



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Fe, Cu y Fe-Cu
SOPORTADOS EN Al_2O_3 CON DIFERENTE ACIDEZ, PARA LA REACCIÓN DE
DESHIDRATACIÓN DE 2-PROPANOL”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

IAM. ARMENTA GUTIÉRREZ MIGUEL ÁNGEL

TUTOR:

DRA. AMELIA OLIVAS SARABIA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA

ENSENADA B. C., MÉXICO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mi familia, María Leticia Gutiérrez Anduaga (mamá), Miguel Ángel Armenta Heredia (papá) y Delia Dallelhy Armenta Gutiérrez (hermana).

A mi segunda familia, Isidora, Octavio y sus hijos.

A toda mi gente de Ciudad Obregón Sonora y Navjoa Sonora.

¡Gracias!

Agradecimientos

Primordialmente, un especial agradecimiento a mi asesora de tesis a la **Dra. Amelia Olivas Sarabia**, por toda su confianza, sus consejos, su disposición y por todo el apoyo brindado incondicionalmente durante estos 2 años de trabajo y convivencia. Espero que los próximos años de convivencia estén llenos de trabajo, felicidad y de desarrollo profesional en lo personal.

Agradezco a la **Dra. Moreno Armenta Guadalupe** y **Dr. Quintana Melgoza Juan Manuel**, miembros de mi comité tutorial por brindarme su ayuda y asesorías para la realización de este trabajo

Quiero agradecer a la **Dra. Rebeca Silva Rodrigo** por su colaboración en la parte experimental de esta investigación.

A los técnicos del Centro de Nanociencias y Nanotecnología–UNAM al, **Dr. Flores Aquino Eric**, **Ing. Peralta Juan Antonio**, **Ing. Gradilla Martínez Israel**, **Ing. Ruiz Medina Francisco** y **Delia Rochín**, por su asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo.

A **Cynthia Jacobo**, por su apoyo tan especial estos últimos años.

A todas las personas que estuvieron siempre a mi lado orientándome de la mejor manera y las cuales forman parte de mi vida.

Y finalmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** por su apoyo económico durante todo este tiempo.

Contenido

	Pág.
Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Índice.....	v
Resumen.....	vii
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xi
Lista de acrónimos.....	xii
I. Introducción.....	1
II. Antecedentes.....	6
III. Objetivos e hipótesis.....	20
IV. Fundamento teórico.....	22
4.1 Constante de acidez, catálisis, tipos y clasificación.....	23
4.1.1. Composición del catalizador.....	25
4.1.2. Preparación del catalizador.....	31
V. Procedimiento y descripción de actividades realizadas	33
5.1 Síntesis de los materiales.....	34
5.2 Caracterización físico-química de los materiales.....	37
5.2.1 Propiedades ácido-base de la reacción.....	37
5.2.2 Microscopia electrónica de barrido.....	37
5.2.3 Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía.....	39
5.2.4 Difracción de rayos X.....	40
5.2.5 Adsorción-desorción de nitrógeno por el método BET.....	41

5.3. Caracterización química de los materiales.	43
5.3.1 Actividad catalítica en la reacción de 2-propanol.....	43
VI. Resultados y Discusión.	45
6.1 Resultados de la Caracterización Físico-química de los Materiales.....	46
6.1.1 Propiedades ácido-base de la reacción.....	46
6.1.2 Microscopia electrónica de barrido.....	48
6.1.3 Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía.....	54
6.1.4 Difracción de rayos X.....	55
6.1.5 Adsorción-desorción de nitrógeno BET.....	60
6.2 Resultados de Actividad Catalítica	61
6.2.1 Actividad Catalítica.....	61
VII. Conclusiones.....	67
VIII. Bibliografía.....	70

Resumen de la tesis que presentan **Miguel Ángel Armenta Gutiérrez**, para la obtención del grado de **Maestro en Ciencias** en el **Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales**. Ensenada, Baja California.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Fe, Cu y Fe-Cu
SOPORTADOS EN ALÚMINA CON DIFERENTE ACIDEZ, EN LA REACCIÓN
DE DESHIDRATACIÓN DE 2-PROPANOL

Aunque el uso de los catalizadores se remonta al año 1836, la preparación de ellos ha ido aumentando hasta la fecha, ya que estos materiales han contribuido directamente a que se realicen estudios tan extensos los cuales engloban aspectos como de física de los sólidos, fenómenos de superficie, cinética y termodinámica de reacciones químicas. Sin embargo, existen pocos estudios en los cuales se reporta como es que afecta la acidez del material al comportamiento catalítico de la reacción de interés. Para nuestro propósito se propuso utilizar alúminas comerciales que poseen acidez superficial variable, y las cuales fueron impregnadas por el método de impregnación húmeda para soportar la fase activa del catalizador (Fe, Cu y Fe-Cu). Se determinó la actividad catalítica en la reacción de deshidratación de 2-propanol, y en la caracterización física se utilizaron técnicas de caracterización de materiales. La actividad catalítica se llevó a cabo a una temperatura de reacción de 250° C. Los catalizadores a base de Fe y Cu básicos tuvieron una selectividad muy marcada hacia propileno en un 100%. Mientras que para los catalizadores a base de Fe, Cu y bimetalícos Fe-Cu con acidez moderada presentaron una selectividad en un 97, 73 y 68% marcada hacia propileno respectivamente.

Palabras clave: Catalizadores de Fe y Cu, alúmina, impregnación, acidez.

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Demanda de propileno por distintas partes del mundo, en lo que comprende el periodo 2006-2015. ^[7]	7
Figura 2. Distribución del consumo mundial de los derivados de propileno en la industria química y petroquímica durante el año 2011. (%) ^[8]	8
Figura 3 Esquema de reacción de la deshidratación de 2-propanol.....	9
Figura 4. Esquema de reacción de deshidratación de un alcohol primario por un mecanismo E1.....	10
Figura 5. Esquema de reacción de deshidratación de un alcohol primario por un mecanismo E2.....	11
Figura 6. Esquema de grupos hidroxilo sobre la superficie de alúmina.....	12
Figura 7. Esquema de reacción de la superficie de la alúmina con una molécula de 2-propanol.....	12
Figura 8. Esquema de reacción de una superficie de hierro con una molécula de 2-propanol.....	13
Figura 9. Esquema de reacción entre la alúmina y 2-propanol.....	14
Figura 10. Conversiones de la deshidratación de 2-propanol. Izquierda Pt/Al ₂ O ₃ ; centro Pd/Al ₂ O ₃ ; Derecha Pd-Pt/Al ₂ O ₃ . ^[15]	18
Figura 11. Interacción de la superficie de hierro con hidrógeno.....	26
Figura 12. Metales y compuestos derivados de ellos que se utilizan con mayor frecuencia en la catálisis heterogénea. ^[22]	27
Figura 13. Energías superficiales para reacciones no catalizadas y catalizadas. ^[10]	29
Figura 14. Diagrama general de la síntesis de alúmina ácida, débilmente ácida y neutra por el método de impregnación.....	35
Figura 15. Esquema de interacción de electrones con la materia.....	38

Lista de figura (continuación)

Figura 16. Esquema acerca de la ley de Bragg.....	41
Figura 17. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAQ.....	42
Figura 18. Variación de pH en 5 g de alúmina conforme se va agregando agua a la solución.....	46
Figura 19. Micrografías de los soportes antes de la impregnación a) alúmina básica, b) alúmina media y c) alúmina ácida.....	48
Figura 20. Micrografías de los soportes impregnados con Fe a) Fe/Al ₂ O ₃ básica, b) Fe/Al ₂ O ₃ media y c) Fe/Al ₂ O ₃ ácida.....	49
Figura 21. Micrografías de los soportes impregnados con Cu a) Cu/Al ₂ O ₃ básica, b) Cu/Al ₂ O ₃ media y c) Cu/Al ₂ O ₃ ácida.....	50
Figura 22. Micrografías de los soportes impregnados con Fe-Cu a) Fe-Cu/Al ₂ O ₃ básica, b) Fe-Cu/Al ₂ O ₃ media y c) Fe-Cu/Al ₂ O ₃ ácida.....	51
Figura 23. Micrografías de los catalizadores de Fe, soportados sobre diferentes alúminas con diferente acidez, a) Fe/Al ₂ O ₃ básica, b) Fe/Al ₂ O ₃ media y c) Fe/Al ₂ O ₃ ácida.....	52
Figura 24. Micrografías de los catalizadores de Cu, soportados sobre diferentes alúminas con diferente acidez, a) Cu/Al ₂ O ₃ Básica, b) Cu/Al ₂ O ₃ media y c) Cu/Al ₂ O ₃ ácida.	52
Figura 25. Micrografías de los catalizadores bimetálicos de Fe-Cu soportado sobre alúmina con diferente acidez; a) Fe-Cu/Al ₂ O ₃ básica, b) Fe-Cu/Al ₂ O ₃ media y c) Fe-Cu/Al ₂ O ₃ ácida.....	53
Figura 26. Difractogramas de rayos X de los soportes de las tres tipos de alúmina.....	55
Figura 27 Sistema cristalino de la γ -alúmina generado por Powder Cell.....	56
Figura 28. Difractogramas de los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu soportados en γ -Al ₂ O ₃	58
Figura 29. Diagrama esquemático para las especies de óxido de cobre dispersado sobre el plano (110) de la γ -Al ₂ O ₃ . ^[42]	59
Figura 30. Propiedades electrónicas del 2-propanol.....	63

Figura 31 Esquema de mecanismo de reacción de deshidratación de 2-propanol sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ **64**

Figura 32 Esquema de mecanismo de reacción de deshidratación de 2-propanol por partículas de Fe o Cu soportada sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ **65**

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de ácidos según Pearson.....	3
Tabla 2. Catalizadores sólidos. ^[12]	24
Tabla 3. Abundancia de los 10 elementos de transición más abundantes en la corteza terrestre. ^[13]	27
Tabla 4. Soportes de uso más frecuente y superficies específicas respectivas. ^[12]	28
Tabla 5. Compuestos implicados en la síntesis.....	34
Tabla 6. Relación entre porcentaje peso y atómico en la síntesis de los catalizadores.....	35
Tabla 7. Muestras obtenidas durante la síntesis de catalizadores por el método de impregnación.....	36
Tabla 8. Condiciones de reacción en el reactor.....	44
Tabla 9. Porcentajes atómicos determinados por EDS de los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu soportados en alúmina con diferente acidez antes y después del tratamiento térmico.....	54
Tabla 10. Propiedades texturales de los catalizadores soportados en alúminas con acidez variable.....	60
Tabla 11. Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu soportados sobre alúmina.....	62

Lista de acrónimos

°C	Grado Celsius
°K	Grado Kelvin
m	Metro
min	Minuto
ml	Mililitro
hrs	Horas
m²/gr	Metro cuadrado por gramo
Kj/mol	Kilojoule por mol
ml/g	Mililitro por gramo
c^θ	Concentración estándar a 298 K y atm
ATM	Presión en atmósferas
K	Constante de equilibrio
ppm	Partes por millón
E*	Energía de activación
M	Molar
eV	Electronvolts
nm	Nanómetro
Å	Angstrom
λ	Longitud de onda
γ	Gamma

Parte I

Introducción

I. Introducción.

En los últimos años, el control de las propiedades físicas y químicas de los metales óxidos en catálisis ha traído mucho interés en los materiales por la influencia que tienen en las reacciones químicas. Uno de los factores que prevalece dentro del estudio de estos materiales es conocer localmente la estructura superficial y su mecanismo de dispersión de la fase activa en el soporte; con el fin de obtener al final una buena actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Existe una gran variedad de los metales óxidos, pero la γ -Fe₂O₃ presentan una gran estabilidad en distintas condiciones de reacción. Su uso se ha extendido en catálisis, pigmentos, sensores de gas anticorrosivos e incluso hasta en aplicaciones ambientales. La síntesis de la γ -Fe₂O₃ es de especial de interés, pues hoy en día se estudian sus nanoestructuras para mejorar las aplicaciones que se tienen hasta la fecha ^[1].

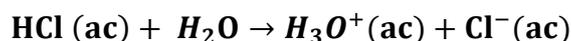
Los óxidos de cobre también presentan propiedades de interacción electrónica cuando son usados como agentes activos en reacciones catalíticas, tales como: oxidación de NO₂ y en la regeneración de oxidación de CO₂.

En el pasado, la atención solo estaba en el estudio de los monocomponentes como agente activo en catálisis, ahora existen estudios los cuales tratan de multicomponentes que son la fase activa del soporte y la cual mejora la interacción con las especies. Por ejemplo, la γ -Al₂O₃, los óxidos de cobre y los óxidos de hierro son importantes componentes en la industria de preparación de catalizadores para el control de emisiones de gases de los automóviles. El CuO/Al₂O₃ en catálisis tiene un gran potencial catalítico en la eliminación de NO_x y en la oxidación de CO ^[2]. Los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu han mostrado tener buen desempeño cuando se utilizan en varias reacciones; sin embargo, no hay información acerca de estos sistemas soportados en un material que muestre diferente acidez para la reacción de deshidratación de 2-propanol.

Como la mayoría de las reacciones orgánicas se realizan en disolventes no acuosos el concepto de Brønsted-Lowry o el de Lewis de ácidos y bases, que son más generales, se pueden aplicar a reacciones que no se explican con el concepto clásico. Entonces el concepto de ácidos y bases enunciado por G. N. Lewis, de la Universidad de California, es el más general para estos compuestos. Muchas sustancias que usualmente no se consideran como ácidos tienen una característica en común con el ion hidrógeno; esta es, que tienen un átomo que puede aceptar un par de electrones para formar un enlace. Por lo tanto, Lewis definió los ácidos como: cualquier sustancia capaz de aceptar un par de electrones; en general, cualquier átomo que pueda acomodar, por lo menos, dos electrones más en su capa de valencia. Una base de Lewis es cualquier átomo capaz de donar un par de electrones. En general, son átomos que tienen la capa de valencia completa y, por lo menos, un par de electrones no compartidos. ^[3]

Cationes de metales, fundamentalmente metales de transición, se consideran ácidos de Lewis y se utilizan como tales en diferentes reacciones orgánicas. Es importante mencionar que la acidez superficial es el factor importante que será objeto de estudio en esta investigación.

Por otro lado, un ácido de Brønsted es un donante de protones; por ejemplo, el ácido clorhídrico es un ácido de Brønsted puesto que dona un protón al agua.



Observe que el ion H^+ es un átomo de hidrógeno que perdió su electrón; es decir, es un protón.

Para poder explicar la actividad catalítica de los sitios ácidos de Lewis del soporte se puede hacer uso del concepto de fuerza ácida que se relaciona directamente con las interacciones electrónicas entre el catalizador y el soporte. De esta manera se podría definir un ácido fuerte como un material muy bueno en aceptar electrones, es decir, que dentro de su configuración electrónica existen orbitales vacíos los cuales sirven para acomodar pares de electrones. Por lo general, la tendencia periódica para clasificar un ácido fuerte

según la teoría de Lewis es por medio de un número mayor en la carga del catión y su tamaño, y los ácidos débiles son los que representan propiedades opuestas como número de oxidación menor y tamaño grande. Otra manera de describir el comportamiento ácido-base de los elementos es por medio de la teoría de Pearson de ácidos y bases como duros y blandos. En general la dureza y la blandura consiste en la especial estabilidad de las interacciones duro-duro y blando-blando. Es así que los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras, en tanto que los ácidos blandos prefieren unirse a las bases blandas. En general, las especies que poseen altas electronegatividades son duras, y blandas las que poseen bajas electronegatividades [4]. La siguiente Tabla 1 muestra algunos ácidos según la clasificación de Pearson.

Tabla 1. Clasificación de ácidos según Pearson.

	Ácidos	Bases
Duros	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	NH ₃ , RNH ₂
	Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	H ₂ O, OH ⁻ , O ₂ ⁻
	Al ³⁺	F ⁻ , Cl ⁻
	Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺	NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻
	Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Th ⁴⁺	SO ₄ ²⁻
	Cr ⁴⁺	PO ₄ ³⁻
		CH ₃ COO ⁻
Intermedios	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺	N ₂
	Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺	NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻
	Ru ²⁺ , Rh ²⁺ , Ir ³⁺	Br ⁻
Blandos	Cd ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺	H-
	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺	CN ⁻ , C ₂ H ₄ , CO
	Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺	PR ₃ , AsR ₃ , R ₂ S, RSH
	M ⁰ (átomos metálicos)	SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻

Para lograr relacionar el parámetro de acidez de los materiales se utilizaron diversas técnicas de caracterización. La acidez total, así como la distribución de los sitios ácidos superficiales en catalizadores heterogéneos se pueden determinar por varias técnicas analíticas. Entre las más empleadas se tiene la termodesorción programada de amoníaco y la descomposición de alcoholes.

Originalmente, se pensaba que el catalizador no intervenía en la reacción. Pero en realidad se ha comprobado que participa activamente en la transformación química e incluso que en algunas reacciones desempeña una acción de intermediario entre reactivos y productos.

La preparación de un catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad. Para este propósito, la fase activa, en nuestro caso, los metales Fe y Cu, deberán estar suficientemente dispersados en los soportes utilizados (alúminas). Los métodos comúnmente utilizados para la preparación de catalizadores soportados requieren de una combinación de diversas etapas tales como depósito de la fase activa, secado, calcinación y activación, generalmente bajo flujos de helio (He) o hidrógeno (H) a temperaturas de 300 a 400°C. por otro lado, se sabe que la alúmina es uno de los soportes más utilizados en la industria de catálisis, pues esta cuenta con propiedades físico-químicas de mucho interés para los investigadores. El desempeño de los catalizadores que contienen como soporte a la alúmina está directamente relacionado con la propiedad anfótera la cual se puede manifestar dependiendo de la reacción de interés.

En presente trabajo muestra una investigación muy dirigida hacia el estudio del efecto de la acidez del soporte sobre el desempeño catalítico de los sistemas monometálicos Fe, Cu y bimetálicos Fe-Cu soportados respectivamente. Se utilizaron alúminas ácidas, con acidez media y básica. Se determinará la actividad catalítica en la reacción de deshidratación de 2-propanol. Los materiales serán caracterizados físicamente por microscopía electrónica de barrido denominada SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electronic Microscopy), espectroscopía de rayos-X por dispersión de energía denominado EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectroscopy),

difracción de rayos X denominada DRX por sus siglas en inglés (X-Ray Diffraction) y las propiedades texturales de los materiales serán determinados por la adsorción-desorción de nitrógeno tipo BET por sus siglas en inglés (Brunauer-Emmett-Teller).

Parte II

Antecedentes

II. Antecedentes.

El propileno y el eter-diisopropílico son productos de la reacción de la deshidratación de 2-propanol. Ambos productos tienen varias aplicaciones en la industria que sin duda alguna son de gran relevancia para la sociedad. El propileno es uno de los productos químicos más demandados en la industria, tanto en la petroquímica para la producción de poligasolinas (usando como aditivo) como en la industria química para la elaboración de polímeros (polipropileno, acrilonitrilo, oxoalcoholes, óxido de propileno, butanol, cumeno, isopropanol y oligómeros de propeno). Debido a su gran utilidad, su demanda ha sufrido un fuerte incremento durante las últimas décadas, lo que ha significado el comienzo del desarrollo de nuevos procesos alternativos a los petroquímicos tradicionales (craqueo con vapor y craqueo catalítico) [5]. El eter-diisopropílico, su interés radica en la industria del petróleo, ya que puede mezclarse con las gasolinas como aditivo para elevar el número de octano. La demanda de estos productos ha ido en aumento, en el año 1980 se producían 16.4 millones de toneladas, para el año 2006 se producían 69.0 millones de toneladas y para el 2020 se espera que su consumo alcance los 350 millones de toneladas [6]. Estudios realizados por NexantCompany indican que el crecimiento de la demanda de propileno va en aumento durante los próximos 7 años (Figura 1), por lo cual la producción de propileno viene siendo un indicador de la riqueza de un país por su producción anual [7].

