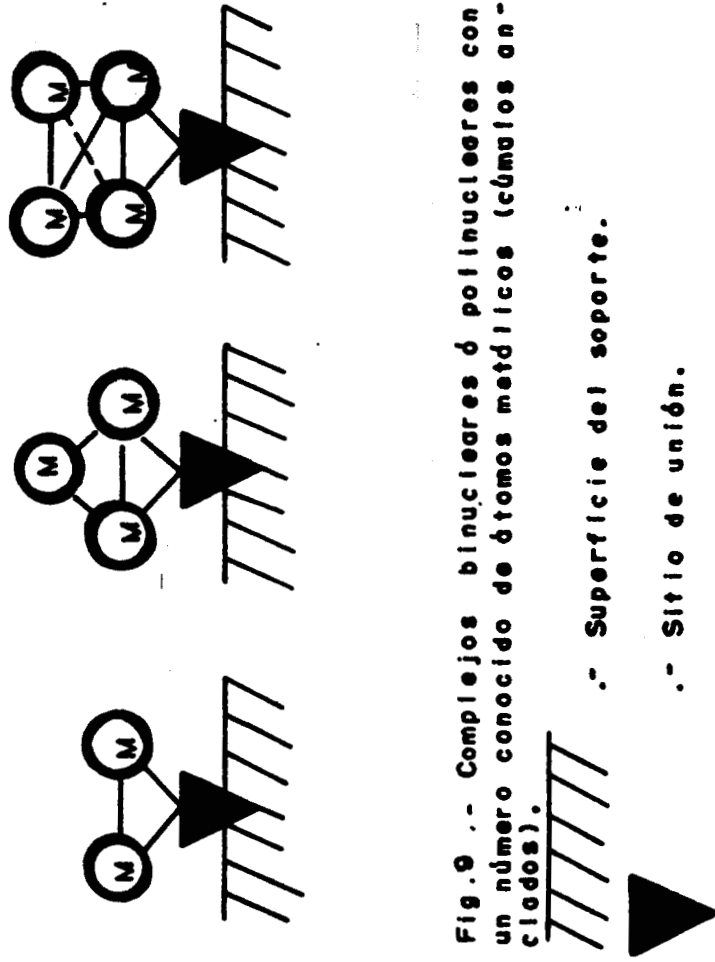


Fig. 9 .- Complejos binucleares ó polinucleares con un número conocido de átomos metálicos (cúmulos anclados).

.- Superficie del soporte.

.- Sitio de unión.

M .- Atomo de metal.



### 3. Catálisis por cúmulos moleculares soportados

Dentro del fenómeno de la catálisis por cúmulos moleculares pueden ocurrir varias situaciones:

a) Se conserva la integridad del cúmulo durante el ciclo catalítico completo. Esto se reporta para  $H_4Os_4(CO)_{12}$  soportado en  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ , en donde se evita la descomposición del cúmulo al soportarlo y activarlo, debido a la fuerte interacción Os-Os y Os-O<sup>5</sup>. Se ha encontrado que para  $Mo(CO)_6/Al_2O_3$ <sup>11</sup>,  $H_4Ru_4(CO)_8(PPh_2C_2H_4-SiO_2)_4$  y,  $Ru_3(CO)_9(PPh_2C_2H_4-SiO_2)_3$  también se conserva el estado cúmulo<sup>9</sup>. Por ejemplo, existen suficientes pruebas espectroscópicas y estudios cinéticos sobre el mecanismo de la catálisis del cúmulo  $HOs_3(CO)_{10}(OSi-)$  en la reacción de hidrogenación de olefinas<sup>12</sup>.

b) El cúmulo molecular debe estar involucrado en algunos pasos del ciclo catalítico. Este caso puede ejemplificarse por el cúmulo  $Rh_6(CO)_{16}/Al_2O_3$  que cataliza la reacción de desplazamiento de gas de agua a temperaturas entre 25° y 100°C. Los estudios con trazadores isotópicos e IR revelan características importantes del mecanismo que ocurre<sup>13</sup>.

La atmósfera circundante de los cúmulos interviene en algunos pasos catalíticos que parecen ser realmente generales en muchas reacciones que involucran CO molecular<sup>14</sup>.

c) El cúmulo debe ser descompuesto en pequeñas partículas de metal, las cuales son las especies activas en la reacción catalítica.

Se reporta que ésto es lo que realmente sucede en la mayoría de los catalizadores preparados a base de cúmulos pues, al soportar el complejo y, la posterior reactivación del catalizador, lleva necesariamente a la sinterización de los cúmulos para formar pequeñas partículas de metal<sup>3,4,6,15</sup>.

Estos catalizadores serían útiles únicamente si tuvieran actividades y selectividades diferentes a las presentadas por los catalizadores preparados tradicionalmente, después de la reducción en hidrógeno.

Con el objetivo de conocer el verdadero papel que juegan los cúmulos empleados como precursores de catalizadores heterogéneos, en el presente trabajo se reporta un estudio llevado a cabo sobre catalizadores obtenidos por impregnación de los cúmulos  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y  $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$  sobre tres soportes óxidos diferentes.

La estructura molecular que tienen estos complejos metálicos antes de ser depositados sobre el soporte, se representa en las Figs. 10 y 11.

Los catalizadores sintetizados a partir de los cúmulos fueron:  
 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{MgO}$ ,  $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ ,  
 $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}/\text{MgO}$ .

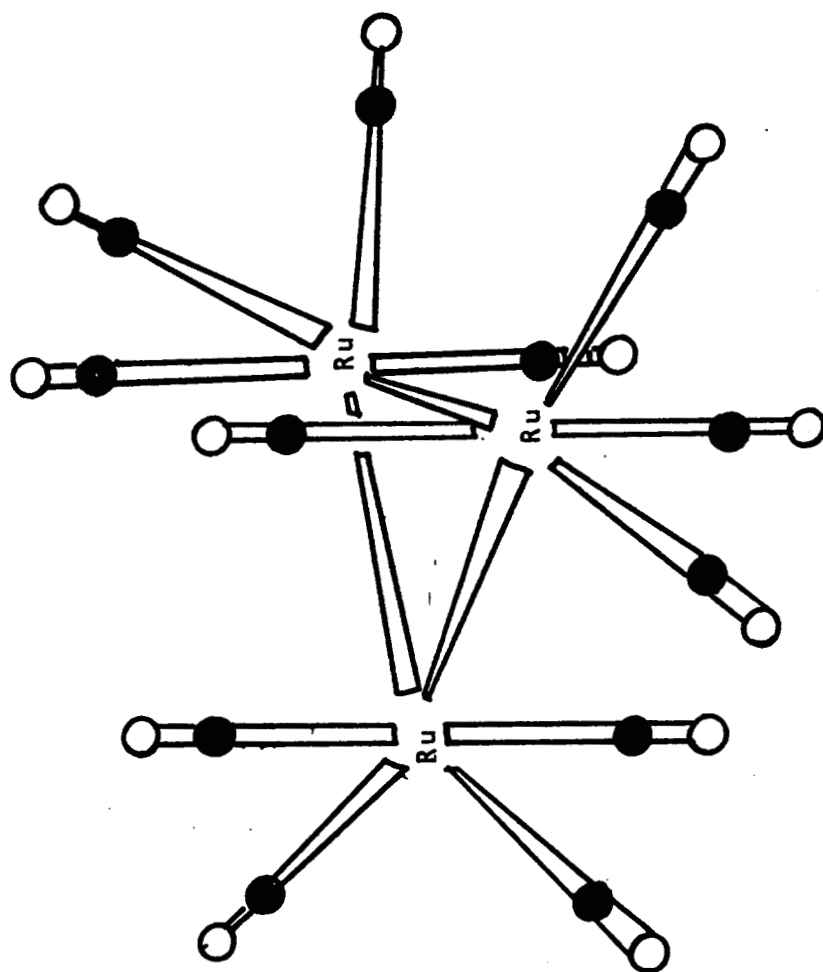


Fig. 10. Estructura del cúmulo  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

● = Átomos de carbono

○ = Átomos de oxígeno

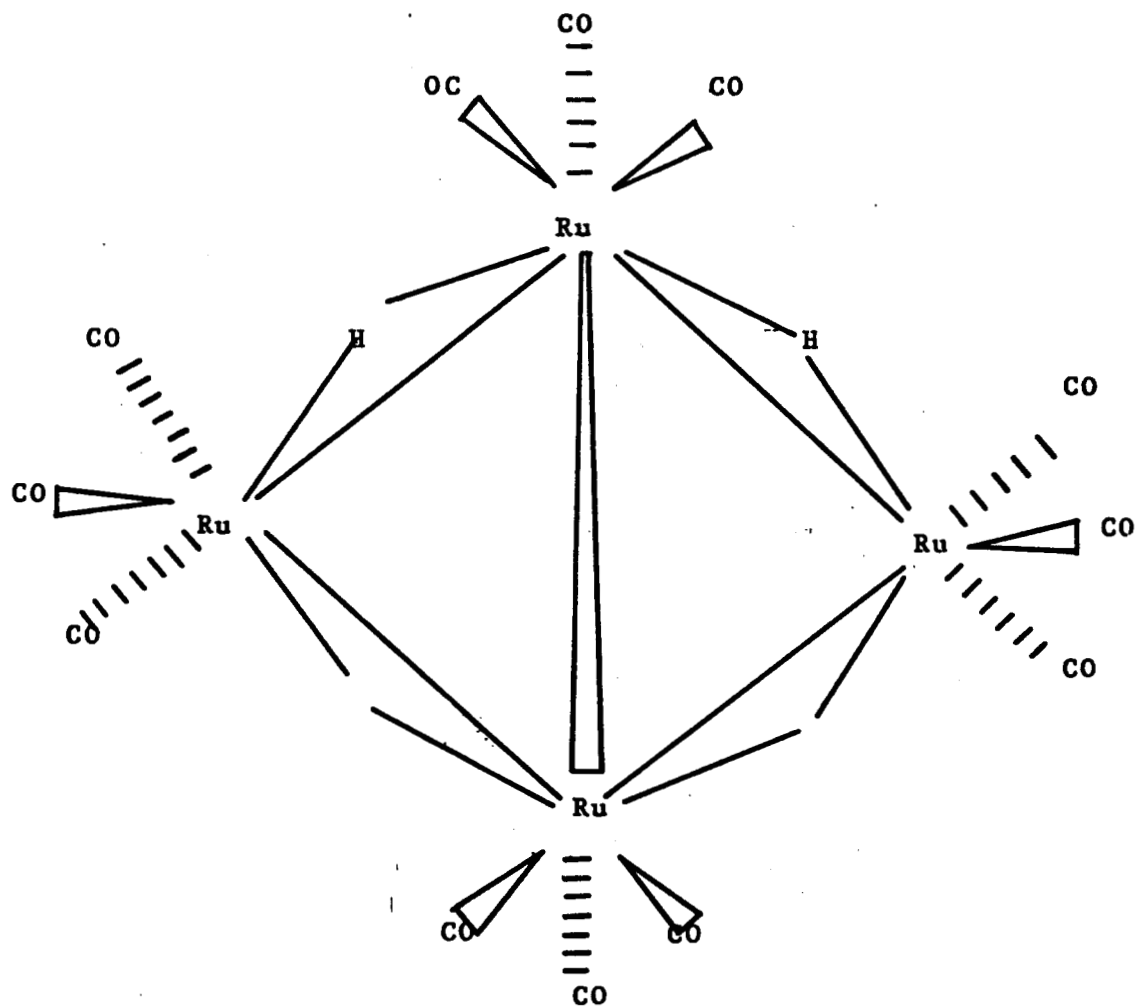


Fig. 11. Estructura molecular del cúmulo metálico Ru<sub>4</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>

La descomposición del cúmulo, después de ser soportado permitió obtener partículas metálicas pequeñas, distribuidas sobre el soporte. La descomposición del estado cúmulo se logró mediante descarbonilación total en el procedimiento de reducción a temperaturas altas (400°C).

También se reporta un estudio sobre la caracterización de tales catalizadores y, su actividad catalítica en la reacción de hidrogenólisis de la molécula de metilciclopentano (MCP).

A manera de comparación (en actividad, dispersión y selectividad), se prepararon los estándares respectivos para cada soporte por el procedimiento clásico de impregnación, partiendo de la sal  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . El contenido metálico en todos los catalizadores fue de 1% en peso con respecto al soporte.

#### 4. Preparación de catalizadores

Los catalizadores a base de cúmulos de Ru fueron obtenidos directamente del laboratorio<sup>16</sup>, reportando una fórmula molecular de los cúmulos correspondiente a  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y  $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ . La impregnación se llevó a cabo sobre tres tipos de soporte diferentes, a saber:  $\text{SiO}_2(\text{F}_2, \text{acko chemie})$ ,  $\text{MgO}(\text{Baker})$  y  $\text{TiO}_2$  (Degussa), en medio orgánico.

El contenido metálico de Ru en el catalizador fue de 1% en peso (con respecto al soporte, es decir, 10 mg por gramo de soporte).

Como estándares se prepararon tres catalizadores tradicionales, uno para cada soporte, por el método de impregnación en medio acuoso. A partir de la sal  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ICN pharmaceuticals) se preparó una solución, impregnando cada soporte para dar un contenido metálico de 1% en peso. La solución se acidificó (1 ml de HCl) para facilitar la disociación de la sal. Para eliminar el disolvente, el sistema se mantuvo en agitación continua durante 10 horas y, una temperatura baja de aproximadamente 50°C fue apropiada para obtener una "pasta" húmeda del catalizador. A continuación se colocó en la estufa para desecación total.

## 5. Tratamiento de reducción

Las condiciones y el procedimiento de reducción ( $T_{0C}$ ,  $P_{at}$ ,  $F_{ml/sg}$ ,  $t_{seg}$ ) fueron semejantes para todos los catalizadores, incluyendo a los estándares.

La muestra se colocó en el reactor del sistema de reducción y se hizo pasar una corriente de hidrógeno con flujo de 10 ml/10 seg (Fig.12).

