



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**"SINTESIS, CARACTERIZACION Y DETERMINACION DE LA
ACTIVIDAD CATALITICA DE CATALIZADORES DE Au
SOPORTADOS EN $TiO_2 - SiO_2$ "**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A:
EMMA ELISA ORTIZ ISLAS

ASESORES:

Q. VICTORIA O. HERNANDEZ PALACIOS
M.C. JUAN NAVARRETE BOLAÑOS

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 29 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

" Síntesis, caracterización y determinación de la actividad
catalítica de catalizadores de Au soportados en TiO₂- SiO₂"

que presenta la pasante: Emma Elisa Ortiz Islas
con número de cuenta: 8401716-5 para obtener el TITULO de:
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU".
Cuautitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 22 de Mayo de 1997

PRESIDENTE	<u>M. en C. Adolfo Obaya Valdivia</u>
VOCAL	<u>C. Ana Ma. Velázquez Sánchez</u> <i>(Firma)</i>
SECRETARIO	<u>C. Victoria Oralia Hernández Palacios</u> <i>(Firma)</i>
PRIMER SUPLENTE	<u>M. en C. Guillermo Paniere Carrillo</u> <i>(Firma)</i>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>C. Ofelia Vega Vázquez</u> <i>(Ofelia Vega) 21/ Mayo/97</i>

AGRADECIMIENTOS.

AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO (IMP). POR TODAS LAS FACILIDADES PRESTADAS PARA EL DESARROLLO DE LA PRESENTE TESIS.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO. POR LOS CONOCIMIENTOS ADQUIRIDOS EN SUS AULAS, DURANTE MI PASO EN SUS ESCUELAS (CCH-AZCAPOTZALCO Y FES-CUAUTILÁN).

A LOS ASESORES:

Q. VICTORIA HERNÁNDEZ PALACIOS. POR SU TIEMPO, SUS SUGERENCIAS Y COMENTARIOS; PARA EL MEJORAMIENTO DE LA PRESENTE TESIS.

DR. JUAN NAVARRETE, POR HABERME DADO LA OPORTUNIDAD DE ADQUIRIR CONOCIMIENTOS NUEVOS SOBRE CATÁLISIS, POR SU ASESORIA, POR COMPARTIR SUS CONOCIMIENTOS Y POR EL APOYO QUE ME BRINDO DURANTE EL DESARROLLO DE LA PRESENTE TESIS.

A LA DRA. MA. ELENA LIANOS. POR SU COLABORACIÓN EN LA PARTE DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

A LOS SINODALES. POR EL TIEMPO QUE DEDICARÓN EN LA REVISIÓN DE LA TESIS, ASI COMO SUS SUGERENCIAS CONSTRUCTIVAS.

A MIS COMPAÑEROS DEL IMP: MA. ELENA MANRIQUEZ, GONZALO, PACO, LUISA, ROSY, ARACELI.

AGRADECIMIENTOS.

DEDICO ESTA TESIS Y AGRADESCO A MIS PADRES: MARTIN ORTIZ ORTIZ Y MARTHA ISLAS CRUZ. POR TODO SU APOYO INCONDICIONAL QUE SIEMPRE HAN DEMOSTRADO.

A MI HERMANO: AMANDO ORTIZ ISLAS POR EL APOYO QUE ME BRINDO DURANTE EL DESARROLLO DE LA PRESENTE.

A MIS HERMANAS: VERONICA, ELIZABETH Y TERESA. POR TODOS LOS MOMENTOS QUE HEMOS PASADO JUNTAS.

**A LAS FAMILIAS: ORTIZ TORREZ
PÉREZ ORTIZ
ORTIZ ISLAS**

LA PRESENTE TESIS FUE REALIZADA EN EL INTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO, GERENCIA DE CATALIZADORES. BAJO LA ESESORIA DEL DR. JUAN NAVARRETE BOLAÑOS. CON APOYO DEL PROGRAMA: FORMACIÓN DE INVESTIGADORES TÉCNICOS ESPECIALISTAS PARA LA INDUSTRIA PETROLERA, SUBPROGRAMA "ESTANCIA PROFESIONAL" I A Y DEL PROYECTO EOC-7501.

ÍNDICE.

	Pág.
OBJETIVOS	i
INTRODUCCIÓN	ii
I. CATÁLISIS HETEROGÉNEA	1
I. 1 HISTORIA.	1
I. 2 TIPOS DE CATÁLISIS.	2
I. 3 DEFINICIÓN DE CATALIZADOR.	3
I.4 CLASIFICACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.	3
I. 5 ADSORCIÓN SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS.	4
I. 5.1 TIPOS DE ISOTERMAS.	6
I. 6 PROPIEDADES ÁCIDAS Y BÁSICAS EN SUPERFICIES SÓLIDAS.	11
I. 7 OBTENCIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.	12
I. 7.1 FACTORES CARACTERÍSTICOS.	12
I. 7.2 FACTORES DE PREDICCIÓN.	16
I. 7.3 FACTORES DE INFLUENCIA.	17
I.8 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.	20

II. APLICACIONES INDUSTRIALES DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.	25
II. 1 OXIDACIÓN	25
II. 2 HIDROGENACIÓN DE HIDROCARBUROS.	26
II. 3 PURIFICACIÓN.	27
II. 4 PROSPECTIVAS DE CATALIZADORES DE ORO.	29
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	32
III. 1 REACTIVOS Y EQUIPOS DE TÉCNICAS USADAS.	32
III. 2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ORO.	39
III. 3 CARACTERIZACIÓN.	40
III. 3.1 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.	40
III. 3.2 RAYOS X.	41
III. 3.3 ANÁLISIS DE TEXTURA.	41
III. 3.4 ANÁLISIS TÉRMICO.	42
III.3.5 TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS.	42
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	45
IV. 1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ORO.	45
IV. 2 PROPIEDADES DE TEXTURA.	46
IV. 3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.	52
IV.4 CARACTERIZACIÓN POR ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS.	54

IV. 4.1 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ÁCIDO-BASE.	59
IV. 4.2 DETERMINACIÓN DE ADSORCIÓN DE GASES.	61
IV. 5 RAYOS X.	64
IV. 6 TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS.	68
IV. 7 ACTIVIDAD CATALÍTICA.	69
V. CONCLUSIONES.	79
VI. REFERENCIAS.	82

OBJETIVOS.

Sintetizar soportes a base de soluciones sólidas binarias de óxidos metálicos por el método sol-gel, para depositar un metal activo, el oro en el.

Caracterizar los catalizadores sintetizados.

Determinar la actividad catalítica del metal activo Au disperso sobre soportes de soluciones sólidas (TiO_2 - SiO_2) en la reacción de hidrogenación de CO.

INTRODUCCIÓN.

Los materiales cerámicos han sido una parte esencial del crecimiento, prosperidad, seguridad y calidad de la vida del ser humano desde la antigüedad; sin embargo, sólo en los últimos 25 años, y particularmente a partir de la década pasada, han tomado forma y tenido reconocimiento los fundamentos de la llamada ciencia de los materiales.

Sin nuevos materiales cerámicos o mejoras en los ya conocidos y su eficiente producción, nuestro mundo actual de aparatos modernos, máquinas, computadoras, automóviles, aeronaves, etc, no podría existir. Es por ésto que los científicos dedicados a esta rama de la ciencia continúan en el umbral de ésta y otras áreas del conocimiento, con el fin de lograr nuevos niveles en el entendimiento y control de las unidades básicas de la construcción de los materiales: átomos, moléculas, cristales y arreglos amorfos no cristalinos.

Cuando un material cerámico es creado y/o modificado, las propiedades o fenómeno (catalítico) que exhibe, están asociados e íntimamente relacionados con su composición y estructura en todos los niveles, incluyendo los átomos presentes; es decir, cómo se encuentran agregados y si la estructura es producto de algún proceso de síntesis o es natural.

La síntesis de los materiales, su composición y su estructura, las propiedades y comportamiento de los mismos, se encuentran ampliamente interconectados y en su conjunto definen la ciencia de los materiales.

Dentro del campo de los materiales cerámicos, pueden ser localizados sólidos con características especiales que afectan muy diversos procesos relacionados con los fenómenos químicos y que son conocidos como catalizadores. Éstos modifican la velocidad de reacción y pueden llegar a ser ampliamente selectivos, cuando se obtienen diferentes productos.

La mayoría de los productos químicos industriales son producidos con catalizadores, de manera que el desarrollo de materiales corre de la mano con la mejora o invención de los mismos.

Los sistemas binarios de óxidos diluidos, en los cuales el óxido de un metal de transición está contenido en la matriz del óxido de otro metal, ha sido objeto de estudios en relación a los efectos de cambios de simetría de los elementos metálicos superficiales sobre la actividad catalítica y las propiedades adsorptivas de la mezcla.

Una mezcla homogénea a nivel molecular de diversos óxidos dan lugar a la formación de soluciones sólidas. Es de gran importancia para la adsorción y la catálisis que los cationes se encuentren segregados o distribuidos ordenadamente en el volumen másico total del sólido.

Los métodos recientes de síntesis y caracterización de sólidos han llevado a un enorme progreso en el conocimiento de las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los materiales, lográndose obtener nuevos compuestos o mejorando las propiedades de los ya existentes.

En los últimos años se han utilizado, con gran éxito, técnicas de síntesis química a bajas temperaturas para preparar materiales de óxidos, los cuales, permiten el control de las propiedades físicas y químicas desde el inicio de la reacción, guiando la

polimerización de los mismos mediante la variación de los parámetros de síntesis. De los métodos químicos el más estudiado es el método sol-gel.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja, pueden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La fase activa, como su nombre lo indica, es directamente responsable de la actividad catalítica, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros y de los cobaltos), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarlo. El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. El promotor es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

Los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación son esencialmente los metales del grupo VIII B de la tabla periódica (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, etc.) y el cobre del grupo IV B.

La utilización de convertidores catalíticos para el control de emisión de contaminantes en los escapes de los automóviles es una de las aplicaciones más nuevas de los catalizadores. Los contaminantes usuales provenientes de los escapes de los automóviles son el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NOx) y los hidrocarburos (HC). Los catalizadores utilizados para el control de estos contaminantes son los metales de transición como el Pt (platino), Pd (paladio), Rh (rodio) y Ru (rutenio).

Actualmente se han encontrado reportes sobre la actividad que tienen el oro en la hidrogenación de CO y CO₂, así como en la oxidación de CO, por lo que estos catalizadores pueden ser una alternativa para emplearlos no sólo en controlar la emisión de CO en los automóviles; si no que también pueden ser utilizados en un número de aplicaciones prácticas como son la purificación de aire en casas y oficinas y el control de emisión de CO en la industria entre otras.

Además el oro presenta otra alternativa con respecto a la economía, ya que éste es más económico* que los empleados actualmente en combatir las emisiones contaminantes en automóviles, como el Pt (platino).

Por lo anterior se plantea la siguiente hipótesis:

Si el oro se dispersa en soportes sólidos, entonces éstos presentaran actividad catalítica.

Los objetivos planteados en este trabajo son:

- 1) Sintetizar soportes a base de soluciones sólidas binarias de óxidos metálicos por el método sol-gel, para depositar un metal activo (Au) en ellos.
- 2) Caracterizar los catalizadores sintetizados.
- 3) Determinar la actividad catalítica del metal activo Au disperso sobre soportes de soluciones sólidas (TiO₂-SiO₂) en la reacción de hidrogenación de CO.

El trabajo consta de 4 partes, en el capítulo I se presentan generalidades sobre la catálisis heterogénea, ya que es ésta es la que se emplea en la reacción de hidrogenación de CO; también se hace referencia sobre algunos factores que se deben

* LAROUSE TEMÁTICO VOL. 3 MEXCO, 1993

considerar en los catalizadores heterogéneos, los tipos de isotermas de adsorción que hay, así como la utilización de éstas. Se habla también sobre la metodología sol-gel.

En el capítulo II se presentan algunas aplicaciones industriales, en la industria petroquímica. Se habla también de las perspectivas que tienen los catalizadores de oro soportado principalmente en óxidos metálicos, para ser empleado en la purificación del medio ambiente.

En el capítulo III se describe el desarrollo experimental del trabajo, éste se divide en tres partes.

En la primera se describe el procedimiento de síntesis, hasta obtenerlos ya listos para la reacción catalítica.

En la segunda parte se refiere a la caracterización de los soportes y catalizadores sintetizados, en donde se emplearon técnicas de rayos X, termogravimétricas, estudios de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), microscopía electrónica y adsorción de nitrógeno.

En la tercera parte se determina la actividad catalítica de los catalizadores de oro soportados; asimismo, se hace la comparación de éstos con los soportes puros (sin oro) para determinar las diferencias; a través de la reacción de hidrogenación de CO, ya que por las referencias bibliográficas el oro es empleado principalmente en la remoción de CO y CO₂.

En el capítulo IV y V se encuentran los resultados y análisis de éstos y las conclusiones, respectivamente.

I. CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

I.1 HISTORIA.

EL término catálisis lo introdujo Berzelius en 1836 al tratar de describir una "fuerza" que dirigía una reacción química en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no tomaban parte en ella

Sin embargo, se conocen estudios de descomposición catalítica anteriores a la definición dada por Berzelius, tal es el caso de la hidrólisis del almidón en presencia de ácidos minerales (Parmentier, 1781; Kirchoff, 1812) La combustión del hidrógeno en presencia del platino dividido (Doveriner, 1822) parece ser el primer ejemplo de catálisis heterogénea por un metal

Las grandes aplicaciones industriales coinciden con el desarrollo del estudio sistemático de estos fenómenos, de esta forma, se llevó a mayor escala la síntesis del anhídrido sulfúrico en 1838 (Kuhlman) y la síntesis del amoniaco en 1915 (Haber).

Actualmente, estos fenómenos son la parte medular de los procesos químicos aplicados a gran escala.

El desarrollo de la industria petroquímica reposa en el avance existente del entendimiento de este fenómeno, que hace siglo y medio pasaba desapercibido al entendimiento del ser humano¹.

1.2 TIPOS DE CATÁLISIS.

CATÁLISIS ENZIMÁTICA. La catálisis enzimática es aquella que se lleva a cabo, gracias a la injerencia de enzimas activas, las cuales son catalizadores biológicos macromoleculares, responsables de llevar a cabo una gran variedad de transformaciones químicas que ocurren en la naturaleza².