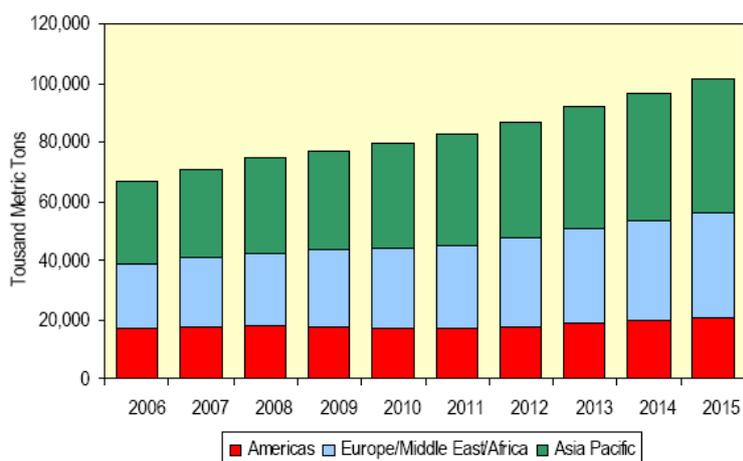


Figura 1. Demanda de propileno por distintas partes del mundo, en lo que comprende el periodo 2006-2015. [7]

Los derivados del propileno se indican en la Figura 2, su demanda global en el año 2011 indica que el polipropileno es uno de los derivados que más demanda tiene sobre el sector industrial en cuanto a sus aplicaciones manufactureras de plásticos. [8]

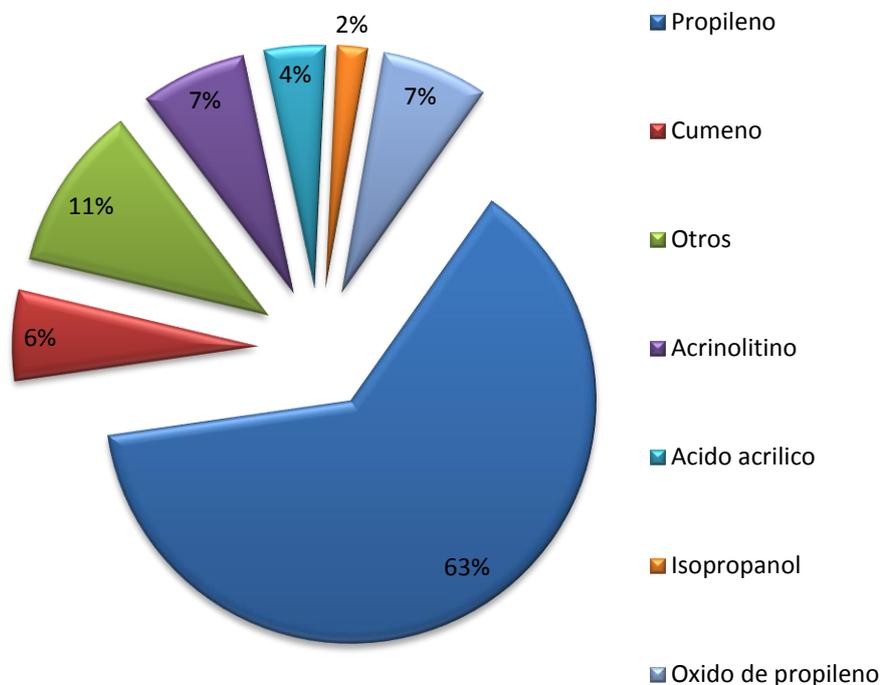


Figura 2. Distribución del consumo mundial de los derivados de propileno en la industria química y petroquímica durante el año 2011. (%) [8]

Por lo tanto, es necesario estudiar cuales son las condiciones que favorecen la formación de estos productos en la reacción de deshidratación de 2-propanol con la finalidad de mejorar el rendimiento de la reacción y desplazar las síntesis convencionales que se tienen hasta la fecha.

Para poder obtener un buen estudio de esta reacción, es necesario conocer la estructura de 2-propanol, propileno y éter-diisopropílico (Figura 3) así como las reacciones que gobiernan la deshidratación de 2-propanol, por lo que no está de más mencionar sus principales mecanismos de reacción que se tienen hasta la fecha en literatura.

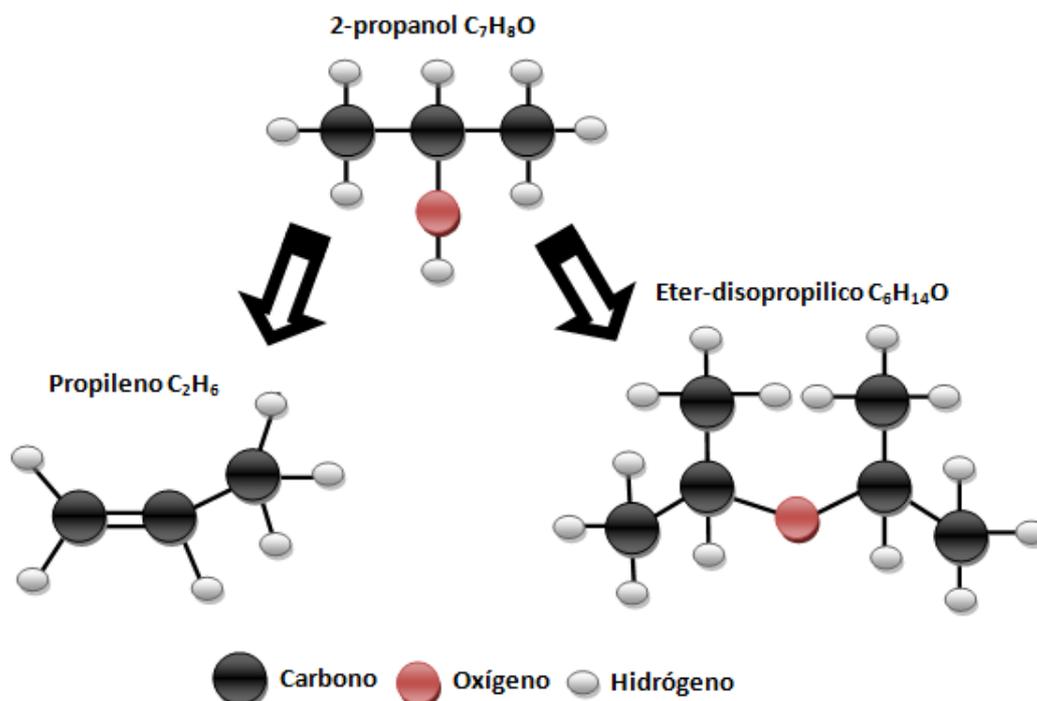


Figura 3. Esquema de reacción de la deshidratación de 2-propanol.

Primeramente es necesario definir algunos términos clave para luego pasar a los mecanismos de deshidratación de 2-propanol. Los alcoholes son grupos funcionales del tipo R-O-H, donde el oxígeno está unido por un lado a carbono y por otro a hidrógeno ^[9]. Los alcoholes se clasifican como primarios, secundarios o terciarios de acuerdo con la naturaleza del carbono al cual está unido el grupo OH. Este carbono se identifica de manera especial como el carbono carbinólico. A diferencia de otros grupos funcionales, un alcohol solo puede tener un átomo de carbono unido al oxígeno y conserva su identidad como grupo funcional. Así pues, el 1-propanol es un alcohol primario porque su grupo OH está unido a un carbono primario (es decir, el carbono carbinólico está unido a su vez a un átomo de carbono), el 2-propanol es un alcohol secundario porque el carbono carbinólico está unido a otros dos átomos de carbono, y el 2-metil-2-propanol es un alcohol terciario porque el carbono carbinólico está ligado a tres átomos de carbono adicionales. ^[9]

La deshidratación de alcoholes se lleva a cabo por mecanismos de eliminación. La eliminación de agua (deshidratación) de alcoholes sencillos requiere condiciones ácidas para que el grupo hidroxilo, un grupo saliente relativamente pobre, se transforme en H₂O, de cualidades moderadas como grupo saliente.

Deshidratación por un mecanismo E1

La deshidratación de alcoholes secundarios y terciarios en condiciones ácidas sigue la ruta E1. Los ácidos favorecen la deshidratación porque la protonación del grupo hidroxilo convierte en efecto este grupo saliente, de ion hidroxilo, en agua. Puesto que el H_3O^+ es un ácido más fuerte que el H_2O , la base conjugada del primero (H_2O) es mejor grupo saliente que la de la segunda (OH^-). Siempre que se produce un carbocatión relativamente estable por deshidratación de un alcohol protonado puede ocurrir una eliminación E1 (Figura 4).

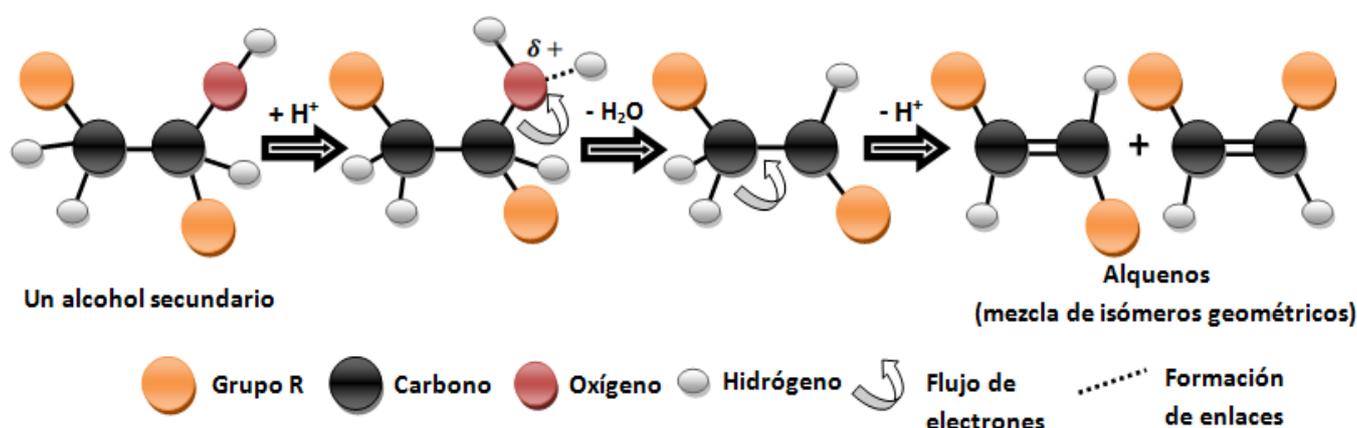


Figura 4. Esquema de reacción de deshidratación de un alcohol primario por un mecanismo E1.

Deshidratación por un mecanismo E2

Puesto que en la deshidratación E1 de un alcohol primario se formaría un carbocatión primario inestable, la eliminación E1 catalizada por el ácido a través de un carbocatión de esta clase es tan lenta que se siguen otros caminos. En su lugar ocurre la reacción E2 (Figura 5), en el cual pierde un protón de un carbono al mismo tiempo que se pierde agua del carbono adyacente. Esto permite la formación de un alqueno sin la formación intermedia de un carbocatión inestable.

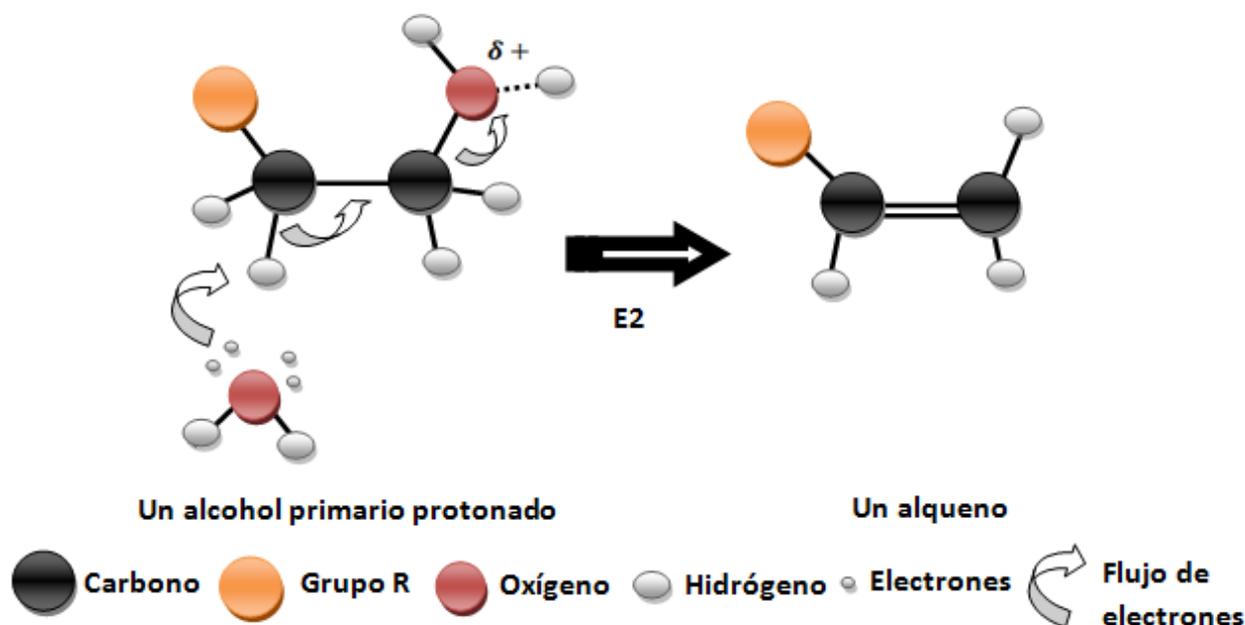


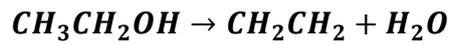
Figura 5. Esquema de reacción de deshidratación de un alcohol primario por un mecanismo E2.

La deshidratación de alcoholes secundarios y terciarios catalizada por ácido suele sugerir una ruta E1 y se verifica a través de un intermediario carbocatiónico. Este carbocación tiene otras dos opciones de reacción (sustitución S_N1 y transposición) que compiten con la eliminación simple. La deshidratación de los alcoholes primarios en condiciones ácidas se produce por eliminación E2 a partir de un alcohol protonado. Los alcoholes no sufren deshidratación catalizada por base porque el OH^- es un grupo saliente pobre.

Ya representados los mecanismos básicos para la reacción de deshidratación de alcoholes se puede decir lo siguiente: la deshidratación de los alcoholes, son lentas en ausencia de ion hidronio y se aceleran a medida que el pH de la solución se reduce ^[9].

Gilbert W. Castellan ^[10] explica que la naturaleza química de una superficie determina su habilidad para actuar como catalizador para un tipo determinado de reacción. Entonces lo que procede es ver cómo actúa la superficie en reacciones de deshidratación de alcoholes, y en particular la reacción de deshidratación de 2-propanol sobre superficie de alúmina y hierro.

En una superficie como la alúmina, se produce la deshidratación:



En la alúmina, existen grupos hidroxilo sobre la superficie así como grupos óxido (Figura 6). Puede suponerse que la superficie tiene la configuración

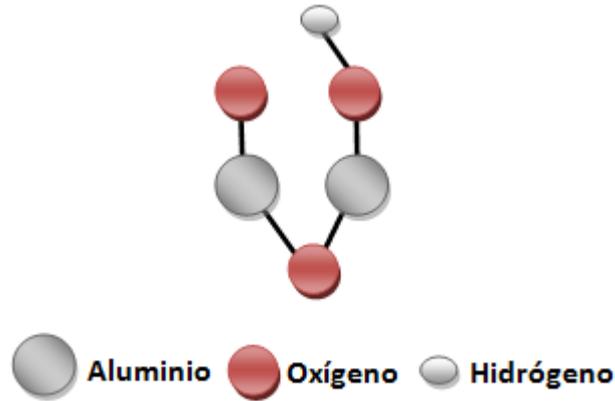


Figura 6. Esquema de grupos hidroxilo sobre la superficie de alúmina.

Entonces el enlace del alcohol podría ser

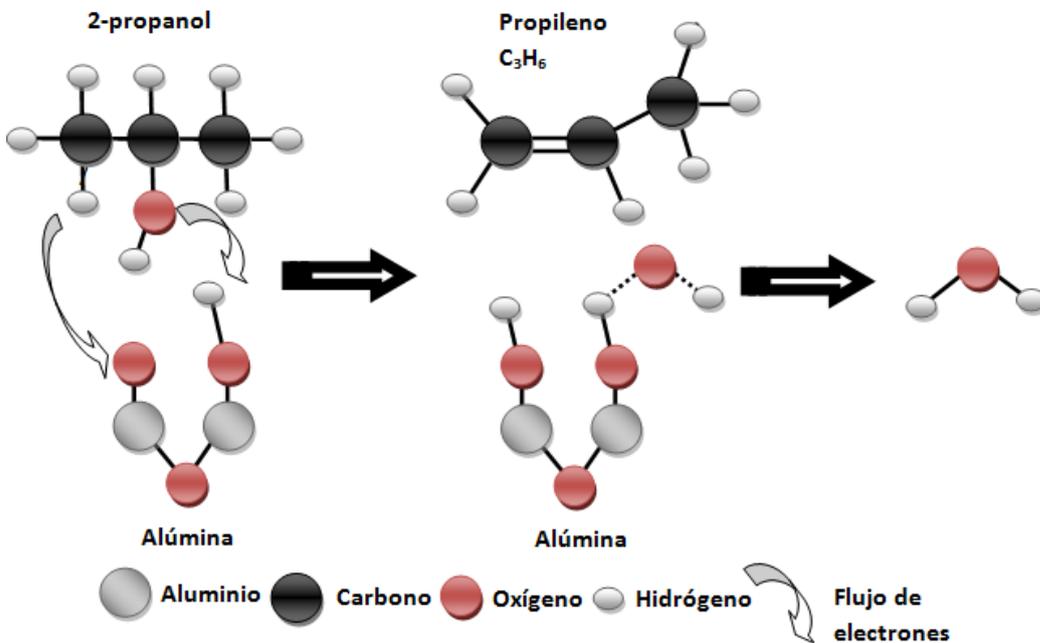


Figura 7. Esquema de reacción de la superficie de la alúmina con una molécula de 2-propanol.

Después de la adsorción de la molécula del agua, la superficie queda inalterada (figura 7) ^[10]. Obsérvese que estos diagramas solo representan suposiciones probables acerca de la estructura de la superficie y del modo de enlace de la molécula.

Como en toda reacción orgánica, la formación de un solo producto queda excluida. La deshidratación de 2-propanol tiene como productos al propileno y al éter-diisopropílico. Entonces el mecanismo de reacción para la obtención de éter-diisopropílico es el siguiente.

Trabajos realizados por Mary Ann Fox, James K. Whitesell^[9], Gilbert W. Castellan^[10] y Jesús Hidalgo Carrillo ^[11] han reportado que metales del grupo del hierro y cobre tienen la capacidad de reaccionar con el hidrógeno e incorporarlo a su estructura. Por lo tanto metales del grupo del hierro son capaces de llevar a cabo reacciones de deshidrogenación selectiva.

El hierro tiene una cierta afinidad por el hidrogeno, de manera que en la superficie de hierro probablemente exista un enlace con el átomo de hidrógeno del 2-propanol (Figura 8). ^[11]

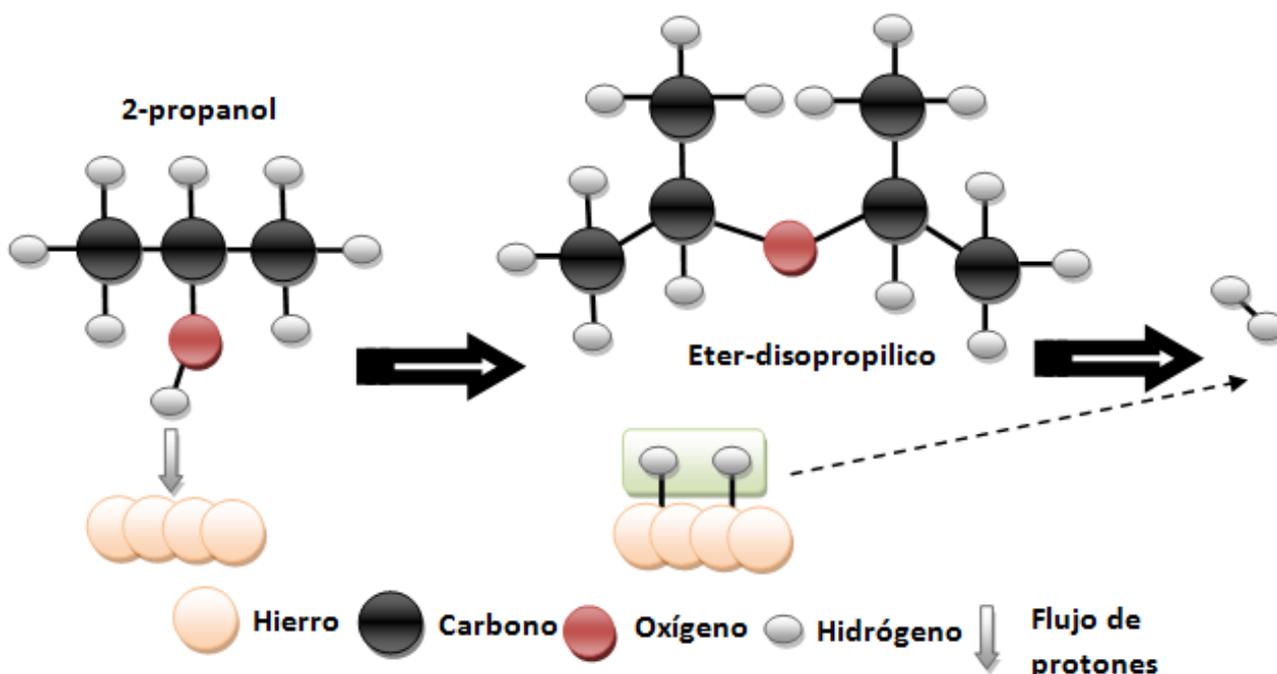


Figura 8. Esquema de reacción de una superficie de hierro con una molécula de 2-propanol.

Para que se lleven a cabo dichas reacciones, deben colisionar las moléculas de los reactivos y debe ocurrir una reorganización de los átomos y los enlaces. Si observamos la superficie de alúmina reaccionando con 2-propanol podemos realizar un análisis energético de la reacción de la siguiente manera (Figura 9).