Lentamente se subió la temperatura hasta 100°C (velocidad de calentamiento = 4°C/min), manteniéndola constante durante 30 min. Esta primera etapa tiene el objetivo de eliminar de forma definitiva las trazas de agua que el catalizador contiene por ser los soportes higroscópicos. Además, una baja velocidad de calentamiento nos asegura que no habrá sinterización durante el proceso de reducción.

Posteriormente, en 30 minutos, subimos la temperatura a 200°C. De igual manera se mantuvo constante durante media hora aproximadamente. Al final alcanzamos la temperatura máxima de reducción por calentamiento rápido hasta 400°C. Mantuvimos constante esta temperatura durante 4 horas, se enfrió a temperatura ambiente y por último la muestra se transfirió a un recipiente apropiado para su almacenamiento.

C CATALIZADOR  
O ORIFICIO PARA TERMOPAR (TERMOPOZO)  
H HORNO  
V PLACA DE VIDRIO POROSO  
T TERMOPAR

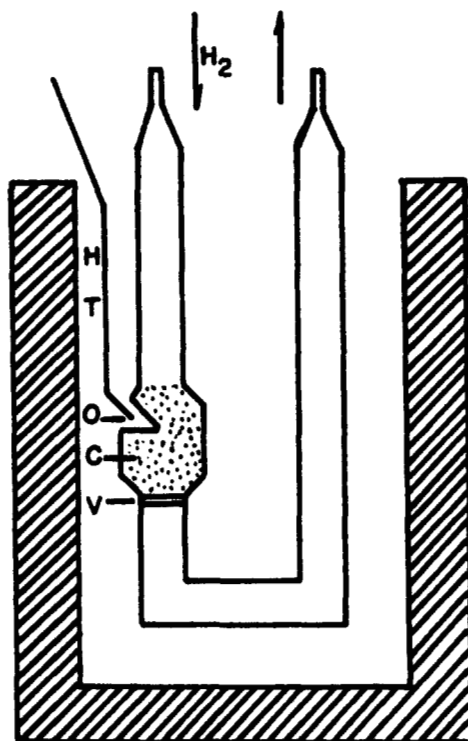


Fig. 12.- SISTEMA DE  
REDUCCION.



## CAPITULO II

### CARACTERIZACION POR QUIMISORCION DE CO

#### 1. Introducción

Las técnicas más utilizadas para medidas de áreas superficiales de los catalizadores son las de adsorción de gases. Este proceso implica el establecimiento de interacciones adsorbato-adsorbente similares a las asociadas con la formación de un enlace químico. Es evidente que en tales procesos, las energías de activación involucradas deben de tomar valores comparables a los de las energías de enlace, es decir, alrededor de 10-50 Kcal/mol<sup>17</sup>.

Las fuerzas implicadas en la quimisorción son debidas a una transferencia y/o a una concentración de electrones entre adsorbato y adsorbente. Consecuentemente, el enlace formado con la superficie de un sólido, tiene un carácter mucho más permanente que el encontrado en la adsorción física, de manera que en general, únicamente podrá ser afectado a temperaturas altas. En algunos casos, la adsorción puede requerir una energía de activación apreciable. Su valor dependerá, como en cualquier reacción química, de la naturaleza del enlace involucrado.

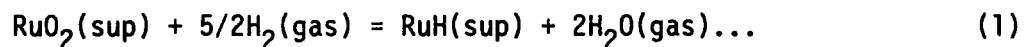
En la literatura se han descrito varias técnicas de quimisorción de gases, para la medición del área superficial en catalizadores de Ru.

Las más usadas son la adsorción de hidrógeno<sup>18,19</sup>, la adsorción de monóxido de carbono<sup>19,20</sup>, la adsorción de oxígeno<sup>20</sup>, y la titulación hidrógeno-oxígeno<sup>21-23</sup>.

Una comparación de los valores de tamaño de partícula obtenidos por adsorción de hidrógeno y por microscopía electrónica, ha mostrado que la técnica de adsorción de hidrógeno es apropiada<sup>19</sup>. Sin embargo, una desventaja de esta técnica lo constituye la baja velocidad de quimisorción, siendo 2 y 5 veces más lenta que la de oxígeno y la titulación, respectivamente<sup>19,24,25</sup>.

Se ha reportado que la temperatura más adecuada para la quimisorción de hidrógeno y/o la titulación es de 373°K<sup>25,26</sup>.

Kubicka propone en catalizadores de Ru mássicos<sup>25</sup>, una estequiometría que puede representarse por la ecuación:



Taylor<sup>26</sup> compara las técnicas de quimisorción de O<sub>2</sub>, quimisorción de H<sub>2</sub> y titulación H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, para medir el área superficial en catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un rango de 0.08-0.82 de contenido metálico y dispersiones variables. Encuentra que la estequiometría de la adsorción está dada por las relaciones O/Ru<sub>(s)</sub> = H/Ru<sub>(s)</sub> = 1 y, H/Ru<sub>(s)</sub>-O = 1/3; en donde Ru<sub>(s)</sub> significa un átomo de Rutenio superficial. Señala que la

quimisorción de  $O_2$  es únicamente aplicable para cristalitas de Ru mayores de  $40 \pm 10^\circ A$  a temperatura ambiente; y a  $-78^\circ C$  para cristalitas más pequeños. También encuentra que la titulación con  $H_2$  a  $100^\circ C$  mide únicamente los oxígenos unidos fuertemente en la superficie.

En sus trabajos sobre una serie de catalizadores de  $Ru/SiO_2$ , Ian encuentra que ni la relación  $O/H$  ni  $CO/H$  son constantes, llegando a ser más grande la discrepancia a contenidos metálicos más bajos, es decir, a dispersiones más grandes<sup>27</sup>. La dispersión calculada en base a la estequiometría  $RuO_2$  concuerda bien con la obtenida por adsorción únicamente en el caso de los catalizadores al 5%. Una estequiometría de  $RuO$  es insostenible, ya que esto debería llevar a dispersiones más grandes que la unidad, por lo tanto una mejor conclusión sería que la adsorción de  $O_2$  no puede ser realmente usada para medir dispersiones de Ru finamente dividido.

Para quimisorción de  $CO$  se ha reportado que, en algunos casos, este forma enlaces múltiples con los átomos de Ru superficiales. Esta formación de policarbonilos se observa a altas dispersiones como han reportado estudios de IR<sup>28-30</sup>, evidenciando la presencia de grupos  $Ru(CO)_2$ . La geometría poliedral de las partículas permitirá que la relación  $CO/Ru$  se aproxime a 3 o a 4, como se encuentra en los cúmulos carbonilos, por ejemplo, en  $Ru_3(CO)_{12}$ . Un método alternativo para evitar la formación de policarbonilos, consiste en precubrir la superficie con hidrógeno antes de la adsorción de  $CO$ . Mediante este procedimiento, Corro y Gó-

mez<sup>22</sup> encuentran buena concordancia entre titulación  $H_2-O_2$ , adsorción de CO y Microscopía Electrónica, para medir dispersiones y tamaño de partícula en catalizadores de  $Ru/Al_2O_3$ . En lo que respecta a la titulación estos investigadores concuerdan con la estequiometría propuesta por Kubicka<sup>25</sup>.

Más recientemente, Kubicka<sup>23</sup> encontró que la quimisorción de  $H_2$  a temperatura ambiente, parece ser el método más conveniente para la estimación de la dispersión de  $Ru/Al_2O_3$ . Además, la quimisorción de  $O_2$  a temperatura ambiente y la titulación entre  $373^\circ-673^\circ K$ , también son aplicables para catalizadores con tamaño promedio de partícula  $\approx 30^\circ A$ , utilizando una estequiometría  $RuO_2$ . Gómez et al<sup>31</sup> concuerdan con estos resultados trabajando con el sistema  $Ru-Pt/Al_2O_3$  utilizando quimisorción de  $O_2$ , CO, titul.  $H_2-O_2$  y microscopía electrónica.

En un estudio de IR en la adsorción de CO sobre las formas reducida y oxidada de  $Ru/SiO_2$  al 6%, Brown y González<sup>55</sup> encuentran que el CO se adsorbe de manera diferente en ambas formas de Ru.

En el caso de la forma reducida (6 hrs.,  $325^\circ C$  y flujo de 150 mol/seg en  $H_2$ ) se observa una banda intensa en  $2030\text{ cm}^{-1}$  y dos bandas débiles en  $2150$  y  $2080\text{ cm}^{-1}$ . La primera banda es asignada al alargamiento vibracional de la molécula de CO, linealmente adsorbida sobre un sitio superficial de Ru, Ru-CO. Mientras que las otras bandas de mayor frecuencia, son debidas a la adsorción de CO sobre sitios de Ru perturbado por átomos de O (el cual se encuentra en forma de trazas, e imposible

de remoción aún por períodos mayores y repetitivos de reducción a temperaturas más altas).

Si hubiera formación de policarbonilos, se observaría un decrecimiento en la intensidad de la banda de Ru-CO en  $2030\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, no se observan cambios cuando las bandas de frecuencia más alta aparecen, por lo cual, las bandas en  $2150$  y  $2028\text{ cm}^{-1}$  no pueden ser asignadas a adsorciones múltiples, como han sugerido algunos investigadores<sup>53-54</sup>.

Para la forma oxidada (5 Torr de  $O_2$  agregado a la forma reducida y cinco minutos de vacío), las intensidades de las bandas observadas a  $2135$  y  $2080\text{ cm}^{-1}$  se incrementan, y la banda de  $2030\text{ cm}^{-1}$  decrece. La banda de  $2135\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de una molécula de CO adsorbida sobre un sitio superficial de Ru-O; la banda de  $2080\text{ cm}^{-1}$  es debida a la molécula quimisorbida sobre un átomo de Ru, que es perturbado por un átomo de oxígeno cercano. En base a las intensidades relativas de las tres bandas de CO, se puede saber cuando el Ru superficial está en un estado oxidado o en un estado reducido<sup>52</sup>. Es claro, que bajo estas condiciones experimentales, no se evidencia la formación de policarbonilos.

## 2. Procedimiento Experimental

### Quimisorción de CO

Se utilizó un equipo volumétrico construido en vidrio y acoplado a un sistema de alto vacío ( $10^{-6}$  mmHg). La Fig. 13 muestra un diagrama de este sistema. La variación de la presión es medida por un transductor de presión (Valadyne, Engineering Corp. Mod. DP 15-32), el cual está constituido por dos bobinas separadas por una placa metálica flexible. Uno de los lados está conectado al vacío constante ( $10^{-6}$  torr), y sirve como referencia al otro lado de la placa, que se encuentra a una presión P. Al cambiar la presión en uno de los lados de la placa, se modifica la distancia entre una de las bobinas y dicha placa; esta señal es enviada al registrador (Valadyne, Engineering Corp. Mod. CD23) que tiene una escala digital de 0 a 100 mmHg.

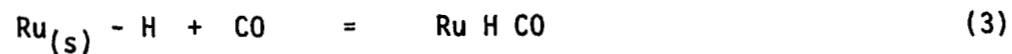
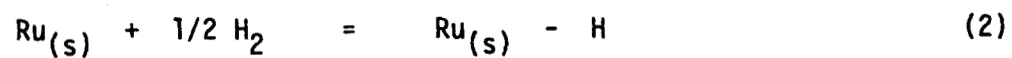
Muestras de 200 mg de catalizador, se reactivaron usando una cinta eléctrica de calentamiento adaptada al volumen muerto del sistema, controlando la temperatura mediante un reostato.

La temperatura de reactivación fue de  $400^{\circ}\text{C}$  durante una hora, con un flujo de hidrógeno de 10 ml/10 seg. Posteriormente, se hizo vacío al sistema durante un hora a esa misma temperatura.

Para las medidas de adsorción se usó CO de alta pureza (marca

Matheson U.H.P). Las medidas de gas quimisorbido se hicieron a 25°C.

El procedimiento consistió en introducir H<sub>2</sub> a la muestra (a una temperatura de 70°C), e inmediatamente después de hacer vacío durante cinco minutos y bajar temperatura, quimisorber CO sobre estos sitios precubiertos con H<sub>2</sub>. El método anterior es el recomendado por Corro y Gómez para evitar formación de policarbonilos<sup>22</sup>. La estequiometría usada para ambos gases quimisorbidos fue:



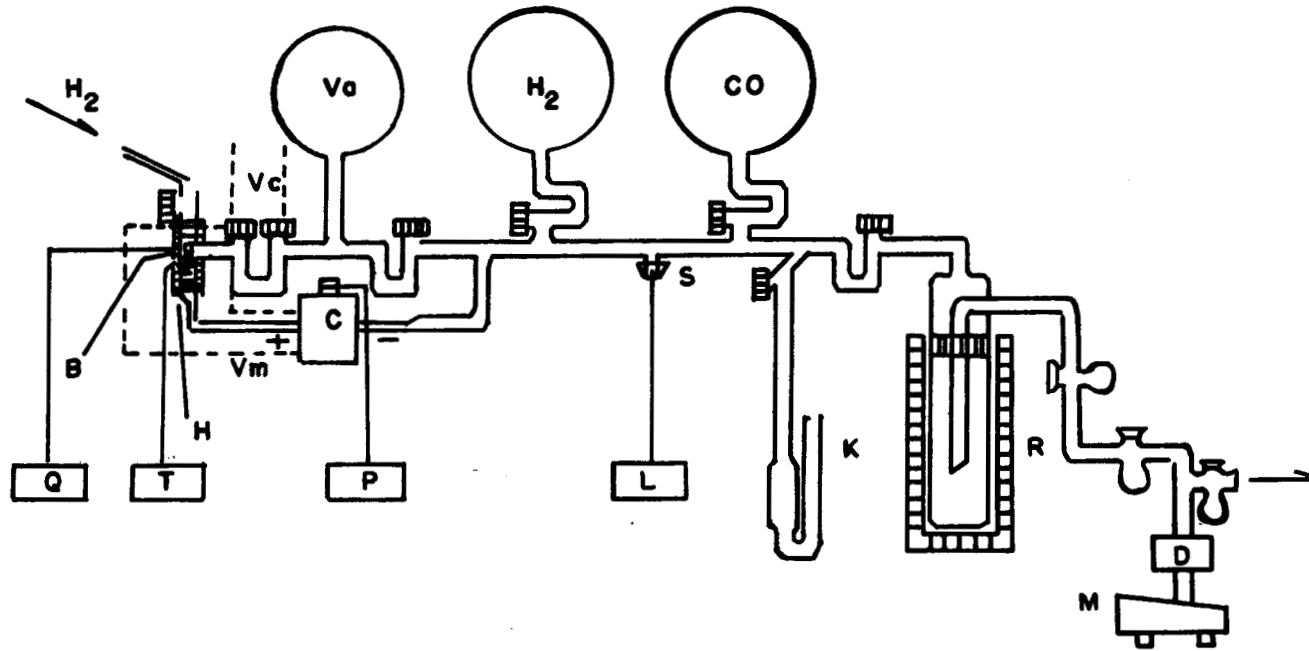


Fig.13 SISTEMA VOLUMETRICO.  $V_m$  VOLUMEN MUERTO,  $V_c$  VOLUMEN CALIBRADO,  $V_o$  VOLUMEN DE RESERVA, T TERMOMETRO DIGITAL, H SISTEMA DE CALENTAMIENTO, C TRANSDUCTOR DE PRESION, P MEDIDOR DIGITAL DE PRESION, L MEDIDOR DE VACIO, R TRAMPA DE NITROGENO, M BOMBA MECANICA, D BOMBA DE DIFUSION DE ACEITE, B CANASTILLA(MUESTRA), S PIRANI VACUUM GAUGE  $10^{-3}$  mm Hg. Q REOSTATO, K MANOMETRO DE Hg.