CATÁLISIS HOMOGÉNEA. En este tipo, el catalizador está en la misma fase que los reactivos y productos. Ejemplos son la hidrólisis de ésteres por ácidos (líquido - líquido), oxidación de SO_2 por NO_2 (vapor - vapor) y la descomposición del KClO_4 por MnO_2 (sólido - sólido)³.

CATÁLISIS HETEROGÉNEA. El término catálisis heterogénea se aplica a sistemas de reacción catalizadas por un cuerpo en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes. Ejemplo, sistemas gaseosos catalizados por sólidos, a este tipo de procesos se le suele denominar catálisis por contacto⁴.

El fenómeno de catálisis heterogénea involucra una serie de pasos como son: el transporte de reactivos a la superficie catalítica, el contacto reacción química, el paso de productos a la fase gaseosa. La etapa más lenta impone su rapidez al conjunto reaccionante.

Para que un estudio sea válido, desde el punto de vista cinético químico, es necesario conjuntar las condiciones necesarias para que el paso de "contacto-reacción" sea el más lento.

La masa de contacto, como se empezó a llamar al cuerpo o sistema de cuerpos que catalizan una reacción, está formada por diversas entidades que cumplen una función específica.

I.3 DEFINICIÓN DE CATALIZADOR.

Un **CATALIZADOR** es una entidad que **acelera** u orienta una **reacción** química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto⁵.

I.4 CLASIFICACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

En la catálisis heterogénea, Roginski divide los sólidos activos en dos clases⁶.

PRIMERA CLASE: Catalizadores conductores de la corriente eléctrica. Estos sólidos incluyen metales (Ni, Co, Mo, etc.) y a un importante grupo de compuestos llamados semiconductores, porque su conductividad aumenta con la temperatura (ZnO, Cr₂O₃, NiO, etc.).

Estos cuerpos poseen cargas móviles en toda la masa del sólido, lo que explica un cierto número de propiedades fisicoquímicas, entre ellas, la conductividad eléctrica y la absorción de la luz (cuerpos coloridos).

Las propiedades catalíticas de conductores y semiconductores son similares: son activos en las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, oxidación; además, interaccionan con los mismos gases simples (H₂, CO, CO₂...)

SEGUNDA CLASE: Catalizadores no conductores (aislantes), estos sólidos son generalmente incoloros. Son cuerpos iónicos, la mayoría de las veces cristalizados, o geles amorfos sin cargas móviles en la masa. La conductividad eléctrica que aparece a altas temperaturas, es debida a una migración de iones análoga a la electrólisis. A la temperatura a la que la catálisis se lleva a cabo, esta conductividad no guarda ninguna importancia.

Los sólidos aislantes catalizan reacciones generalmente atribuibles a los ácidos en catálisis homogénea .

El prototipo de esta clase de catalizadores es el catalizador de desintegración "Silice - Alúmina".

1.5 ADSORCIÓN SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS.

Un sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo del tamaño de las partículas que lo componen y de la porosidad del mismo. Entre más pequeña es una partícula más grande es su área específica. La porosidad es una propiedad de textura muy importante, porque la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por paredes de cavernas internas del sólido. En los sólidos utilizados como soportes o catalizadores, el área externa es indispensable en relación al área interna de contacto. Además, el área media de los poros predetermina la forma del transporte de reactivos y productos entre la fase fluida y adsorbida.

La catálisis heterogénea presupone la adsorción de al menos uno de los constituyentes del medio reaccionante. Pero se trata de un tipo bien determinado de adsorción. Se distinguen en efecto dos tipos de adsorción⁷: 1) Física y 2)Química.

1) ADSORCIÓN FÍSICA o FISISORCIÓN: Es similar a una condensación sobre la superficie adsorbente, hay en efecto la formación de enlaces de Van Der Waals no solamente entre la molécula de fluido y la superficie, sino también entre las moléculas de fluido.

Estas moléculas se agrupan unas sobre otras y de esta manera el número de capas sucesivas que se forman se eleva a medida que aumenta la presión parcial del adsorbato, hasta su valor máximo (P_0), que es la presión de vapor saturante a la temperatura del experimento, en estos momentos existe (sólo en casos de retardo) condensación de líquido a través de todo el espacio; dicho de otra manera, existe un número infinito de capas de moléculas adsorbidas.

Así, cuando un sólido áltamente disperso se expone dentro de un espacio cerrado a un gas o a un vapor, a una Presión y Temperatura definida, el sólido comienza a adsorber el gas; esto se manifiesta por una reducción gradual de la presión del gas. La cantidad de gas adsorbida puede calcularse a partir de la caída de presión por medio de las leyes del estado gaseoso, si los volúmenes del recipiente y del sólido son conocidos. Para un gas y un sólido mantenidos a una temperatura fija, la isoterma tendrá la forma siguiente:

$$V_a = f(P)_{T, \text{ gas, sólido}}$$

ISOTERMAS .

En los experimentos de adsorción, la presencia de poros conduce a diversas formas características de isotermas que han sido clasificadas en 5 tipos generales por **BRUNAUER, DEMING, TELLER**, las cuales se muestran en las siguientes figuras.

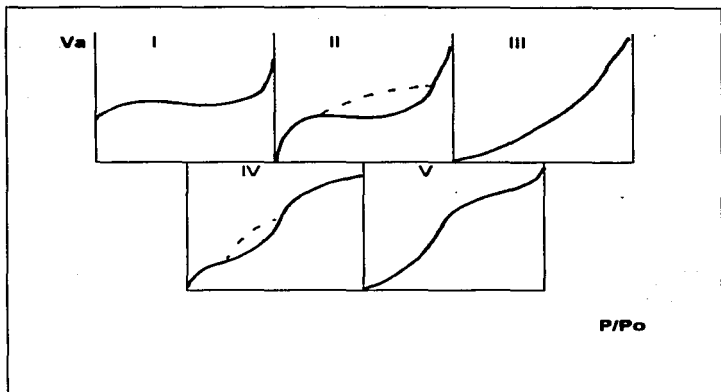


FIGURA 1.1 TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Estas isotermas se obtienen graficando el volumen adsorbido (V_a) en función de la presión relativa (P/P_o). Las isotermas I y IV son fundamentales, ya que las otras tres se derivan de ellas. La línea punteada corresponde a la curva de desorción o histéresis.

El tipo I o tipo de Langmuir, corresponde a sólidos no porosos o microporosos⁹ de diámetro inferior a 15 Å, la forma tiene su origen en la formación de capas monomoleculares (monocapa) de gas adsorbido.

Los tipos II y IV, son relativamente comunes, se observan sobre los sólidos macroporosos⁹ con diámetro de poro de 500 Å, la forma tiene su origen en la formación de capas multimoleculares a lo largo de la adsorción.

El tipo V, que se deriva del tipo III, es poco frecuente, puede presentarse en sólidos de cualquier porosidad, con la particularidad de que las moléculas de adsorbato interaccionan con mayor fuerza entre sí que con la superficie adsorbente.

Desde el punto de vista matemático la fisisorción ha sido descrita por diversos autores, siendo el modelo de multicapas el más utilizado en forma práctica.

MODELO DE BET (Brunauer, Hemmet, Teller).

Las hipótesis que emplea la teoría BET son:

- a) Existe un equilibrio de condensación- evaporación de multicapas moleculares en la superficie en todo el rango de presión relativa.
- b) En la adsorción sobre las moléculas mismas, es decir en la formación de la segunda capa en adelante, intervienen los mismos parámetros que en la licuefacción del gas.

En equilibrio de adsorción-desorción, la extensión de las capas de diversos espesores permanece constante y se materializa su estado dinámico, suponiendo que la velocidad de su formación es igual a su velocidad de desaparición .

De esta forma, escribiendo el equilibrio de cada una de las capas sucesivas y homogeneizadas en función de la superficie limpia, se define el área superficial como la sumatoria de todo el conjunto de áreas y el volumen adsorbido en términos de volúmenes de monocapa, obteniéndose finalmente la siguiente transformación lineal de la isoterma de adsorción, la cual puede aplicarse para valores inferiores de 0.5 de presión relativa ($P/P_o < 0.5$).

$$\frac{P}{V(P_oP)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_o} \quad (1.1)$$

donde:

P = presión de equilibrio

P_o = presión saturante

C = constante característica del adsorbato

V_m = Volumen de la mono capa

La cantidad del primer miembro es una función lineal de la presión relativa, obteniéndose la pendiente y la ordenada al origen, los valores de la constante C y el volumen de la monocapa (V_m).

Aplicación de la ecuación de BET a la isoterma del tipo II .

Si llamamos:

α = Pendiente de la ecuación (1.1) = $M(C-1)/CV_m$

β = Ordenada al origen de la ecuación (1.1) = $1/CV_m$

Se puede demostrar que :

$$C = (\alpha / \beta) + 1 \quad (1.2)$$

$$V_m = 1 / (\alpha + \beta) \quad (1.3)$$

A partir del volumen de la monocapa (V_m), se puede calcular la superficie específica del adsorbato (S) mediante la siguiente expresión:

$$S = (V_m/M) \cdot N \cdot A_m \cdot A^{-20} \quad (1.4)$$

donde:

S = a la superficie específica (m^2/g)

V_m = volumen de la monocapa (g -adsorbato/ g -sólido) (C.N)

M = peso molecular del adsorbato (g/g -mol)

N = número de Avogrado (6.02×10^{23} , moléculas/ g -mol)

A_m = área transversal del adsorbato (Å)² (15.4 Å^2 para el nitrógeno)

2) ADSORCIÓN QUÍMICA O QUIMISORCIÓN.

Cuando se realiza una adsorción en función de la temperaturas, a bajas temperaturas existe un equilibrio adsorción-desorción, correspondiente a la fisisorción. A temperaturas más elevadas existe un nuevo equilibrio de adsorción-desorción éste corresponde a la quimisorción.

La quimisorción es una verdadera reacción química, involucra un intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente. En cuanto a reacción química presenta las siguientes particularidades:

* La quimisorción se para cuando el adsorbato no tiene contacto directo con la superficie, por consiguiente ésta se lleva a cabo en capa unimolecular.

* La quimisorción es selectiva. Ciertas especies no quimisorben si no están sobre ciertas fases activas.

*La quimisorción es una etapa intermedia indispensable en un proceso catalítico.

De acuerdo a los conceptos de Langmuir, Jorge y Watson¹⁰, las reacciones que tienen lugar en la superficie de catalizadores sólidos, transcurren de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse por las siguientes etapas:

1. Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
2. Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
3. Adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador.
4. Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.

7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

Los pasos 1, 2, 6 y 7 son procesos de tipo físico, mientras que los 3, 4, 5 corresponden a fenómenos de naturaleza química. Las etapas 1 y 7 vienen determinadas por la dinámica molecular del sistema y, principalmente, por las características difusionales de reactivos y productos. La estructura porosa del catalizador y la velocidad de la transformación química, condicionan básicamente los fenómenos que tienen lugar en los pasos 2 y 6. Las etapas 3 y 5 dependen de las energías de activación de la adsorción y desorción de los reactivos y productos que intervienen en el proceso, así como la extensión de la propia reacción química; la etapa 4 está determinada por las características de la transformación química que tienen lugar con especies adsorbidas.

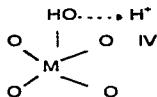
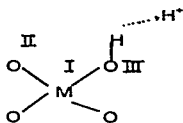
1.6 PROPIEDADES ÁCIDAS Y BÁSICAS EN SUPERFICIES SÓLIDAS.

Está demostrada la presencia de centros activos básicos y ácidos en la superficie de los sólidos aislantes.

En términos generales, un sólido ácido es un sólido en el cual el color de un indicador básico cambia de color o un sólido en el cual una base es químicamente adsorbida. Siguiendo los conceptos de Brønsted y Lewis, un sólido ácido muestra una tendencia para donar un protón o aceptar un par electrónico y una base sólida tiende a aceptar un protón o donar un par electrónico¹¹.

En una superficie iónica donde los iones pueden formar enlaces coordinados, los cationes son centros ácidos de Lewis (I) y, los son aniones centros básicos de Lewis (II); si los aniones contienen hidrógeno, este puede disociarse funcionando el centro como un ácido Brønsted(III). Por otro lado, el

agua coordinada con centros ácidos Lewis pueden disociarse originando centros Brønsted (IV).



Los estudios de Infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) de adsorción de Piridina en superficies sólidas hace posible distinguir entre sitios ácido Brønsted y sitios ácidos de Lewis, conociendo la cantidad de éstos independientemente.

El espectro de piridina enlazada coordinadamente en la superficie es muy diferente que para el ion piridonio.

Sitios Lewis a 1455 cm^{-1} piridina coordinada (ion piridínico).



Sitios Brønsted a 1545 cm^{-1} ion piridonio.



Esto permite diferenciar los tipos de sitios ácidos en la superficie de un sólido ácido (M es un metal).

1. 7. OBTENCIÓN DE CATALIZADORES.

1.7. 1 FACTORES CARACTERÍSTICOS.

Entre los factores que determinan de una forma microscópica el diseño de un nuevo catalizador heterogéneo, pueden destacarse los siguientes: actividad para la reacción, selectividad, área superficial y distribución de poros, propiedades químicas, propiedades físicas, regeneración, precio y disponibilidad de las materias primas¹².

ACTIVIDAD PARA LA REACCIÓN. La actividad puede definirse como la cantidad de reactivos que se transforma (en determinadas condiciones operacionales que incluyen temperatura, presión y velocidad espacial) al entrar en contacto con el catalizador. Un catalizador que presenta una actividad elevada, permitiría llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión conveniente y bajo tiempo de contacto; como resultado, se minimizan posibles degradaciones térmicas, disminuye el aporte de energía y puede reducirse el tamaño del reactor.

En cuanto a rendimientos, es necesario referirlos a las condiciones de operación que se definan en las características del proceso. Generalmente, se tienen en cuenta dos aspectos mutuamente complementarios: el consumo del catalizador por tonelada de producto fabricado y las toneladas del producto obtenido por hora y kilogramo del catalizador.