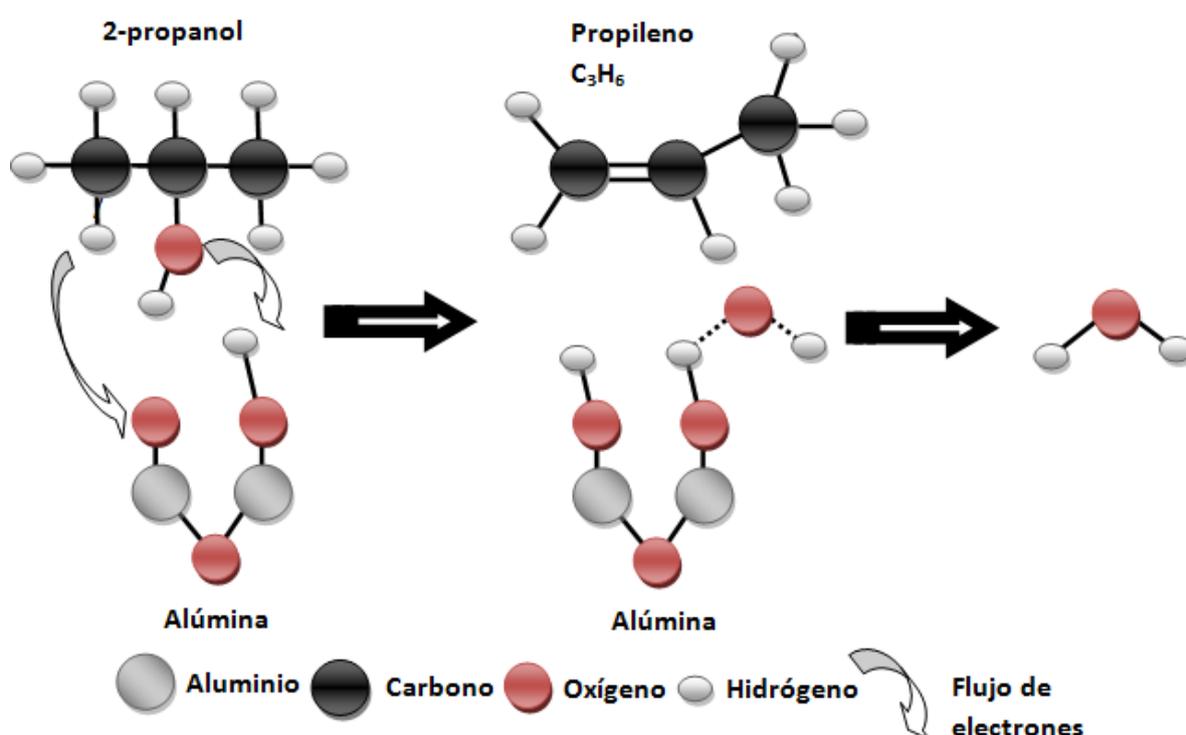


Figura 9. Esquema de reacción entre la alúmina y 2-propanol.

A medida que la reacción avanza se detecta un cambio de energía que sucede en la ruptura de un enlace que se denomina fuerza de enlace, o energía de disociación de enlace, definida por la cantidad de energía requerida para romper un enlace dado para producir dos segmentos. En el esquema anterior se muestra que en el enlace C_3H_7-OH tiene cierta afinidad por el hidrogeno de la superficie de la alúmina (al igual que muchas sales de aluminio, la alúmina es un ácido de Lewis ^[12]) lo cual conlleva a que exista una fuerte interacción electrónica entre ambos elementos. El C_3H_7-OH tiene una energía de disociación que es de 380 KJ/mol para el rompimiento del enlace

OH, mientras que para desprender un hidrógeno del alcohol requiere una energía de 420 KJ/mol. Cabe mencionar que las energías antes mencionadas son una aproximación a lo que sucede en las reacciones orgánicas, por lo que no está considerado otros factores que afectan a la energía de disociación de moléculas o elementos. ^[13]

Henry Rakoff y Norman C. Rose ^[14] han propuesto que uno de los métodos para introducir un doble enlace en una molécula consiste en la deshidratación de un alcohol. Aunque los métodos propuestos por estos investigadores siguen los mecanismos ya vistos por Mary Ann Fox, James K. Whitesell ^[9] es necesario ver desde un punto de vista electrónico como es que se llevan a cabo dichas reacciones de deshidratación de alcoholes.

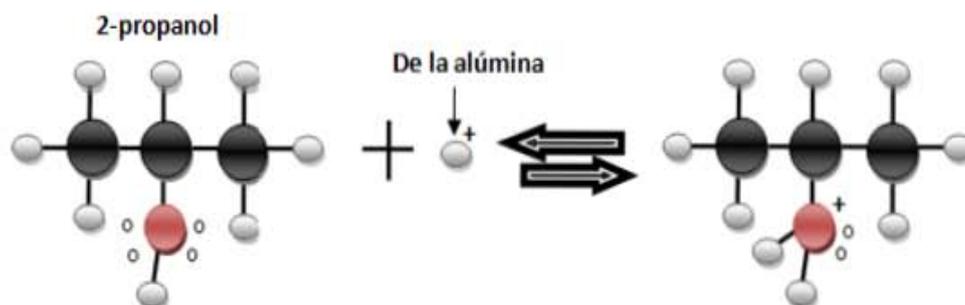
La deshidratación de los alcoholes a alquenos puede llevarse a cabo en solución en presencia de ácidos fuertes, por ejemplo ácido sulfúrico; o también en fase vapor sobre catalizadores ácidos, como ácido fosfórico sobre alúmina.

Existen motivos para pensar que la deshidratación de los alcoholes sigue un mecanismo a través de iones carbonio. En algún punto durante la reacción se genera una partícula en la que uno de los átomos de carbono posee una carga positiva. Este ion carbonio tiene una existencia transitoria y no puede ser aislado; sufre una serie de cambios que los transforman en una molécula estable que por el contrario puede ser aislada. Este mecanismo constituye un ejemplo de un mecanismo iónico. Así como los mecanismos de radicales libres son importantes en la química de los alcanos, muchas de las reacciones en que intervienen dobles enlaces etilénicos proceden a través de un mecanismo iónico. ^[14]

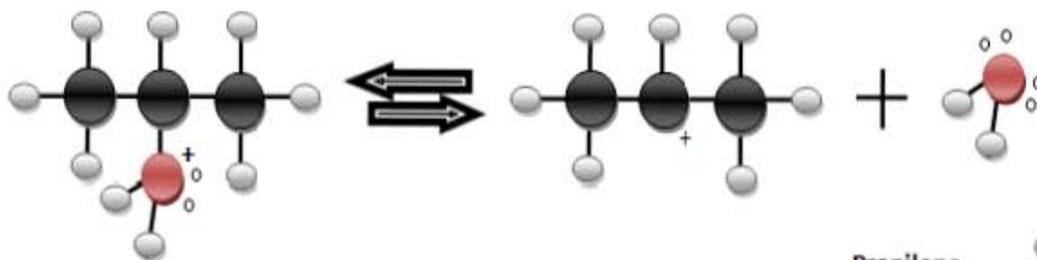
Como la alúmina presenta sitios potencialmente ácidos ^[12], esta libera un gran número de iones hidrógeno los cuales reaccionarían con el 2-propanol. El átomo de oxígeno del 2-propanol contiene 2 pares de electrones no compartidos, tiene características básicas; por lo tanto, puede ocurrir la formación de un enlace entre este ión hidrógeno y uno de estos pares de electrones del oxígeno. Se forma así un ión que contiene una carga positiva

formal en el oxígeno (Paso 1). Este ion se le conoce como alcohol protonado o ion oxonio. ^[14]

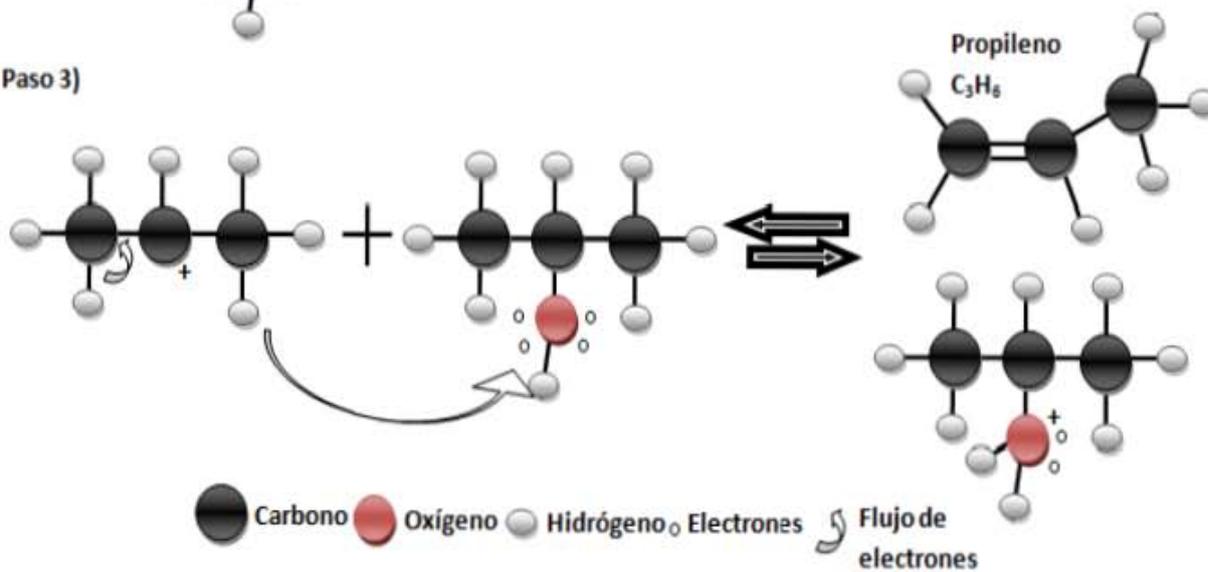
Paso 1)



Paso 2)



Paso 3)



La carga positiva en el oxígeno provoca que en el enlace entre el carbono y el oxígeno se debilite y es relativamente fácil que se rompa este enlace para formar una molécula de agua y un ion propilcarbonio (Paso 2). La línea vertical ondulada que aparece en la primera fórmula del paso 2 indica que los electrones de la unión entre el carbono y el oxígeno se separen con este último durante la formación de la molécula del agua. El ion carbonio que se forma no se puede aislar sino que reacciona para formar un producto estable. Un posible camino para la estabilización de este ion carbonio sería seguir los pasos inversos a la reacción que hemos descrito, es decir, la adición de agua seguida de la expulsión de un protón para regenerar el alcohol. Indudablemente, esto ocurre con algunas moléculas. Sin embargo, si las condiciones son adecuadas para la deshidratación, el ion propilcarbonio tendera a perder un protón de un átomo de carbono adyacente a aquel que tiene la carga. Pero este protón no puede eliminarse simplemente, sino que lo aceptará alguna otra molécula que tenga un par de electrones, tal como otra molécula de alcohol o un ion sulfato ácido. El par de electrones por medio del cual estaba unido el protón al átomo de carbono se desplaza, formando así un doble enlace entre los dos átomos de carbono (Paso 3).^[14]

Estas reacciones son reversibles y, por consiguiente, se han escrito empleando flechas que indican equilibrio. Este mismo equilibrio se presenta en la hidratación de los alquenos.

Las dos reacciones de iones carbonio mencionadas aquí (es decir, su reacción con reactivos básicos o la eliminación de un protón de un átomo de carbono adyacente para formar un alqueno) son las dos reacciones típicas de iones carbonio que se repetirán una y otra vez. Ambas, contribuyen a suplir la deficiencia electrónica del carbono que soporta la carga positiva.^[14]

Investigaciones más recientes propuestas por R. Valdez y colaboradores^[15] han encontrado que catalizadores a base de Pt, Pd Y Pt-Pd preparados sobre alúmina variando su acidez de impregnación tienen como resultado una buena actividad catalítica en la reacción de deshidratación de 2-propanol. El catalizador Pt/Al₂O₃ básica muestra una selectividad al 100% hacia éter-

diisopropilico a 253 K. Mientras que Pd-Pt/Al₂O₃ con acidez moderada muestra una selectividad al 100% hacia propileno a 523 K. (figura 10)^[15]

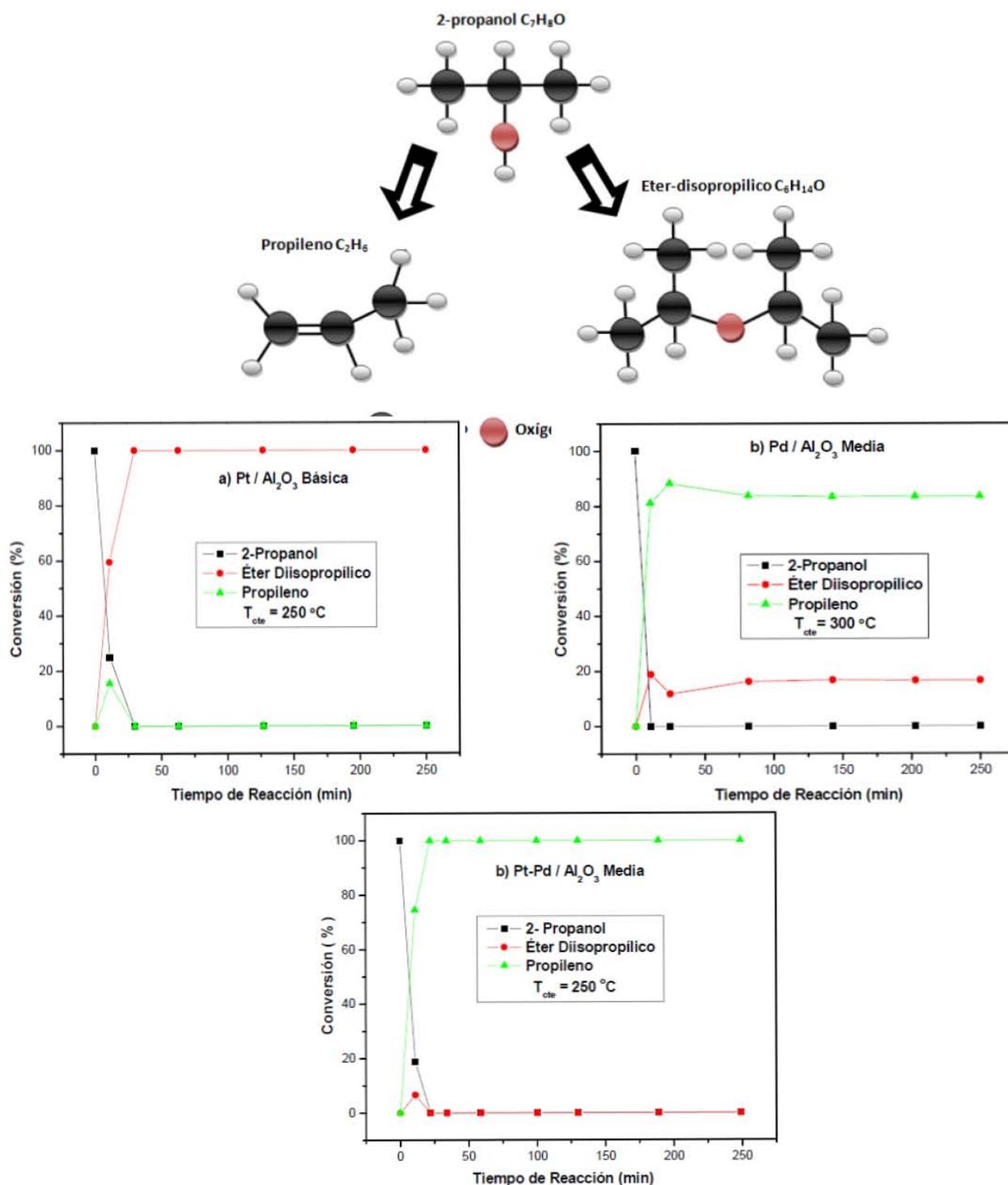


Figura 10. Conversiones de la deshidratación de 2-propanol. Izquierda Pt/Al₂O₃; centro Pd/Al₂O₃; Derecha Pd-Pt/Al₂O₃.^[15]

Los óxidos de cobre, y los óxidos de hierro han mostrado ser importantes en el control de emisiones de gases por los automóviles y en la industria catalítica soportados en alúmina. Por ejemplo, catalizadores de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tienen un gran potencial de actividad por la eliminación de NO_x y la oxidación de CO y tiene especial atención en la sustitución de metales nobles en sistemas catalíticos, y catalizadores soportados con Fe tienen un uso especial por la alquilación y reacciones de oxidación. ^[16]

Por otro lado, existe una amplia gama de óxidos que generalmente se han utilizado como soporte de metales catalíticos. Tales óxidos son: alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), magnesia (MgO), dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de zirconio (ZrO_2), óxidos mixtos y zeolitas, los cuales no interaccionan fuertemente con el oxígeno; por lo tanto, no se recomienda utilizar estos catalizadores para reacciones de oxidación. Sin embargo, estos óxidos interaccionan fácilmente con el agua y son buenos catalizadores para reacciones de deshidratación ^[17].

Las alúminas son muy usadas como soportes para la preparación de catalizadores debido a que tienen propiedades texturales favorables como alta resistencia térmica e hidrotérmica, estabilidad química e interesantes características ácido-base. La actividad de los catalizadores soportados en alúmina depende en gran medida de las propiedades texturales del soporte; tales como, elevada área superficial, volumen de poro clasificado como grande y la distribución de poros en el rango de mesoporos. Por otro lado, las propiedades ácido-base de la alúmina pueden ofrecer resultados para una buena actividad catalítica. Se ha reportado en la literatura que la γ -alúmina posee una área superficial entre $150\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$, con una gran cantidad de micro y macroporos (volumen total de poro de $0.3\text{ a }1\text{ mL/g}$) ^[18].

Parte III
Objetivo General, Objetivos
Específicos e Hipótesis

III. Objetivo General, Objetivos Específicos e Hipótesis

Objetivo general:

Determinar el efecto de la acidez (básica, media y fuerte) sobre alúmina soportada con partículas de Fe, Cu y Fe-Cu en la reacción de deshidratación de 2-propanol.

Objetivos específicos:

1. Síntesis de los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu sobre el soporte de alúmina con acidez variable por el método de impregnación.
2. Caracterización Física de los catalizadores sintetizados, que comprende:
 - a) Realizar análisis químico utilizando la espectroscopia de rayos X por dispersión de energía.
 - b) Observar la morfología de los materiales mediante microscopia electrónica de barrido.
 - c) Determinar las fases cristalinas de los soportes y catalizadores mediante la difracción de rayos-X.
 - d) Determinar el área superficial, así como las demás propiedades texturales de los catalizadores a partir de la adsorción-desorción de nitrógeno.
 - e) Obtener el tamaño de partícula a partir de micrografías de microscopia electrónica de transmisión para los catalizadores más activos.
3. Caracterización Química.
 - a) Determinar la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de deshidratación de 2-propanol.

Hipótesis:

Es posible que al incorporar Fe, Cu y Fe-Cu como agente activo al soporte alúmina (Al_2O_3), y que al variar la acidez del soporte, se forme un catalizador el cual sea selectivo hacia propileno o éter diisopropílico.

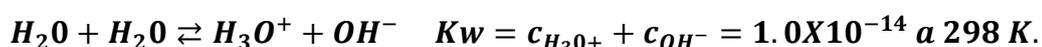
Parte IV

Fundamento Teórico

IV. Fundamento teórico

4.1 Constante de acidez, catálisis heterogénea, tipos y clasificación.

Debido a que las condiciones de reacción de la parte experimental de este trabajo son en medios ácidos-base distintos, es importante mencionar cual es el equilibrio que se manifiesta en las reacciones ácido-base en disolución acuosa. Por lo tanto, un gran número de compuestos se disuelven en agua, donde interactúan de varias maneras. Las reacciones ácido-base en agua son afectadas en gran medida por la solvatación y la autoionización del agua [19]. Esta se ioniza para producir un ión hidronio (H_3O^+), la forma protonada del H_2O , y un ion hidróxido (OH^-), la forma desprotonada del H_2O ; esto es,



En esta reacción una molécula de agua actúa como un ácido y otra como la base, esto es, el agua es anfótera. Debido a que en la reacción de deshidratación de 2-propanol es en medio ácido, es recomendable observar con detalle la Ecuación de **Henderson-Hasselbalch**, la cual describe la reacción de disociación de un ácido. [19]

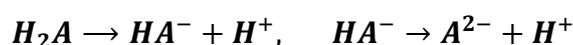


en la que se trasfiere un protón al disolvente (el H_2O en este caso). A la constante de equilibrio K_a para esta reacción se le llama constante de disociación del ácido, y está dada por:

$$K_a = \frac{(a_{A^-})(a_{H^+})}{(a_{HA})} \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde $a = a/c^\theta$, c^θ es la concentración estándar ($c^\theta = 1 \text{ molL}^{-1}$) y a es su actividad.

Algunos ácidos pueden donar más de un protón a un aceptor. Por ejemplo, considere la disociación de un ácido diprótico



Con

$$K_a = \frac{(c_{H^+})(c_{HA^+})}{(c_{H_2A})} \text{ y } K_{a2} = \frac{(a_{H^+})(a_{A^{2-}})}{(a_{HA^-})} \quad \text{Ecuación (2)}$$

En este proceso de desprotonación ocurre de una manera por etapas pero los equilibrios están acoplados entre sí. ^[19]

En los procesos catalíticos heterogéneos el catalizador es el corazón del sistema reaccionante. Un catalizador es aquel que acelera una velocidad de reacción química sin consumirse y que comúnmente es un sólido puro, mixto o soportado ^[20].

En términos estrictos, cualquier sólido puede alterar la velocidad de una reacción química. Si lo hace en forma positiva recibe el nombre de catalizador y si la alteración es negativa se denomina inhibidor o veneno.

En el campo industrial los sólidos de interés catalíticos son metales (Pt, Ni, Ag, etc), óxidos (V₂O₅, NiO, Al₂O₃) y ácidos (H₃PO₄, entre otros), ya sea en forma pura, mezclados o soportados.

Hay varias maneras de ordenar o clasificar las sustancias catalíticas sólidas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Una de las más conocidas, basada en la conductividad eléctrica, se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Catalizadores sólidos. ^[20]

Tipo	Conductividad	Ejemplos	Función principal
Metales	Conductores	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag	Hidrogenaciones y des hidrogenaciones. Hidrolisis (oxidación)
Óxido y sulfuros metálicos	Semiconductores	NiO, ZnO, V₂O₅, MnO₂, Cr₂, O₃, WS₂, CuO y Cr₂O₃	Oxidaciones, reducciones y desulfuraciones
Óxidos metálicos	No conductores	Al₂O₃, MgO y SiO₃	Deshidratación y isomerización

Catalizadores sólidos (continuación)			
Ácidos	No conductores	SiO₂-Al₂O₃ y H₃PO₄	Cracking, isomerización, alquilación y polimerización.