### 3. Cálculo de sitios activos a partir de los datos de adsorción

#### a) Moles adsorbidos ( $n_{ad}$ )

La cuantificación del gas quimisorbido se realizó midiendo la diferencia de presión del gas, antes y después de estar en contacto con el catalizador. Dicha diferencia se determina mediante el transductor de presión.

Hay dos parámetros que tienen que evaluarse en el sistema de vacío para encontrar el número de moles adsorbidos, a saber: el volumen muerto ( $V_m$ ) y, el volumen calibrado ( $V_c$ ). El procedimiento para determinar tales valores está reportado<sup>32,33</sup>.

Puesto que se trabaja a temperatura constante en todo el  $V_m$  y a presiones bajas (0-100 Torr), la ecuación de los gases ideales

$$PV = nRT \quad (4)$$

es aplicable para determinar el número de moles que contiene el volumen muerto, para cada corrida experimental. Es necesario alcanzar el equilibrio en la presión del gas, para cada admisión de volumen calibrado a la celda que contiene el catalizador, y que forma parte del volumen muerto del sistema. Un procedimiento de cálculo bien detallado puede encontrarse en varias referencias<sup>32,34</sup>.

Un gráfico de moles adsorbidos en función de la presión de equilibrio, permite obtener una isoterma de tipo Langmuir. Esto nos facilita la determinación del número de moles adsorbidos para formar una monocapa, por extrapolación, a una presión cero, de la parte lineal, en la región de saturación del gas en la isoterma. Las Figs. 14-19 muestran algunos gráficos de isotermas obtenidos para los catalizadores estudiados.

b) Dispersión (%D)

La dispersión se define por la relación de los átomos superficiales ( $M^*$ ), divididos entre el número total de átomos ( $M$ ) por unidad de masa y, normalmente se expresa en forma de porcentaje de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%D = M^* / M \times 100 \quad (5)$$

Es una de las medidas físicas más representativas para catalizadores soportados, ya que puede ser obtenida sin un conocimiento específico del recubrimiento superficial o mecanismo de adsorción, además tiene un carácter universal porque permite comparar la dispersión de diferentes metales, independientemente de su peso atómico, densidad y estructura cristalina. La Tabla I reporta las dispersiones para todos los catalizadores, determinados por la ecuación 5.

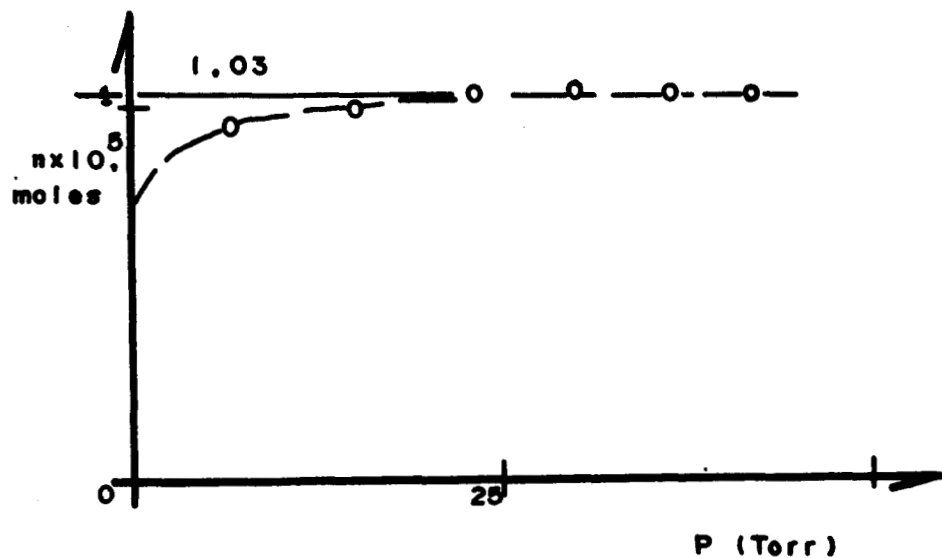


Fig. 14.- ISOTERMA PARA EL CATALIZADOR ESTANDAR Ru/SiO<sub>2</sub>,  
1% DE Ru.

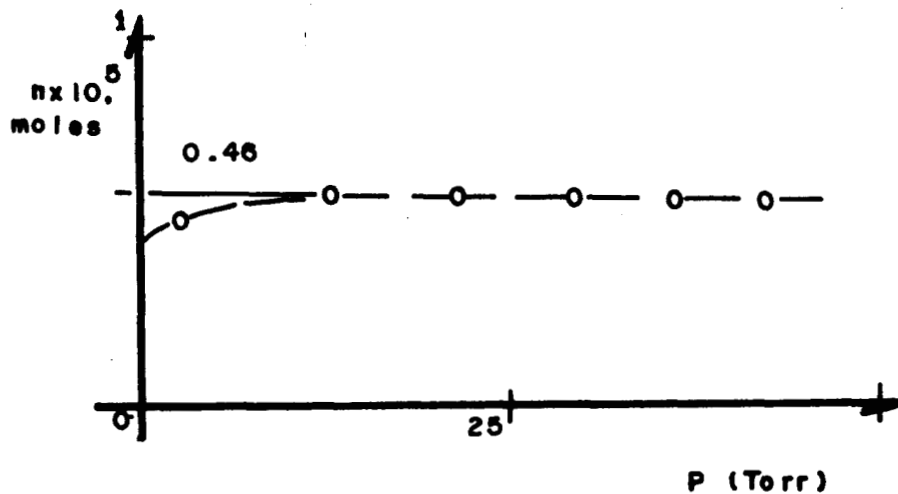


Fig. 15.- ISOTERMA PARA EL CATALIZADOR ESTANDAR Ru/TiO<sub>2</sub>,  
1% DE Ru.

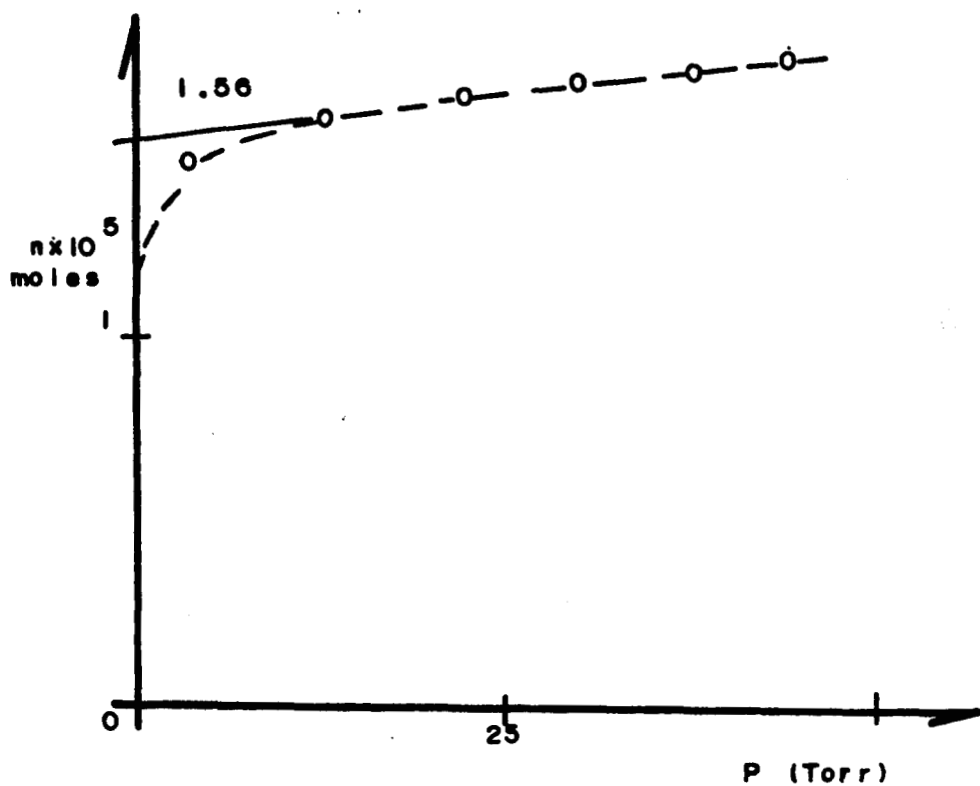


Fig. 16.- ISOTERMA PARA EL CATALIZADOR CUMULO  $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}/\text{TiO}_2$ . 1% DE Ru.

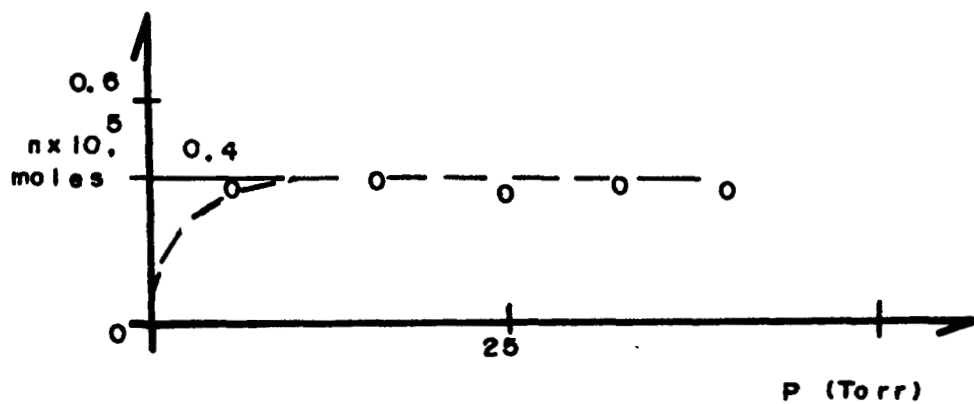


Fig. 17.- ISOTERMA PARA EL CATALIZADOR CUMULO  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{TiO}_2$ . 1% DE Ru.

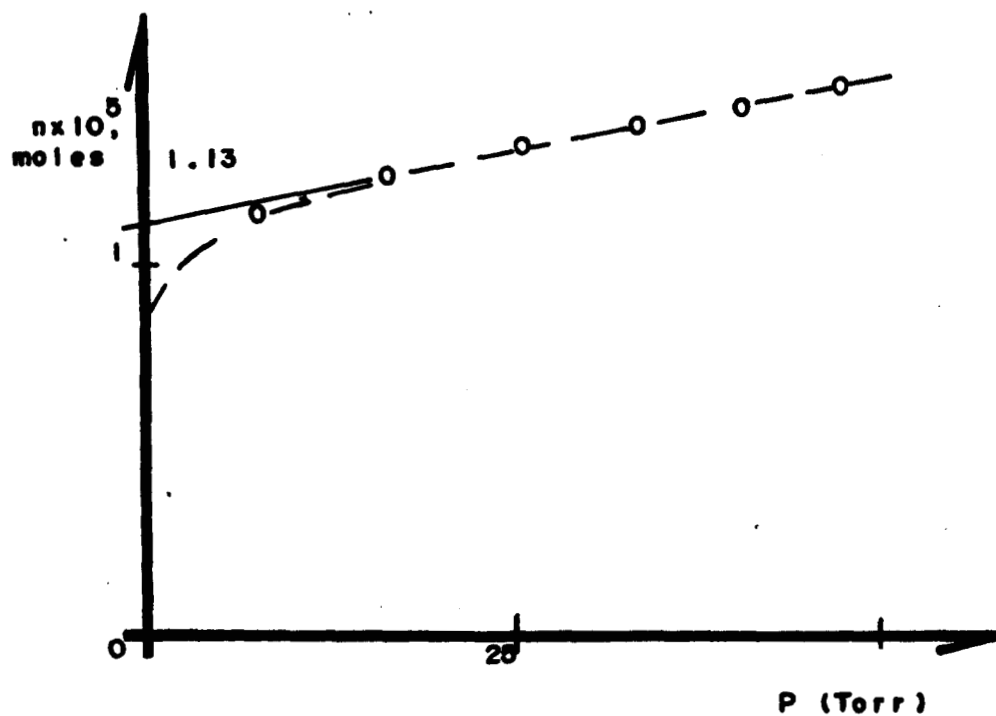


Fig. 18. - ISOTERMA PARA EL CATALIZADOR CUMULO  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{MgO}$ , 1% DE Ru.