SELECTIVIDAD. En general, se entiende por selectividad de un determinado producto, la cantidad del mismo obtenida en relación al total del reactante transformado. Sin duda la selectividad es uno de los factores de mayor

importancia en la consideración de un catalizador. Valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de los productos indeseables y, en general, un mayor costo de operación.

ÁREA SUPERFICIAL Y DISTRIBUCIÓN DE POROS. Es característico de los catalizadores heterogéneos presentar una estructura microporosa de notable complejidad, que puede llegar a tener una superficie interna superior a los 1000 m²/g. Las reacciones catalíticas son fenómenos superficiales y por tanto se verán favorecidas por catalizadores de área elevada; sin embargo, conviene tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir la libre entrada y salida de reactantes y productos de la reacción. Por lo tanto se ha de llegar a un compromiso entre la distribución del tamaño de los poros y la superficie total de catalizador que puede discutirse siguiendo planteamientos de gran complejidad, donde intervienen fenómenos de transferencia de materia y calor y la cinética de la propia reacción química.

Por otro lado, en un gran número de reacciones, áreas superficiales elevadas facilitan la degradación del producto a obtener, en estos casos se prefiere el uso de catalizadores de superficie relativamente baja, con objeto de conseguir valores de selectividad adecuados al producto deseado.

PROPIEDADES QUÍMICAS. Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi invariantes frente al tiempo de utilización. La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados "venenos" frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que han de transformarse.

En general, el fenómeno de envenenamiento es un problema de selectividad de adsorción. Es decir, los llamados venenos se adsorben sobre el catalizador fuertemente y en forma preferencial impidiendo así que las moléculas

de los reactivos tengan oportunidad de transformarse sobre los centros activos. En otras ocasiones los venenos no solamente originan la eliminación de centros catalíticamente activos, sino que actúan como nuevos centros, catalizando la reacción a productos indeseables.

Existen otras sustancias denominadas promotores, cuyo efecto es el contrario, es decir, su presencia en el catalizador en pequeñas cantidades aumenta la velocidad de la reacción en forma considerable. Su acción es muy específica, de forma que siendo útiles en una determinada reacción carecen de efecto o lo tienen opuesto en sistemas análogos.

PROPIEDADES FÍSICAS. En los reactores de lecho fijo el catalizador debe soportar el peso de la columna que constituye la masa catalítica en el interior del reactor.

Los catalizadores deben también presentar una buena resistencia a la abrasión y erosión. En los reactores catalíticos de lecho fijo, los gases, reactivos o diluyentes pasan a través de la masa catalítica a elevadas velocidades, lo que en algunas ocasiones provoca su deterioro. Iguales consecuencias pueden ocasionar las vibraciones y variaciones bruscas en la presión o en la regularidad del gasto. Estos aspectos son de capital importancia en los catalizadores que trabajan en lecho móvil, ya sea el caso del llamado lecho fluizado o bien en aquellos que el catalizador se somete a recirculación parcial o continua.

REGENERACIÓN. La actividad de un catalizador, es decir, el número de moles de reactivo que es capaz de transformar por unidad de tiempo y por unidad de masa, tiende a disminuir con el tiempo de empleo. Esta variación decreciente y continua del catalizador se denomina desactivación. Cuando la desactivación se realiza lentamente, se llama "envejecimiento", en tanto que cuando es brusca generalmente se trata de un fenómeno de envenenamiento. Una tercera forma de desactivación es la originada por el depósito de carbono sobre la superficie del catalizador.

Por regla general, la estructura y textura de los catalizadores son termodinámicamente inestables a la temperatura a la cual se les emplea y ésta es la razón fundamental del envejecimiento. Las causas más comunes de este fenómeno son: recristalización de la masa catalítica, aumento del tamaño de las partículas activas con la consiguiente disminución del área activa expuesta, la reacción química entre los distintos componentes del catalizador que lo hacen evolucionar a formas inactivas, pérdida de materia activa.

Diversos fenómenos de desactivación son parcialmente reversibles. En estos casos, mediante tratamientos denominados de regeneración o reactivación, puede conseguirse la recuperación total o parcial de las propiedades iniciales del catalizador.

Las operaciones de regeneración más frecuentes son: quemado de los depósitos de carbón, desorción de las impurezas depositadas mediante arrastre con corrientes gaseosas y adición de reactivos.

PRECIO Y DISPONIBILIDAD DE LA MATERIA PRIMA. El costo de producción del catalizador, así como la disponibilidad de las materias primas necesarias para su fabricación, son factores que hay que considerar en forma paralela a las características fisicoquímicas del mismo. Un balance de estos factores permitirá diseñar un catalizador cuyo funcionamiento pueda resultar adecuado desde el punto de vista de las operaciones industriales y la economía global del proceso.

1. 7. 2. FACTORES DE PREDICCIÓN.

Con objeto de predecir el comportamiento de ciertos catalizadores se ha tratado de desarrollar correlaciones entre su actividad catalítica y factores geométricos y electrónicos de los sólidos que los componen.

FACTOR GEOMÉTRICO. Se han encontrado numerosos sistemas catalíticos donde la distancia entre los átomos de la superficie del catalizador parece afectar el valor de la energía de activación de la etapa de adsorción.

Por otro lado, en ciertas reacciones los diferentes planos cristalinos de un sólido pueden presentar distinta actividad catalítica; sin embargo, la utilización de técnicas de difracción de electrones de baja energía y microscopía electrónica ha puesto de manifiesto los grandes cambios de la configuración que tienen lugar en la superficie del sólido durante el proceso catalítico. Además, el espacio interatómico del sólido se mide generalmente por difracción de rayos X.

FACTOR ELECTRÓNICO. Se han intentado relacionar las propiedades electrónicas de los metales y semiconductores con la actividad catalítica de estos sólidos. Los intentos se pueden considerar infructuosos en cuanto a los metales y semiconductores elementales. Para semiconductores compuestos, óxidos y sulfuros de los metales de transición, existen correlaciones interesantes entre los electrones de los orbitales d de los cationes y la actividad catalítica.

1. 7. 3. FACTORES DE INFLUENCIA.

Cuando los catalizadores se encuentran dispersando la fase activa sobre un medio poroso, junto con las propiedades características anteriormente comentadas, se presentan otra serie de factores que pueden afectar sensiblemente el comportamiento de un catalizador.

Las posibles consideraciones sobre los catalizadores así obtenidos, pueden resumirse en tres puntos: efecto de la estructura porosa sobre el

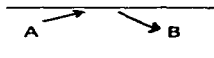
comportamiento del catalizador, efecto del grado de dispersión e interacción fase activa- soporte

EFEECTO DE LA ESTRUCTURA POROSA. A este respecto es interesante leer el artículo¹³, donde con base en modelos simples y teniendo en cuenta, tanto la reacción superficial, como la difusión a través de los poros, llega a la conclusión de que la estructura porosa puede afectar la energía de activación, el orden de reacción y la selectividad de un proceso catalítico.

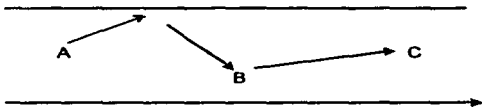
El efecto sobre la selectividad puede visualizarse con apoyo de un esquema simple. Si la reacción,



se lleva acabo con un catalizador de poros grandes es más probable la obtención del producto B que si los poros son finos. Las moléculas A entran en contacto con la pared del poro grueso para luego desorberse en forma B.



Si los poros son finos, el número de contacto con la superficie del mismo será mayor y en consecuencia la selectividad al producto C aumentará.



En general, una mayor superficie del catalizador supone una mayor actividad del mismo y un menor radio medio de poro provoca la disminución de los valores de la selectividad a productos intermedios.

Otro aspecto interesante del efecto de la estructura porosa es el relacionado con los catalizadores que actúan selectivamente en función de la geometría de su estructura cristalina. En estos sistemas es fundamental la relación entre las funciones de las moléculas del reactante y las correspondientes al espacio atómico del catalizador.

EFECTO DEL GRADO DE DISPERSIÓN (tamaño del cristal). Otro factor que puede influir en las características funcionales de un catalizador es el grado de dispersión de la fase activa. El modo más exacto de conocer esta variable sería la determinación del tamaño y orientación de los cristales que se forman en la superficie del soporte, lo cual no siempre es posible, incluso existen catalizadores donde la fase activa está presente en concentraciones tan pequeñas que no llegan a formar agrupamientos.

El grado de dispersión puede definirse como el porcentaje de átomos o moléculas de fase activa, situadas en la superficie del catalizador, respecto del total presente en toda la masa catalítica.

INTERACCIÓN FASE ACTIVA SOPORTE. En la bibliografía se mencionan dos tipos de interacción: la directa y la que tiene lugar en los catalizadores bifuncionales. De entre los trabajos publicados sobre interacción directa fase activa-soporte, se pueden encontrar los siguientes 3 tipos, que cubren diversos aspectos de este efecto.

a) Interacción por inducción de valencia. Los estados de oxidación de los óxidos de los metales de transición, pueden estar influidos por la estructura cristalina del soporte.

b) Interacción por efecto electrónico. Esta considera el papel de la interacción electrónica fase activa-soporte en el comportamiento del catalizador, donde la función trabajo caracteriza el valor energético más próximo y disponible para extraer un electrón. El valor relativo del trabajo entre la fase activa y el soporte, determina la posición del nivel de Fermi, que debe existir en la correspondiente interfase y, por tanto, condicionar las propiedades electrónicas de la masa catalítica.

c) Interacción química. Este efecto es, con mucho, el más importante de los tres comentados aquí. Rymer y colaboradores¹⁴ estudiaron la oxidación, de monóxido de carbono con catalizadores de óxido de níquel soportado sobre alúmina o sílice. Como resultado de su investigación, propusieron un modelo donde la fase activa está formando dos fases diferentes, una de ellas asociada con la superficie del soporte, mientras que la otra es independiente del mismo y presenta la característica de la propia especie.

1. 8. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

Los métodos de preparación de catalizadores se basan fundamentalmente en dos sistemas¹⁵: A) Precipitación y formación de geles y B) Impregnación de los soportes.

A) PRECIPITACIÓN O FORMACIÓN DE GELES. En la década de los años 80 el proceso sol-gel fue muy utilizado en el área de vidrios y cerámicas,

teniendo un éxito inesperado por las grandes ventajas que ofrece el método. Aprovechando dichas ventajas, se pensó en la posibilidad de sintetizar soportes catalíticos y estudiarlos con detalle para posteriormente depositar un metal activo en ellos.

Proceso Sol - Gel: "sol-gel" es el nombre dado a un gran número de procesos que involucran una solución o un SOL, el cual se transforma en gel. El sol es una solución coloidal que puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro general 100Å en medio líquido.

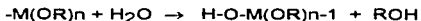
El gel es una sustancia donde las moléculas alcanza dimensiones macroscópicas, se extienden en la solución y que ha sido formado por una policondensación química. Existen esencialmente dos métodos para formar un gel: 1) Método coloidal; consiste en una desestabilización de un sol, ejm, Ludox (llamado comercialmente al gel de sílice) si se trata de geles de sílice., 2) Método de alcóxidos. Comprende la hidrólisis y polimerización de compuestos organometálicos (alcóxidos) los que se disuelven en alcoholes en presencia de una cantidad limitada de agua.

En el presente trabajo únicamente se discutirá el método de los alcóxidos, el cual se divide en dos partes.

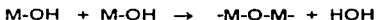
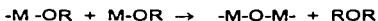
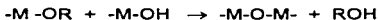
1) Etapa de preparación del gel. En ésta, los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan utilizando como solvente un alcohol, el cual también se obtienen como producto. Se tendrán diferentes tipos de intermediarios, los oligómeros del ácido correspondiente y oligómeros de éter, que finalmente se transforman en geles con una considerable cantidad de agua en su estructura y una microestructura cristalina no homogénea dentro del sólido amorfo.

En la reacción de polimerización reaccionan los grupos etoxilo (M-OEt) con los grupos hidroxilo (M-OH), y ésta determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

Hidrólisis:



Condensación:



Donde R es un grupo alquilo cualquiera y M un metal. Las reacciones ocurren casi simultáneamente y generalmente no se completan. Es importante hacer notar que la condensación tiene gran influencia sobre la gelificación y que dependiendo de las condiciones de reacción se puede llegar por un lado a la precipitación y, por otro, a la formación del gel. El mecanismo de reacción por el cual pasamos de una fase a dos fases es vía sustitución nucleofílica en medio básico y una sustitución electrofílica en medio ácido.

La cantidad de agua es importante, ya que dependiendo de ésta, se obtienen polímeros lineales o ramificados. Para cantidades menores de agua se han encontrado grupos no hidrolizados y por lo tanto oligómeros que tienden a ser lineales, mientras que para cantidades mayores de agua a la estequiometría, la hidrólisis tiende a ser total y en consecuencia se tendrán oligómeros ramificados.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales: Temperatura de reflujo, pH, concentración de agua, tipo de radical alquilo, naturaleza del solvente, tiempo de reacción.

II) Etapa de potsgelación. Se presenta después del punto de gelificación, incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y calcinación del gel, evaporación de agua, evaporación del solvente, desaparición de los residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios estructurales y microestructurales.

Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red, hasta formar un gel de mayor resistencia que se transformará en un sólido poroso (xerogel). El proceso de secado se lleva a cabo a una temperatura inferior a los 100 C, posteriormente el tratamiento térmico a temperaturas arriba de 200 C hasta 900 C, durante este proceso el gel se hace más denso y finalmente forma un vidrio, el cual ha perdido las impurezas y residuos orgánicos que pudieran contener aún del secado.

Se emplean diversas técnicas para el estudio de esta etapa: análisis térmico, análisis termogravimétrico, rayos X, microscopía electrónica, medidas de densidad.

El método sol-gel presenta ventajas sobre los ya conocidos en la síntesis de vidrios, cerámicas, soportes y catalizadores, las cuales se resumen a continuación:

- Los precursores alcóxido son fáciles de sintetizar
- Los materiales obtenidos tienen gran homogeneidad, ya que parten de una mezcla homogénea
- Es fácil introducir nuevos elementos en la red.
- Permite el control químico de las reacciones.

- Existe la formación de preredes inorgánicas en la solución.
- La velocidad de reacción y tipo de sólido final pueden ser controlados en la primer etapa mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos.
- Existe una alta pureza del producto final.
- Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie del sólido.