Una manera de favorecer la formación de propileno y éter-diisopropílico en la reacción de deshidratación de 2-propanol es por medio de catálisis heterogénea con catalizadores soportados. Aquí el soporte juega un rol muy importante al mejorar ciertas características de la superficie del catalizador que es donde generalmente se lleva a cabo la reacción.

4.1.1. Composición del catalizador

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro (el agente activo sólo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes que cumplen varias funciones, las cuales son;

a) El agente activo:

Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. Los ejemplos citados en la tabla 1 son casos típicos.

De acuerdo a M.A. Fox ^[9], los metales de transición, como el hierro y el cobre, tienen propiedades físico-químicas adecuadas para propiciar reacciones catalíticas en la reacción de deshidratación de 2-propanol. Como se mencionó anteriormente, la deshidratación de alcoholes requiere medios fuertemente ácidos donde la concentración de H⁺ sea la suficiente para propiciar reacciones de eliminación nucleofílica. El metal como el hierro adsorbe hidrógeno molecular en un proceso en el cual el enlace hidrógeno-hidrógeno se rompe y se reemplaza después por dos nuevos enlaces hierro-hidrógeno (figura 11) ^[9]
[11].

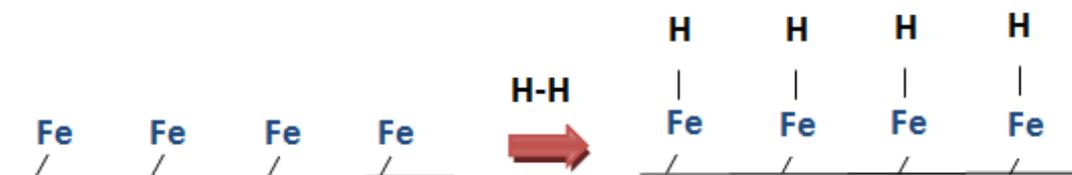


Figura 11. Interacción de la superficie de hierro con hidrógeno.

La energía que se libera en esta formación de enlaces compensa con creces la energía necesaria para escindir la molécula de hidrógeno. Aunque los átomos de hidrógeno se muestran aquí unidos sólo a los átomos metálicos de la superficie externa, en realidad se mueven con libertad por todo el metal (el hidrógeno es el único elemento cuyos átomos son lo suficientemente pequeños para hacer esto). Este proceso se facilita en gran medida por la capacidad de un metal de transición para expandir y contraer su capa de valencia y el número de ligandos asociados a él. Esta característica de los metales de hierro y cobre es resultado de la presencia de capas de valencia incompleta, de modo que la adición o sustracción de un electrón no altera la energía de modo considerable ^[9]. De esta manera la estructura de hierro hidrogenado propicia sitios potenciales ácidos los cuales son de gran utilidad para las reacciones de deshidratación de alcoholes y en particular en la reacción de deshidratación de 2-propanol.

Prácticamente todos los elementos de transición tienen aplicaciones comerciales. Se emplean como materiales estructurales; en pinturas; en catálisis heterogénea (figura 12); en monedas y en pilas o baterías ^[21]. De los metales de transición que se encuentran en la tabla periódica, 13 de ellos se encuentran entre los 30 primeros lugares en términos de abundancia de los elementos en la corteza terrestre (tabla 3). Algunos como el Hierro, Cobre y Zinc, abundan en la naturaleza ^[21]

b) El soporte:

Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es extender el área del agente activo. Muchas sustancias se utilizan como soporte. En la tabla 4 se indican algunas de las más usadas comercialmente, junto con el rango aproximado de su superficie específica.

Tabla 4. Soportes de uso más frecuente y superficies específicas respectivas. ^[20]

Soporte	Área específica m ² /g
Carbón activo	500-1500
Gel de sílice	200-800
Alúminas activadas (γ, n-Al₂O₃)	100-500
Silicio-Alúminas (SiO₂-Al₂O₃)	200-500
Arcillas naturales	100-200
Kieselguhr	1
μ-alúmina	<1

Conocidas las propiedades catalíticas de los metales de transición es necesario conocer el soporte el cual brindará la base para que se lleven sobre él las reacciones de deshidratación. Comúnmente la eficacia del soporte se atribuye a puntos o sitios de la superficie que tienen la capacidad de incrementar la velocidad de reacción llamados “centros activos”. Sin embargo, no es tarea fácil definir con claridad la naturaleza y el funcionamiento de estos centros. El Al₂O₃, generalmente es muy poco activo en reacciones, de gran superficie específica 100-500 m²/g y porosidad, tiene como objetivo dispersar lo más posible al agente activo. La alúmina además de aumentar la superficie activa del catalizador, tiene otras virtudes valiosas, entre las cuales se puede destacar el mejoramiento de la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura. ^[20]

Respecto a la acción catalítica de la alúmina, en la mayoría de los catalizadores es mínima o inexistente. Su participación se reduce a servir de

base o esqueleto a la fase activa. Sin embargo, en algunas reacciones la alúmina manifiesta propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional. [20]

La función de la superficie en la catálisis es adsorber uno o más reactivos sobre la superficie. El efecto del catalizador es entonces proporcionar una trayectoria alternativa con menor energía de activación. Esta menor energía es la causa principal del aumento de la velocidad de reacción. La figura 13 muestra esquemáticamente la variación de la energía a medida que los reactivos pasan a productos. De la figura se desprende que si la energía de activación para la reacción directa disminuye, entonces de la reacción inversa disminuye en la misma cantidad. Por lo tanto el catalizador aumenta las velocidades de la reacción directa y de la inversa en el mismo factor. [10]

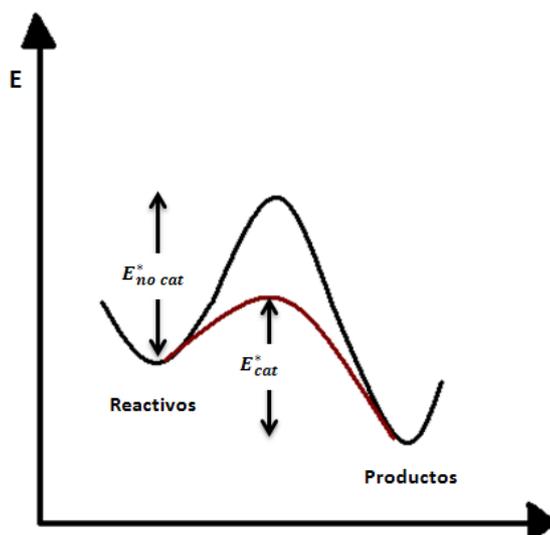


Figura 13. Energías superficiales para reacciones no catalizadas y catalizadas. [10]

Un hecho muy importante acerca de las reacciones superficiales es que los sitios superficiales sobre un catalizador tienen diferente capacidad para adsorber las moléculas reactivas. Esto se demuestra por la acción de los venenos catalíticos. El efecto de la adsorción fuerte de un reactivo era inhibir la reacción o envenenar al catalizador. Las moléculas extrañas que no toman parte en la reacción también pueden envenenar la superficie si se adsorben fuertemente. El efecto algebraico de la ecuación de velocidad es hacer que la velocidad sea inversamente proporcional a alguna potencia, en general la primera potencia, de la concentración del veneno. ^[10]

Se ha mostrado que la cantidad de veneno requerido para detener la reacción suele ser significativamente más pequeña que la cantidad requerida para formar una monocapa de veneno sobre la superficie. Esta observación llevó a H. S. Taylor ^[13] a postular que la adsorción y la consiguiente reacción muestran tendencia a producirse en ciertas regiones de la superficie llamadas "centros activos". Los centros activos pueden constituir solo una pequeña fracción del número total de sitios superficiales. Si estos centros activos están cubiertos por moléculas de veneno, la reacción solo puede proseguir a una velocidad extremadamente lenta. ^[10]

Entonces si se imagina la superficie a escala atómica se pueden observar, grietas, colinas y valles, fronteras entre granos individuales, diferentes caras cristalinas expuestas, orillas, puntos, etc. No es de extrañar que la adsorción tenga lugar con más facilidad en unos lugares que en otros.

c) Promotores:

Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo. ^[20]

No siempre es posible explicar exactamente la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos, ha sido

químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y el catalizador. [20]

4.1.2. Preparación del catalizador

Se conocen numerosos métodos para preparar catalizadores, pero la mayoría de ellos se encuentran inscritos en forma de patentes y la información al respecto es insuficiente. Los procesos catalíticos suelen ser muy competitivos y los fabricantes se cuidan de no entregar antecedentes técnicos sobre la obtención del catalizador. Con todo, de la literatura pueden obtenerse algunas informaciones generales que se resumirán a continuación. [23]

Consideremos primero los catalizadores "puros" o no soportados. Estos son sustancias químicas muy definidas como metales (platino, níquel) u óxidos (CuO , Al_2O_3) y se obtienen en general utilizando algún método corriente de química o metalurgia basado en la cristalización, la precipitación o la reducción.

La alúmina se obtiene por precipitación de una sal de aluminio en solución, esto es alcalinizando sulfato o nitrato de aluminio o acidulando un aluminato. La estructura y composición de la alúmina resultante depende de la temperatura, la presión y el pH de la precipitación, del tiempo y la temperatura de envejecimiento del precipitado (tiempo entre la iniciación de la precipitación y el filtrado), como asimismo de la temperatura de calcinación de la alúmina precipitada.

El primer producto de la precipitación es un gel, el cual, por envejecimiento, origina distintas formas cristalinas. Posteriormente, el precipitado se filtra, se lava y se seca. Por último, el sólido se calcina tratándolo durante cierto tiempo a una determinada temperatura.

Las formulas precedidas de una letra griega corresponde a alúminas cristalinas. Las γ - Al_2O_3 y η - Al_2O_3 son los productos de mayor interés en catálisis por sus propiedades ácidas y altamente específicas. La α - Al_2O_3 , también de interés en catálisis como soporte, está completamente deshidratada.

La preparación de los catalizadores soportados se efectuará comúnmente por alguno de los tres métodos siguientes:

- a) Impregnación. Consiste en impregnar el soporte con la solución de algún compuesto de la especie catalítica. Se prepara primero una solución del compuesto de una concentración apropiada para lograr granos o cristalitos del tamaño deseado en la superficie. También se disuelve en la solución la proporción adecuada del promotor. Tanto el compuesto que genera la especie activa como el del promotor deben ser fáciles de descomponer a temperaturas no muy elevadas.

Enseguida, se agrega el soporte formando una suspensión que se agita y evapora suavemente (60 – 80 °C) hasta lograr el depósito de los solutos sobre el soporte. El resto del líquido se separa por filtración y el sólido se seca y calcina. A veces la evaporación se extiende hasta la sequedad, obteniendo la precipitación de todo el soluto sobre el soporte.

- b) Co-precipitación. Consiste en producir la precipitación simultánea del agente activo o del compuesto que lo genere, del promotor y del soporte. Para ello se prepara una solución de dichas especies y por modificación de alguna propiedad, como el pH, se provoca la precipitación conjunta de los distintos componentes en la proporción que interese.

- c) Depósito o precipitación. Consiste en depositar o precipitar el agente activo sobre el soporte a partir de una solución. Primero se prepara una solución del componente activo y el promotor (si lo hay) y a ella se le agrega el soporte sólido para formar una suspensión. En seguida, se adiciona una tercera sustancia para provocar la precipitación del agente activo sobre el soporte.

Parte V
Procedimiento y descripción de
actividades realizadas

V. Procedimiento y descripción de actividades realizadas.

El siguiente capítulo se describen los pasos que se llevaron a cabo para lograr la síntesis de los catalizadores. A continuación se enlistarán los materiales y reactivos utilizados.

Tabla 5. Compuestos implicados en la síntesis.

Compuesto precursor	Formula química
Hidróxido de Sodio	NaOH
Ácido nítrico	HNO ₃
Alúmina básica.	Al ₂ O ₃
Nitrado de hierro hidratado.	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O
Nitrato de cobre hidratado.	Cu(NO ₃) ₂ •2.5

5.1. Síntesis de los materiales.

La síntesis por el método de impregnación, descrita en la Figura 14, se puede simplificar en tres pasos: 1) la impregnación del agente activo en el soporte, 2) el secado y 3) la calcinación. A continuación se describen los detalles experimentales de cada paso, respectivamente.

Los soporte utilizado en este trabajo fue; alúmina básica, con un tamaño de grano de 58Å y de la marca Sigma Aldrich. Los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu (relación atómica Fe/Cu=1) soportados sobre alúmina con diferente acidez se prepararon por el método de impregnación, usando una solución acuosa de ácido nítrico (HNO₃), hidróxido de sodio (NaOH) y agua ^[24].

Para preparar los catalizadores bimetálicos se utilizó la mitad del por ciento en peso (1.5% Cu y 1% Fe) de ambos elementos Fe y Cu para conservar la relación atómica de 1:1. La Tabla 6 da una mejor comprensión del peso teórico.

Tabla 6. Relación entre porcentaje en peso y número de átomos de los elementos utilizados en este trabajo.

	Fe	Cu	Fe/Cu
No. De átomos	1.5603×10^{20}	1.5603×10^{20}	1.5603×10^{20}
% peso	2	3	1/1.5

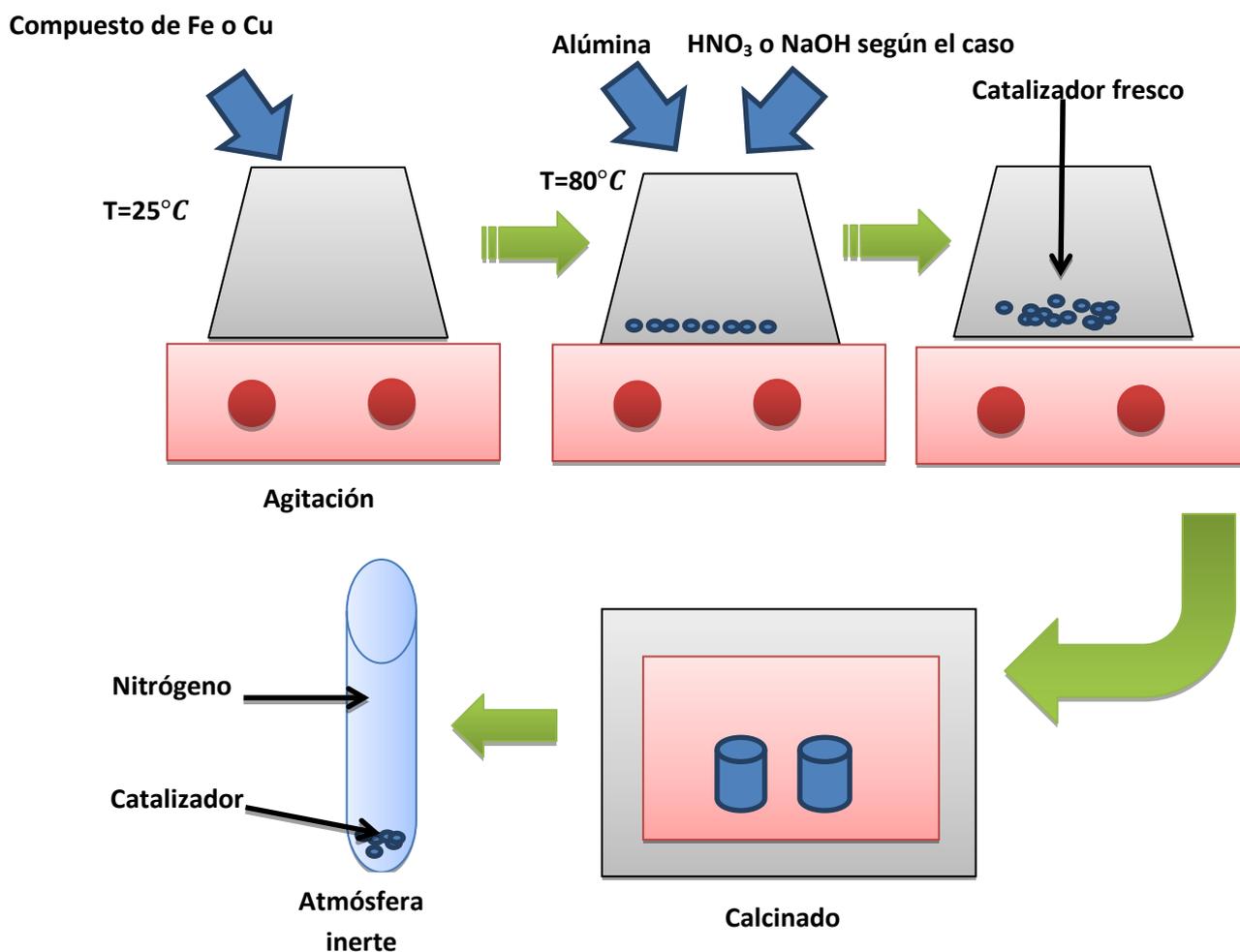


Figura 14. Diagrama general de la síntesis de alúmina ácida, débilmente ácida y neutra por el método de impregnación.

Los compuestos que se utilizaron para la preparación de los catalizadores fueron: nitrato de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) y nitrato de cobre hidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$). Antes de la impregnación se preparó una solución de nitrato de hierro y cobre 0.12 y 0.15 M respectivamente y se mantuvo con agitación constante por 4 horas a 25 °C. Cada 30 minutos se monitoreó la solución para mantener el pH requerido. Posteriormente se realizó la impregnación de la alúmina con el precursor preparado. Después de la impregnación, los catalizadores fueron secados a 80 °C durante 10 hrs. Enseguida se calcinaron por un tiempo de 6 hrs a 350 y 280 °C para los catalizadores soportados con Fe y Cu respectivamente, en un horno tradicional, en atmósfera ambiente. Esto último, con el fin de convertir los nitratos a nitrógeno y oxígeno, correspondientes a cada muestra y de eliminarlos al igual que a la humedad ambiental y así darle más estabilidad a los materiales (Tabla 7) [25,26].

Tabla 7. Muestras obtenidas durante la síntesis de catalizadores por el método de impregnación.

Muestras	Alúmina ácida	Alúmina moderadamente ácida	Alúmina básica
Soporte			
Hierro	Fe/Al ₂ O ₃	Fe/Al ₂ O ₃	Fe/Al ₂ O ₃
Cobre	Cu/Al ₂ O ₃	Cu/Al ₂ O ₃	Cu/Al ₂ O ₃
Hierro/cobre	Fe-Cu/Al ₂ O ₃	Fe-Cu/Al ₂ O ₃	Fe-Cu/Al ₂ O ₃

5.2. Caracterización fisicoquímica de los materiales.

5.2.1. Propiedades ácido-base de la reacción.

La concentración molar de $H^+(ac)$ en una disolución acuosa es por lo general muy pequeña. Por lo tanto, por conveniencia expresamos $[H^+]$ en términos del pH, el cual es el logaritmo negativo de base 10 de $[H^+]$

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{Ecuación (3),}$$

Podemos utilizar la ecuación anterior para calcular el pH de una disolución neutra a 25°C (es decir, una en la que $[H^+]=1.0 \times 10^{-7}$ M):

$$pH = 7$$

¿Qué ocurre al pH de una disolución conforme hacemos que la disolución se vuelva ácida? Una disolución ácida es aquella en la que $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7}$ M. Debido al signo negativo de la ecuación de pH, el pH disminuye conforme $[H^+]$ aumenta. También podemos calcular el pH de una disolución básica, una en la que $[OH^-] > 1.0 \times 10^{-7}$ M.

Tal vez se piense que cuando $[H^+]$ es muy pequeña no es importante. Nada está más alejado de la realidad. Si $[H^+]$ es parte de una ley de velocidad cinética, entonces si cambia su concentración cambia la velocidad. De este modo, si la ley de velocidad es de primer orden con respecto a $[H^+]$, duplicar su concentración duplicará la velocidad incluso si el cambio es tan solo de 1.0×10^{-7} M a 2.0×10^{-7} M.

5.2.2. Microscopia electrónica de barrido.

El SEM es un instrumento que permite la caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. El SEM es un microscopio que utiliza electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra con los que se puede formar una imagen [27]. Algunas otras interacciones que se producen al hacer incidir electrones sobre un material puede observarse en la Figura 15, la cual nos servirá más adelante para ilustrar cuales interacciones se usan para formar la imagen en la técnica de microscopia electrónica de transmisión.

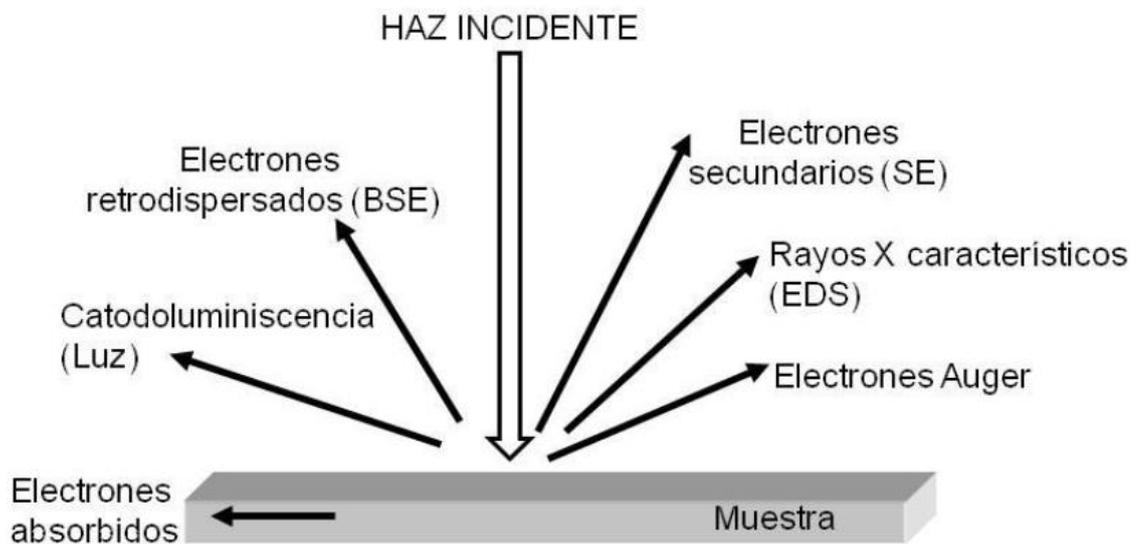


Figura 15. Esquema de interacción de electrones con la materia.