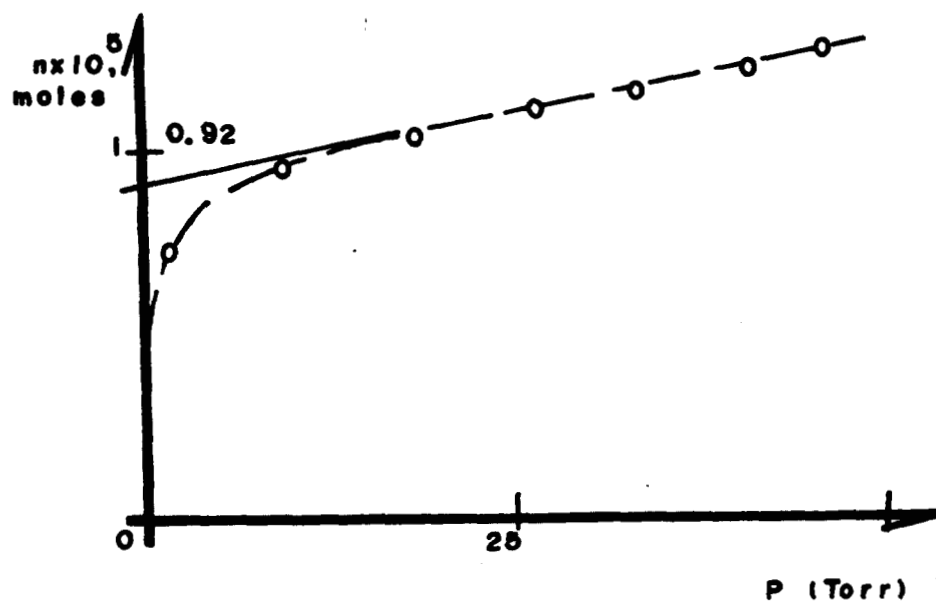


Fig. 19. - ISOTERMA PARA EL CATALIZADOR CUMULO  $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}/\text{MgO}$ , 1% DE Ru.

TABLA I. DISPERSION (%) DE LOS CATALIZADORES DE Ru  
SOPORTADO

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
RuCl <sub>3</sub>	52	23	12
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	32	20	38
Ru <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	32	31	46

071966

c) Diámetro promedio de las partículas ( $\bar{\phi}$ )

La definición de dispersión está obviamente relacionada al diámetro medio de las partículas,  $\bar{\phi}$ . La ecuación que permite calcular este parámetro se basa en un sistema geométrico determinado para las partículas; estas pueden ser cúbicas, esféricas, semiesféricas o piramidales.

En nuestros cálculos, usamos la aproximación equivalente a partículas esféricas:

$$\bar{\phi} = 6(V_m / a_m) / \%D \quad (6)$$

donde:

$a_m$  = área promedio efectiva ocupada por un átomo de metal en la superficie.

$V_m$  = volumen por átomo metálico en la masa

Los valores de  $a_m$  se encuentran tabulados en algunos textos sobre la materia<sup>35</sup>.

El parámetro  $V_m$  está dado por:

$$V_m = M_w / \rho N_o \quad (7)$$

Donde:

$M_w$  = peso atómico del metal, gr/mol

$\rho$  = densidad del metal, gr/cm<sup>3</sup>

$N_o$  = número de avogadro, mol<sup>-1</sup>

Sustituyendo la ecuación 7 en la ecuación 6, tenemos que:

$$\bar{\Phi} = 6 (M_w / \rho N_o / a_m) / \%D = 6 M_w / \rho N_o \%D$$

$$\bar{\Phi} = K_1 / \%D \quad (8)$$

donde:

$$K_1 = M_w / \rho \cdot N_o \cdot a_m \quad (9)$$

La constante  $K_1$  tiene un valor que está determinado únicamente por la naturaleza del metal en cuestión. Para Rutenio soportado, el valor de  $K_1$  más comúnmente aceptado, considerando una geometría esférica de las partículas metálicas, es  $973 \times 10^{-10}$  m. Este valor expresado en Angstroms (A°) en la ecuación (8) da:

$$\bar{\Phi} = 973 / \%D ; (A^\circ) \quad (10)$$

La Tabla II reporta  $\bar{\Phi}$ , en base a la ecuación 10 para todos los catalizadores.



TABLA II. TAMAÑO DE PARTICULA ( $\phi$ , A°) PARA LOS CATALIZADORES DE Ru SOPORTADO.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
RuCl <sub>3</sub>	18	42	81
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	30	48	25
Ru <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	30	31	21

#### 4. Resultados y Discusión

De los resultados reportados en la Tabla I, se puede observar que los valores de la dispersión no varían notablemente ni en función de la sal impregnante ( $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ ), ni en función del soporte si estos son  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, si el soporte es magnesia la dispersión obtenida impregnando con  $\text{RuCl}_3$  es aproximadamente de 3 a 4 veces menor que la de sus homólogos de cúmulos carbonilos.

Esta singularidad observada con los catalizadores soportados en  $\text{MgO}$ , puede tener un origen de tipo "mecánico", como ha sido observado por Ponc<sup>56</sup>, quien utilizando soluciones acuosas ácidas para la preparación de catalizadores  $\text{Rh/MgO}$ , encuentra que el  $\text{MgO}$  utilizado como soporte se hidroliza fácilmente. El catalizador de  $\text{MgO}$  impregnado en medio ácido puede presentar, a semejanza del sistema  $\text{Rh/MgO}$  una hidrólisis del soporte.

El ataque de soportes, como  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por las soluciones impregnantes, ha sido reportado por varios autores<sup>35</sup>, sin embargo la naturaleza del compuesto formado es lábil y no resiste los tratamientos previos a la activación. En el caso del  $\text{MgO}$ , parece ser que su hidrólisis conduce a la formación de óxidos de magnesio estables, los cuales se depositan en la superficie de las partículas metálicas.

Una comprobación a esta hipótesis puede deducirse a partir del estudio comparativo entre el tamaño de partícula obtenido por el método de

quimisorción de gases y aquél determinado por microscopía electrónica. Para esto, se prepararon dos muestras de  $\text{RuCl}_3$  soportado en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{MgO}$  y los resultados obtenidos fueron los siguientes<sup>57</sup>.

	Ru/MgO	Ru/SiO <sub>2</sub>
$\bar{\Phi}_{A^\circ}$ (microscopía electrónica)	93	44
$\bar{\Phi}_{A^\circ}$ (quimisorción)	246	42

Como puede observarse, los valores de  $\bar{\Phi}$  son comparables cuando el soporte es  $\text{SiO}_2$ , sin embargo, en el caso de  $\text{MgO}$ , el  $\bar{\Phi}$  obtenido por microscopía electrónica es mucho menor que el obtenido por quimisorción.

Una diferencia de esta naturaleza, conduce a proponer que, o bien existen sitios metálicos en la superficie incapaces de quimisorber  $\text{CO}$  (envenenados), o bien que estos sitios se encuentran cubiertos por productos provenientes de la hidrólisis del  $\text{MgO}$  como ha sido sugerido por Ponc<sup>56</sup> para el caso de  $\text{Rh/MgO}$ .

Todo parece indicar que al igual que en el caso del soporte  $\text{SiO}_2$ , el  $\text{TiO}_2$  no presenta fenómenos de hidrólisis en medio ácido conducentes a compuestos estables de Titanio.

En el caso de los catalizadores preparados con cúmulos metálicos se empleó n-hexano como disolvente y, por lo tanto, es poco probable que

se produzca la hidrólisis de cualquiera de los soportes utilizados.

Los resultados de la Tabla II confirman esta hipótesis, ya que en todos los casos se obtienen tamaños de partícula comparables no importando si el soporte es  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{MgO}$ , o bien, si el cúmulo empleado es  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  o  $\text{H}_4\text{R}_4(\text{CO})_{12}$ .

### CAPITULO III

#### DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD EN LA REACCION DE HIDROGENOLISIS DE MCP

##### 1. Introducción

###### a) Reacción de hidrogenólisis en hidrocarburos cíclicos

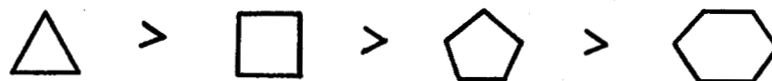
La reacción de hidrogenólisis (o hidrodeseintegración), consiste de un proceso de ruptura de enlaces C-C de la molécula del compuesto cíclico, por acción del hidrógeno. Tal rompimiento se evidencia por la aparición de isómeros lineales y de hidrocarburos de peso molecular inferior<sup>39</sup>. El producto final de la hidrogenólisis profunda es el metano, sin embargo, se puede llevar a cabo la ruptura selectiva de enlaces C-C en el ciclo y, esto último es lo que realmente interesa.

Los primeros ejemplos de reacciones de hidrogenólisis sobre metales fueron reportados por la escuela soviética de catálisis<sup>40</sup>.

Un avance importante en la química de los hidrocarburos fue encontrar que el Pt, al igual que Pd y Ni, selectivamente catalizan la hidrogenólisis de hidrocarburos ciclopentanos.

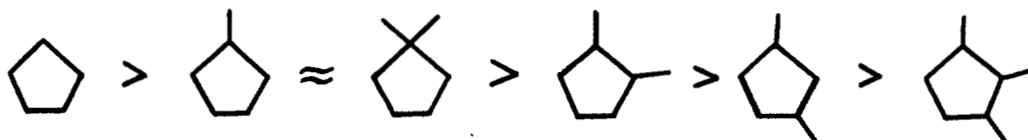
Para hidrocarburos cíclicos el grado de dificultad de rompimiento del enlace C-C varía de acuerdo a la estructura, de la siguiente mane-

ra:



Zelinskii et al<sup>41</sup> descubrieron la primera reacción limpia de hidrogenólisis, y usando espectroscopía Ramman para el análisis sistemático de productos de reacción, para reacciones de contacto de hidrocarburos cíclicos encuentran que:

i) En la hidrogenólisis de ciclopentano sustituidos sobre Pt/Carbón, el incremento en el número de sustituyentes decrece la velocidad de hidrogenólisis.

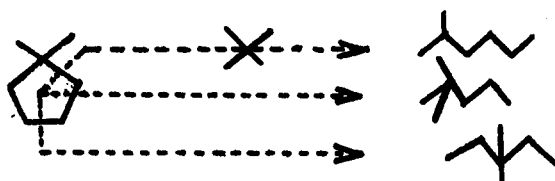


ii) En ciclopentanos monosustituidos, la probabilidad de ruptura en enlaces C ter\* - Csec<sup>&</sup> es generalmente más pequeña que la probabilidad de ruptura de enlaces C sec - C sec.

\* = carbono terciario

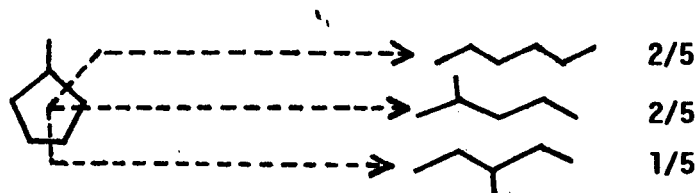
& = carbono secundario

iii) La ruptura del anillo del ciclopentano en un centro cuaternario está prohibida

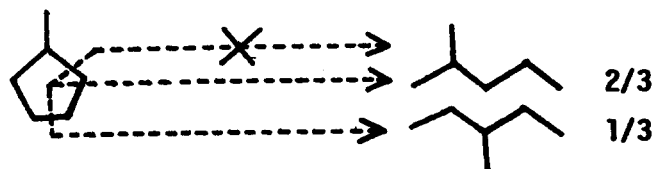


En el caso específico del MCP, el efecto del sustituyente metilo permite distinguir entre varios mecanismos de reacción. Además, la abertura de su anillo es altamente sensible a cambios en la estructura superficial del catalizador<sup>42</sup>.

Gault<sup>43</sup> investigó la reacción de hidrogenólisis de MCP sobre una serie de catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con varios contenidos metálicos (0.2 - 2.0%). Se encontró un cambio en la distribución de productos con el porcentaje de Pt sobre el soporte. Para catalizadores más concentrados (2% Pt), se observó una ruptura selectiva en enlaces C sec - C sec, mientras que a menor contenido metálico (1% Pt) la probabilidad del rompimiento del enlace C ter - C sec del anillo fue aproximadamente igual:



Hidrogenólisis no selectiva



### Hidrogenólisis selectiva

Este efecto, interpretado como efecto de partícula, fue explicado por considerar que, sobre cristalitas grandes, varias moléculas de hidrocarburo fueron simultáneamente adsorbidas, y que un efecto estérico evitó la adsorción en los enlaces C ter - C sec.

Estudios más cuidadosos sobre catalizadores de dispersión extrema lleva a establecer que la hidrogenólisis de ciclopentanos sustituidos puede tener lugar de acuerdo a tres mecanismos distintos:

1. Mecanismo A no-selectivo, dándose sobre catalizadores altamente dispersos y correspondiendo a una probabilidad igual de romper cualquier enlace C-C del anillo (pero no enlaces C cuat\* en dimetilciclopentano).

2. Mecanismo B selectivo, permitiendo únicamente la ruptura de enlaces C sec - C sec.

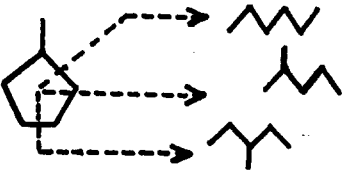
3. Mecanismo C "parcialmente selectivo" compitiendo con el meca-

\* carbón cuaternario



nismo B sobre catalizadores de baja dispersión.

El mecanismo A fue confirmado para 0.2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en reacciones de ciclopentanos y ciclobutanos sustituidos<sup>40</sup>.

Prod. inicial	Prod. de reacción	%obtenido	%calculado
	n-hexano	38	40
	2-metilpentano	41	40
	3-metilpentano	21	20

Además, en el rango de temperatura de 250°-310°C la distribución de productos fue insensible a la estructura sobre estos catalizadores.