B) IMPREGNACIÓN DE SOPORTES. Este método es el procedimiento general de preparación de los catalizadores soportados.

Cabe distinguir las siguientes etapas:

- a) Evacuación del soporte poroso. Generalmente, el soporte se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones que puedan alterar sus propiedades fisicoquímicas.
- b) El soporte tratado se pone en contacto con una solución (generalmente acuosa) de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Si toda la solución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, se denomina "impregnación incipiente". En el caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, o bien se elimina el disolvente por evaporación o se separa la solución sobrante.
- c) Secado. Se utilizan sistemas convencionales.
- d) Descomposición. En la mayoría de los casos, la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente.

Este paso se realiza sometiendo el material a un tratamiento térmico, generalmente se trata con un oxidante (O_2) a temperatura apropiada.

e) **Activación y estabilización.** Se incluyen en esta etapa todos los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador. Si se requiere de metales, es necesario reducir (H_2) o de sulfuros, es necesario sulfatar (SO_4^{2-}).

II. APLICACIONES INDUSTRIALES DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

II. 1 OXIDACIÓN.

La oxidación parcial de hidrocarburos constituyen una importante vía de producción de intermediarios oxigenados en la industria química, representando las ventajas de los catalizadores, involucrado sólo en los Estados Unidos, alrededor de 110 millones de dólares al año, presentando el singular atractivo, de que usualmente se utilizan materias primas de bajo costo, pero asimismo, generalmente ocurren reacciones áltamente complejas y exotérmicas, por lo que un adecuado diseño del reactor es fundamental para suavizar las condiciones térmicas de operación y mejorar la selectividad del proceso.

Los sólidos empleados como catalizadores en estas reacciones son los metales nobles y los óxidos metálicos de los elementos de transición.

Las aplicaciones industriales de mayor relevancia, incluyen la oxidación de hidrocarburos aromáticos, como el caso de la obtención de los anhídridos maléico y ftálico a partir de la oxidación parcial del benceno, naftaleno y o-xileno. También, la oxidación de olefinas cuyo proceso más importante es la obtención de etileno y propileno. En cuanto a la deshidrogenación oxidativa cuyo objetivo es una desintegración parcial, destaca la fabricación de las acroleínas a partir de propileno, la obtención de formaldehído, del etanol y la formación de butadieno, a partir del buteno, entre otras. En combinación con otros reactivos, cabe mencionar la oxidación catalítica de una mezcla de propileno y amoniaco para la obtención de acrilonitrilo y la cloración de compuestos aromáticos o alifáticos saturados, como es el caso de la oxiclорación del etileno y del benceno.

La versatilidad de la oxidación catalítica, le permite incursionar inclusive en procesos inorgánicos fundamentales en la industria química, como lo demuestra la fabricación del anhídrido sulfúrico y del óxido de nitrógeno.

II. 2 HIDROGENACIÓN DE HIDROCARBUROS.

Existe una infinidad de compuestos orgánicos, que por diversas razones se han pretendido hidrogenar, por lo que es preferible mencionar ciertas generalidades. Muchos de los catalizadores que son susceptibles de ser utilizados en reacciones de hidrogenación, también pueden ser aplicados en deshidrogenaciones, estableciéndose las diferencias fundamentales en las condiciones del proceso, apoyara en la termodinámica para establecer temperaturas y presiones que definan la mejor conversión alcanzable. Es así entonces posible, efectuar la hidrogenación de olefinas a hidrocarburos aromáticos insaturados a su correspondiente saturado, la reducción de olefinas, aceites y grasas, nitroderivados y grupo carbonilo, siendo éstos los procesos industriales de mayor importancia en este rubro, donde los catalizadores generalmente son metales, ampliamente representados por el níquel, los metales nobles y los óxidos metálicos.

En la deshidrogenación de hidrocarburos, contrariamente a lo que ocurre en las reacciones de hidrogenación, las bajas presiones y altas temperaturas favorecen la formación del producto. Entre los procesos de deshidrogenación catalítica más interesantes desde el punto de vista industrial, se encuentran la obtención de olefinas a partir de parafinas, la deshidrogenación de etilbenceno a estireno y las producción de ciertos aldehidos a partir de los alcoholes correspondientes, destacándose en estos procesos, la utilización de los óxidos de cromo, cobre, fierro molibdeno y zinc, entre otros, como especies catalíticas.

II. 3 PURIFICACIÓN.

El rápido avance de la industria química ha establecido la exigencia de procesos que requieren, cada vez más, la utilización de materias primas o productos intermedios exentos de determinadas impurezas, las cuales inclusive en pequeñas cantidades, pueden disminuir notablemente la posibilidad de obtener un compuesto o colocar al producto fuera de los requerimientos de calidad. Es evidente que el tratamiento para la eliminación de compuestos en bajas concentraciones, requiere de sistemas cuyas especiales características no siempre son posibles de alcanzar, a menos que se recurra a la presencia de un catalizador y en ocasiones a las zeolitas que actuarán como tamiz molecular. Por otro lado, la ventaja de estos diseños es que en estos procesos no se afectan el producto principal¹⁶.

En los procesos de purificación con mayor escala industrial, se encuentra la eliminación del monóxido de carbono presente en el gas de síntesis, gas de consumo doméstico o corrientes de hidrógeno, aplicándose catalizadores a base de óxidos de cobre, zinc y aluminio; por otro lado, se utiliza también el proceso de metanación, ampliamente aplicado en el tren de producción de amoníaco y, dependiendo de las concentraciones y de la corriente de la que se desea eliminar dicho contaminante, se pueden utilizar catalizadores a base de níquel, cobalto, molibdeno y metales nobles, inclusive.

Respecto a la eliminación de hidrocarburos para la prevención de la contaminación atmosférica, ésta es una aplicación sumamente variada que dependerá significativamente del tipo de fuente, como pueden ser centrales térmicas, fábricas de anhídrido ftálico, etc. y muy importante, la contaminación generada por los vehículos de motores de combustión interna. Las especies

catalíticas más generalizadas para reducir la contaminación por hidrocarburos, son los metales nobles y los óxidos de los elementos de transición.

Otras aplicaciones significativas para la purificación, es la eliminación de los óxidos de nitrógeno, los cuales también forman parte de la contaminación originada por los automóviles, centrales térmicas, etc., pero la fuente de mayor repercusión es la de los gases de chimenea de las fábricas de ácidos nítrico, los cuales se reducen en presencia de hidrógeno, utilizando catalizadores preparados a base de metales nobles o mezcla de platino y níquel soportados, de menor uso, pero también aplicados industrialmente, se encuentran las cromitas de cobre o el óxido de cobre soportado en alúmina.

Quizá el proceso de purificación de mayor transcendencia industrial, dada su amplia aplicación, es la deshidrosulfuración de hidrocarburos, más específicamente, el hidrotratamiento; el cual es un proceso con hidrógeno en presencia de ciertos catalizadores con objeto de conseguir una mejora en la calidad de un producto en cuanto a color, olor, estabilidad, etc. y en especial, evitar la presencia de sustancias indeseables en posteriores tratamientos de la corriente. Durante este proceso, se eliminan con alta eficiencia compuestos de azufre, nitrógeno, olefinas, etc., por lo que es altamente significativo para la prevención de la contaminación atmosférica al eliminar contaminantes tales como el anhídrido sulfuroso; asimismo, es fundamental en el tratamiento de las corrientes aplicadas en la reformación catalítica, para el aseguramiento de mayor vida y eficiencia del catalizador empleado en dicho proceso.

Los catalizadores para hidrotratamientos de mayor aplicación a nivel industrial son los de níquel -molibdeno o cobalto-molibdeno, soportados en alúmina y promovidos con fósforo o sílice.

En los diversos procesos de purificación es donde se aplican la mayor cantidad de recursos económicos, como lo demuestran los 500 millones de dólares que al año aplican los Estados Unidos en la adquisición de los catalizadores clasificados este rubro.

II. 4. PROSPECTIVAS SOBRE LAS APLICACIÓN DE CATALIZADORES DE ORO.

Aunque industrialmente no se han encontrado aplicaciones específicas para catalizadores con oro, si se han encontrado reportes sobre la actividad de este metal en la hidrogenación de CO y CO₂, por lo que estos catalizadores son una alternativa para emplearlos como catalizadores ambientales.

El oro atrajo muy poco la atención durante el desarrollo de la catálisis heterogénea en los pasados 50 años debido a que éste era de baja actividad catalítica, comparado con otros metales del grupo del platino. Recientemente, el oro fue bien dispersado en ciertos óxidos metálicos¹⁷, obteniéndose una actividad alta para la oxidación de CO a temperaturas tan bajas como 200 K. La habilidad de tales catalizadores para la oxidación a temperatura ambiente puede ser utilizada en aplicaciones prácticas, incluyendo aparatos de detención de CO, la emisión de CO en la industria y de automóviles, la purificación del aire en casas y oficinas. La utilización de estos catalizadores para remover CO a partir de oxígeno de ultra pureza y oxígeno contenido en mezcla de gases, es también una posibilidad. En los trabajos de Haruta¹⁸ y colaboradores, realizaron catalizadores de oro en titanía, obteniendo uno de los catalizadores más activos en la oxidación de CO a bajas temperaturas. El sistema Au- Titanía es interesante porque ninguna cantidad de Au o titanía solos puede ser un catalizador activo en la oxidación de CO a temperatura de 300 K.

El metanol se produce comercialmente por mezclas de CO y H₂ con pequeñas cantidades de CO₂. Se han realizado trabajos a nivel laboratorio en la hidrogenación a partir de CO y CO₂ puros, con catalizadores de cobre¹⁹. Hay pocos reportes sobre la síntesis de metanol a partir de CO empleando catalizadores de oro. Reportes recientes por Baiker y colaboradores²⁰ demostraron claramente que todos los metales IB de la tabla periódica (Cu, Ag y Au) soportados en zirconia, son catalíticamente activos para la síntesis de metanol a partir de dióxido de carbono Hiroaki y Masatake²¹ reportaron que la hidrogenación de CO₂ puede llevarse a cabo sobre catalizadores de oro soportados en varias especies de óxidos metálicos y que la selectividad de los productos depende de la naturaleza de los óxidos metálicos que se empleen.

Debido a que el oro es el menos activo de los metales IB de la tabla periódica, la formación de una actividad catalítica substancial por combinación de oro con soportes convencionales de óxidos metálicos, se puede llegar a elucidar el mecanismo general para la síntesis de metanol y desarrollar nuevos catalizadores innovadores.

Gran interés existió en los recientes años en estudiar catalizadores de oro, soportado en óxidos metálicos de las primeras series de los metales de transición y óxidos e hidróxidos de metales alcalinoterreos. Dependiendo del tipo de soporte, estos catalizadores juegan una actividad catalítica alta en una serie de reacciones importantes, como la oxidación de CO y H₂ a bajas temperaturas, combustión catalítica de hidrocarburos, descomposición de NO y reducción de NO por CO²¹. Estos catalizadores son altamente sensibles por el método de preparación y la actividad catalítica es alta solamente cuando el oro se encuentra en un estado altamente disperso.

Debido a que el metanol es el producto más deseable de la reacción de hidrogenación de CO (CO + H₂), los metales preciosos soportados, tales como

Pt, Re, Pd, y Rh son empleados para esta reacción²². Catalizadores de oro soportados, Au/ThO₂⁽²³⁾, Au/Ce⁽²⁴⁾, Au/TiO₂ y Au/SiO₂⁽²⁵⁾, también fueron investigados para la síntesis de metanol a partir de CO.

Recientemente, Baiker y colaboradores²⁶ prepararon Au/ZrO₂ a partir de dos tipos de precursores amorfos, Au-Zr y el coprecipitado, examinándolos en la hidrogenación de CO₂. Si bien el oro es menos activo que el cobre y la plata en la síntesis de metanol sobre ZrO₂ soportados, el oro puede exhibir actividad apreciable cuando es depositado apropiadamente en ZrO₂.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

III.1 REACTIVOS Y EQUIPOS DE TÉCNICAS USADAS.

III. 1. 1 Reactivos.

Ácido nítrico (HNO_3). Grado reactivo y de marca J. BAKER.

Ácido clorhídrico (HCl). Grado reactivo y de marca J. BAKER.

Agua desionizada (H_2O). Tratada.

Au metálico (24 k).

2- propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Grado reactivo y de marca BAKER.

Tetraetóxido de silicio (TEOS). Pureza del 97 % y de marca JHONSON
MATTHEY CATALOG COMPANY.

Tetraisopropóxido de titanio (TIOT). Pureza del 97% y de marca ALDRICH.

Gases (Todos de marca LINDE):

Monóxido de nitrógeno (NO).

Monóxido de carbono (CO).

Dioxido de carbono (CO_2).

Hidrógeno (H_2).

Mezcla de aire-oxígeno (O_2 /aire).

Metano (CH_4).

Etano (C_2H_6).

Propano (C_3H_8).

Butano (C_4H_{10}).

Alcoholes grado reactivo marca MERCK:

Metanol (CH_4O).

Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

Propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).

Butanol ($C_4H_{10}O$).

Piridina. Marca MERCK.

Abreviaturas:

TIOT (Tetraisopropóxido de titanio)

TEOS (Tetraetóxido de silicio)

TITANIA (TiO_2)= TI

SÍLICE (SiO_2)= SI

ORO= Au= O

Au/ TiO_2 = OTI

Au/ SiO_2 = OSI

5% TiO_2 / SiO_2 =TISI-5

10% TiO_2 / SiO_2 =TISI-10

Au/5% TiO_2 - SiO_2 = OTISI-5

Au/10% TiO_2 - SiO_2 = OTISI-10

III. I. 2 Equipos de técnicas usadas.

SÍNTESIS DE SOPORTES DE CATALIZADORES:

Las síntesis de los soportes se realizaron en el reactor de la figura 3.1.

Estufa con vacío. Marca GCA/PRECISION SCIENTIFIC

Todas las calcinaciones se realizaron en el horno de la figura 3.2.

Rotavapor. Marca Brinkmann.

Balanza analítica. Marca Startorius.

Parrilla. Marca Curtin Mathenson Scientific inc.

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

Espectrofotómetro NICOLET 710 y 170. Con celda de cuarzo y con ventanas de CaF_2 (Figura 3.3)

Rayos X. Equipo SIEMENS D500

Análisis de textura. Equipo MICROMERITICS ASAP 2000.