En el caso de microscopios electrónicos de barrido, la resolución puntual es del orden de 1 nm. En términos de amplificación podemos decir que amplifica 200,000 veces. Cabe mencionar que no es recomendable utilizar un instrumento hasta sus últimas posibilidades de amplificación, ya que al mismo tiempo que se amplifica la imagen, también se amplifican los defectos (aberraciones ópticas, corrimientos por inestabilidades en el alto voltaje, corrimientos por calentamiento de la muestra, etc.).

5.2.3. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía.

La espectroscopia de electrones dispersados de rayos X, es una técnica usada para la identificación de los elementos en los materiales. El sistema EDS normalmente se encuentra montado en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y se usa un cañón de electrones para generar rayos X a partir de la muestra. La composición de la muestra se determina analizando la energía de sus rayos X característicos. La resolución de EDS depende de la muestra y de la energía primaria del cañón de electrones ^[28]. La mínima energía de radiación X medida en equipos convencionales es de aproximadamente 0.1 eV, con lo cual se excluye la identificación del litio (Li, 0.052 KeV) por esta técnica. Las mediciones de los demás elementos con número atómico mayor a 5 son posibles.

Cuando un electrón incidente golpea y saca un electrón de una órbita cercana al núcleo, se produce, por lo tanto, un hueco en una órbita interna, el cual tratará de ser ocupado por un electrón de una capa superior. Suponiendo que el electrón tiene que perder energía para pasar a un nivel más bajo; esta energía en exceso se emite como un rayo X. Como los niveles de energía están bien definidos y dependen de cada átomo, el valor de energía de este rayo X es único y se le llama entonces "característico". Si al salir el rayo X característico, golpea y saca un electrón de una capa superior, entonces este electrón se lleva el exceso de energía, y como el rayo X tenía una energía definida, el electrón saliente (llamado Auger), tendrá también una energía característica y a su vez puede ser usado para hacer análisis químico; esto siempre y cuando se tenga un detector sensible a estos electrones. Los espectros de rayos X se presentan en forma de histogramas, calibrados en unidades de energía y cuentas, correspondientes a la detección individual de fotones, que permiten la cuantificación elemental mediante un programa de computadora.

5.2.4. Difracción de rayos X.

El fenómeno de difracción consiste en la interferencia de las ondas reflejadas por los distintos planos de una estructura ordenada cuando un haz luminoso incide con un ángulo θ sobre dicha estructura. La ley de Bragg ^[29] establece que la interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta observación se traduce matemáticamente en la ecuación 1. A partir de la ecuación de Bragg, para una λ conocida, variando θ , se puede encontrar las distancias (d) características como se observa en el esquema de la Figura 16.

$$n \cdot \lambda = 2d \text{Sen } \theta$$

Ecuación (4)

Donde:

n : número entero (denominado orden de reflexión).

λ : longitud de onda incidente.

d : distancia interplanar.

θ : Ángulo formado entre el rayo incidente y los planos cristalinos de la muestra.

La utilización de la técnica de difracción de rayos X (DRX) se justifica en que una gran parte de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas, con sus átomos formando redes tridimensionales con distancias interatómicas del orden de la longitud de onda de la radiación X. Por tanto, estos planos cristalinos actúan como rejillas de difracción al hacerles incidir rayos monocromáticos. Cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos como la distancia entre planos atómicos, que da lugar a un difractograma único, que permite la identificación de una gran variedad de ellas.

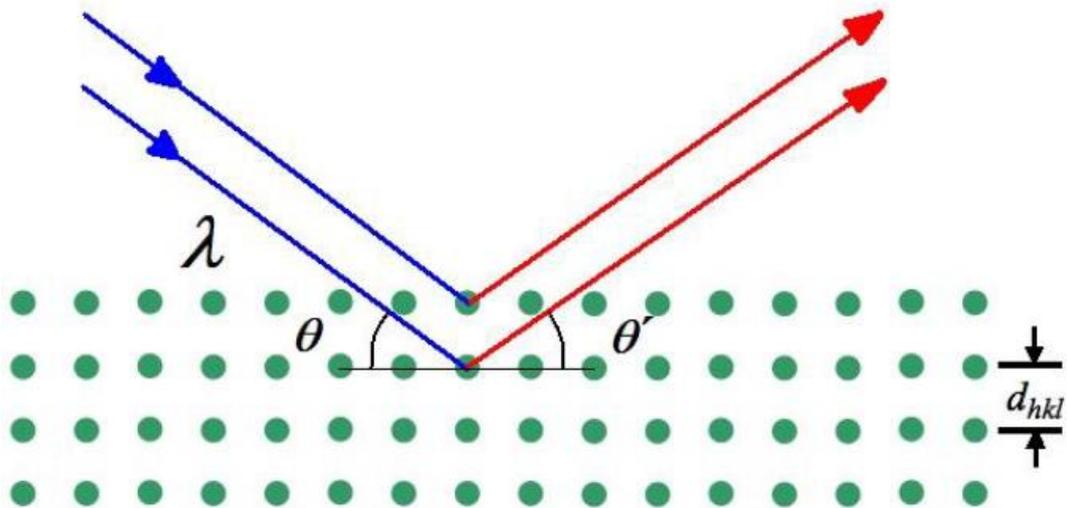


Figura 16. Esquema acerca de la ley de Bragg.

Para este análisis, se utilizó alrededor de 0.3 g de catalizador. El análisis se llevó a cabo en un equipo X'pert Philips, haciendo un barrido en la muestra desde un ángulo 2θ de 10° hasta 80° , utilizando radiación $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$, trabajando a 45 Kv y 30 Amp.

5.2.5. Adsorción-desorción de nitrógeno.

La idea central del método BET (Brunauer, Emmet y Teller) supone que un gas, por ejemplo nitrógeno al absorberse sobre superficies sólidas limpias llenará toda la superficie disponible formando multicapas desde el inicio de la adsorción. La otra hipótesis que se tiene que tomar en cuenta para usar la ecuación BET es que las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato son tan pequeñas que pueden ser despreciadas. El área superficial resulta ser una medida del área del sólido en m^2/g , que se utiliza para dispersar algún metal; es decir, toda el área que puede ser aprovechada para llevar a cabo una adsorción. El área superficial de un material es útil para saber qué cantidad de metal podemos depositar sobre una superficie y con esto no desperdiciar el material metálico. La ecuación BET es una generalización de la ecuación de Langmuir para un proceso de fisisorción en multicapas (en la isoterma de Langmuir se considera que la sustancia adsorbida forma una sola monocapa). Para la deducción de la isoterma de Langmuir se hacen las siguientes consideraciones: a) la superficie del adsorbato es homogénea

energéticamente; b) no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas; c) la adsorción termina cuando se forma la monocapa; d) las moléculas no se desplazan por la superficie del adsorbente; y e) a determinadas condiciones de presión y temperatura, se establece el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en la fase gaseosa o líquida [30].

En la literatura podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de materiales porosos. A pesar de la diversidad la mayoría de estas isotermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación IUPAQ (Figura 17).

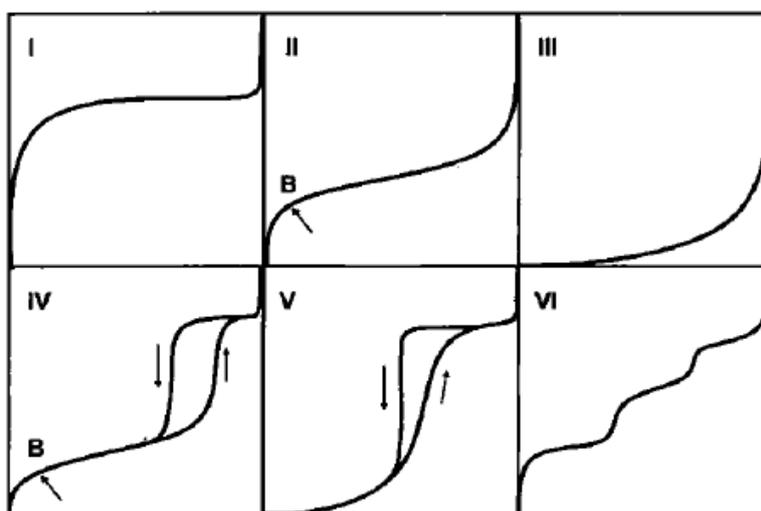


Figura 17. Los seis tipos de isotermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAQ.

Este análisis se evaluó a partir de la adsorción - desorción de nitrógeno a -196 °C, en un intervalo de presiones relativas usando un equipo Micromeritics ASAP 2000. Las muestras se degasificaron a 200 °C por 4 hr previamente al análisis. El área superficial se calculó a partir de las isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno a -196 °C, en el intervalo de presiones p/p_0 de 0.005-0.25 utilizando la ecuación descrita por el método BET.

La ecuación llamada BET es la que se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{V}{V_m(C)} + \frac{(C-1)P}{V_m(C)P_0} \quad \text{Ecuación (5)}$$

En donde:

V= Volumen total adsorbido. [mmolg⁻¹]

P₀= Presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe. [atm]

P= Presión de vapor en la fase fluida. [atm]

V_m= Es la capacidad de la monocapa. [mmolg⁻¹]

C= aprox. Igual a $\exp [-(\Delta H_{ads} - \Delta liq) / RT]$, es una constante que involucra al calor de adsorción de la primera monocapa con el calor liberado al formarse una segunda y subsecuentes capas.

Con respecto a la distribución del tamaño de poro obtenido a partir de las isotermas de adsorción es bien conocido que en sólidos porosos en sistemas de tipo IV, específicamente utilizando la región de la isoterma en donde se produce a histéresis se calcula con la ecuación de Kelvin, y las aportaciones de Barret, Joyner y Halenda (BJH) que es más popular y el de uso habitual ^[25].

5.3. Caracterización química de los materiales.

5.3.1. Actividad catalítica en la reacción de 2-propanol.

La reacción de deshidratación de 2-propanol se realizó en una microplanta a presión atmosférica, la cual está conformada de la siguiente manera: a) sección de saturación del reactivo constituida por un saturador de vidrio el cual estaba sumergido en un baño de etilenglicol para controlar la temperatura de saturación (5° C); b) sección de reacción la cual la conforma un reactor tubular tipo U el cual se encuentra instalado en un horno vertical con control de temperatura, por ultimo c) la sección de análisis que consta de un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 3400 FID provisto de una columna empacada Carbowax 1540 sobre Chromosorb de 15 m de longitud, el cromatógrafo está conectado a una computadora personal la cual tiene un software que muestra en pantalla los productos obtenidos en la reacción.

Para llevar a cabo la reacción se procedió de la siguiente manera: se pesaron 300 miligramos de soporte y se depositaron en el lecho del reactor. Se enciende el horno hasta llegar a la temperatura de reacción 250° C y el

recirculador que contiene el etilenglicol, una vez teniendo las condiciones necesarias (véase la Tabla 8) se deja pasar un flujo de N₂ de 50 ml/min el cual es empleado como gas de arrastre y se burbujea en el saturador el cual contiene 50 ml de 2-propanol. La reacción fue monitoreada alrededor de 80 min, inyectando la primera muestra a los 5 minutos iniciada la reacción y las demás cada 20 min hasta completar la reacción.

Tabla 8. Condiciones de reacción en el reactor.

Elemento	Condición de operación	
Saturador	Temperatura	5° C
	Presión	1 atm
	Gas de arrastre	50 mL/min
Reactor	Temperatura	250° C
	Presión	1 atm
Columna	Temp. Inyector	150° C
	Temp. Columna	50° C
	Temp. Detector	200° C

Parte VI

Resultados y discusión

VI. Resultados y discusión.

6.1. Resultados de la Caracterización Físico-química de los Materiales

6.1.1. Propiedades ácido-base de la reacción.

Para obtener un mejor análisis del cambio de pH en la reacción, se determinó como varía la concentración de iones H^+ y OH^- conforme se va agregando H_2O a 5 g de alúmina básica. La Figura 18 muestra que cuando se han agregado 4 mL de H_2O al soporte el pH de la solución es de 10, es decir que la $[OH^-]$ es mayor que la $[H^+]$. Al agregar 5 mL de H_2O el pH cambia a 9, y de 6 ml a 17 mL el pH se mantiene en 8, de 18 a 19 mL el pH es de 7 y a partir de este punto conforme se van agregando más mL de H_2O el pH se mantiene en 6.

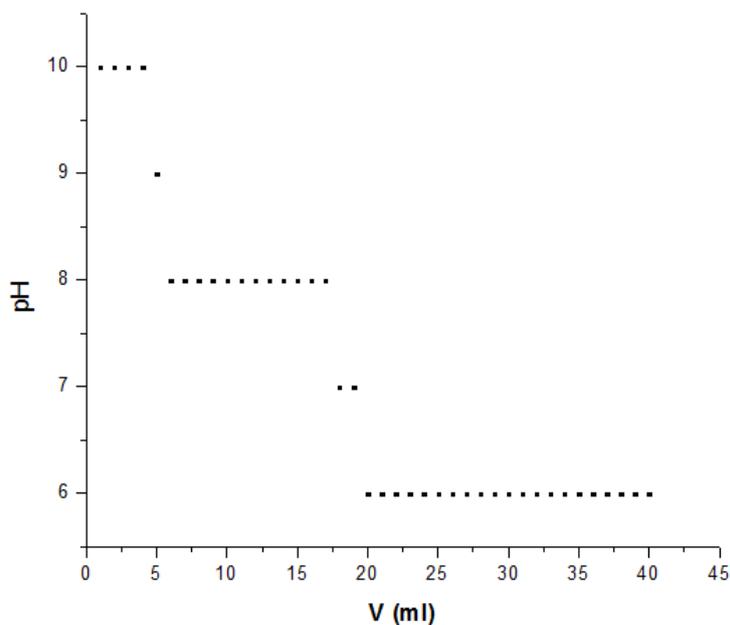
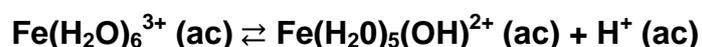


Figura 18. Variación de pH en 5 g de alúmina conforme se va agregando agua a la solución.

Al preparar las soluciones de los precursores el pH de cada solución es de 3 y 6 antes de la impregnación, para el Fe y Cu respectivamente. Después de la impregnación el pH de cada solución no cambia, se mantiene en 3 y 6 para ambos precursores.

Para explicar cómo afecta el nitrado de hierro y cobre hidratados en el pH del medio es necesario describir como el metal de la sal afecta el equilibrio de la solución.

Debido a que la reacción del nitrato de hierro en presencia de agua forma como producto ácido nítrico "un ácido fuerte", el pH del medio tiende a estar gobernado por la presencia de mayor número de iones H^+ que de OH^- . Cuando el metal hierro reacciona con un ácido oxidante como el ácido nítrico diluido y caliente, se forma Fe^{3+} (ac) de manera directa. En el estado de oxidación +3 el hierro es soluble en una disolución ácida como el ion hidratado, $Fe(H_2O)_6^{3+}$. Sin embargo, este ion se hidroliza con facilidad:

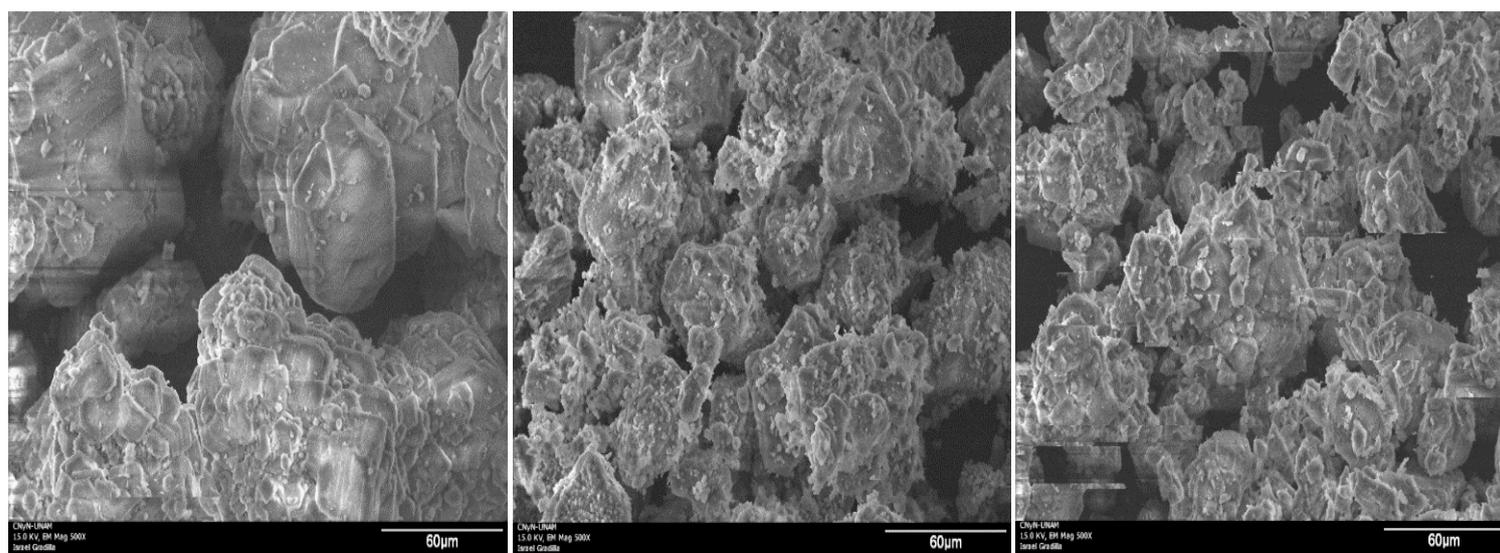


Para el caso de la solución de Cu, este presenta dos estados de oxidación: +1 (cuproso) y +2 (cúprico). Con frecuencia las sales de Cu^+ son insolubles en agua y en su mayoría de color blanco. Por lo tanto, muchas sales de Cu^{2+} , incluyendo el utilizado en esta síntesis $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ y $CuCl_2$ son solubles en agua [31]. Para el caso de la sal utilizada, el $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ esta tiene 5 moléculas de H_2O enlazadas al ion cobre y una quinta unida al ion $(NO_3)_2^{2-}$ por medio de un puente de hidrógeno. La sal es azul y por lo general se llama vitriolo azul. La disolución acuosa de Cu^{2+} preparada también el ion cobre se coordina con moléculas de agua y el color de la disolución es azul. En el caso de Fe el color de la disolución es rojizo.

Para obtener los catalizadores con diferente acidez del medio se prepararon 2 soluciones a 1.5 M (pH=3) y 0.04 M (pH=12) de HNO_3 y $NaOH$ respectivamente. Para el caso del Fe, cuando la disolución ácida de hierro (III) se hace más básica, se forma un precipitado gelatinoso café rojizo, descrito con más exactitud como óxido hidratado, $Fe_2O_3 \cdot n H_2O$ donde n representa un número indefinido de moléculas de agua, dependiendo de las condiciones precisas de la precipitación [31]. En la disolución acuosa del ion cobre 2^+ , las moléculas de agua también se coordinan alrededor del Cu.

6.1.2. Microscopia electrónica de barrido.

Mediante esta técnica se estudió la morfología de los soportes y catalizadores. También por estudios de SEM se puede observar de forma tridimensional la superficie del catalizador y por lo tanto la reactividad del catalizador se puede deducir de sus fenómenos de superficie [32]. En las figuras 19, 20, 21 y 22 se presentan las micrografías correspondientes a los soportes puros, a los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu antes del tratamiento térmico respectivamente. Aunque no se realizó un estudio detallado de topografía de los catalizadores Fe, Cu y Fe-Cu es bien conocido que presentan formas poliédricas irregulares [15]. Realizando una comparación de todos los soportes (Figura 19), se observa que no existen cambios significativos en la morfología, por lo tanto la variación de la acidez no modifica en gran medida la topografía del material, pues se siguen conservando los granos bien definidos.