Con respecto al mecanismo C, la competencia con el mecanismo B se da a temperaturas altas, con catalizadores de baja dispersión. La diferencia entre estos dos mecanismos sería más bien formal, y las variaciones de la distribución de productos con la temperatura, debería ser interpretada como el resultado de interacciones estéricas, dependiendo de la temperatura de la superficie y del adsorbato.

Sin embargo, se encontró que la hidrogenólisis de MCP sobre catalizadores de Ir soportado es completamente selectiva para cualquier temperatura y cualquier dispersión del metal sobre el soporte<sup>44</sup>.

b) Actividad en catalizadores preparados a base de cúmulos metálicos soportados

Se reporta que la actividad es una de las características que diferencian a estos catalizadores de aquellos preparados por el método tradicional. Así, por ejemplo,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  y  $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$  soportados en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen actividades reproducibles en hidrogenación de  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e hidrogenólisis de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , que varían en función del soporte de la forma:  $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ . Un gráfico de actividad vs. fuerza de interacción soporte-cúmulo, tiene la forma de "volcán". Este comportamiento difiere al de Os tradicional soportado<sup>36</sup>.

Estudios de IR en  $\text{Os}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$  soportado en los tres soportes anteriores, sugieren que la actividad en hidrogenación de eteno e hidrogenólisis de etano, está relacionada con el grado de transferencia electrónica en la interacción soporte-cúmulo<sup>5</sup>. También se reporta que la actividad de cúmulos de tetrairidio en hidrogenación de  $\text{C}_2\text{H}_4$  es constante y, además, no es afectada por cambios estructurales. La reproducibilidad de la actividad catalítica puede deberse a una intervención directa de los cúmulos y/o al medio ligante<sup>38</sup>. Lo anterior nos llevaría a una cinética de mantenimiento o regeneración continua, de las estructuras iniciales después de la reacción.

En algunos casos, también se relaciona directamente la actividad con la uniformidad de cristalitos de pequeño tamaño, obtenidos a base de compuestos cúmulos metálicos como precursores catalíticos<sup>14</sup>.

## 2. Procedimiento Experimental

Para medir la actividad en la reacción de hidrogenólisis de MCP (marca MCB) se utilizaron los siguientes componentes principales:

Un sistema constituido de un saturador de vidrio del gas de arrastre, un baño de hielo y sal adaptado al saturador, un reactor con lecho fijo de vidrio poroso, un horno eléctrico adaptado a un programador de temperatura, un cromatógrafo de gases y un integrador. La figura 20 muestra un diagrama de bloques del tren catalítico y del sistema de detección.

Las características y condiciones experimentales en el cromatógrafo fueron: Perkin Elmer 3920 con detector de ionización de flama. Columna de acero inoxidable de 1/8" de diámetro y 2 metros de longitud, empacada con Se-30 como soporte y 8% Carbowax W como fase activa. La temperatura de la columna fue de 40°C. El flujo de N<sub>2</sub> en la columna fue de 10 ml/15 seg. El flujo de H<sub>2</sub> y aire fueron de 10 ml/10 seg. La presión en los manómetros a la salida de los tanques fue de 2 Kg/cm<sup>3</sup>.

El integrador que se usó es marca Shimadzu modelo C-RIA.

En el reactor se colocó una muestra de 100 mg (del catalizador utilizado para la determinación de la dispersión por quimisorción de CO) y se elevó la temperatura lentamente hasta 400°C con un flujo de hidrógeno

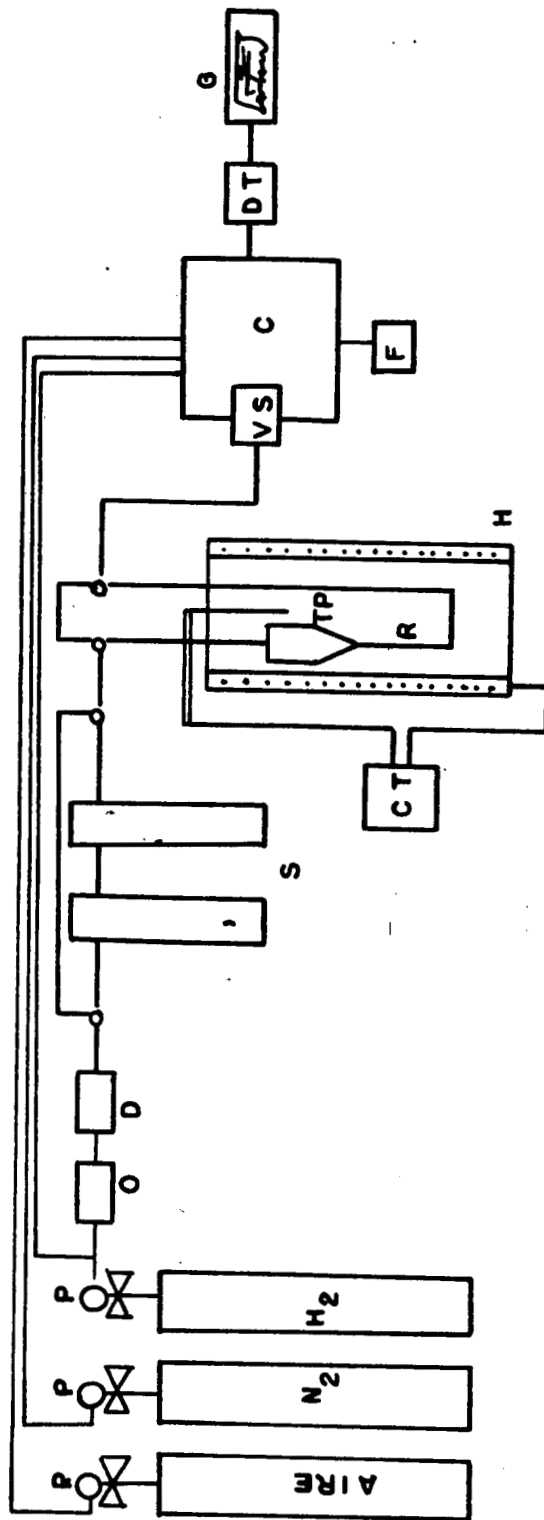


Fig. 20 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL TREN CATALITICO

Y DEL SISTEMA DE DETECCION:

(P) Medidor de presión; (D) Desecador; (O) Trampa de oxígeno  
 (S) Saturador; (R) Reactor; (TP) Termopar; (CT) controlador  
 de temperatura; (H) Horno; (VS) Vólculo de muestreo; (C) Cro  
 matógrafo; (F) Medidor de flujo; (DT) detector; (G) Integrador.

de 10 ml/10 seg. Se reactivó esta muestra durante una hora y entonces se enfrió a 220°C que fue la temperatura de reacción. Se adaptó el baño de hielo al saturador para bajar la temperatura del MCP a -18°C. A esta temperatura la presión de vapor del MCP es de 13.51 mmHg. Para bajar temperatura se utilizó hielo molido y sal común, NaCl (en aproximadamente 3 partes a 1 respectivamente). Ya estabilizadas las temperaturas en el saturador y el reactor, se pasó hidrógeno por el saturador para acarrear el MCP hasta el reactor. A los dos minutos de haber permitido la entrada de la mezcla de reacción al reactor, se hizo la primera inyección a la columna del cromatógrafo para análisis de los productos de reacción. Debido a la fuerte desactivación que presentaron estos catalizadores, fue necesario trabajar a pulsos, es decir, reactivar el catalizador entre inyección e inyección y dejando sólo cinco minutos en contacto a la mezcla de reacción con el catalizador. Siguiendo este procedimiento de trabajo, los porcentajes de conversión y las selectividades, se mantuvieron casi invariantes a través de varias inyecciones (8 en promedio).

### 3. Cálculos de Actividad (T.O.N.)

Es necesario, primeramente, conocer la velocidad superficial, determinada por la concentración de reactivos en la superficie del catalizador. Normalmente se mide indirectamente en base a la concentración de los productos en la fase gas.

La ecuación que da la velocidad en función del flujo total medido a la salida del reactor, y de las presiones parciales de los gases, es la siguiente:

$$v = \frac{dts}{22400} \times \frac{273}{T_{amb}} \times \frac{P_p}{760} \times \frac{1000}{m} \times \frac{\%Ct}{100} \quad (11)$$

en donde:

- v = Velocidad de reacción, moles de MCP transformados por segundo y por gramo de catalizador.
- dts = Flujo total a la salida del reactor, medido a temperatura ambiente (10 ml/10 seg).
- $P_p$  = Presión parcial del producto medida a la salida del reactor (13.51 mmHg).
- $T_{amb}$  = Temperatura ambiente (298°C)
- m = Masa del catalizador (100 mg)
- %Ct = Porcentaje de conversión total

Una vez obtenidos los valores de las velocidades para cada catalizador, se procedió a calcular las actividades respectivas.

Frecuentemente, la actividad por sitio activo se señala con las letras T.O.N. que es la abreviación de las palabras Turnover Number del inglés. Se define como la relación de moléculas (en este caso) de MCP, transformadas en la unidad de tiempo y por sitio activo de metal:

$$\text{T.O.N.} = \frac{v}{\# \text{ sitios activos/gr de catalizador}} \quad (12)$$

en donde:

$v$  = Velocidad de reacción, moléculas de MCP/seg gr de catalizador.

La Tabla III reporta los valores de Actividad por sitio activo, determinados para todos los catalizadores.

**TABLA III. VALORES DE ACTIVIDAD (T.O.N., moléc./sitio\*s\*E3) DE LOS CATALIZADORES DE Ru SOPORTADO.**

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
RuCl <sub>3</sub>	8.35	6.9	49.0
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	14.0	8.0	7.8
Ru <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	4.0	3.9	3.0



#### 4. Selectividad (S)

La selectividad es uno de los parámetros cinéticos más importantes. Su medida permite establecer hipótesis sobre el mecanismo o las etapas de las reacciones del sistema estudiado. En general, termodinámicamente son posibles varias direcciones en una reacción química, luego, la función del catalizador es, además de activar, orientar a una transformación en particular.

#### 5. Cálculos de selectividad

De los datos del cromatograma, utilizamos aquellos que corresponden a la concentración de productos expresados en porcentaje en peso.

Fue necesario identificar previamente los productos mediante su tiempo de retención relativo, comparado con el tiempo de retención del patrón inyectado directamente sobre la columna del cromatógrafo a las mismas condiciones experimentales. Un procedimiento detallado puede consultarse en la bibliografía<sup>38</sup>.

La ecuación para determinar la selectividad es:

$$S = \frac{\frac{\%C_i}{M_i}}{\sum \frac{\%C_i}{M_i} \times 100}, \% \text{ mol} \quad (13)$$

en donde:

$\%C_i$  = Porcentaje en peso del producto  $i$  reportado directamente en el cromatograma.

$M_i$  = Peso molecular del producto  $i$  (gr/mol)

Mediante esta ecuación se determinaron las selectividades a  $CH_4$  a los isómeros 2-Metilpentano y 3-Metilpentano (2-MeP, 3-MeP), reportadas en las Tablas IV y V respectivamente. La Tabla VI reporta las relaciones 2-MeP/3-MeP para cada catalizador de Ru soportado.

Aún cuando se presenta una desactivación en función del tiempo, los valores de selectividad no se modifican notablemente. La Fig. 21 muestra la formación de  $CH_4$  en función del tiempo para tres catalizadores seleccionados, donde la invarianza mencionada anteriormente se pone de manifiesto.

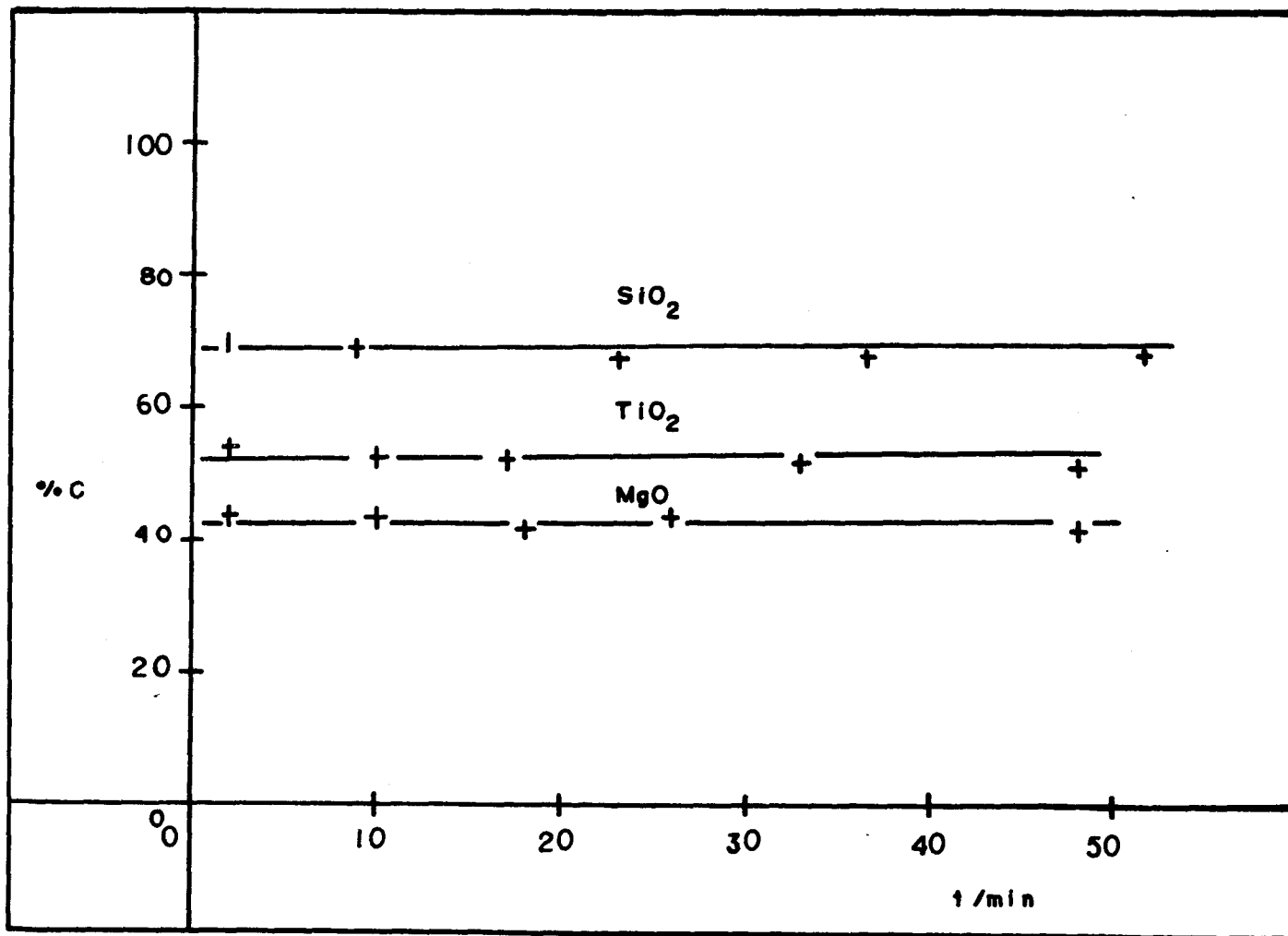


FIG 21 VARIACION DE SELECTIVIDAD A METANO (% MOL) EN FUNCION DEL TIEMPO PARA CATALIZADORES  $Ru_3(CO)_{12}$  SOPORTADOS.