Análisis térmico. Equipo SHIMADZO DT-30

Microscopía electrónica. Microscopio electrónico de alta resolución y transmisión de barrido marca JEOL, modelos 2000EX y JEM respectivamente.

ACTIVIDAD CATALÍTICA:

Equipo ALTAMIRA AMI-3.

Cromatógrafo de gases VARIAN STAR 36 CX, con detector de de ionización de flama y columna capilar empacada de Poropark Q.

Mortero de ágata, para moler las muestras.

Material común de laboratorio.

En la figura 3.4 se muestra el diagrama de flujo, del proceso general que se realizó experimentalmente en el presente trabajo. Como en el proceso de síntesis de los catalizadores, varían algunos parámetros específicos para cada catalizador se describe con más detalle el desarrollo experimental posteriormente.

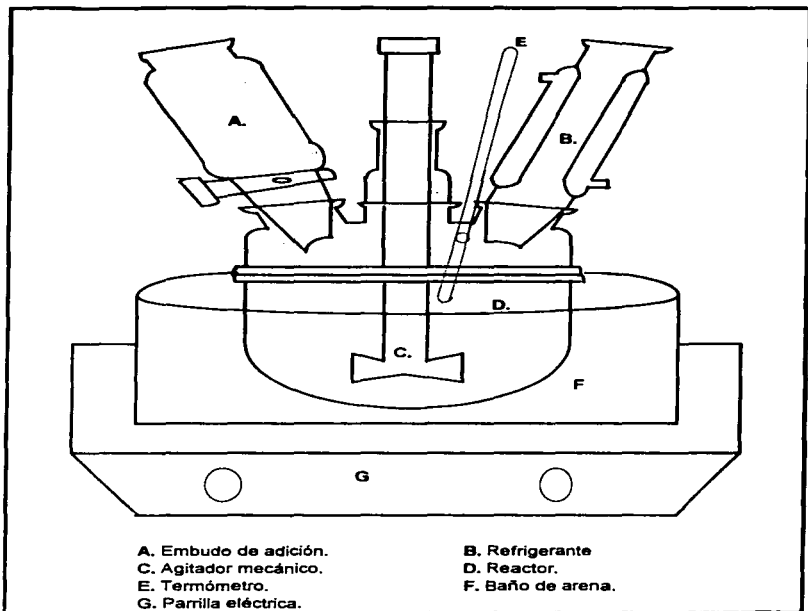


FIGURA 3.1 REACTOR PARA SÍNTESIS DE SOPORTES.

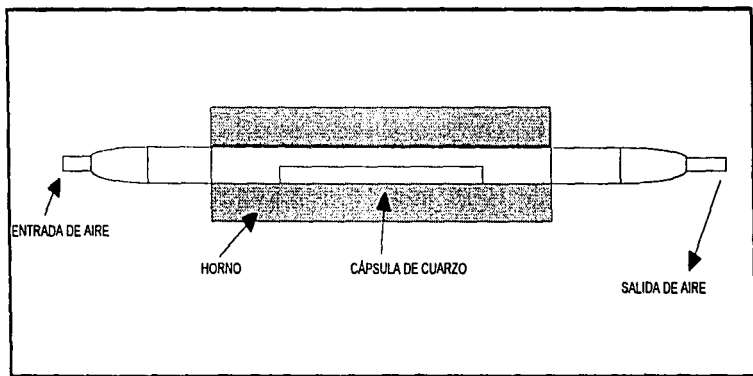


FIGURA 3. 2. HORNO DE CALCINACIÓN

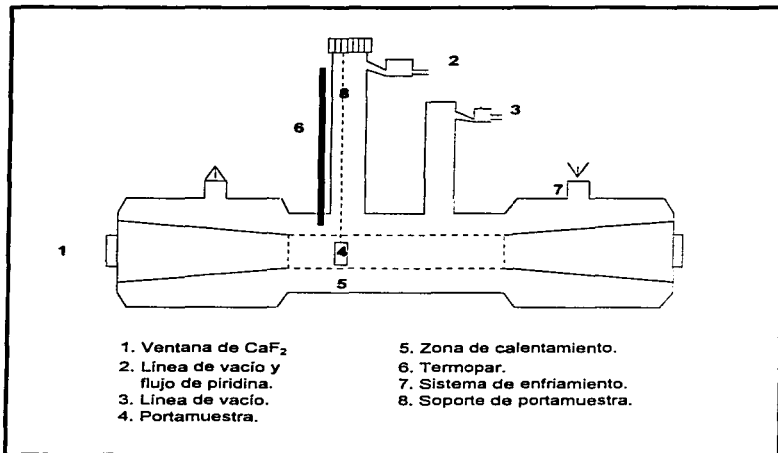


Fig. 3.3 CELDA DE CUARZO.

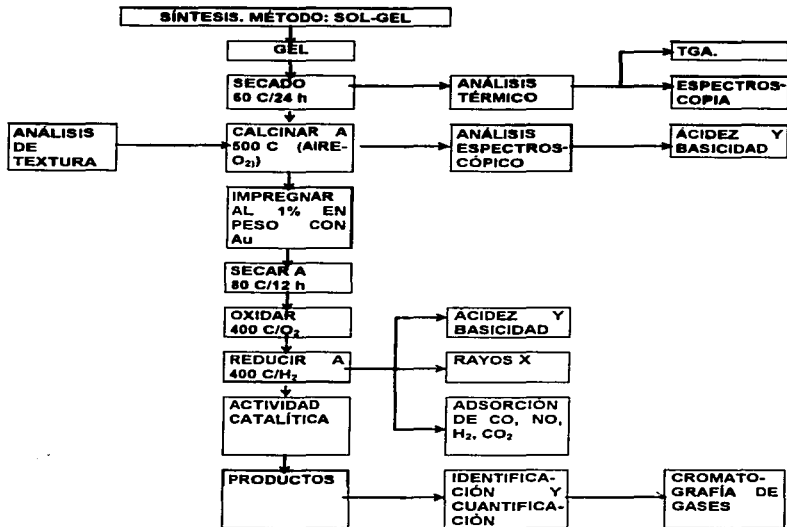


FIGURA 3.4 DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL.

III. 2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ORO.

En el diagrama de flujo de la figura 3.5 se describe en forma general como se llevó a cabo la síntesis de los catalizadores y en la tabla 3.1 se muestran las condiciones de síntesis de los catalizadores.

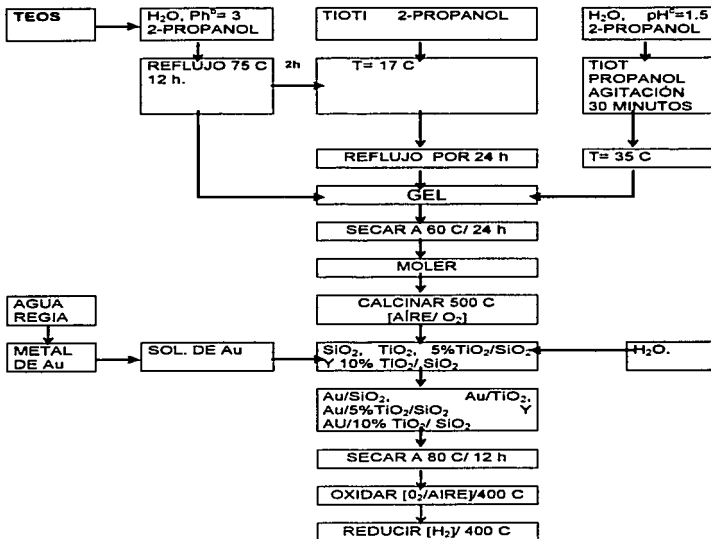


FIGURA 3.5 DIAGRAMA DE FLUJO. SINTESIS DE LOS CATALIZADORES. (b=HCl, c=HNO₃).

TABLA 3.1 CONDICIONES DE TRABAJO PARA LA SÍNTESIS DE SOPORTES.

SOPORTE	TEOS (ml)	TIOT (ml)	H ₂ O (ml)	2-PROPANOL (ml)	TIEMPO DE CALCINACIÓN A 500 C
SiO ₂	74.25	—	48	143.5	3.20 h
TiO ₂	—	74.5	36	968	8.50 h
5%TiO ₂ /SiO ₂	74.5	3.8 ^a	48	143.5	6.30 h
10%TiO ₂ /SiO ₂	74.5	7.5 ^b	48	143.5	6.30 h

(a) disuelto en 20 ml de 2-propanol y (b) disuelto en 50 ml de 2-propanol.

Se impregnó a cada soporte previamente calcinado, al 1% en peso de oro-soporte. Siguiendo el mismo procedimiento.

En un matraz largo se colocaron 5g de cada soporte, 20 ml de agua desionizada y 16 ml de la solución de oro. El matraz se adaptó al rotavapor y por medio de un baño de aceite se calentó para evaporar el disolvente, terminándose de secar en la estufa a una temperatura de 80 C durante 12 horas.

La calcinación se hace de la siguiente manera: primero, se calcinaron con un flujo de oxígeno-aire a 400 C en 4.30 horas y segundo, se hizo pasar un flujo de hidrógeno (H₂) calcinándose a 400 C en 4.30 horas.

III. 3. CARACTERIZACIÓN.

III.3. 1 POR MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.

En el diagrama de flujo de la figura 4.6 se muestra el procedimiento general para determinar las propiedades ácido-báse (adsorción de piridina y CO₂), así como las especies que se adsorben en los catalizadores (CO, NO, H₂).

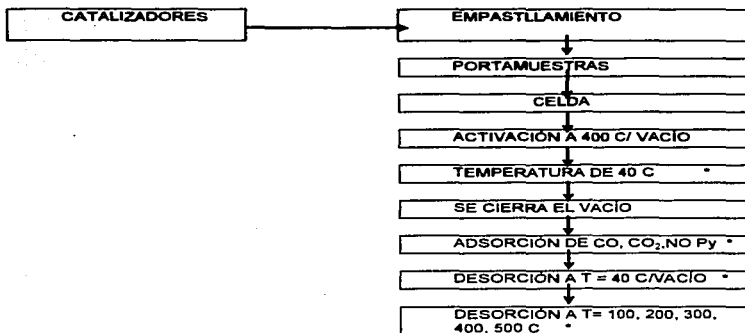


FIGURA 3.6 DIAGRAMA DE FLUJO. ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS. (*) SE TOMAN ESPECTROS.

La absorbancia integrada de las bandas es graficada contra la temperatura.

III.3.2 RAYOS X.

Difracción de rayos X. Los análisis de difracción de rayos X fueron llevados a cabo para determinar la morfología de los catalizadores, en un equipo SIEMENS D500, controlado por un sistema DIFRAC/AT, utilizando la radiación $K\alpha-1$ del Cu y monocromador de grafito.

III.3.3 ANÁLISIS DE TEXTURA.

El área de superficie, el diámetro promedio de poro y la distribución del volumen de poro de cada uno de los sólidos fue determinada por adsorción

física de Nitrógeno en un equipo MICROMERITICS ASAP 2000, automático. La distribución del radio de los poros se calculó apartir del método BJH y de la función de BET, las muestras se activaron en vacío (10^{-5} torr) durante 3 horas. Las áreas específicas se calcularon a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno.

III. 3.4 ANÁLISIS TÉRMICO.

III. III. 4.a. Por IRTF. Se empastillaron los soportes secos al 2 % en peso en KBr y se colocaron en la celda con ventanas de polietileno, haciéndose un tratamiento térmico hasta 500C con flujo de nitrógeno para determinar los cambios ocurridos durante la calcinación, tomándose los espectros cada hora al incrementar la temperatura cada 100C.

III. III. 4. b. Análisis termogravimétrico (TGA). Esto se realiza para determinar los cambios de masa durante la calcinación de los soportes catalíticos sintetizados . Los análisis TGA fueron obtenidos en un equipo Shimadzu DT-30. Las muestras fresca se colocaron en un portamuestras de Pt, llevándose a acabo un barrido de temperatura ambiente a 800 C.

III. 3.5 TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS DE Au.

Se realizó por microscopía electrónica para determinar el tamaño de partícula metálica y la dispersión de ésta. Fue observada en un microscopio electrónico de alta resolución de transmisión y de barrido marca JEOL, modelos JEM 2000 EX, y JEM, respectivamente.

III. 4. ACTIVIDAD CATALÍTICA.

El análisis fue echo en un equipo ALTAMIRA AMI-3. Bajo los siguientes flujos de gases: 30 ml/min de 10 % de H₂, Posteriormente se hizo pasar los gases de

reacción con un flujo de 4 ml/min de 20 % de CO, balanceado con He y 2 ml de H_2 . El método para cuantificar e identificar los productos de reacción, se hicieron en un cromatógrafo de gases VARIAN STAR 36 CX con una columna de Poropak Q y detector de ionización de flama.

Para identificar los productos de reacción se inyectaron soluciones estándares de probables compuestos que se deberían de obtener y de acuerdo al tiempo de retención de éstos y de los productos obtenidos se identificaron.

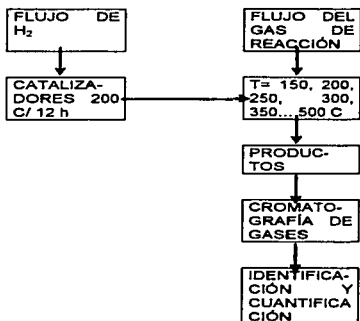


FIGURA 3.7 DIAGRAMA DE FLUJO. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES.

Para cuantificar la cantidad de productos obtenidos, se hizo la relación entre área obtenida de moles de estándares inyectados con área obtenida de los productos de reacción:

$$\begin{array}{l} \text{mol} \text{ — Área de estándar inyectado} \\ X \text{ — Área de producto obtenido} \end{array}$$

Donde X son los moles obtenidos de cada producto de reacción.

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV. 1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ORO.

En la tabla 4.1 se muestran los cambios de color observados por los catalizadores durante el proceso de síntesis y tratamiento térmico, así como su clave correspondiente.

TABLA 4. 1. COLORES DE LOS DIFERENTES CATALIZADORES SINTETIZADOS.