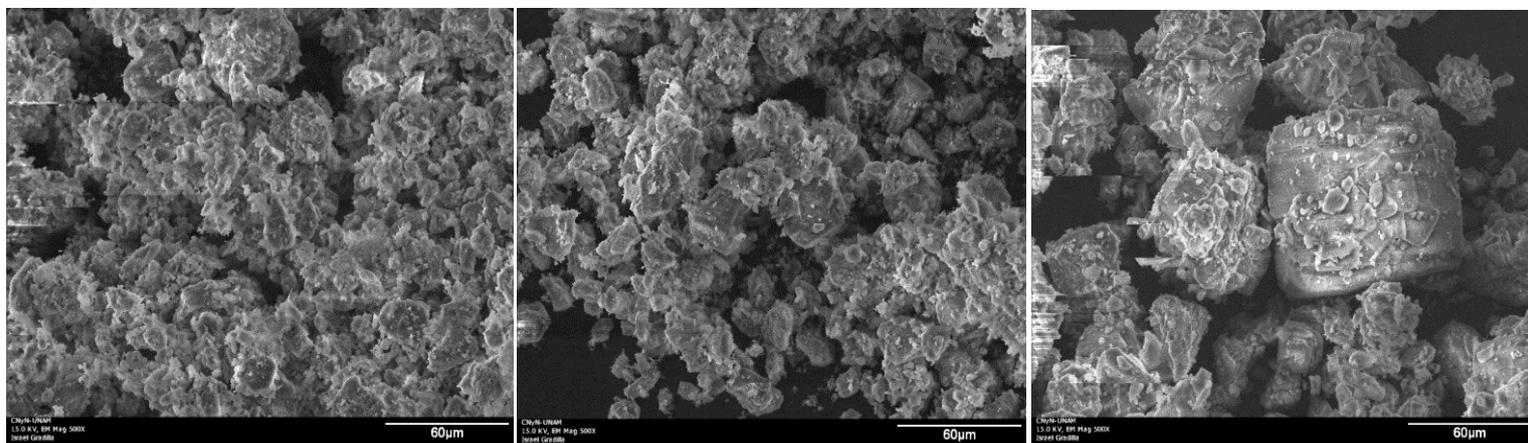
a) Al_2O_3 Básica

b) Al_2O_3 Media

c) Al_2O_3 Ácida

Figura 19. Micrografías de los soportes antes de la impregnación a) alúmina básica, b) alúmina media y c) alúmina ácida.

En la Figura 20 se presentan micrografías correspondientes a las muestras de Fe soportado sobre alúmina con diferente acidez. En ella se observa un cambio significativo sobre la topografía del material, pues la forma de los granos ya no está bien definida. Es posible apreciar que ya existen aglomerados en algunas partes de la topografía del materia lo cual se puede atribuir a que en estos se empiezan a alojar las partículas de Fe. Sin ser capaz de evaluar el tamaño de las partículas se puede apreciar que forman agregados con diferente geometría con bordes redondeados. Estas partículas se aprecian en la Figura 19 C, que la forma de los agregados está muy bien definida, pues se podría decir que el precursor Fe no modificó en gran medida la textura del material.

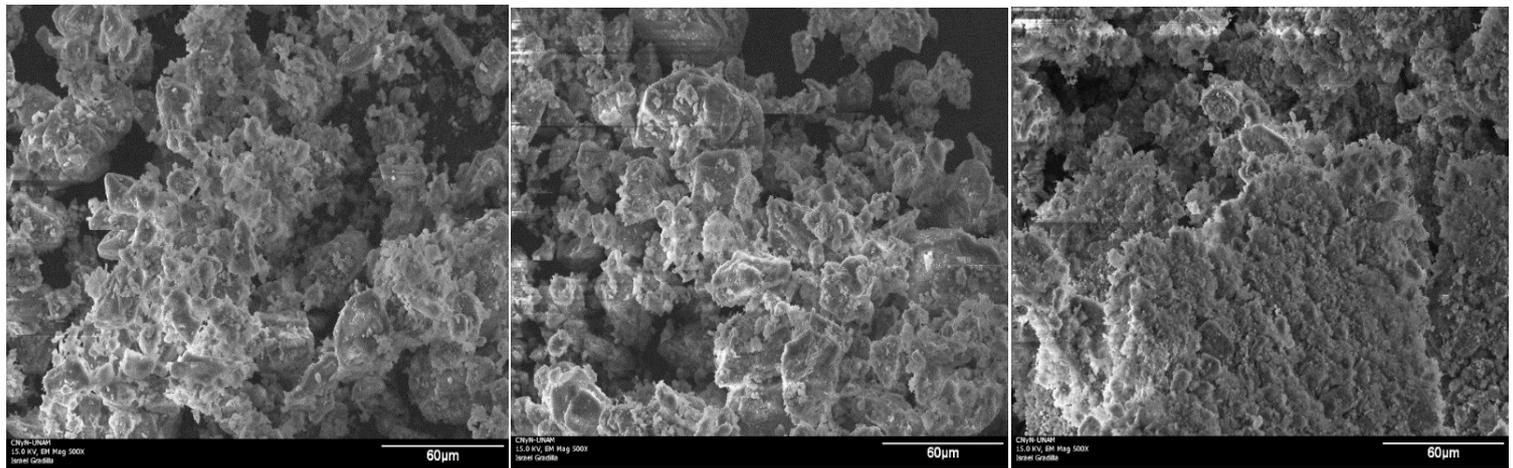


a) Fe Básica b) Fe Media c) Fe Ácida

Figura 20. Micrografías de los soportes impregnados con Fe a) Fe/Al₂O₃ básica, b) Fe/Al₂O₃ media y c) Fe/Al₂O₃ ácida.

En la Figura 21 se presentan micrografías correspondientes a los catalizadores de Cu soportado sobre alúmina con diferente acidez. Se puede observar que la figura c muestra aglomerados de mayor tamaño. Las imágenes a, b y c también forman aglomerados poliédricos irregulares de distintas dimensiones, pues estos son aun de mayor tamaño que los aglomerados formados en la figura 20.

Estudios realizados por D.W. Lee y B. K. Kim ^[33], han mostrados que la presencia de los aglomerados formados en la Figura 21 son causados por la presencia de los componentes de la sal NO₃, ingrediente principal de la sal precursora del cobre.



a) Cu Básico

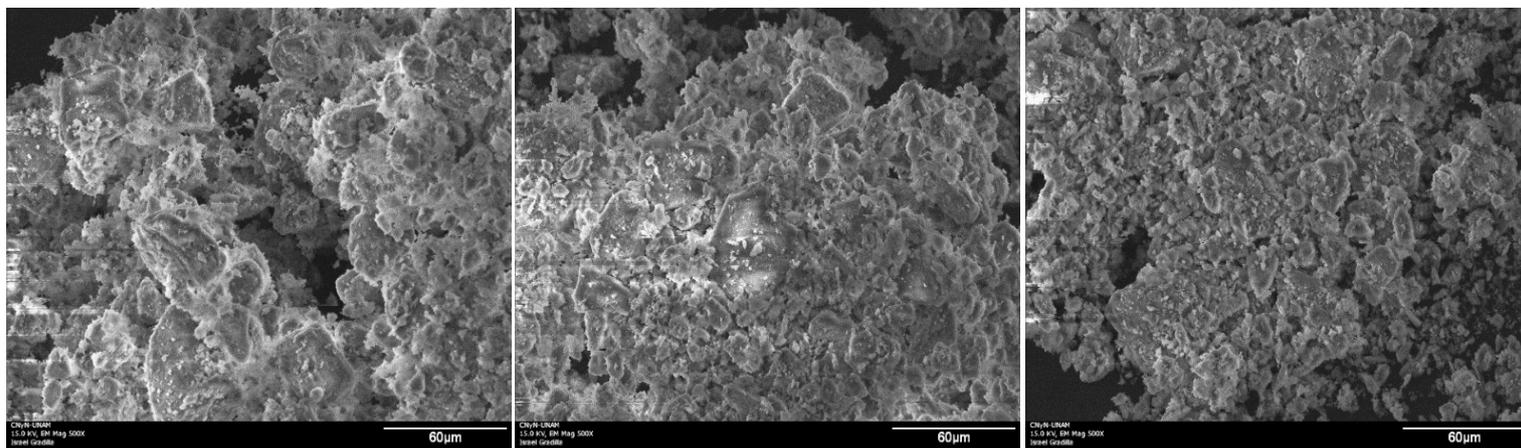
b) Cu Media

c) Cu Ácida

Figura 21. Micrografías de los soportes impregnados con Cu a) Cu/Al₂O₃ básica, b) Cu/Al₂O₃ media y c) Cu/Al₂O₃ ácida.

La Figura 22 presenta los catalizadores bimetálicos Fe-Cu soportados sobre alúmina con diferente acidez. Uno de los requisitos para la formación de enlace metal-metal es la presencia de un bajo estado de oxidación formal. Con respecto a esto los aglomerados o cúmulos metálicos se pueden considerar como pequeños trozos del metal elemental de que se traza. La tendencia a formar cúmulos de átomos metálicos y a conservarlos predominara en aquellos metales con muy altas energías de atomización y un segundo factor es que necesita estados de oxidación bajos, es la naturaleza de los estados de oxidación d ^[34]. Se puede observar en la Figura 22 que ambos soportes presentan cúmulos en distintas zonas topográficas lo cual es atribuido a la presencia de los metales Fe y Cu los cuales presentan orbitales d capaces de formar cúmulos en las zonas señaladas en la imagen. Por lo tanto, se necesita un traslape efectivo de los orbitales d para estabilizar los cúmulos metálicos, la excesiva contracción de los mismos desestabilizara al cumulo ^[34]. Por lo tanto, las cargas grandes, resultantes de altos estados de oxidación, son desfavorables.

En el estudio de algunos cúmulos metálicos anteriores se presentaron las reacciones para su síntesis. La escasez de tales reacciones refleja el hecho del escaso conocimiento que se tiene sobre la química de síntesis de dichos compuestos. Hay un gran número de transformaciones, modificación de los ligantes, etc., pero relativamente pocos métodos para la síntesis de los cúmulos en sí. ^[34]



a) Fe-Cu básico b) Fe-Cu Media c) Fe-Cu Ácida

Figura 22. Micrografías de los soportes impregnados con Fe-Cu a) Fe-Cu/ Al_2O_3 básica, b) Fe-Cu/ Al_2O_3 media y c) Fe-Cu/ Al_2O_3 ácida.

Las propiedades de un material pueden cambiar en función de la temperatura. En muchos casos, encontramos que las propiedades físicas de un material dependen de la temperatura a la cual funciona o a la que será sometido durante su procesamiento. Una apreciación de las propiedades térmicas es de utilidad para la comprensión de los cambios en la textura y acumulación de aglomerados cuando cambia la temperatura. El tratamiento térmico realizado a los catalizadores fue de 350 °C para los Fe y de 285 °C para los de Cu y finalmente 350 °C para los bimetálicos Fe-Cu respectivamente. Aunque la estructura cristalina del Fe (BCC) y Cu (FCC) se sigue manteniendo aún bajo estas condiciones de temperatura, es importante mencionar si existe algún cambio en la topografía de los catalizadores.

En las Figuras 23, 24 y 25 se presentan las micrografías correspondientes a los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu soportados sobre alúmina después del tratamiento térmico respectivamente.

En la Figura 23 se presentan micrografías correspondientes a las muestras de los catalizadores de Fe soportado en alúmina con una acidez variable. En estas muestras también se observa la presencia de aglomerados con forma irregular poliédrica con un tamaño también heterogéneo. Es posible apreciar que en las imágenes de las tres muestras son muy parecidas y que ninguna de ellas se logra apreciar la presencia de partículas de Fe de tamaño grande.

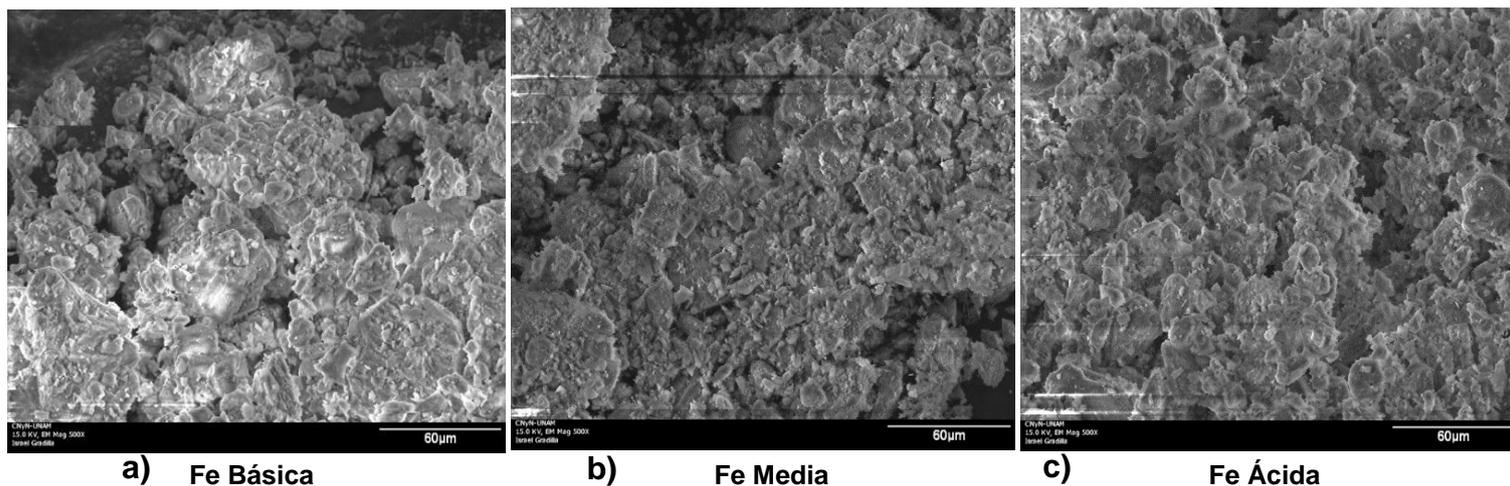


Figura 23. Micrografías de los catalizadores de Fe, soportados sobre diferentes alúminas con diferente acidez, a) Fe/Al₂O₃ básica, b) Fe/Al₂O₃ media y c) Fe/Al₂O₃ ácida, después del tratamiento térmico.

En la Figura 24 se presentan micrografías correspondientes a los catalizadores a base de Cu soportado sobre alúmina con una acidez variable respectivamente. En estas muestras también se observa la presencia de aglomerados con forma irregular poliédrica con un tamaño también heterogéneo. Por otro lado, se puede considerar que las partículas de Cu de los diferentes soportes se encuentran dispersadas en los distintos aglomerados [35]. Cuando ya es eliminado los nitratos del soporte, empieza la recristalización de los átomos del Cu sobre la superficie de la alúmina [33].

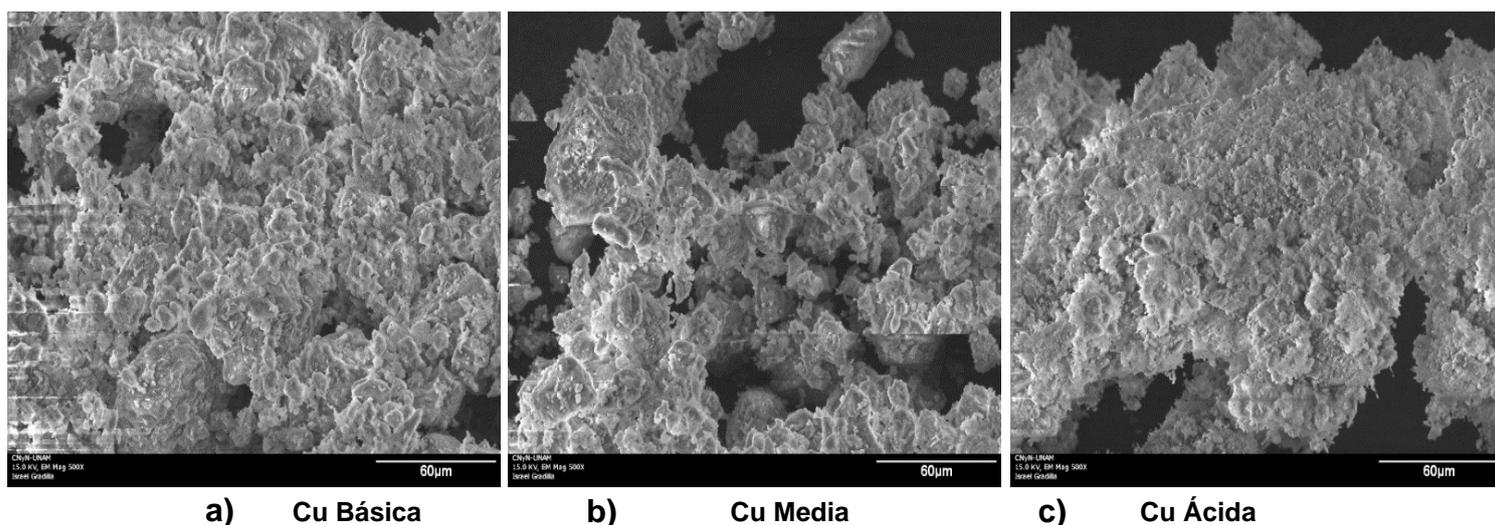


Figura 24. Micrografías de los catalizadores de Cu, soportados sobre diferentes alúminas con diferente acidez, a) Cu/Al₂O₃ Básica, b) Cu/Al₂O₃ media y c) Cu/Al₂O₃ ácida, después del tratamiento térmico.

En la Figura 25 se presentan las micrografías de los catalizadores bimetálicos Fe-Cu soportados sobre alúmina con diferente acidez. Se observa alta irregularidad y heterogeneidad en la morfología. Se puede apreciar la presencia de aglomerados de diferente forma y tamaño a causa de las partículas de Fe que están irregularmente repartidas en la superficie. A. G. Kharaji, A. Shariati y A. Takassi ^[36], predicen que los cristales de Fe residen encima o cerca de las especies de Cu que están impregnadas sobre la superficie del soporte.

Estudios recientes realizados por Qi Zhang y colaboradores ^[37], indican que las grietas irregulares que se forman sobre los catalizadores de Fe-Cu son causa directa por el método de impregnación y el tratamiento térmico realizados en los experimentos.

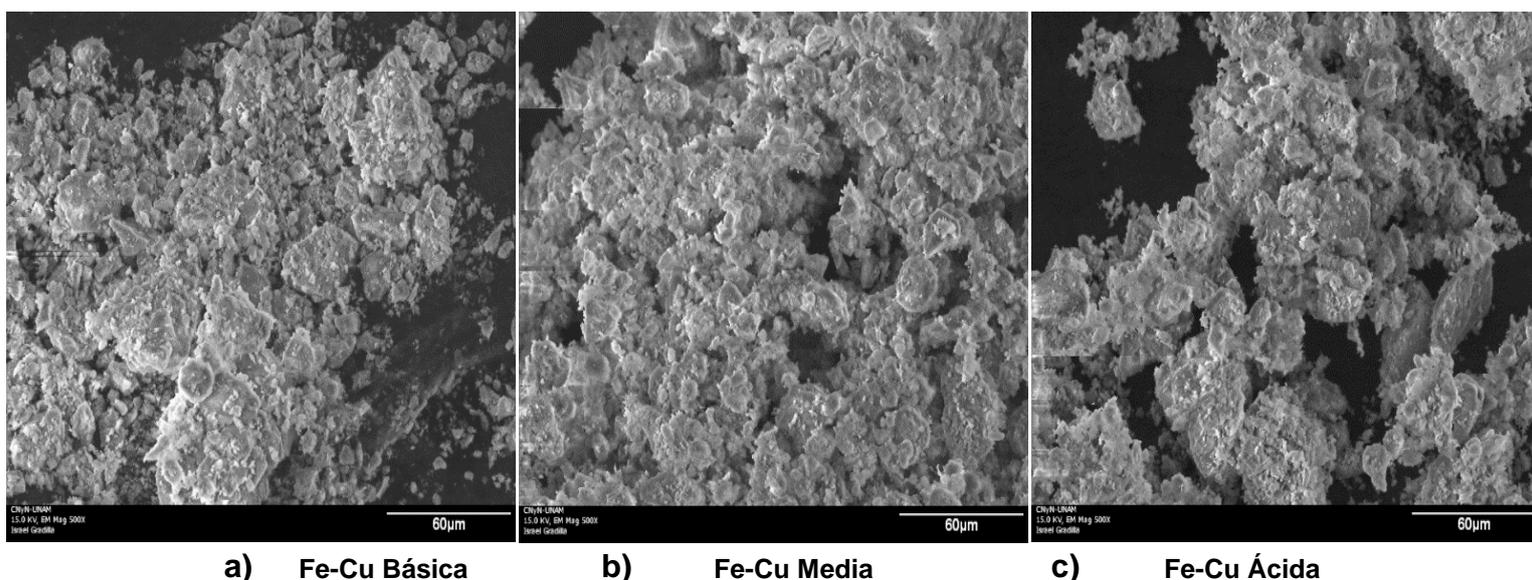


Figura 25. Micrografías de los catalizadores bimetálicos de Fe-Cu soportado sobre alúmina con diferente acidez; a) Fe-Cu/Al₂O₃ básica, b) Fe-Cu/Al₂O₃ media y c) Fe-Cu/Al₂O₃ ácida, después del tratamiento térmico.

6.1.3. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía.

El análisis EDS fue hecho con el fin de determinar la presencia de los elementos que deben de estar en cada etapa de la preparación de los catalizadores. La Tabla 9 presenta los resultados de EDS, de los catalizadores Fe, Cu y Fe-Cu soportados sobre alúmina variando su acidez antes y después del tratamiento térmico; en ella se incluye el porcentaje atómico de cada elemento de su muestra correspondiente.

Tabla 9. Porcentajes atómicos determinados por EDS de los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu soportados en alúmina con diferente acidez antes y después del tratamiento térmico.