**TABLA IV. SELECTIVIDAD A METANO (% MOL) DE LOS CATALIZADORES DE Ru SOPORTADO.**

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
RuCl <sub>3</sub>	66.3	51.9	98.0
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	64.0	53.8	44.3
Ru <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	--	54.7	43.4

TABLA V. SELECTIVIDAD (% MOL) A LOS ISOMEROS 2MeP y 3MeP

	SiO <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub>		MgO	
	2MeP	3MeP	2MeP	3MeP	2MeP	3MeP
RuCl <sub>3</sub>	1.20	0.75	0.30	0.17	--	--
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	1.09	0.56	9.31	5.66	16.5	7.2
Ru <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	4.17	1.94	16.88	10.02	11.83	5.6

TABLA VI. RELACION DE SELECTIVIDADES 2MeP/3MeP

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
RuCl <sub>3</sub>	1.6	1.77	--
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	1.9	2.3	1.7
Ru <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	2.02	2.1	1.7

## 6. Resultados y Discusión

Podemos observar en la Tabla III, que la actividad por sitio de los catalizadores no varía considerablemente, ni en función de la sal impregnante utilizada, ni en función del soporte. La excepción, nuevamente es el catalizador preparado con  $\text{RuCl}_3$  y soportado en  $\text{MgO}$ .

Para los catalizadores a base de cúmulos, los valores de la actividad por sitio siguen el orden  $\text{SiO}_2 \approx \text{TiO}_2 \approx \text{MgO}$ , pero en ningún caso, la relación de actividades es superior a 2. La comparación de los T.O.N. de los catalizadores preparados con  $\text{RuCl}_3$  nos muestra un orden  $\text{MgO} > \text{SiO}_2 \approx \text{TiO}_2$ , sin embargo, en este caso, la actividad por sitio del catalizador soportado en  $\text{MgO}$  es 7 veces mayor que la del soportado en  $\text{TiO}_2$ . Diferencias de esta magnitud ya son reconocidas como importantes y han tratado de justificarse por efectos electrónicos<sup>58</sup> y/o geométricos<sup>59</sup>. En nuestro caso, consideramos que es poco probable que las diferencias sean producidas por transferencia electrónica entre el Ru y el  $\text{MgO}$  o que el soporte esté induciendo orientaciones específicas de las partículas metálicas que favorezcan la reacción. En el caso de transferencias electrónicas metal-soporte, estas se presentan en soportes muy ácidos (por ejemplo, zeolitas) o bien en soporte de alta basicidad (por ejemplo, poliamidas), y la magnesia no se encuentra en ninguno de los casos anteriores. En lo que respecta a efectos producidos por orientaciones de planos preferenciales, éstos en general no son de gran magnitud, y cuando llegan a ser notables en catalizadores soportados, ocurren en partículas menores a

10 Å. En nuestros sistemas, el tamaño de partícula más pequeño es de aproximadamente 20 Å y, por lo tanto, están lejos de la zona de efectos de partícula por "orientaciones" inducidas por el soporte, o bien por efecto de tamaño o "sensibilidad" a la reacción en el sentido de la clasificación de Boudart<sup>60</sup>.

Es necesario por lo tanto, encontrar una explicación a esta diferencia en actividades entre el  $\text{RuCl}_3/\text{MgO}$  y sus homólogos soportados en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ .

El comportamiento singular de este catalizador ( $\text{RuCl}_3/\text{MgO}$ ) persiste en el cálculo de selectividad a la formación de metano (Tabla IV), ya que prácticamente es el único producto formado (98%), valor muy alejado de los obtenidos para los otros sistemas (43 a 64%).

Las relaciones 2MeP/3MeP provenientes de la Tabla V y reportados en la Tabla VI, muestran un rompimiento comprendido entre 1.6 y 2.1, obteniéndose los valores más bajos para los catalizadores preparados con  $\text{RuCl}_3$  en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , así como para aquellos preparados con los cúmulos en  $\text{MgO}$ . El valor estadístico de ruptura del MCP para la relación 2MeP/3MeP es de 2.

Las diferencias observadas en la Tabla VI, y no detectadas para los catalizadores en la Tabla III, pueden ser causadas debido a que las pruebas de selectividad son mucho más sensibles que las de actividad. Aquí



se puede prever que el empleo de soluciones ácidas de  $\text{RuCl}_3$  en  $\text{SiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ , o bien de cúmulos en magnesia, llevan a un efecto en selectividad de cierta importancia.

Una interpretación adecuada de estas variaciones reportadas en la Tabla VI, no es sencilla, ya que estas relaciones de 2MeP/3MeP son invariantes a lo largo de cualquier tiempo al cual se haya trabajado el catalizador. Por lo tanto, si existe un efecto causante de estas diferencias, éste se manifiesta desde los primeros momentos de trabajo del catalizador, y éste puede ser también el causante de las diferencias observadas en la actividad por sitio reportadas en la Tabla III.

Estos resultados conducen a efectuar determinaciones de actividad catalítica para tiempos de reacción mínimos, aplicando ecuaciones de desactivación y éste es el tema del siguiente capítulo.

## CAPITULO IV

### DESACTIVACION

Se estudió la desactivación en todos los catalizadores, mediante la determinación de la actividad en la hidrogenólisis en continuo del MCP, en función del tiempo.

#### 1. Envenenamiento de catalizadores por formación de coque

La descripción cuantitativa del envenenamiento por formación de coque, es de primordial importancia en la práctica industrial, así como también en los laboratorios de investigación<sup>45</sup>. Se han propuesto modelos matemáticos para representar el perfil de coquificación en el lecho catalítico<sup>46,47</sup>. Fromet<sup>48</sup> enfatizó que las soluciones matemáticas son complejas en el caso general, sin embargo estas expresiones pueden ser obtenidas únicamente en el caso límite, donde la reacción sigue una cinética simple. Szepe y Levenspiel<sup>49</sup> desarrollaron una estructura matemática para describir las cinéticas de reacciones catalíticas afectadas por desactivación, y Levenspiel<sup>50</sup> discutió las limitaciones de varios tipos de reactores para determinar los órdenes de reacción y desactivación. Fuentes y Figueras<sup>51</sup> aplican este último procedimiento al estudio de la desactivación en catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la hidrogenólisis de ciclopentano, obteniendo resultados satisfactorios.

## 2. Procedimiento experimental

Antes y después del experimento, realizamos un By-Pass, que consistió en la inyección del reactivo en la columna del cromatógrafo, sin pasar por el catalizador. El objetivo fue comprobar el número de cuentas antes y después del experimento, así como también conocer la pureza del reactivo. El número de cuentas son las unidades de área bajo la curva del cromatograma, distribuidas en los diferentes productos, de tal manera que el número total de cuentas en cada inyección debe ser aproximadamente igual; si hay diferencias en más de 20% respecto al By-Pass inicial, podría ser indicio de una posible fuga en la línea de gases, o bien, variaciones de temperatura en el reactor y/o el saturador.

Una muestra de 100 mg de catalizador fue colocada en el reactor del sistema de actividad mostrado en la Fig. 20. Esta fue reactivada a 400°C durante una hora y con un flujo de hidrógeno de 10 ml/10 seg. Al terminar el tiempo de reactivación se bajó la temperatura en el reactor a 220°C, mientras que previamente colocamos el baño de hielo y sal en el saturador hasta bajar la temperatura a -18°C. Una vez estabilizadas las temperaturas anteriores y conservando el flujo de 10 ml/10 seg de H<sub>2</sub>, se procedió a tomar datos de desactivación

Se permitió la entrada de la mezcla de reacción al catalizador y, en este momento, se empezó a contar el tiempo en forma continua durante todo el experimento. Puesto que nos interesaba estudiar la desactiva-

ción en tales condiciones experimentales, la mezcla reaccionante debería estar en contacto con el catalizador durante todo el tiempo que duró el experimento. Se hicieron inyecciones a la columna aproximadamente cada 5 minutos. Fueron suficientes ocho lecturas para trazar la curva de desactivación para cada catalizador.

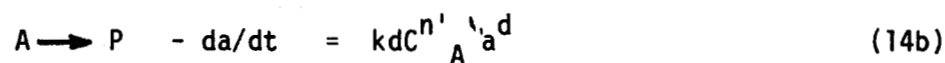
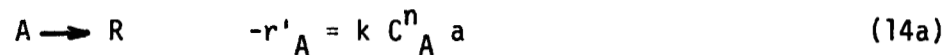
### 3. Cálculos para la desactivación de catalizadores

En nuestro caso, el decaimiento de la actividad como una función del tiempo debido al envenenamiento por coque podría ser analizado usando un modelo cinético simple propuesto por Levenspiel<sup>50</sup>.

Consideramos que el mecanismo de desactivación que se lleva a cabo en la hidrogenólisis es de tipo paralelo, de acuerdo a la clasificación de Levenspiel para los diferentes mecanismos de envenenamiento catalítico. El MCP se descompondría para producir el veneno (coque) anulando la actividad de los sitios activos (autoenvenenamiento).



Las ecuaciones de velocidad de reacción y de desactivación se establecen de la siguiente manera:



en donde:

- A = reactivo de la fase gas  
 R = producto de la reacción de A  
 P = veneno  
 $-r'_A$  = velocidad de reacción de A (mol seg gr cat)  
 k = constante de velocidad para la reacción de  
 $A(l^n/\text{mol}^{n-1} \text{ seg gr cat})$   
 C = concentración (mol/l)  
 n = orden de reacción para la conversión del reactante A  
 a = actividad del catalizador  
 kd = constante de velocidad para la reacción de desactivación  
 $(l^{n'}/\text{seg mol})$   
 n' = orden de concentración, dependiente de la desactivación  
 d = orden de desactivación  
 t = tiempo (seg)

donde a se define como:

$$a = \frac{\text{vel de transformación de A en el cat.}}{\text{vel de reacción de A con el cat. fresco}} \quad (15)$$

además:

$$a \sim X_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \sim Ct \quad (16)$$

en donde  $X_A$  es la fracción de conversión del reactante A.

La ecuación de velocidad de reacción en base al tipo de reactor utilizado puede establecerse de la siguiente manera:

En un reactor diferencial de conversiones bajas, donde el fluido reactante está completamente mezclado con el catalizador y manteniendo un flujo constante, la ecuación de diseño es la siguiente:

$$W / F_{A_0} = X_A / -r'_A \quad (17)$$

en donde:

$W$  = peso del catalizador en gr

$F_{A_0}$  = vel. de alimentación del reactante A(mol/seg).

Es obvio que el catalizador estará siempre cubierto totalmente con el reactivo, dándose así una cinética de orden cero, es decir, independiente de la concentración de MCP. Para la desactivación usamos un orden 2 en base al decaimiento homográfico de  $1/\%Ct$  contra  $t(\text{min})$  en las Figs. 22, 23 y 24.

En resumen, para establecer la ecuación de velocidad para nuestro reactor diferencial,  $n$  y  $d$  en las ecuaciones (14a) y (14b) deben valer

0 y 2 respectivamente. En base a estos valores se tiene que:

$$-r'_A = k a, \quad -da/dt = kd C_A^{n'} \quad (18a, 18b)$$

Sustituyendo la ec. 16 en la ec. 17 y reorganizando:

$$W/F_{A_0} = X_A / -r_A = (C_{A_0} - C_A) / kaC_{A_0} \quad (19)$$

La integración de la ecuación 18b resulta:

$$a = a_0 / (a_0 kd C_A^{n'} + 1) \quad (20)$$

y para una actividad inicial igual a la unidad, o  $a_0 = 1$ , la ecuación 20 queda

$$a = 1 / (kd C_A^{n'} + 1) \quad (21)$$

sustituyendo en la ecuación 19,

$$W / F_{A_0} = (C_{A_0} - C_A / kC_{A_0}) (kd C_A^{n'} t + 1)$$

y reorganizando finalmente da:

$$C_{A_0} / C_{A_0} - C_A = FA_0 / Wk + kd / k(C_A)^{n'} F_A / W \cdot t \quad (22)$$

Esta sería la ecuación que regiría la velocidad de desactivación del



catalizador, en base al tipo de reactor y las condiciones experimentales usadas.

Un gráfico del inverso de la conversión contra el tiempo de la ecuación 22, nos permitirá determinar la constante de desactivación experimental. Esta se define como:

$$k_e = k_d/k (C_A)^{n'} F_{A_0}/W \quad (23)$$

El porciento de conversión total (%Ct) de MCP en un tiempo t, se obtuvo de los datos reportados en el cromatograma. Este %Ct se obtiene restando del 100% de conversión, la suma de los porcentajes de los productos (excepto el porcentaje de MCP no transformado), menos el porcentaje de compuestos presentes como impurezas (si las hay) en el MCP, reportados en el By-Pass.