CATALIZADOR	CLAVE	SECO	CALCINADO	
			Oxidado	Reducido
SiO ₂	SI	blanco	blanco	-----
Au/SiO ₂	OSI	amarillo	morado	morado
TiO ₂	TI	amarillo	amarillo	-----
Au/TiO ₂	OTI	amarillo	morado	morado
5%TiO ₂ /SiO ₂	TISI-5	blanco	blanco	-----
Au/TISI-5	OTISI-5	amarillo	amarillo	lila-rosa
10%TiO ₂ /SiO ₂	TISI-10	blanco	blanco	----
Au/TISI-10	OTISI-10	amarillo	morado	lila-rosa

En la literatura se reporta que el estado oxidado más estable que forma el oro es Au₂O de color violeta.

IV. 2 PROPIEDADES DE TEXTURA.

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realiza mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La determinación de las isotermas de adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas, son unas de las herramientas más importantes y de las más utilizadas en la caracterización de las propiedades de textura de los materiales.

Esta técnica se basa en las propiedades que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido. Este fenómeno universal y espontáneo ha recibido el nombre de adsorción, el cual debe distinguirse de la absorción, ya que en este último las moléculas de gas no permanecen en la superficie del sólido, sino que penetran en un tiempo más o menos largo, dentro del sólido.

En la tabla 4.2 se muestran las propiedades de textura determinadas a los soportes sintetizados y calcinados, donde A es el área superficial específica expresada en m^2/g , V es el volumen del poro en cm^3/g y D es el diámetro promedio de poro en Å . También, se muestra el tipo de isoterma de adsorción de nitrógeno correspondientes a cada soporte.

La sílice presenta isotermas del tipo I (fig. 4.1.A) sin rizo de histéresis, alta área específica y mesoporo 31.7 Å (mesoporos, se denominan a los sólidos con diámetro de poro entre 15 y 500 Å). La titania presenta isotermas del tipo II (fig. 4.1.B) con rizo de histéresis, presenta también mesoporos y área superficial muy baja (40 m^2/g) en comparación con la sílice.

Tanto para TISI-5 y TISI-10, las muestras presentan áreas superficiales muy elevadas; para TISI-5 se encontró mesoporo al igual que para TISI-10. Las dos presentan isoterma del tipo I, sin rizo de histéresis (fig. 4.1. C,D).

Las isoterma del tipo I son originadas por materiales microporosos. Con una meseta casi horizontal generada por el rápido llenado de los poros a presiones relativamente bajas. Esto implica la formación de monocapas.

Para las isoterma del tipo II, en general se puede decir que éstas siguen la ecuación de BET y está basada en un modelo cinético del proceso de adsorción desarrollado por Langmuir, en el cual la superficie del sólido es vista como un continuo de sitios de adsorción.

Se ha postulado un estado de equilibrio dinámico para este modelo, donde la velocidad de las moléculas que se adsorben desde la fase gaseosa no es igual a la velocidad a la cual las moléculas se evaporan desde los sitios ocupados. Este modelo toma en cuenta la formación de multicapas.

TABLA 4. 2. PROPIEDADES DE TEXTURA DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS.

SOPORTE	A (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D (Å)	TIPO DE ISOTERMA
SI	426	0.1624	31.7	I
TI	40	0.0458	40.7	II
TISI-5	1154	0.4151	23.7	I
TISI-10	800	0.2907	27.4	I

Una vez que la adsorción se terminó, se puede proceder a desorber el gas y con esto trazar la curva de desorción, que junto con la de la adsorción,

forman la histéresis de la adsorción, como se muestra en la figura 4. 1. B. La forma del rizo de histéresis proporciona las características geométricas de los poros. Cuando no existe rizo de histéresis (figura 4.1 A, C y D), se trata de poros de forma cilíndrica, donde la velocidad de las moléculas que se adsorben es igual a la velocidad a la cual las moléculas se desorben. Cuando existe rizo de histéresis del tipo de la figura 4.1 B, se han identificado poros tipo cuello de botella, y por esto la velocidad de desorción es diferente a la de la adsorción.

El área específica de un adsorbente está formada por el área de las regiones planas que presenta el sólido catalítico, y por el área de las paredes de los poros. Cuantificar el área específica de los poros de un adsorbente, es en muchos casos de suma importancia, debido a que ahí es donde se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico; por esto, es necesario saber si los poros son de un tamaño tal, que permitan a las moléculas de los reactantes viajar al interior de ellos; tal información de esta propiedad de tipo estructural, se obtiene al calcular la distribución del diámetro de poros para un adsorbente dados. Los sistemas porosos en los sólidos son de distintas clases.

Los poros individuales pueden tener gran variación en tamaño y forma dentro de un sólido y entre un material y otro.

La distribución del diámetro de poro se muestra en la figura 4.2 . Para todas las muestras se encontró mesoporo, el cual es uniforme en todo el sólido.

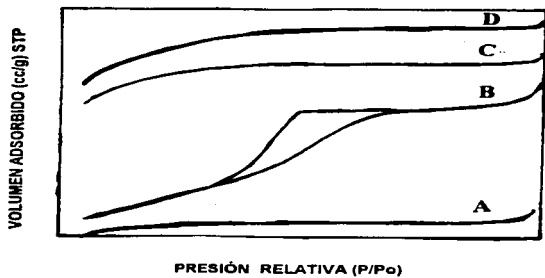


FIGURA 4. 1. TIPOS DE ISOTERMAS DE LAS MUESTRAS: A) SI, B) TI, C) TISI-10 Y D) TISI-5.

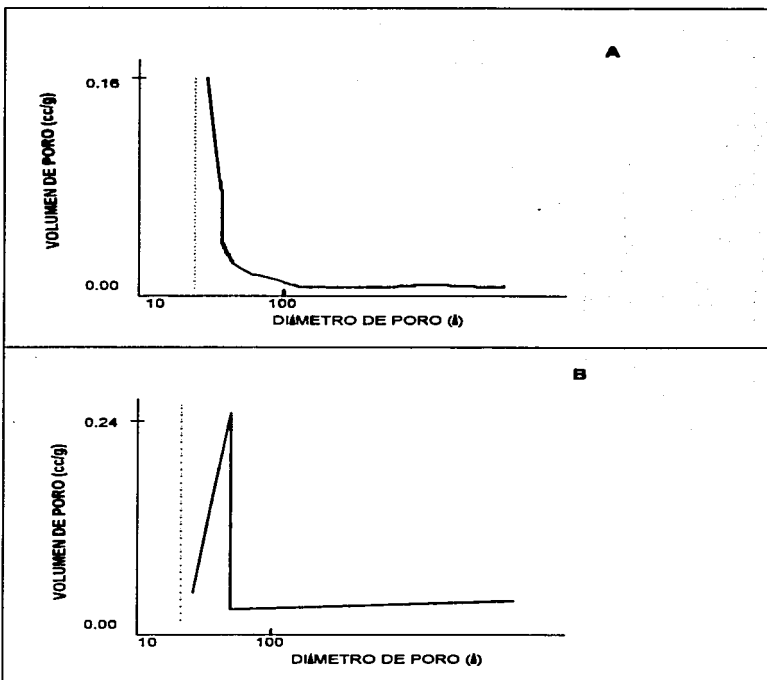


FIGURA 4.2. DISTRIBUCIÓN DEL DIÁMETRO DE PORO EN LAS MUESTRAS: A) SI, B) TI.

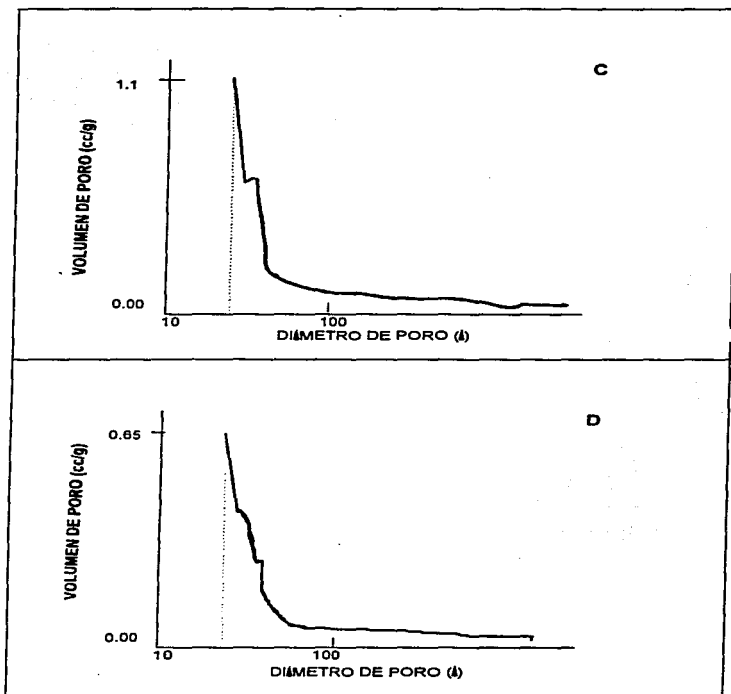


FIGURA 4.2. DISTRIBUCIÓN DEL DIÁMETRO DE PORO EN LAS MUESTRAS: C) TISI-5 y D) TISI-10.

IV. 3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

Una definición internacional aceptada de termogravimetría (TG), es la técnica en la cual la pérdida de peso de una sustancia en un medio ambiente caliente a una velocidad controlada, se registra como una función del tiempo o de la temperatura. A la curva resultante se le llama curva termogravimétrica o curva TGA²⁷. Esta da la pérdida de peso de una muestra durante un tratamiento térmico (calcinación de los geles después de obtenerlos secos) figura 4.3 . La inclinación de la curva indica la velocidad de la pérdida de peso. Para todas las muestras, la curva TGA es similar; por abajo de los 200 C se observan cambios significativos como lo es la inclinación pronunciada de la curva, y por arriba de esta temperatura la curva se hace estable sin otros cambios de pronunciación.

TABLA 4.3 % DE PÉRDIDA EN LA MASA DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS.

MUESTRA	% DE PÉRDIDA EN LA MASA.
TI	30.294
TISI-5	26.388
TISI-10	26.363

En la tabla 4.3 se presenta el % de pérdida en la masa, en donde todas las muestras presentan un porcentaje similar de pérdida de peso. Los tratamientos termogravimétricos se hicieron a geles secos para determinar los cambios que ocurren durante el tratamiento de calcinación a 500 C.

El secado es una de las etapas de la síntesis de geles. Se considera a un gel seco cuando el disolvente, generalmente un alcohol y agua, son removidos. Pero aún así, el gel seco contiene una gran cantidad de agua fisisorbida, agua estructural y grupos hidróxilos superficiales.

Durante la calcinación, la remoción de agua fisisorbida por debajo de los 200 C es un fenómeno reversible. A temperaturas mayores, la pérdida de agua es acompañada de la deshidroxilación del material, significando, en algunos casos la pérdida irreversible de grupos OH terminales y la generación de nuevos enlaces M-O-M.

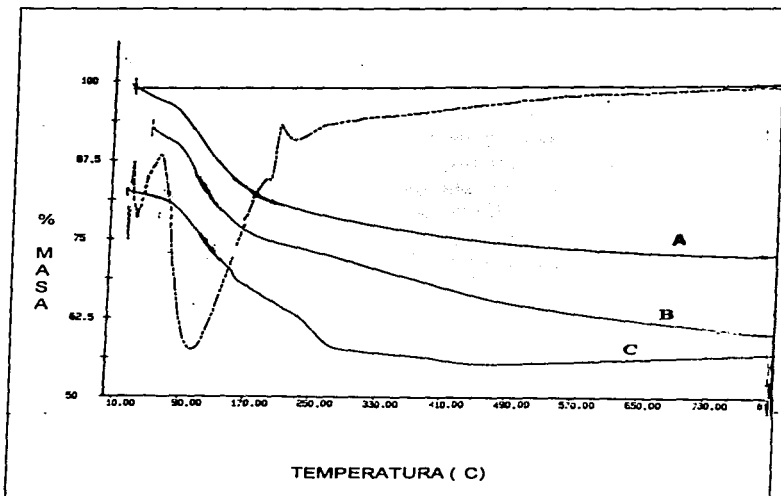


FIGURA 4.3. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA) DE LAS MUESTRAS: A) TISI-10, B) TISI-5 y C) TI.

La remoción de la materia orgánica, como son los alcóhidos residuales, alcoholes pesados y ésteres, productos de reacciones colaterales durante el proceso de síntesis, se lleva por un paso inicial de carbonización cerca de los 200 C.

La consolidación del material por los tratamientos térmicos, se lleva a cabo por la reacción de condensación continua y fenómenos de relajación estructural que contribuyen a la densificación reticular del sólido.

La relajación estructural se define como un proceso por el cual el exceso de volumen se remueve y ocurre por los movimientos difusionales en la red, dando como resultado un fenómeno de contracción irreversible que no está asociado a la pérdida de masa.

Por lo anterior, se determina que la pérdida de peso o masa, en primer lugar no se debe a cambios de descomposición de las muestras durante la calcinación, porque no presentan cambios de coloración, morfológicos y diferentes cambios pronunciados en las curvas TGA de los geles secos al ser calcinados; en segundo lugar, se debe esta pérdida de masa a la pérdida de disolventes, agua y materiales orgánicos precursores de los geles sintetizados fisisorbidos en los geles después del secado. Ya que la temperatura de secado fue a 60 C, esta temperatura no es suficiente para removerlos, esto sucede generalmente a 200 C.

IV. 4 CARACTERIZACIÓN ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS POR FTIR.

IV. 4. 1 TRATAMIENTO TÉRMICO A LOS SOPORTES SINTETIZADOS.

Los espectros de infrarrojo de las muestras frescas que se calcinaron, muestran los cambios sufridos durante el proceso de calcinación. Para todos los

geles sintetizados (fig. 4.4 A-C) se puede ver una banda intensa en el espectro a 3400 cm^{-1} , asignadas a vibraciones de alargamiento de especies O-H de agua molecular y a 1600 cm^{-1} asignada a vibraciones de OH de agua molecular, las bandas desaparecen a los 200 C.

Para sílice pura se puede ver una banda intensa en el espectro a 1094 cm^{-1} con un hombro ancho a 1190 asignado a las vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces siloxano (O-Si-O) fig. 4.5 A, mientras que el máximo de intensidad en los espectros de las muestras con titanio se presentan entre 1082 cm^{-1} y 1078 cm^{-1} fig. 4.5 B y C.