Catalizador	Oxigeno	Aluminio	Hierro	Cobre
Antes del tratamiento térmico				
Al ₂ O ₃ ácida	60.25	39.34		
Al ₂ O ₃ media	59.61	39.42		
Al ₂ O ₃ básica	60.00	40.00		
Fe/Al ₂ O ₃ ácida	60.00	39.52	0.49	
Fe/Al ₂ O ₃ media	60.00	39.47	0.53	
Fe/Al ₂ O ₃ básica	60.00	38.84	1.16	
Cu/Al ₂ O ₃ ácida	59.71	39.56		0.73
Cu/Al ₂ O ₃ media	59.48	39.22		1.30
Cu/Al ₂ O ₃ básica	59.42	39.12		1.46
Fe-Cu/Al ₂ O ₃ ácida	59.70	39.07	0.47	0.76
Fe-Cu/Al ₂ O ₃ media	59.76	39.16	0.48	0.60
Fe-Cu/Al ₂ O ₃ básica	59.62	38.83	0.59	0.96
Después del tratamiento térmico				
Fe/Al ₂ O ₃ ácida	60.00	39.59	0.41	
Fe/Al ₂ O ₃ media	60.00	39.56	0.44	
Fe/Al ₂ O ₃ básica	60.00	38.64	1.36	
Cu/Al ₂ O ₃ ácida	59.49	39.23		1.28
Cu/Al ₂ O ₃ media	59.20	38.80		2.00
Cu/Al ₂ O ₃ básica	59.36	39.04		1.60
Fe-Cu/Al ₂ O ₃ ácida	59.69	39.00	0.52	0.79
Fe-Cu/Al ₂ O ₃ media	59.74	39.15	0.46	0.66
Fe-Cu/Al ₂ O ₃ básica	59.71	39.04	0.52	0.73

Dado que la misma cantidad de átomos de Fe y Cu estuvieron presentes en la preparación de los catalizadores; en la tabla 8 se aprecia que existe casi el doble de concentración de Cu respecto al Fe. Este resultado indica que en las condiciones de la síntesis de los catalizadores la impregnación del Cu fue más favorecida bajo las condiciones de reacción propuestas.

6.1.4. Difracción de rayos X.

Por medio de esta técnica se estudiaron las fases del soporte y de los metales que se encuentran presentes en los catalizadores. Estudios realizados por Kamonchanok Pansanga y colaboradores [38], indican que la estructura tipo γ -alúmina presenta patrones de DRX en los ángulos 37.3, 45.8 y 67.2° los cuales corresponden a los patrones de DRX de la Figura 26 correspondientes a los tres tipos de alúmina.

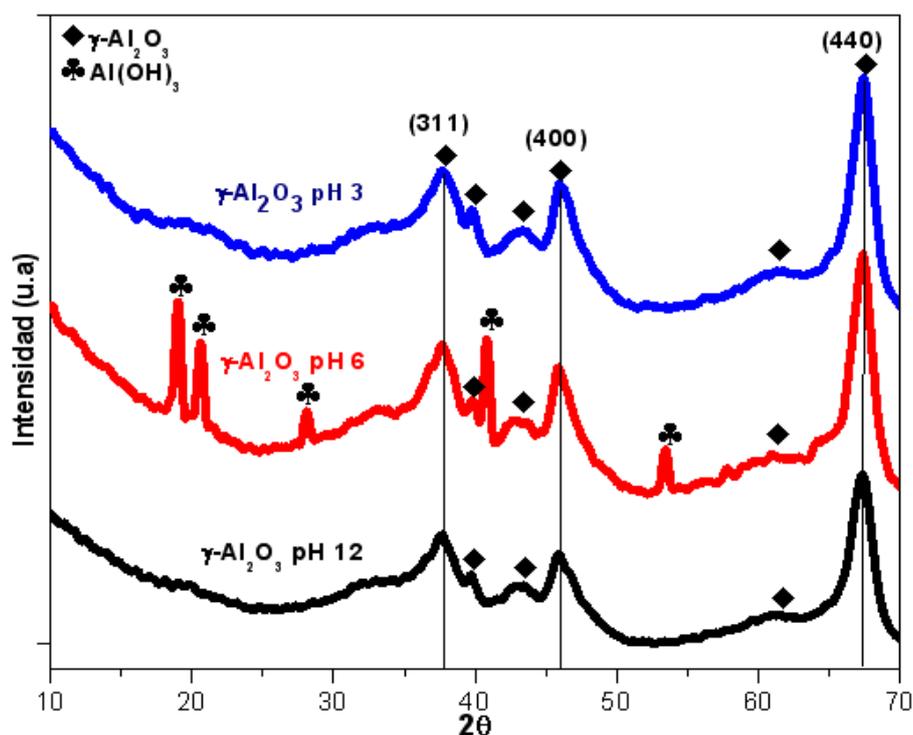


Figura 26. Difractogramas de rayos X de los soportes de las tres tipos de alúmina.

La formación de la especie de hidróxido de aluminio, conocido como bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) que aparece en la Figura 26 de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ media se atribuye su presencia al método de preparación del soporte. Pues la cantidad generada del ion OH^- interactuó con la especie Al^{3+} generando $\text{Al}(\text{OH})_3$ [39].

Se sabe que entre más pequeño es la distancia entre planos más intenso y agudo es el pico de difracción, pues los valores obtenidos para la distancia entre planos de la figura 26 muestra que para el plano (311) es 2.40 Å, para el plano (400) es 1.97 Å y para el plano (440) es de 1.39 Å respectivamente.

De acuerdo a la Figura 26, se puede observar que los planos (311), (400) y (440) corresponden a los picos con mayor intensidad. La intensidad de estos picos es consecuencia directa del factor de estructura que presentan estos planos cristalinos. Hay que recordar que el factor de estructura especifica la amplitud de la onda difractada en la reflexión hkl , debida a la contribución de todos los átomos contenidos en la celdilla unidad. El factor de estructura, es en general, una función que depende, entre otros factores, de la capacidad de los n átomos de la celdilla unidad para dispersar la radiación. Por último, la multiplicidad de los planos hkl ya descritos anteriormente, juegan un papel importante en la contribución de sus intensidades relativas.

La base de datos de la ICDD reúne más de 56000 tarjetas de compuestos en base a experimentos de DRX. Cada tarjeta describe al compuesto en base a la ley de Bragg y proporciona además el tipo de red cristalina y algunos parámetros de red del sistema. Se encontró que la ficha correspondiente que más se parece al patrón de DRX la figura 20 fue 1344-28-1 la cual indica que el sistema cristalino pertenece al “Sistema Cúbico” y a la red de Bravais “Centrado en las Caras (FCC)” con grupo espacial $Fd-3m$.

La Figura 27 fue generada por Powder Cell y en ella se visualiza el arreglo atómico de la γ -alumina.

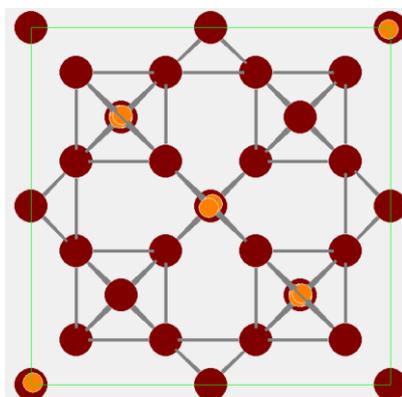


Figura 27 Sistema cristalino de la γ -alumina generado por Powder Cell.

En la Figura 28 a), b) y c) se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores preparados. En esta figura, también se observaron picos de difracción anchos a 37.3, 45.8 y 67.2 ° en 2θ característicos debido a la presencia de la fase gamma-alúmina del soporte. En la Figura 28 a) se muestran los patrones de DRX de la alúmina con diferente acidez impregnada con Fe y en ella se indica la posición de los picos característicos a la fase presente de Fe_3O_4 la cual se encuentra a los ángulos de 2θ 30.2, 35.6, 46.1 y 61.3° los cuales corresponden a los planos (220), (311), (400) y (511) ^[40] según lo indica la ficha de datos ICDD con número 26-1136.

En la Figura 28 b) se muestran los patrones de DRX de la alúmina con diferente acidez impregnada con Cu. Los estudios de DRX indican que se encuentra presente la especie de CuO con estructura cristalina monoclinica. Las líneas características del CuO de los planos [-111], [111], [-202] y [400] están en $2\theta=35.4, 38.6, 48.8$ y 67.2° . Estudios realizados por Kamonchanok P. y colaboradores ^[41], indican que casi no existe variación entre los picos de difracción de rayos X de la γ -alúmina y $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pues ambos presentan difracción en $2\theta=37.3, 45.8$ y 67.2° .

En la Figura 28 c) se muestran los patrones de DRX de los catalizadores bimetalicos Fe-Cu impregnados con diferente acidez. Se observa que la especie Fe_3O_4 presenta difracción a los ángulos de $2\theta=33.21$ y 35.63° respectivamente. Investigaciones realizadas por Yong Wu y colaboradores ^[16], piensan que la fase del Fe_3O_4 se encuentra dispersada sobre la superficie del $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, donde los picos que corresponde a la fase cristalina de CuO son $2\theta=35.55$ y 38.74° .

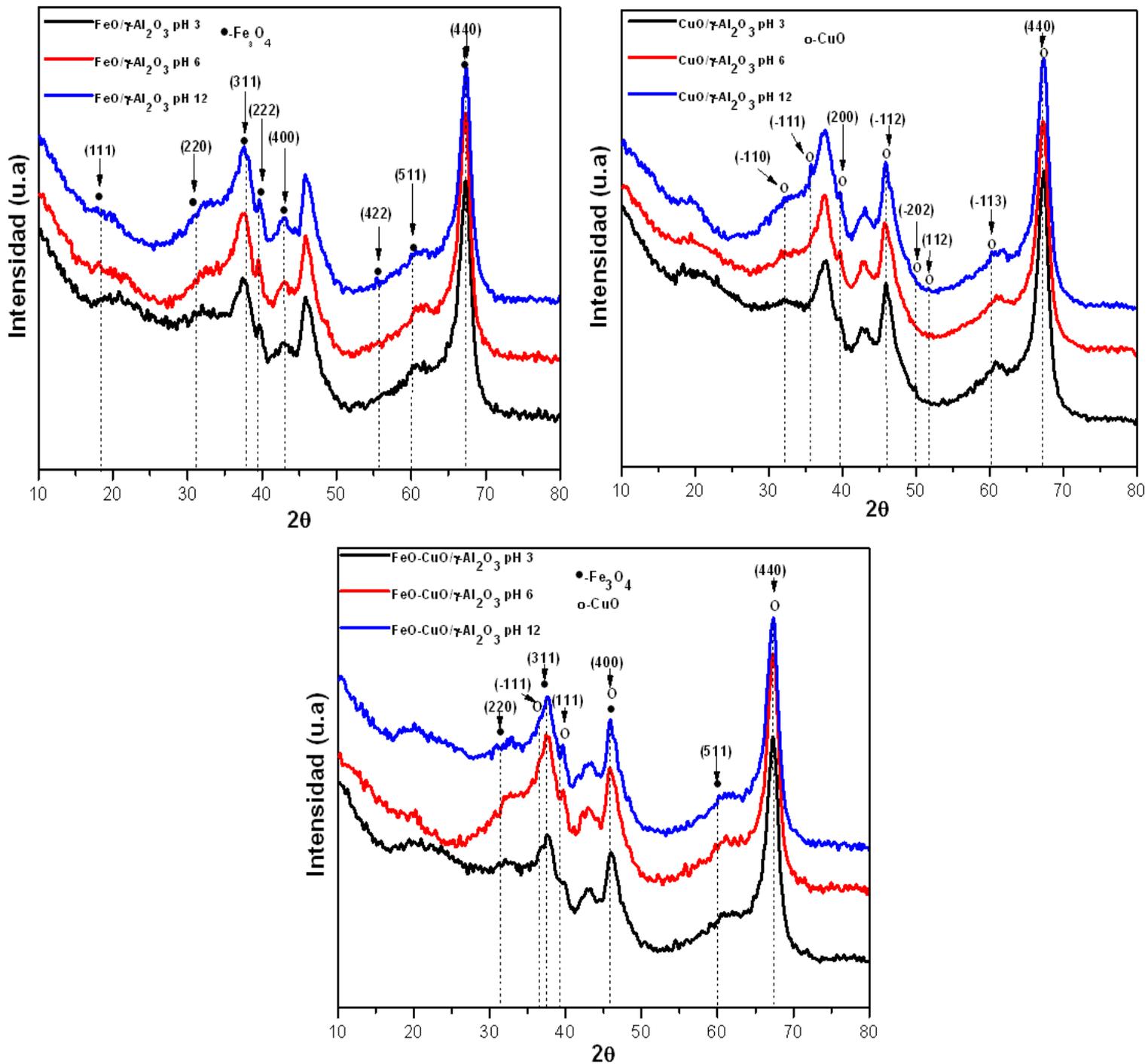


Figura 28. Difractogramas de los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

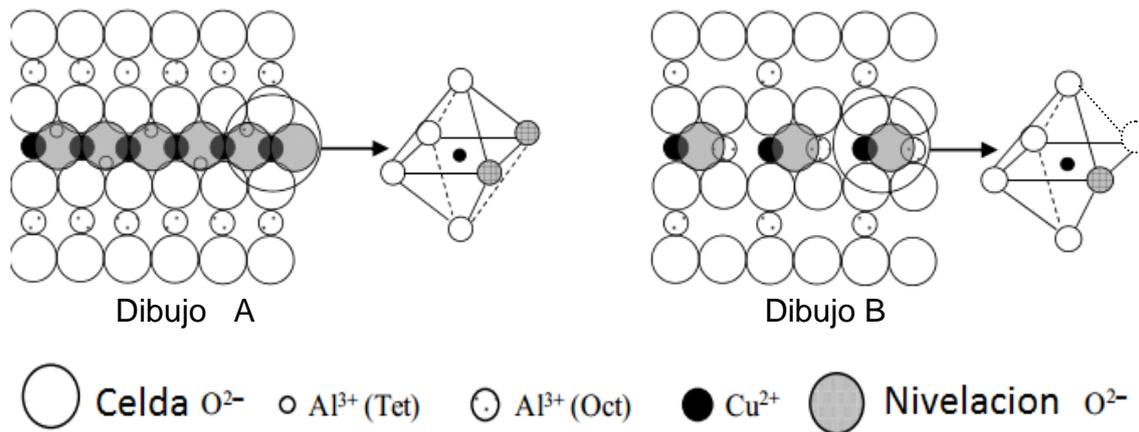


Figura 29. Diagrama esquemático para las especies de óxido de cobre dispersado sobre el plano (110) de la $\gamma-Al_2O_3$.^[42]

Estudios indican que la cara (110) es preferentemente expuesta energéticamente a una interacción con otras especies en reacción (figura 29). Una posible explicación sobre el mecanismo de interacción de la especie CuO sobre el soporte es que cuando el CuO se dispersa en la superficie de $\gamma-Al_2O_3$, los iones Cu^{2+} ocupan preferentemente las vacantes octaédricas como lo indica el dibujo A de la Figura 29. Al seguir aumentando la carga del óxido de Cu^{2+} los iones van ocupando gradualmente vacantes octaédricas (dibujo B) para formar una relativamente inestable coordinación de 5 átomos de oxígeno por cada átomo de Cu^{2+} . Los iones Cu^{2+} incorporados en el dibujo B son más fácilmente atacados por el hidrógeno cuando se reduce el material. Por lo tanto, hay dos ambientes de coordinación de diferentes especies de cobre dispersado sobre la superficie de $\gamma-Al_2O_3$, es decir, la estructura octaédrica coordinada por 6 átomos de oxígeno alrededor del Cu^{2+} y la inestable estructura octaédrica coordinada por 5 átomos de Cu^{2+} .

6.1.5. Adsorción-desorción de nitrógeno.

La determinación del área superficial de todos los catalizadores se obtuvo por el método BET. Este método es el procedimiento estándar utilizado para la determinación de estas propiedades en este tipo de materiales. El catalizador que presentó mayor área superficial es Al_2O_3 media. Para el caso de los catalizadores soportados en alúmina básica, el $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta mayor área superficial, mientras que el $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ básico presenta mayor diámetro de poro. Para los catalizadores soportados en alúmina media el $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta mayor área superficial. Para los catalizadores soportados en alúmina ácida el $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta mayor área superficial. Las partículas metálicas que mayor disminuyeron el área superficial fueron los óxidos de Fe y Cu en alúmina media. La disminución del área superficial disminuye el contenido de agente activo en la superficie del material y por ende puede contribuir en decremento en la conversión en la prueba catalítica del 2-propanol.

Tabla 10. Propiedades texturales de los catalizadores soportados en alúminas con acidez variable.

Catalizador/soporte	BET(m^2/g) ^a	Total Vp (cm^3/g) ^a	Dp (nm) ^a
Al_2O_3 básica	156.6		
Al_2O_3 media	172.2		
Al_2O_3 ácida	140.3		
$\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ básica	137.7	0.21	6.18
$\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ media	131.6	0.21	6.07
$\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ácida	145.1	0.24	6.18
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ básica	153.0	0.23	6.15
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ media	138.6	0.22	6.40
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ácida	138.7	0.22	6.35
$\text{Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ básica	137.0	0.21	6.17
$\text{Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ media	137.8	0.20	5.84
$\text{Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ácida	130.9	0.19	5.90

^a Área superficial BET, volumen del poro (Vp) y diámetro promedio de poro (Dp) fueron calculados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

6.2. Resultados de Actividad Catalítica

6.2.1. Actividad Catalítica.

La descomposición de 2-propanol proporciona información de los sitios ácido-base donde se llevara la reacción. Se sabe que en los sitios básicos se llevan a cabo por un mecanismo de deshidrogenación (esquema 5), mientras que en sitios ácidos se lleva a cabo por un mecanismo de deshidratación (esquema 4). Por lo tanto, los catalizadores a base de Fe y Cu soportados sobre alúmina con acidez fuerte deben presentar selectividad hacia propileno y éter-disopropílico los catalizadores con acidez básica. La deshidratación requiere la presencia de un sitio ácido y calor. En general, se puede proceder por dos métodos a) calentando el alcohol en presencia de un ácido y b) haciendo pasar el vapor de alcohol sobre un catalizador, en este caso alúmina (Al_2O_3) a temperaturas elevadas (la alúmina funciona como un ácido, como un ácido de Lewis o, por medio de grupos $-\text{OH}$ en su superficie, como un ácido de Lowry-Bronsted). En la Tabla 11 se muestran los resultados de la actividad catalítica de la deshidratación de 2-propanol.

Los catalizadores se probaron a una temperatura de 250°C y los productos de reacción se determinaron por cromatografía de gases. Los catalizadores a base de Fe presentaron la siguiente selectividad; el $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ácida con una conversión de 63% tuvo una selectividad de 45% hacia propileno y 55% hacia éter-disopropílico, el $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ media con una conversión 43% mostró una selectividad de 97% hacia propileno y 3 a éter-disopropílico, mientras que para $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ básico con una conversión de 62% reveló una selectividad de 100% hacia propileno.

Para el caso de los catalizadores de Cu su selectividad fue; el $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ácida con una conversión de 52% presentó una selectividad de 100% hacia propileno, el $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ media con una conversión de 39% tuvo una selectividad de 73% hacia propileno y 27% a éter-disopropílico, el $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ básico con una conversión de 51% exhibió una selectividad de 100% hacia propileno.

Y finalmente para los catalizadores bimetálicos Fe-Cu su selectividad fue la siguiente; para $\text{FeO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ácida con una conversión de 65% presentó una

selectividad de 47% hacia propileno y 53% a éter-disopropílico, para FeO-CuO/Al₂O₃ media con una conversión de 30% tuvo una selectividad de 68% hacia propileno y 32% a éter-disopropílico, mientras que el FeO-CuO/Al₂O₃ básica con una conversión de 70% mostró una selectividad de 100% hacia propileno.

Tabla 11. Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores de Fe, Cu y Fe-Cu soportados sobre alúmina.

Muestra	% Conversión	% Selectividad Propileno	% Selectividad Eter-Disopropílico
FeO/Al ₂ O ₃ ácida	63	45	55
FeO/Al ₂ O ₃ media	43	97	3
FeO/Al ₂ O ₃ básica	62	100	0
CuO/Al ₂ O ₃ ácida	52	100	0
CuO/Al ₂ O ₃ media	39	73	27
CuO/Al ₂ O ₃ básica	51	100	0
FeO-CuO/Al ₂ O ₃ ácida	65	47	53
FeO-CuO/Al ₂ O ₃ media	30	68	32
FeO-CuO/Al ₂ O ₃ básica	70	100	0

Se puede observar que ninguna muestra alcanza el 100% de conversión, la muestra con mejor valor de conversión fue la bimetalica básica con un 70% y selectividad total hacia propileno. Mientras que la muestra de Fe ácida con una conversión de 63% tuvo la mayor selectividad a éter-disopropílico con un 55%.

El siguiente esquema muestra el mecanismo de reacción de la γ -Al₂O₃ impregnada con Fe y Cu en la reacción de deshidratación del 2-propanol. Se asegura que los entornos de coordinación de los átomos de la superficie interactúan con el adsorbato, y sus vecinos más cercanos, son representativos de los de la superficie de un cristal periódico.

La reactividad del 2-propanol está dada por la estructura que presenta; los enlaces covalentes de este grupo funcional están polarizados para que el oxígeno este rico en electrones. El carbono e hidrógeno son electrofílicos

(mientras que el oxígeno es nucleofílico). La Figura 30 presenta las propiedades electrónicas del 2-propanol. Este grupo tiene dos enlaces covalentes reactivos, el enlace C-O y el enlace O-H. La electronegatividad del oxígeno es sustancialmente mayor que el de carbono e hidrógeno. El sitio más reactivo del 2-propanol es el grupo hidroxilo, a pesar del hecho de que la fuerza de enlace O-H es significativamente mayor que la de los enlaces C-C, C-H y C-O.