La representación de %Ct en función del tiempo (t) da un gráfico que corresponde a una curva de desactivación, mientras que el inverso de %Ct contra t da una línea recta. El decaimiento homográfico para todos los catalizadores se observa en la relación  $1/\%Ct$  vs t, lo cual evidencia una cinética de desactivación de segundo orden. Las Figs. 22 a 24 muestran las constantes de desactivación para todos los catalizadores de Ru soportado.

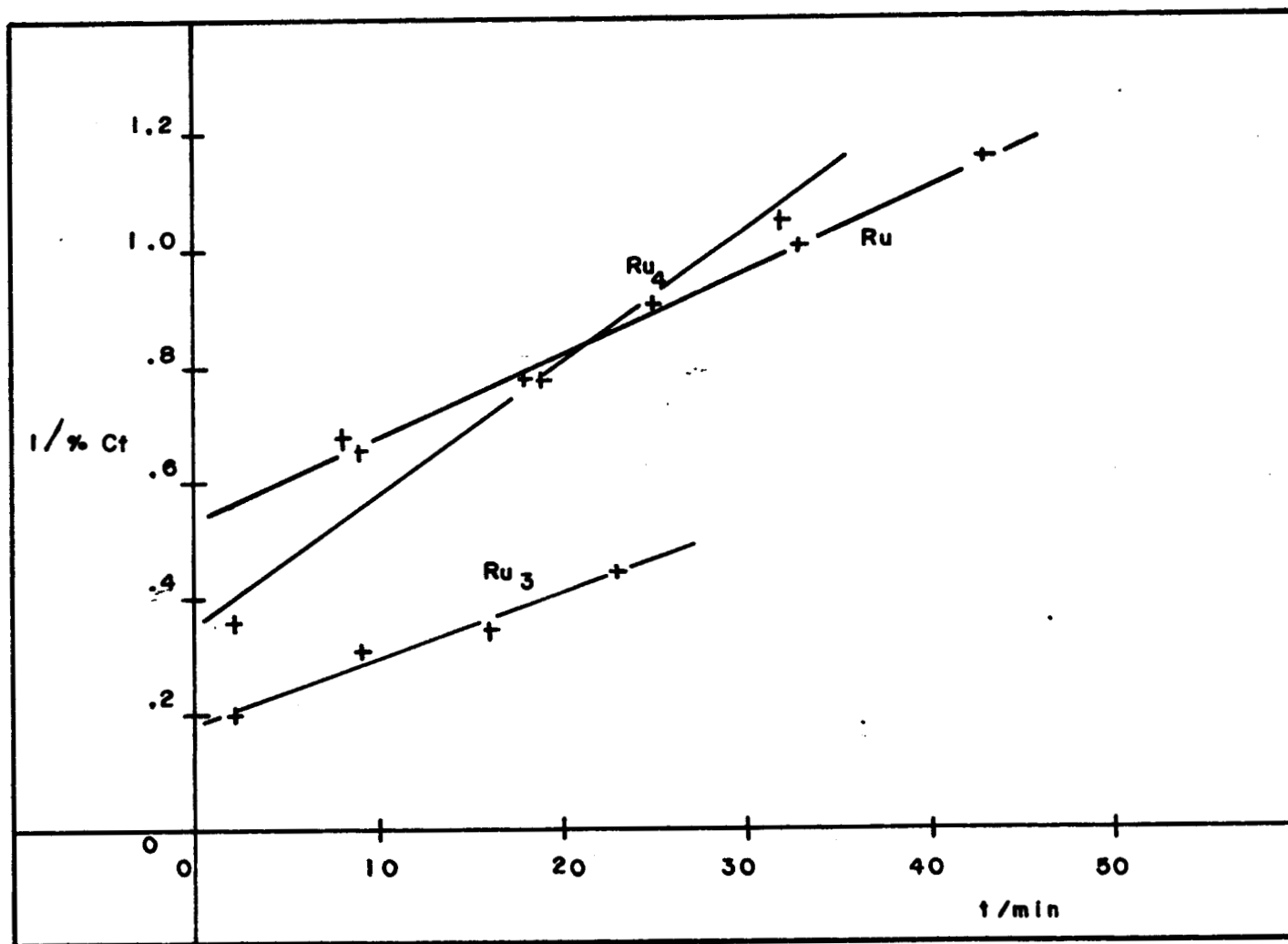


Fig.22.- CURVAS DE DESACTIVACION: ( $1/\% Ct$  vs  $t$ ) DE LOS CATALIZADORES DE Ru SO PORTADOS EN  $SiO_2$

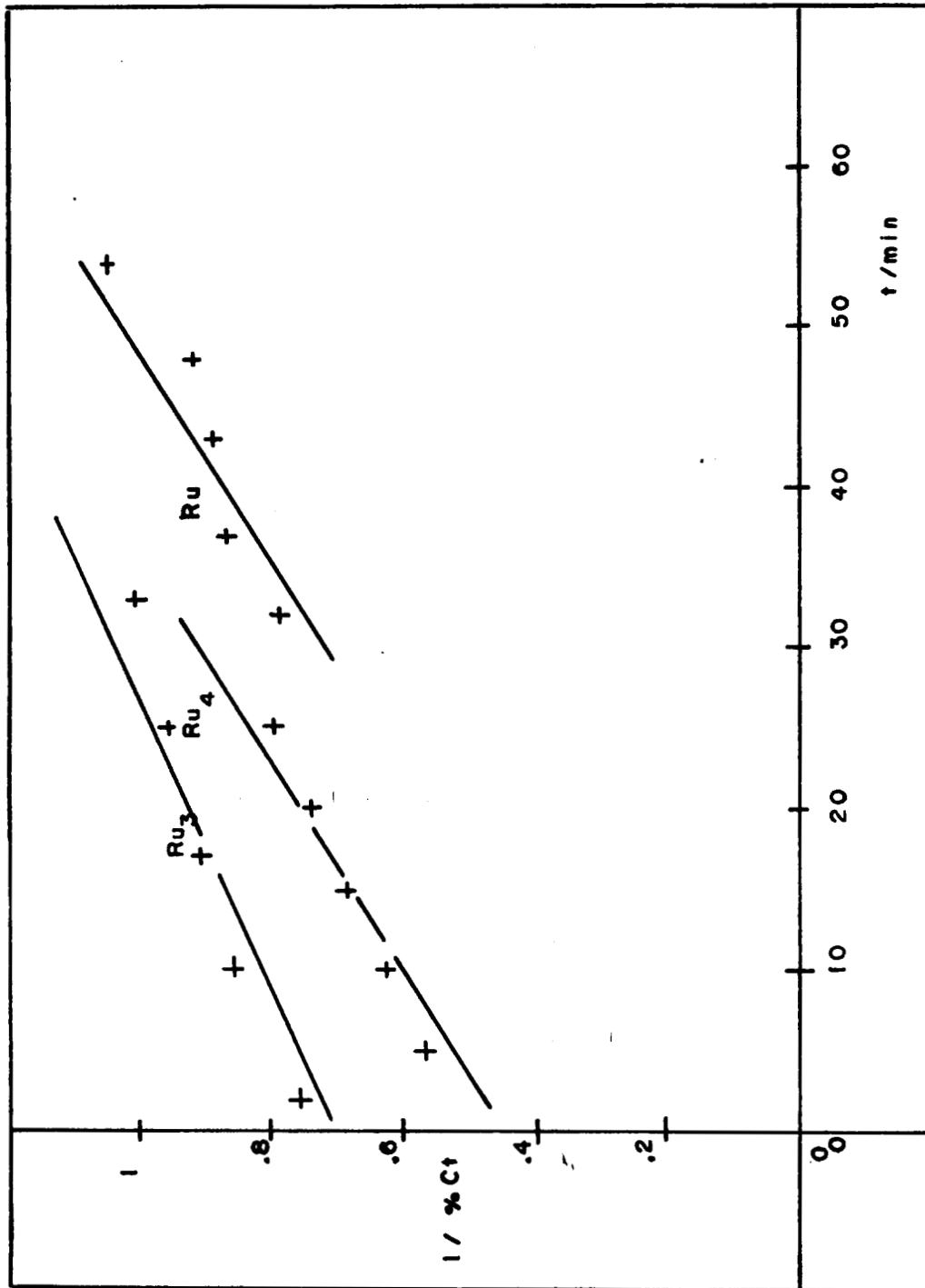


Fig. 23 . - CURVAS DE DESACTIVACION ( $1/\%Ct$  vs  $t$ ) DE LOS CATALIZADORES DE Ru SO<sub>2</sub> PORTADO EN  $TiO_2$ .

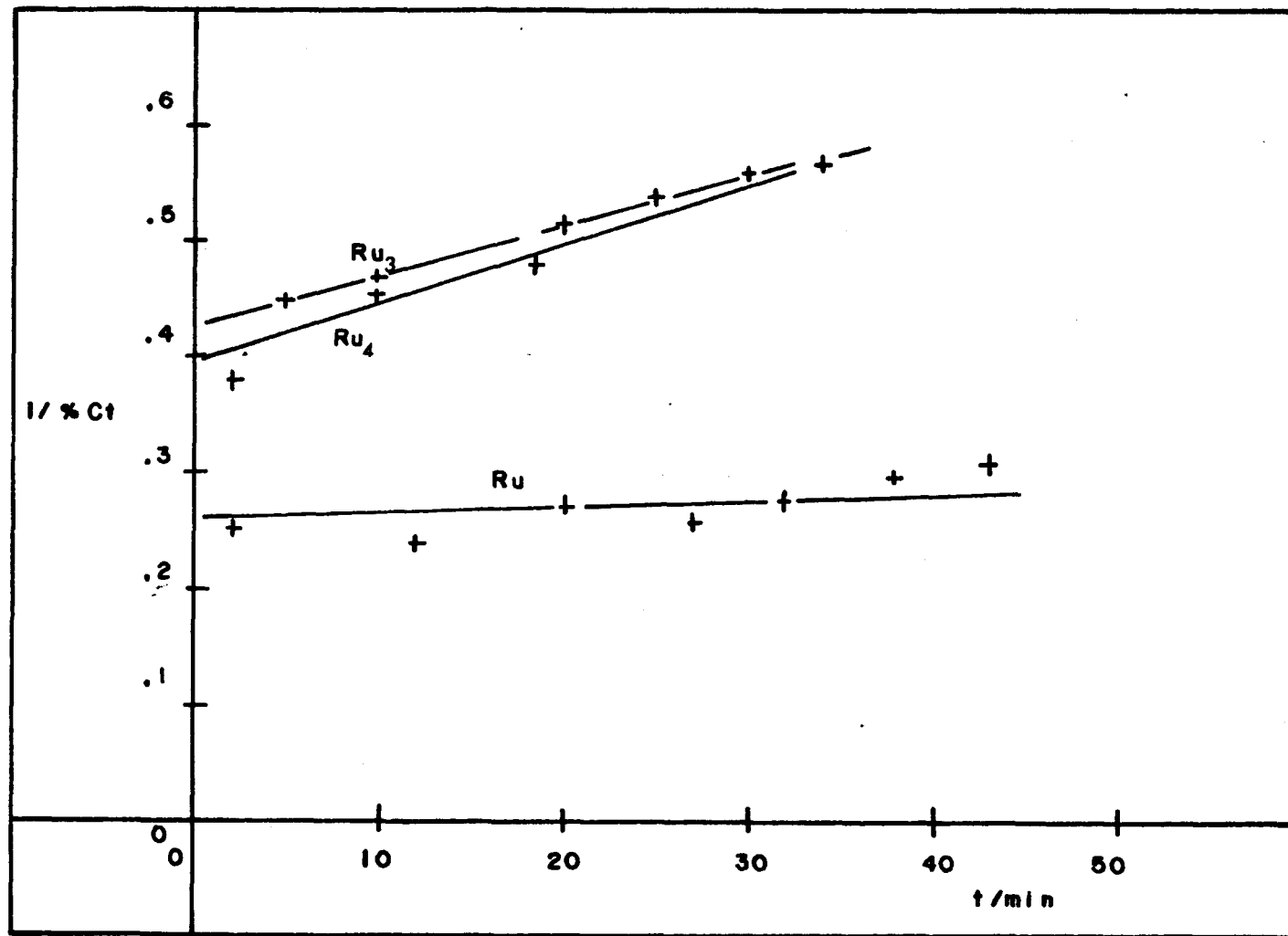


Fig. 24.- CURVAS DE DESACTIVACION ( $1/\%C_t$  vs  $t$ ) DE LOS CATALIZADORES DE Ru SO PORTADOS EN MgO.

TABLA VII. VALORES DE LAS PENDIENTES DE DESACTIVACION DE LOS CATALIZADORES DE Ru SOPORTADO (1/% Ct vs t, min)E3

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
RuCl <sub>3</sub>	1.36	0.70	0.01
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	1.19	0.58	0.33
$\bar{R}u_4H_4(CO)_{12}$	1.7	0.69	0.44

#### 4. Resultados y Discusión

Los gráficos de las Figs. 22 a 24 muestran que las pendientes de desactivación presentan valores comparables para los catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$ , independientemente de la naturaleza de la sal metálica de Rutenio empleada en su preparación. Este mismo fenómeno es observado en el caso del soporte  $\text{TiO}_2$  (Fig. 14), es decir, que para estos soportes el medio ácido u orgánico empleado en la preparación de los catalizadores, no tiene influencia notable en la constante experimental de desactivación.

El hecho notable es que por el contrario, cuando el soporte empleado es  $\text{MgO}$ , una importante diferencia en las constantes de desactivación es observada tal y como se muestra en la Tabla VII. En esta Tabla la constante de desactivación para el catalizador  $\text{RuCl}_3/\text{MgO}$  es más de 30 veces menor que las constantes de desactivación de los catalizadores preparados con los cúmulos de Ru, al menos dos órdenes de magnitud, si se compara esta constante con la obtenida para los catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$ .