Scraml-Maeth et al²⁸ han atribuido estos desplazamientos a la sustitución de átomos de silicio por iones Ti^{4+} con coordinación tetraédrica dentro de la red, ocasionando la distorsión de los tetraedros de sílice y con un debilitamiento en la estructura reticular del sólido. La banda con intensidad variable entre $935\text{-}947\text{ cm}^{-1}$ puede ser asignada a puentes Si-O-Ti (figuras 4.5 B y C). Independientemente, los grupos de trabajo de Mizuno et al²⁹ han reportado mezclas en todos los rangos de concentración de estos óxidos y reportan que en las muestras con alto contenido de Titanio se observa una evolución de la intensidad de esta banda que verifica la asignación de la señal a ésta frecuencia.

La frecuencia de vibración y su intensidad están relacionadas con el grado de incorporación de los iones de la titania tetraédrica en la sílice. La sílice pura, amorfa presenta diversos grados de hidroxilación superficiales de acuerdo al método de preparación del material y al tratamiento térmico. Normalmente, la banda asociada con los enlaces Si-O de los grupos silanos se encuentran situados a 980 cm^{-1} y se debe a la vibración de alargamiento del enlace Si-OH; esta banda es muy sensible a los tratamientos térmicos, pero todavía se observan a los 800 C.

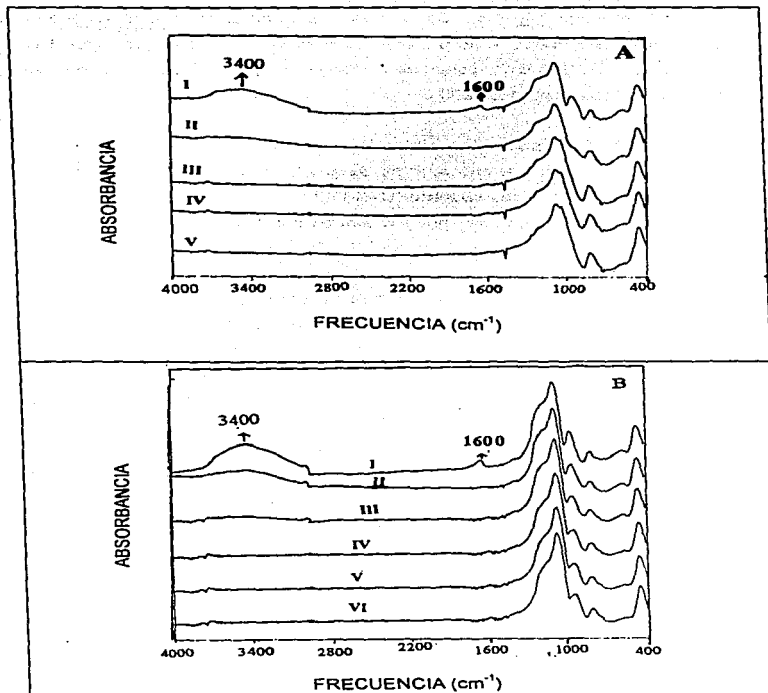


FIGURA 4.4. ESPECTROS DE INFRAROJO QUE SE OBTUVIERON DURANTE LA CALCINACIÓN DE LAS MUESTRAS: A) SI y B) TISI-5. A TEMPERATURAS EN C DE I=T. AMB. II=100, III= 200 IV=300, V=400 y VI=500.

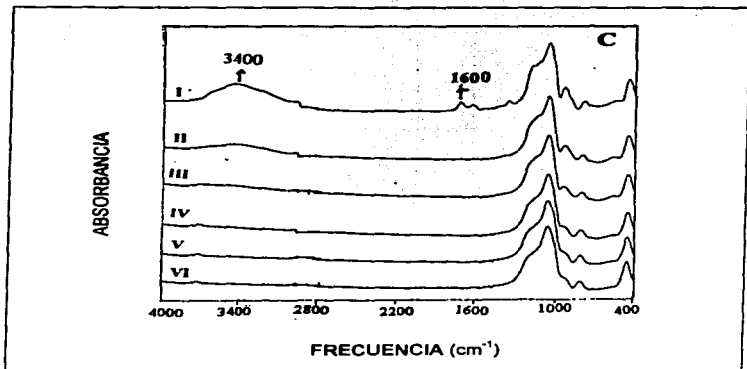


FIGURA 4.4 ESPECTROS DE INFRAROJO QUE SE OBTUVIERON DURANTE LA CALCINACIÓN DE LA MUESTRA: C)TISI-10. A TEMPERATURAS EN C DE I= T. AMB, II=100, III= 200, IV= 300, V=400 y VI=500.

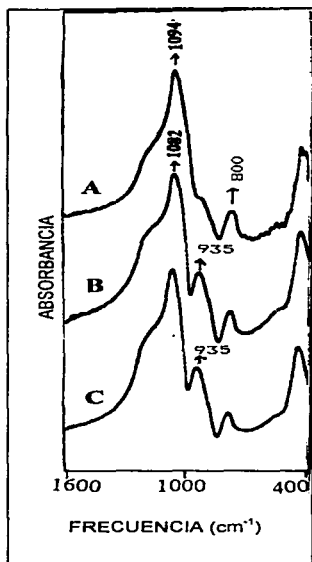


FIGURA 4.5. ESPECTROS DE INFRAROJO DE LAS MUESTRAS: A) SI, B) TISI-5 Y C) TISI-10.

En el trabajo reportado por J. R. Sohn y H. J. Hang³⁰, quienes presentan una correlación entre esta señal, su desplazamiento hacia menores frecuencias, la acidez y la actividad catalítica de reacciones propias para materiales sólidos, en una serie de catalizadores que corre todo el rango de concentraciones del sistema Titania-sílice, sugieren que esta banda debe ser asignada a vibraciones de alargamiento de los enlaces Si-OH, cuyo desplazamiento es provocado por la presencia de los iones titanio que polariza el enlace, vuelve lábil el protón y genera mayor acidez de Brønsted.

IV. 4. 2 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ÁCIDO-BASE.

Los estudios de IRTF de adsorción de piridina de superficies sólidas hicieron posible distinguir los dos tipos de sitios ácidos presentes en la superficie de los óxidos y cuantificarlos independientemente.

En la figura 4.7 se muestra el tipo de acidez presente en las superficie de los catalizadores y soportes sintetizados, tanto de los soportes individuales como la mezcla de óxidos titanía-sílice y estos mismos impregnados con oro.

Los sólidos con diferentes cantidades de titanio presentan las bandas más intensas en la región del espectro, que se asignan a sitios que coordinan piridina (grupos hidroxilos no ácidos y verdaderos sitios Lewis) a 1445 cm^{-1} . Esta banda decae en intensidad rápidamente antes de los 200 C (piridina fisisorbida) permaneciendo por encima de esta temperatura la piridina quimisorbida (sitios Lewis verdaderos).

Una señal a mayor energía centrada a 1490 cm^{-1} se relaciona a modos de vibración del anillo piridínico que involucra los dos tipos de sitios,

contribuyendo a mayor grado la interacción tipo Brönsted. Esta señal sólo está presente cuando la interacción adsorbato-adsorbente forma un enlace formal.

Una pequeña banda a mayor energía 1545 cm^{-1} en estos espectros, indica la presencia (aunque en número pequeño) de sitios Brönsted. Esta banda es asignada a la formación de iones piridonio por la transferencia de protones desde los grupos hidroxilos ácidos del material a la base orgánica.

Hacia mayores números de onda, se encuentra una banda intensa a 1596 cm^{-1} con un pequeño hombro a 1576 cm^{-1} que desaparece rápidamente durante las primeras etapas de la desorción y son asignadas a sitios Lewis débiles, mientras que la doble banda que se encuentra encima de los 1600 cm^{-1} está relacionado con la presencia con sitios Lewis y Brönsted fuertes.

Para la titanía como óxido individual y ésta impregnada con oro, no presenta ninguna de estas interacciones, por lo tanto las muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo, no presentan ningún tipo de acidez.

La sílice y ésta impregnada con oro, presentan interacciones del tipo Lewis (fig. 4.7 A y A'), presentando la banda a 1445 cm^{-1} y no presenta la banda de acidez formal a 1490 cm^{-1} , sólo se presenta una interacción física del tipo Lewis.

En la mezcla de los óxidos se observa la presencia de los dos tipos de sitios ácidos, en pequeña proporción los Brönsted, observándose las tres bandas características de acidez fig. (4.7 B, B', C, C'), encontrándose que la muestra de óxidos pueden desarrollar mayor fuerza de acidez y tener mejores propiedades ácidas que los componentes óxidos llanos. La acidez aumenta si la cantidad de titanía aumenta y se impregna con oro, en la tabla 4.4 se determinaron los

milimoles de piridina adsorbidos en los diferentes catalizadores; donde A. B (acidez Brønsted) AL (acidez de Lewis) y A.T (acidez total).

IV. 4. 2. 2 DETERMINACIÓN DE ADSORCIÓN DE GASES.

Bajo las condiciones experimentales que se hicieron solo se pudo observar claramente la adsorción de NO en los catalizador OTISI-5 y OTISI-10 (fig.4.6). Donde las bandas que se observa en la región de $1680-1450\text{ cm}^{-1}$ son características, de que el NO se encuentra coordinado con el metal de Au.

Encontrándose en la bibliografía³¹ que el oro adsorbe H_2 , CO y O_2 .

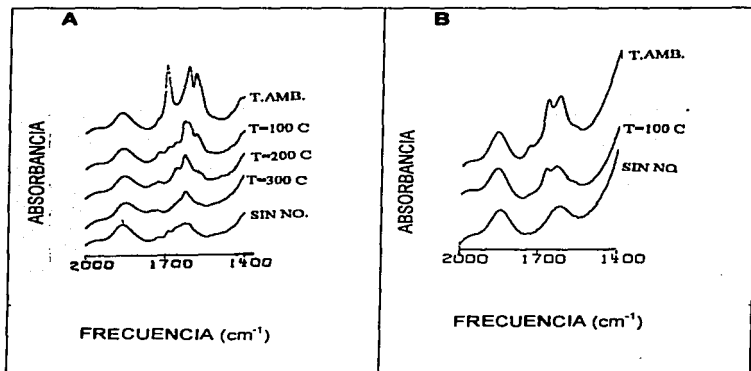


FIGURA 4.6. ESPECTROS DE INFRARROJO DE ADSORCIÓN DE NO, EN LAS MUESTRAS: A) OTISI-5 Y B) OTISI-10.

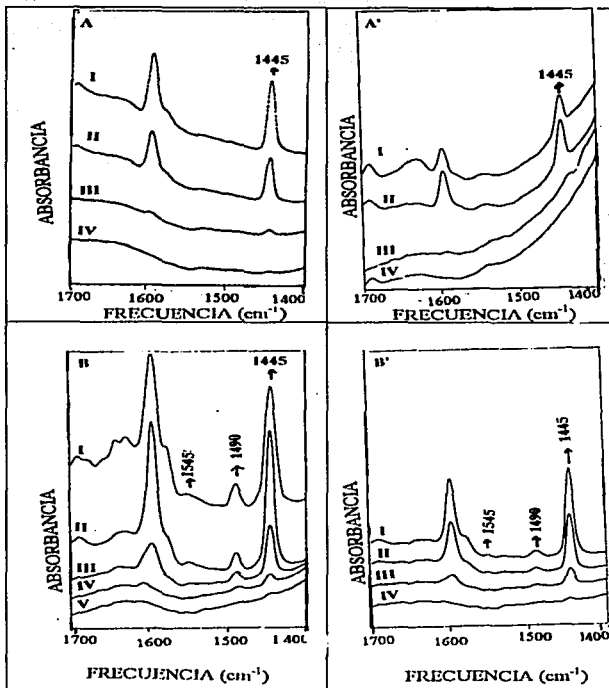
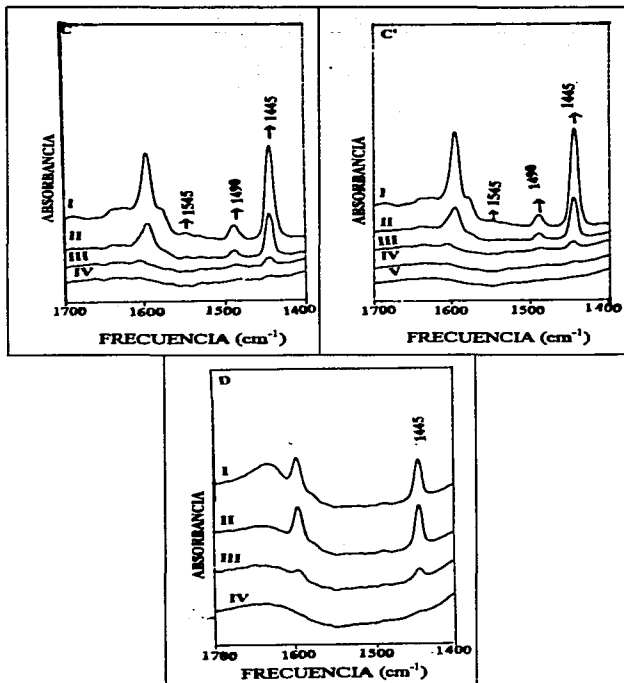


FIGURA 4.7. ESPECTROS DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA: A) AJSI, A') OSI, B) TISI-5 Y B') OTISI-5. A TEMPERATURAS EN C DE I=T. AMB., II=100, III=200, IV=300, V=400 Y V=500.



FIGURS 4.7 ESPECTROS DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA: C) OTISI-10, C') OTISI-10 Y D) OTISI-5m. A TEMPERATURAS EN C DE I=T.AMB., II=100, III=200, IV=300, V= 400 Y VI=500.

TABLA 4.4 MILIMOLES DE PIRIDINA ADSORBIDA EN LOS CATALIZADORES.