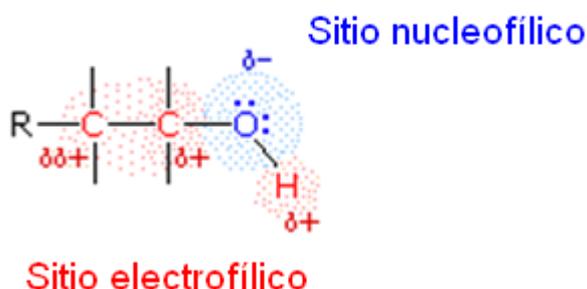


Figura 30. Propiedades electrónicas del 2-propanol.

Ahora que conocernos la parte más reactiva de la molécula de 2-propanol, la pondremos en contacto con el soporte y observemos el mecanismo de reacción.

La parte nucleofílica de la molécula de 2-propanol interacciona electrónicamente con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es decir el oxígeno atrae al protón H^+ enlazado a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la superficie. El grupo $-\text{OH}$ del 2-propanol actúa como una base de Lewis y el protón H^+ de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ actúa como un ácido de Lewis. En la segunda etapa de la reacción, el 2-propanol protonado pierde una molécula de agua y deja un carbocatión con una carga positiva en un átomo de carbono. El átomo de carbono es positivo porque ha perdido el electrón que contribuía originalmente al enlace C-O. Tanto los electrones en ese enlace se han movido en el átomo de oxígeno, neutralizando la carga del oxígeno. Finalmente, la carga negativa generada en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es compensada por la pérdida de un protón H^+ del 2-propanol, consecuencia directa por el flujo de

electrones que existe en la molécula de 2-propanol para compensar la carga del carbocatión generado por la pérdida de la molécula de agua.

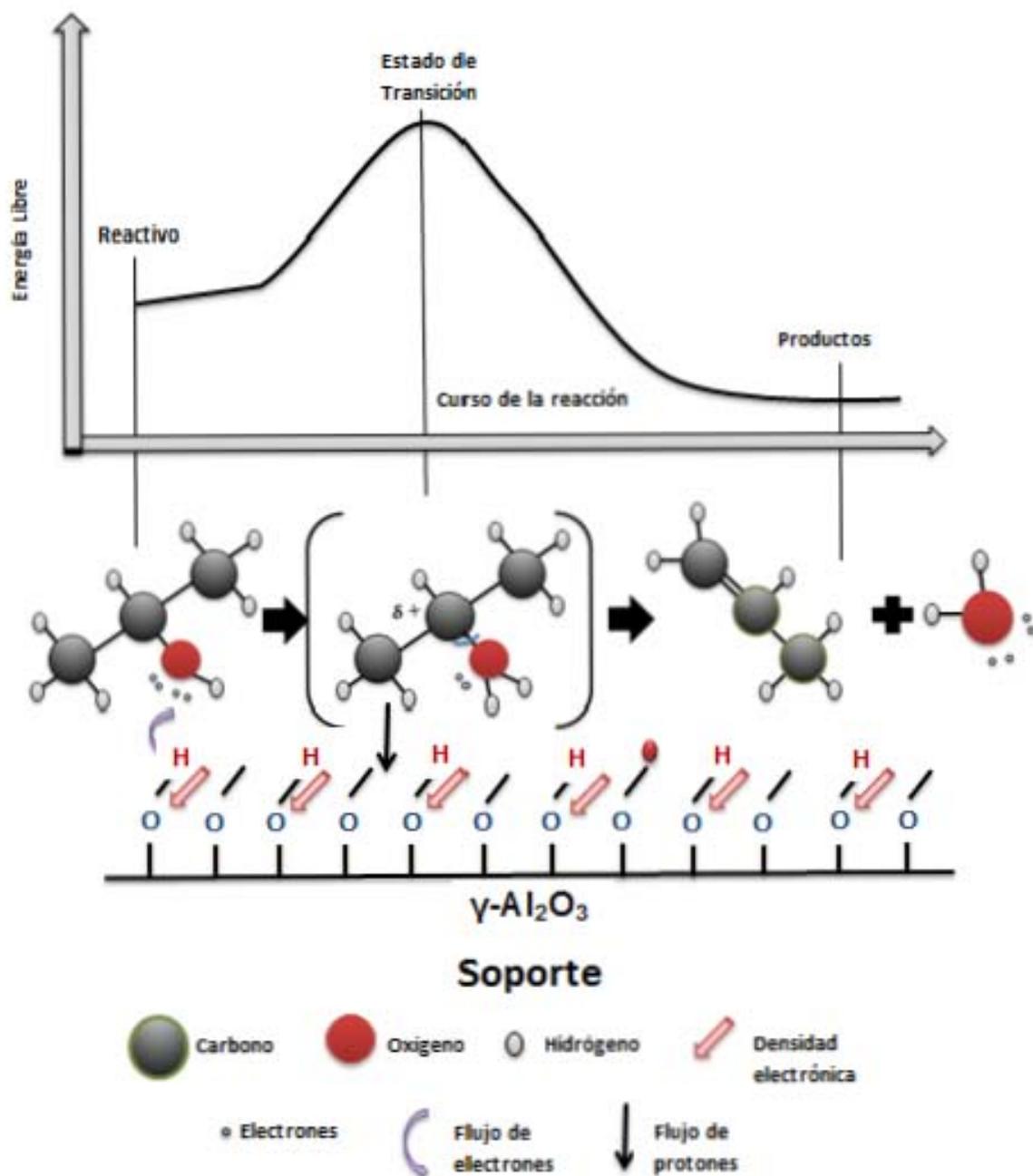


Figura 31 Esquema de mecanismo de reacción de deshidratación de 2-propanol sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

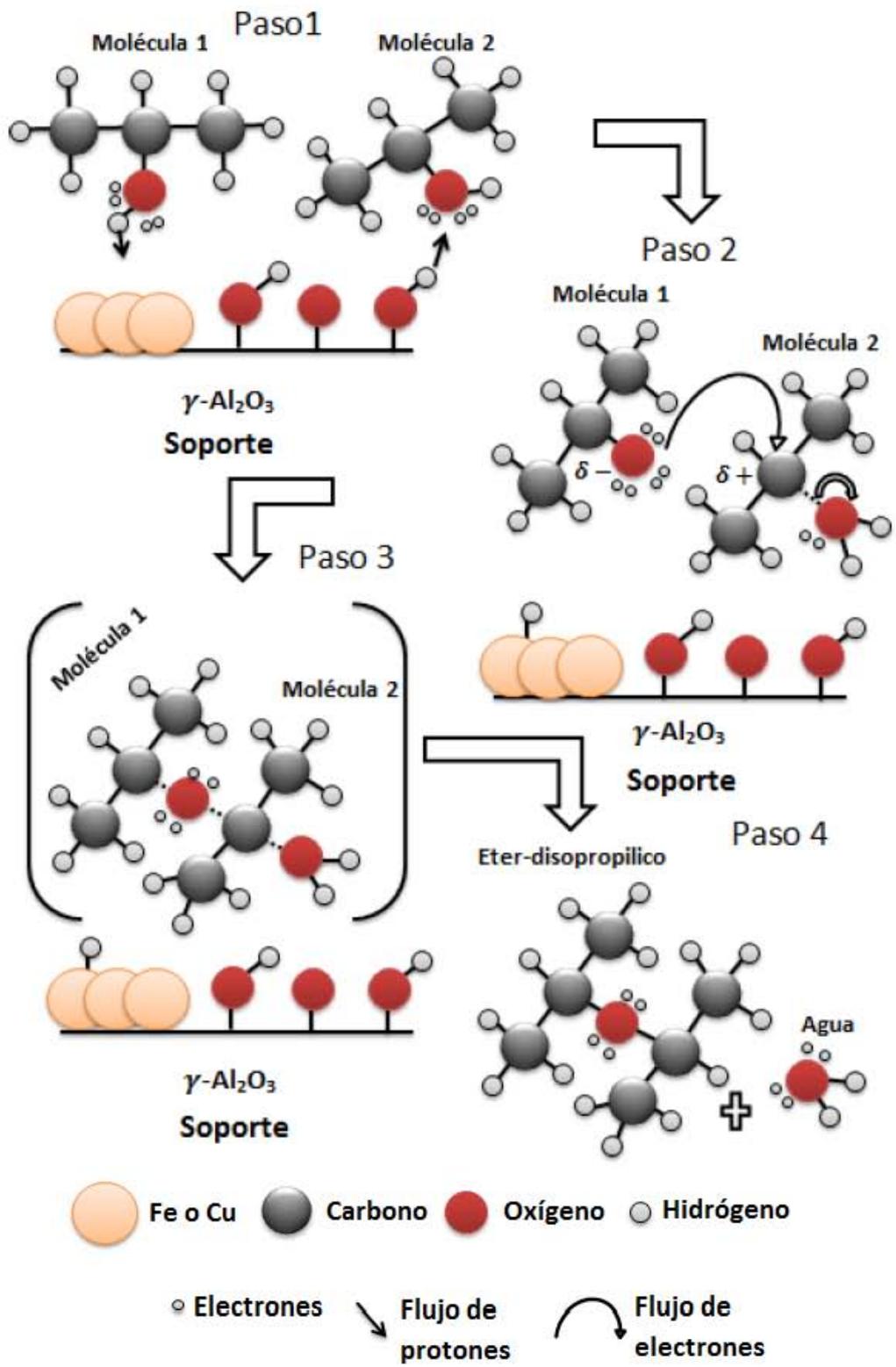


Figura 32 Esquema de mecanismo de reacción de deshidratación de 2-propanol por partículas de Fe o Cu soportada sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 32 muestra el mecanismo de reacción de deshidratación de 2-propanol interaccionando con el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el paso 1 dos moléculas de 2-propanol interactúan de distinta forma con el soporte, la molécula 1 por su parte reacciona con las partículas de Fe o Cu. La presencia de los orbitales *d* con electrones desapareados en las partículas de Fe y Cu hacen que estas tenga la propiedad de absorber partículas con carga positivas para neutralizar la carga en la superficie. Las partículas de Fe o Cu absorben el hidrógeno del 2-propanol como se indica en el paso 1. Mientras la molécula 2 reacciona como se indica en la Figura 31. En el paso 2, la molécula 1 deshidrogenada actúa como agente nucleofílico y ataca por un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ a la molécula 2 hidratada que está a su vez es un agente electrofílico. El ataque es directo hacia la zona del carbono 2 con carga positiva de la molécula 2 como se indica en el paso 2. El paso 3 se le denomina como el estado de transición, donde los electrones y átomos sufren un rearrreglo geométrico y electrónico por causa del desplazamiento producido por el mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$. El paso 4 se obtienen finalmente los productos de reacción; éter-disopropílico y agua.

Se puede apreciar según los mecanismos propuestos para obtener propileno y éter-disopropílico que este último conlleva una serie de pasos más complicados y más restringidos, pues se necesitan que dos moléculas simultáneamente reaccionen con el soporte en un instante dado para poder formar dos especies eléctricamente opuestas y así poder reaccionar.

Parte VII

Conclusiones

VII. Conclusiones.

La textura morfológica de los tres soportes utilizados no cambia mucho una de otra, pues ambas presentan aglomerados de tamaño similar con forma poliédrica. Después del método de impregnación de Fe y Cu sobre la superficie de la alúmina los aglomerados cambian, ahora la forma de los granos ya no está bien definida. Como se indica en la parte de discusión de resultados, el tratamiento térmico solo disminuye el tamaño de las partículas para ambos elementos Fe y Cu. Para el caso de los catalizadores bimetálicos Fe-Cu antes del tratamiento térmico solo existen aglomerados de tamaño grande con forma irregular; después del tratamiento térmico se forman grietas irregulares sobre los aglomerados que son causa directa por el método de impregnación realizada en los experimentos.

Por espectroscopia de rayos X por dispersión de energía se puede apreciar que existe casi el doble de concentración de átomos de Cu respecto a Fe depositados sobre el soporte; este resultado indica que bajo las condiciones de impregnación para ambas especies, el Cu fue más favorecido por este método.

Con difracción de rayos X encontramos la fase de las especies presentes en el soporte. Mediante los difractogramas de rayos X podemos ubicar que existen ángulos de Bragg para las especies de Fe y Cu las cuales se traslapan con las señales del soporte. También indicamos que para el plano (110) se pueden presentar distintas formas de coordinación del Cu^{2+} depositado en este plano.

Para finalizar, la actividad catalítica de los materiales se llevó a cabo haciendo reaccionar 2-propanol sobre la superficie de la alúmina soportada con Fe y Cu. La reacción siguió dos mecanismos de reacción expuestos en la sección VI uno es por deshidrogenación y por deshidratación. La reacción con 2-propanol siguió varias rutas de interacción según los mecanismos 4 y 5 presentados en los antecedentes. La muestra de $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ácida presento una conversión de 63% con un selectividad de 55% hacia éter-disopropílico. Para el caso de las muestras Fe, Cu y Fe-Cu básicos presentaron selectividad bien

dirigida hacia propileno; mientras que las muestras de Fe, Cu y Fe-Cu moderadamente ácidas presentaron selectividad intermedia por propileno y éter-disopropílico. La muestra con mejor valor de conversión fue la bimetalica con un 70% y selectividad total hacia propileno.

La disminución del área superficial de las muestras de FeO y CuO soportados en alúmina media indica que estas especies no se encuentran bien dispersadas y por ende afectan en la calidad catalítica como se indica en la tabla 11 con sus valores más bajos en conversión de la reacción del 2-propanol.

Los sitios potencialmente ácidos se encuentran en las muestras de Fe, Cu y Fe-Cu básicas, pues estos generaron el mecanismo de deshidratación por pérdida de moléculas de H₂O en la reacción de prueba. Mientras que los sitios básicos se generaron en las muestras de Fe,Cu y Fe-Cu ácidas, pues estas generaron el mecanismo de deshidrogenación por pérdida de moléculas de H₂.

VIII. Bibliografía.

- [1] Z. Cheng, J. Xu, H. Zhong, Y. Yang and W. Chen. **Self-assembly of α -Fe₂O₃ nanoparticles into rice ball shaped microstructures via a pyrolytic route.** Elsevier (2010). Pág. 253-258.
- [2] Y. Wu, F. Gao, B. Liu, Y. Dai, H. Zhu, B. Zhou, Y. Hu, L. Dong and Z. Hu. **Influence of ferric oxide modification on the properties of copper oxide supported on γ -alumina.** J. Colloid Interface Sci. 343 (2010). Pag. 522-528.
- [3] H. Rakoff y N. C. Rose. **Química orgánica fundamental.** Editorial Limusa. Primera edición (1978). Pág. 88-92.
- [4] J. E. Huheey. **Química inorgánica.** Harla segunda edición (1981). Pág. 279.
- [5] J. A. Medrano. **Reactor de lecho fluidizado de dos zonas con membrana permeable al hidrogeno para deshidrogenacion de propano.** Universidad de Zaragoza. Noviembre (2011).
- [6] B. R. Ruiz-Rosas, K. Rodríguez- M. T. Cordero. **A kinetic of 2-propanol dehydration on carbón acid catalysts.** Elsevier. Journal of Catalysis 271 (2010). Pag. 33-42.
- [7] Propylene Technology: The next generation. New York 10601, USA. February (2009). Pág. 2-3.
- [8] Evolving Propylene Sources- Solution to Supply Shortages? New York 10601-4425. January (2012). Pág. 5-6.
- [9] M. A. Fox, J. K. Whitesell. **Química orgánica.** PersonEducation. Segunda edition (1997). Pág. 443-445.
- [10] G. W. Castellan. **Fisicoquímica.** Addison-Wesley Iberoamericana. Segunda edición. (1987). Pág. 920-923.
- [11] J. H. Carrillo. **Sistemas de platino soportado aplicados a hidrogenacion y fotooxidacion selectivas.** Editorial: servicio de publicaciones de la universidad de Córdoba, (2012). Pág. 35-40.

- [12] A. Streitwieser, Jr. Clayton H. Heathcock. **Química orgánica**. Interamericana. Primera edición (1981). Pág. 274.
- [13] J. McMurry. **Química orgánica**. Cengage Learning. Séptima edición (2008). Pág. 155-158.
- [14] H. Rakoff y N. C. Rose. **Química orgánica fundamental**. Editorial Limusa. Primera edición (1978). Pág. 88-92.
- [15] R. Valdez, B. Pawelec, J.M. Quintana, A. Olivas. **Effect of the acidity of alumina over Pt, Pd and Pt-Pd (1:1) based catalysts for 2-propanol dehydration reactions**. Fuel the science and technology of fuel and energy. Fuel 105 (2013). Pág. 688-694.
- [16] Y. Wu, F. Gao, B. Liu, Y. Dai, H. Zhu, B. Zhou, Y. Hu, L. Dong and Z. Hu. **Influence of ferric oxide modification on the properties of copper oxide supported on γ -alumina**. Journal of Colloid and Interface Science 343 (2010). Pág. 522-528.
- [17] S. Fuentes y G. Díaz. **Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?**, 2da edición (1997).
- [18] R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan. **Applied catalysis: A** 148 (1996) Pag. 23-40.
- [19] H. Kuhn, Horst-Dieter Forsterling and D. H. Waldeck. **Principios de fisicoquímica**. Cengage Learning. Segunda edición. (2008). Pág. 672-678.
- [20] S. E. Droguett. **Elementos de catálisis heterogénea**. The general Secretariat of the Organization of American States, Washington, D.C. Monografía No.26. (1983). Pág. 35-36.
- [21] Kotz, Treichel y Weaver. **Química y reactividad química**. Sexta edición. Thomson (2005). Pág. 70-71.
- [22] R. Chang. **Química**. Décima edición (2010). Pág. 594-595.
- [23] Morrison y Boyd. **Química orgánica**. Pearson (1998). Pág., 286

- [24] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari. **Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts**. Catalysis today 77. (2003). Pág. 299-314.
- [25] E. P. Barret, L. G. Joyner and P. H. Halenda Journal Am. Chem. Soc. 73 (1951) Pág. 373.
- [26] Z. Cheng, J. Xu, H. Zhong, Y. Yang and W. Chen. **Self-assembly of α -Fe₂O₃ nanoparticles into rice ball shaped microstructures via a pyrolytic route**. Elsevier (2010). Pág. 253-258.
- [27] Z.L Wang Handbook of Microscopy for Nanotechnology. Springer (2005).
- [28] C. Hollerith, D. Wernicke, M. Buhler, F. V. Feilitzsch, M. Huber, J. Hohne, T. Hertrich, J. Jochum, K. Phelan, M. Stark, B. Simmacher, W. Weiland, W. Westphal. **Nuclear instruments and methods in physics research: A 520** (2004). Pág. 606-609.
- [29] R. Jenkins y R.L. Snyder. **Introduction to X-ray powder diffractometry**. JhonWiley y SonsInc New York (1996)..
- [30] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, Journal Am.Chem. Soc, 60 (1938). Pag. 309-319.
- [31] Brown, LeMAY, Bursten y Murphy. **Química, La ciencia central**. Décimo primera edición (2009). Pag.1003-1004.
- [32] Z. Yaakob, M. R. Yosfiah, L. J. Minggn, M. A. Ibrahim and W. R. W. Daud. **Effects of Ni and Pd metals catalyst on gamma alumina support**. Proceeding of the 1 international on natural resources engineering y technology (2006). Pag. 290-293.
- [33] D. W. Lee and B. K. Kim. **Nanostructured Cu-Al₂O₃ composite produced by thermochemical process for electrode application**. Elsevier (2004). Pág. 378-383.
- [34] J. E. Huheey. **Química inorgánica**. Harla segunda edición (1981). Pag. 279.

- [35] F. Sanchez-De la Torre, J. Rivera de la Rosa, B. I. Kharisov and C. J. Lucio-Ortiz. **Preparation and characterization of Cu and Ni on alumina cupports and their use in the synthesis of low-temperature metal-phthalocyanine using a parallel-plate reactor.** Materials Journal (2013).
- [36] Abolfazl Gharibi Kharaji, Ahmad Shariati and Mohammad Ali Takassi. **A novel γ -alumina supported Fe-Mo bimetallic for reverse wáter gas shift reaction.** Chinese Journal of Chemical Engineering (2013). Pág. 1007-1014.
- [37] Q. Zhang, J. Xu, F. Fan, D. Sun, G. Xu, S. Zhang and Z. Zhu. **Application of porous anodic alumina monolith catalyst in steam reforming of dimethyl ether: Cu/ γ -Al₂O₃/Al catalyst degradation behaviors and catalytic activity improvement by pre-competition impregnation method.** Elsevier (2014). Pag. 52-59.
- [38] K. Pansanga, N. Lohitharn, A. C. Y. Chien, E. Lotero, J. Panpranot, P. Praserthdam and J. G. Goodwin Jr. **Copper-modified alumina as a support for iron fischer-tropsch synthesis catalysts.** Elsevier Applied Catalysis A: General 332 (2007). Pág. 130-137.
- [39] A. F. Wells. **Química inorgánica estructural.** Editorial Reverte, (1978). Pág. 474.
- [40] Y. Ling, M. Long, P. Hu, Y. Chen and J. Huang. **Magnetically separale core-shell structural γ -Fe₂O₃@Cu/Al-MCM-41 nanocomposite and its performance in heterogeneous fenton catalysis.** Elsevier: Journal of Hazardous Materials 264 (2014). Pág. 195-202.
- [41] C. Dan, E. J. Popovici, F. Imre-Lucaci, N. Popovici, P. Marginean and I. Silaghi-Dumitrescu. **Synthesis and characterisation of some copper oxide catalysts for ozone decomposition.** Journal of optoelectronics and advanced materials, Vol 10, No. 9, (2008). Pág. 2234-2236.
- [42] X. Yao, F. Gao and L. Dong. **The application of incorporation model in γ -Al₂O₃ –supported single and dual metal oxide catalysts: A review.** Elsevier; Chinese Journal of Catalysis 34 (2013). Pág. 1975-198