Estos resultados muestran que el empleo de soluciones ácidas para la preparación de catalizadores de Rutenio soportado en magnesia, conducen a la elaboración de sólidos con una mayor resistencia a la auto-desactivación. La pregunta a resolver es, ¿cómo el medio impregnante puede modificar las propiedades catalíticas de un catalizador de Rutenio soportado en  $\text{MgO}$ ?

Como se vió en el capítulo correspondiente a la caracterización de la fase metálica, el catalizador  $\text{RuCl}_3/\text{MgO}$  presenta una notable diferencia entre el tamaño de partícula determinado por quimisorción y aquél determinado por microscopía electrónica. Esta observación condujo a proponer que o bien las partículas presentan sitios que no quimisorben, o bien que estas se encuentran cubiertas por productos provenientes del ataque del soporte por el medio ácido. En el caso del envenenamiento selectivo de sitios metálicos del  $\text{RuCl}_3$  en  $\text{MgO}$ , este fenómeno no explicaría la alta actividad por sitio que se muestra en la Tabla III, ya que sería aceptar inducciones de naturaleza electrónica de los sitios envenenados, por ejemplo con cloro, en sus vecinos libres de cloro y este mismo comportamiento debería de observarse en los catalizadores  $\text{RuCl}_3/\text{SiO}_2$  y  $\text{RuCl}_3/\text{TiO}_2$ .

Por lo tanto, es el tipo de compuesto o compuestos que se forman con la magnesia al entrar ésta en contacto con la solución de  $\text{RuCl}_3$  en medio ácido.

Como se mencionó anteriormente, la hidrólisis del  $\text{MgO}$  se efectúa muy rápidamente en medio ácido y aún en medio acuoso<sup>56</sup>, conduciendo a hidróxidos de  $\text{Mg}(\text{OH})_x$  los cuales pueden quedar depositados en la superficie del metal, formando islas entre grupos de sitios activos.

Si tomamos este modelo, la formación de estas islas serían las causantes de la alta actividad por sitio de estos sistemas catalíticos

(Tabla III) y de la mayor resistencia a la desactivación (Tabla VII).

El fenómeno que realmente está ocurriendo debe, por lo tanto, tener su origen en el aislamiento de sitios activos, motivado por el recubrimiento de la fase metálica con compuestos provenientes del soporte.

La producción de coque se origina especialmente por la formación de especies parcialmente deshidrogenadas, las cuales se polimerizan a lo largo de la superficie metálica.

La presencia de productos estables y, en nuestro caso, de compuestos de magnesio provenientes del soporte, pueden impedir la polimerización y por lo tanto, disminuir notablemente la desactivación. Este razonamiento explica el pequeño valor obtenido en la pendiente de desactivación del catalizador  $\text{RuCl}_3/\text{MgO}$ . Por otro lado, el T.O.N. de este mismo catalizador que es mucho mayor al de los otros sistemas catalíticos estudiados en este trabajo, se justifica también por la presencia de una desactivación inmediata aún a tiempos de trabajo muy pequeños. Como las actividades por sitio de la Tabla III fueron calculadas en el equilibrio, es decir, cuando el catalizador ya no evoluciona con el tiempo, por lo tanto, los valores reportados muestran que pueden existir grandes diferencias con los valores reales, a excepción del catalizador  $\text{RuCl}_3/\text{MgO}$  para el cual prácticamente no existe desactivación. Hasta el momento, estos resultados e interpretación sólo muestran una



pequeña observación de la gran importancia que puede tener el determinar actividades catalíticas de sistemas en el equilibrio, y de aquellas, en sistemas que ya se encuentran fuertemente desactivados.

### CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se prepararon diferentes catalizadores empleando como sales impregnantes  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ , la primera en medio ácido y los cúmulos en medio orgánico. Los soportes empleados fueron  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MgO}$ . La caracterización de la superficie metálica de estos catalizadores se llevó a cabo por el método volumétrico de quimisorción de CO. Los resultados mostraron que en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  no existe ningún efecto de la sal impregnante, ni de la naturaleza del soporte en la dispersión. Sin embargo cuando el soporte empleado fue  $\text{MgO}$ , se observó una diferencia en la dispersión, siendo cuatro veces menor la del catalizador preparado con  $\text{RuCl}_3$ , en comparación con sus homólogos provenientes de la impregnación con cúmulos en medio orgánico.

Por otro lado, se hicieron estudios comparativos del tamaño de partícula determinado por quimisorción y por microscopía electrónica de los catalizadores de  $\text{MgO}$  y  $\text{SiO}_2$  impregnados con  $\text{RuCl}_3$  en medio ácido (ver pág. 36). Los resultados mostraron que en el caso del soporte  $\text{SiO}_2$ , los tamaños de partícula obtenidos por los dos métodos son consistentes. Sin embargo, si el soporte empleado es  $\text{MgO}$ , la microscopía electrónica muestra un tamaño de partícula una y media veces menor que aquella determinada por quimisorción de CO. Estos resultados conducen a prever un efecto del  $\text{RuCl}_3$ , cuando éste es impregnado en medio ácido.

Los resultados de actividad catalítica en la hidrogenólisis de MCP muestran que el catalizador  $\text{RuCl}_3/\text{MgO}$  es siete veces más activo que los catalizadores preparados en  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiO}_2$ . El empleo de los cúmulos conduce a actividades por sitio similares en cualquiera de los tres soportes. Esta singularidad del catalizador  $\text{RuCl}_3/\text{MgO}$  persiste en los valores de la selectividad a la formación de  $\text{CH}_4$ , dando 98%. Las otras preparaciones llevaron a selectividades comprendidas entre 43 - 66%.

Por ser el Rutenio un metal que cataliza la hidrogenólisis profunda, se efectuaron estudios de desactivación mostrando que, las diferencias en las constantes de desactivación entre el catalizador  $\text{RuCl}_3/\text{MgO}$  y sus homólogos, es en algunos casos de dos órdenes de magnitud.

Los resultados anteriores muestran por lo tanto, que existe un efecto del medio impregnante en el comportamiento final de catalizadores de Ru soportados en magnesia. Este efecto debe estar correlacionado con una importante interacción entre el medio ácido y el soporte, produciéndose probablemente, la hidrólisis del  $\text{MgO}$ . Para encontrar una justificación a las observaciones experimentales, se propone que, compuestos provenientes de la hidrólisis, deben presentar una alta estabilidad a los tratamientos de activación y depositarse en la superficie metálica. Esto puede interpretarse como la formación de islas que impiden la quimisorción de  $\text{CO}$  y la desactivación por polimerización de hidrocarburos deshidrogenados.

En conclusión, podrían resumirse en los siguientes puntos, los alcances e importancia de la presente tesis:

1. No existe efecto de la naturaleza de la sal impregnante en la dispersión de los catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ .
2. El catalizador preparado con  $\text{RuCl}_3$  en  $\text{MgO}$  presenta propiedades totalmente diferentes a las de sus homólogos.
3. La diferencia en el tamaño de partícula obtenido por microscopía electrónica y quimisorción, la mayor actividad por sitio, la ausencia de desactivación y, la enorme selectividad a la formación de  $\text{CH}_4$ , del catalizador de  $\text{RuCl}_3$  en  $\text{MgO}$ , deben tener su origen en el medio ácido empleado en su preparación.
4. La hidrólisis del  $\text{MgO}$  puede ser la causante de los fenómenos observados en este sistema.
5. Esta hidrólisis conduce a la formación de compuestos estables que se depositan en la superficie metálica, impidiendo la quimisorción de  $\text{CO}$  y la desactivación y, por lo tanto, conduciendo a una mayor actividad por sitio.

## REFERENCIAS

1. Yermakov, Y. I.; Kuznetsov, B. N.; Zakharov, V.A.; Cat. by Supported Complexes, ed. Elsevier Scientific Publishing Comp. (1981).
2. Imelik, B.; Martin, G. A. et Renouprez, A. J.; Cat. par les Métaux, 181 (1984).
3. Howe, R. F.; J. Catal. 50, 196 (1977).
4. Kuznetsov, L. V. and Bell, T.A. and Yermakov, Y. I., J. Catal. 65, 374 (1980).
5. Hunt, D. J.; Moyes, R. B.; Wells, P. B.; Jackson, S. P.; Whyman, R., en prensa (1983).
6. Yermakov, Y. I., Cong. Tokio, 57 (1980).
7. Jackson, S. D.; Moyes, R. B.; Wells, P. B.; Whyman, R., J. Catal. 86, 342 (1984).
8. Muetterties, E. L., Science, 196, 839 (1977).
9. Doi, Y.; Yano, K.; Yokota, A.; Miyake, H.; Soga, K. Proc. Int. Cong. Catal. IV, 689, Berlín (1984).
10. Blanco, J.; Linarte, R., Catálisis, ed. Trillas, México (1976).
11. Burwell, R. L. Jr., J. Catal. 86, 301 (1984).
12. Besson, B.; Choplin, A.; D'Ornelas, L. and Basset, J. M., J.C.S. Chem. Comm., 842 (1982).
13. Basset, J. M.; Besson, B., Choplin, A. and Theolier, A., Phil. Trans. R. Soc. Lond. A., 308, 115-124 (1982).

14. Whyman, R., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, 388, 131-140 (1982).
15. Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Hugues, F. and Basset, J. M., *J.C.S. Chem. Comm.*, 154 (1980).
16. Rosas, N. Tesis Doctoral en preparación, UAM-Iztapalapa, Depto. de Química.
17. Oudar, J. *Physics and Chemistry of Surfaces*, Ed. Blackie, 26 (1975).
18. Sinfelt, J. H. and Yates, D. J. C., *J. Catal.* 8, 82 (1967).
19. Dalla Betta, R. A., *J. Catal.* 34, 57 (1974).
20. Buyanova, N. E.; Karnauklov, O. N.; Koroleva, N. G.; Ratner, I. D. and Chernyavskaya, O. N., *Kinet. Catal.* 13, 1364 (1972).
21. Kubicka, H., *Kinet. Catal.*, 131 (1978).
22. Corro, G.; Gómez, R., *Kinet. Catal.* 12, 145 (1979).
23. Kubicka, H., *Kinet. Catal.* 29, 255 (1985).
24. Low, M. J.D. and Taylor, H. A., *Can. J. Chem.* 37, 544 (1959).
25. Kubicka, H., *Kinet. Catal.* 5, 223 (1976).
26. Taylor, C. K., *J. Catal.* 38, 299 (1975).
27. Gay, I. D., *J. Catal.* 80, 231 (1983).
28. Dalla Betta, R. A., *J. Phys. Chem.* 79, 2519 (1975).
29. Kellner, C. S. and Bell, A. T., *J. Catal.* 75, 251 (1982).
30. Chem. Hsiu Wei; Zhong, Z.; White, J. M., *J. Catal.* 90, 119 (1984).
31. Gómez, R.; Corro, G.; Díaz, G.; Maubert, A. and Figueras, F., *J. Chemie.* 4, 677 (1980).
32. Cordoba, G., Tesis de Licenciatura, UAP (1983).
33. Arroyo, R. VM., Tesis de Maestría en preparación, UAM-I, Depto. de Química.

34. Aguayo, P. J., Catal. Heterogénea, ed. SPAUZ (1983).
35. Anderson, J. R., Struct. of Metallic Cat., Acad. Press (1975).
36. Jáckson, S. D.; Moyes, R. B.; Wells, P. B.; Whyman, R., J. Catal. 86, 342 (1984).
37. Lieto, J., Rafalko, J.J. and Gates, B.C., J. Catal. 62, 149 (1980).
38. Villamil, A. RP., Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa, México (1983).
39. Germain, J. E., Conv. Catalítica de Hidrocarburos, Ed. Trillas, México (1980).
40. Gault, F. G., Adv. in Catal., Vol. 30, Ed. Acad. Press (1981).
41. Zelinskii, N. D.; Kazanskii, B. A. and Ptale, A. F., dt. Chem. Ges. 66, 1415 (1933).
42. Zaera, F.; Godby, D. and Somorjai, G. A., J. Catal. 101, 73 (1986).
43. Gault, F. G., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 245, 1620 (1957).
44. Maire, G.; Plovidy, G.; Prudhomme, J.C. and Gault, F. G., J.Catal. 4, 556 (1965).
45. Fuentes, S.; Figueras, F. and Gómez, R., J. Catal. 68, 419 (1981).
46. Fromet, G. F. and Bischoff, K.B., Chem. Eng. Sci. 16, 189 (1961).
47. Fromet, G. F. and Bischoff, K. B., Chem. Eng. Sci. 16, 105 (1962).
48. Fromet, G. F. in "Proceedings, 6<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, London, 1976", (G.C. Bond, P. B. Wells, and F. C. Tompkins, Eds.) p. 10. The Chemical Society, London, 1977.
49. Szepe, S. and Levenspiel, O., "Proceedings of the IV<sup>th</sup> European Symposium on Chemical Reaction Engineering", Brussels, 1986, p.265, Pergamon, London (1971).

50. Levenspiel, O., J. Catal. 25, 265 (1972).
51. Fuentes, S. and Figueras, F., J. Catal. 54, 397 (1978).
52. Brown, F. M. and González, D. R., J. Catal. 44, 477 (1976).
53. Kobayashi, M. and Shirasaki, T., J. Catal. 28, 239 (1973).
54. Dalla Betta, R. A., J. Phys. Chem., 79, 2519 (1975).
55. Brown, F. M. and González, D. R., J. Phys. Chem., Vol. 80, No.15 (1976).
56. Poels, E. K.; Mangnus, P. J.; Welzen, J. V. and Ponc, V.; Proc. at. Cong. Vol. II, : Int. Catalysis, Berlín, pag. 59 (1984).
57. Viniegra, M., Tesis Doctoral en preparación, UAM-I, Depto. de Química.
58. Figueras, F.; Gómez, R. and Primet, M., Adv. Chem. Ser. 121, 480 (1973).
59. Del Angel, G. A.: Coq, B. and Figueras, F., Nouveau Journal de Chemie, Vol. 7, pág. 173 (1983).
60. Boudart, M.; Adv. Catal. 20, 153 (1969).