CAT.	TEMP. C	A. B.	A. L.	A. T.
TISI-5	T. AMB.	21	706	727
	100	18	687	705
	200	11	242	253
	300	5	386	391
	400	0	0.00	86
OTISI-5	T. AMB.	0	986	986
	100	0	613	613
	200	0	179	179
	300	0	27	27
TISI-10	T. AMB.	0	862	862
	100	0	332	332
	200	0	54	54
	300	0	40	40
	400	0	3	3
OTISI-10	T. AMB.	24	901	926
	100	14	384	398
	200	1	80	81
	300	0	22	22

A. B= Acidez tipo Brønsted, A. L= Acidez tipo Lewis, A. T= acidez total (A. B + A. L)

IV. 5 RAYOS X.

La técnica de difracción de rayos X puede aplicarse tanto al análisis cualitativo como cuantitativo³² de las muestras. A través de ésta, es posible saber si el sólido se encuentra en su forma amorfa o en su forma cristalina, obteniéndose difractogramas del tipo de la figura 4.8.A para sólidos cristalinos (que se caracterizan por una serie de líneas finas) y para sólidos amorfos como el

de la figura 4.8. B-D (no se caracterizan por la serie de líneas finas, sólo presentan un halo ancho y difuso).

Se obtuvieron los difractogramas para determinar en que forma se encuentran los soportes y como se encuentra el oro disperso en éstos. De acuerdo al tipo de difractograma obtenido, la titania se encuentra en su forma cristalina (figura 4.8 A) en donde los picos, comparados con los de los patrones (líneas color verde) indican que la titania se encuentra en su fase anastasa.

La sílice se encuentra en una forma amorfa (figura 4.8 B). Para la mezcla de óxidos 5 % de titania en sílice (figura 4.8 C), presenta la forma amorfa de la sílice. El difractogramas 1 corresponde al soporte sin oro, donde la titania no se encuentra en su fase de rutilo, comparando los picos de los patrones (líneas color azul para el rutilo). La titania no se encuentra segregada en la sílice, ya que no se encuentran picos finos (característicos de la titania) a lo largo del difractograma 1, donde los picos finos (difractograma 2) pertenecen al metal de acuerdo a los patrones (líneas de color verde y amarillas).

El sólido 10 % de Titania en sílice, tiene la misma tendencia del sólido anterior, al hacer comparaciones con los picos de los correspondientes colores como se reportan en los difractogramas.

Para todas las muestras el oro se encuentra en una forma cristalina (por los picos obtenidos) y este se encuentra segregado en los soportes.

En general, las mezclas de óxidos tienen una forma homogénea y amorfa por los difractogramas que presentan; en donde la titania se encuentra introducida en la estructura de la sílice y el oro se encuentra segregado en estos soportes.

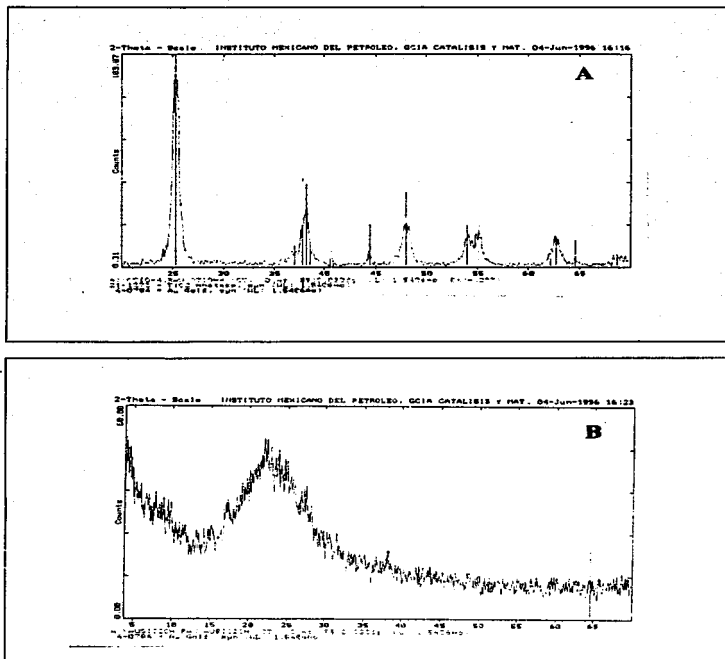


FIGURA 4.8 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS: A) OTI, B) OS.

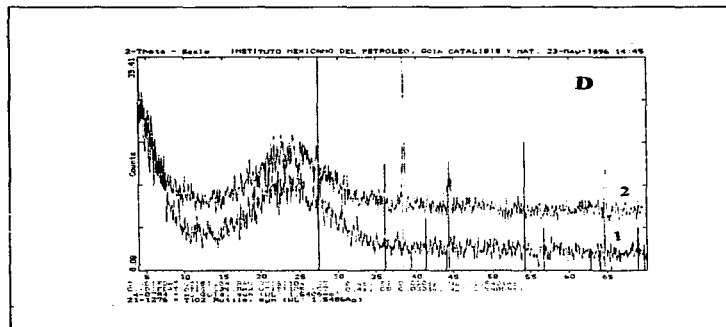
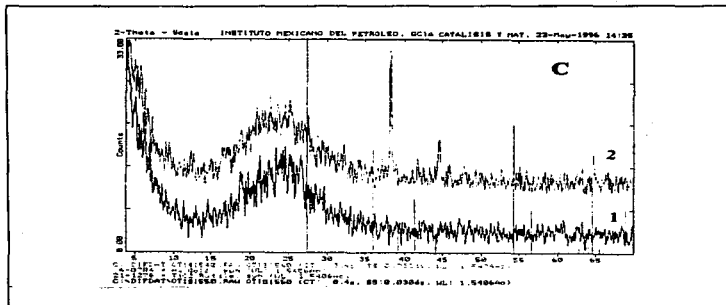


FIGURA 4.8 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS: C)OTISI-5 y D)OTISI-10.

IV. 6. TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS.

En la tabla 4.5 se muestra el % de tamaño de partículas de oro en catalizadores metal soportados. Tomándose un rango de tamaño de partícula de 20 a 160 μ y mayores.

TABLA 4.5 PORCENTAJE DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE ORO.

TAMAÑO DE PARTÍCULA	CATALIZADOR			
	OSI %	OTI %	TISI-5 %	TISI-10 %
20	59.80	75.50	46.7	88.9
40	25.40	12.80	6.7	9.1
60	7.30	5.30	7.4	0.00
80	2.20	3.20	14.8	0.00
100	1.70	1.60	11.9	0.00
120	1.10	1.10	7.4	0.00
140	0.00	0.50	4.4	0.00
160	0.00	0.00	0.7	0.00
Mayores	0.06	0.00	0.00	2.00
Totales	100.1	100.00	100.00	100.00

Para la muestra de sílice, se encuentra que el tamaño de partícula de oro no es uniforme ya que se encuentran diversos porcentajes para diferentes tamaños, mayoritariamente tamaño de partículas de oro de 20 a 120 μ . Del oro disperso, un 59.80 % se encuentra en un tamaño de 20 μ .

Para la titanía un 75, % de tamaño de partícula de oro se encuentra de 20 μ y el 25 % restante va de 40 a 120 μ . Para la muestra de sílice con un 5% de titanía, se observa que el tamaño de partículas de oro no es uniforme y se

encuentran tamaños desde 20 hasta 160 Å, en comparación con la otra muestra con un 10 % de titanio en sílice en la que el 89.9 % del metal de oro se encuentra con un tamaño de 20 Å y el 9.1 % con un tamaño de 40 Å.

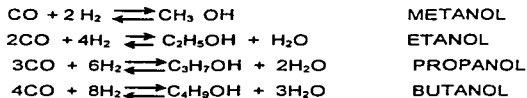
En la figura 4.9 se observa como está disperso el oro en los soportes, encontrándose que en todos los catalizadores de oro, éste forma conglomerados dispersos por todo el soporte.

IV. 7. ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Para, determinar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de CO, bajo las mismas condiciones que Hiroaki y Masatake³³ lo reportan.

Las reacciones que se llevaron a cabo son las siguientes:

Para la obtención de alcoholes:



Para la obtención de hidrocarburos se tiene la siguiente reacción general:



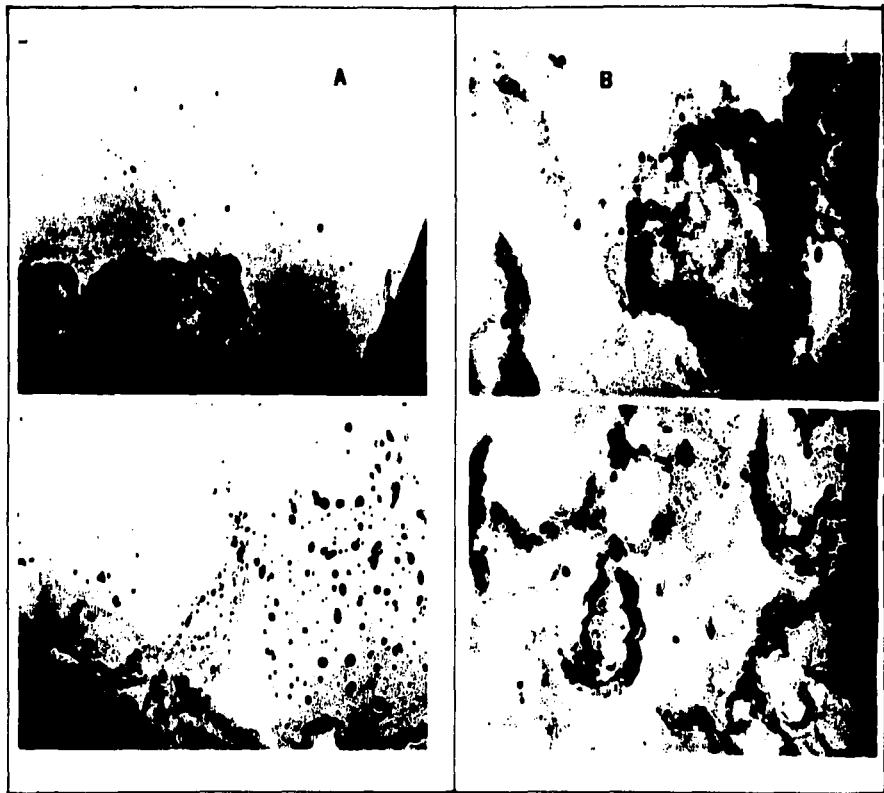


FIGURA 4.9 DISPERSIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULAS METÁLICAS DE ORO EN SOPORTES A) SI Y B) TI.

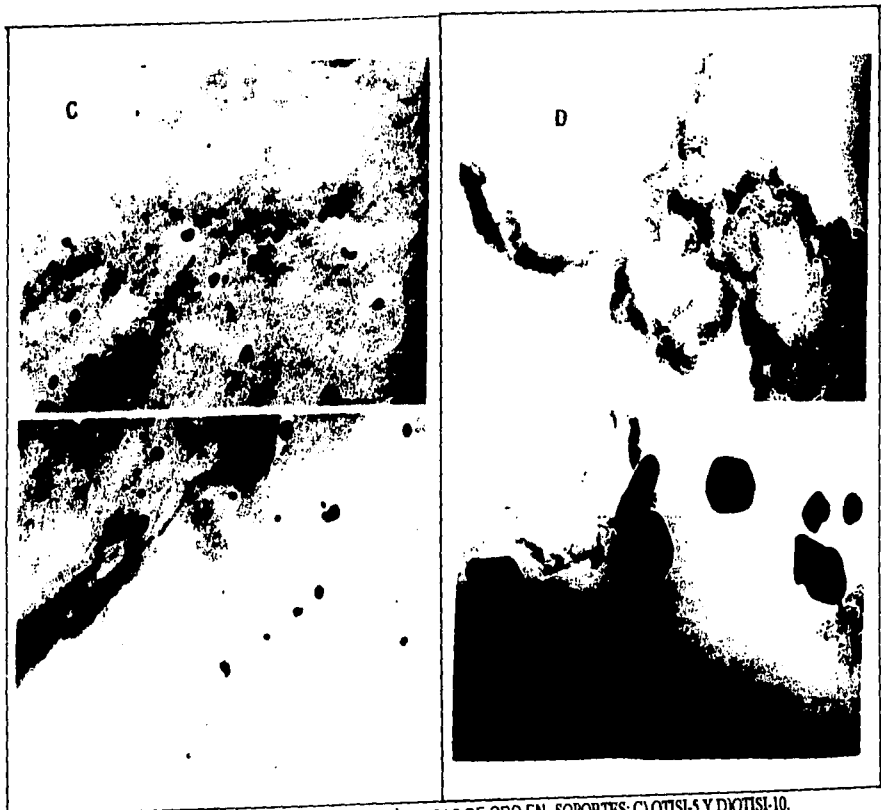


FIGURA 4.9 DISPERSIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULAS MÉTALICAS DE ORO EN SOPORTES: C) OTISI-5 Y D) DJOTISI-10.

La actividad catalítica de un catalizador puede definirse como la "la rapidez de la reacción" observada bajo condiciones determinadas (presión y temperatura), referidas a algún parámetro característico del catalizador (masa, área, sitio activo, etc.). Se trata de una medida empírica que permite comparar dos catalizadores similares.

En sistemas gaseosos, la rapidez de reacción se mide de la siguiente manera:

$$(-r_A) = (1/m) F_{A0} X_A$$

donde:

m = masa del catalizador

F_{A0} = Flujo molar entrante de reactivo (mol/s)

$(-r_A)$ = rapidez específica de la reacción (mol/g.s)

X_A , el grado de conversión se define mediante la relación entre el número de moles transformadas y el número de moles alimentadas; es decir, para un cierto compuesto A se tendrá:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

donde:

N_{A0} , N_A = número de moles de A a la entrada y salida del reactor respectivamente.

En un sistema de microrreacción continuo a presión constante y próxima a la atmosférica, el flujo molar del reactivo por unidad de masa de catalizador se calcula a partir de la ley de los gases ideales de la siguiente manera:

$$F_A = 1/m \frac{(P_s V_o Y_A)}{RT_a}$$

donde:

V_{ao}= V_oY_{Ao}, flujo volumétrico del reactivo limitante (l/s)

P_s= Presión interna del sistema (1 atm.)

T_a= Temperatura ambiente (°K)

R= Constante de los gases ideales (0.08205 l-atm/°K-mol)

La selectividad de una reacción hacia un producto determinado (x) está dada por la relación de moles del producto obtenido (N_x) entre el número de moles del reactivo limitante transformadas. Así, la selectividad hacia un cierto producto x con respecto a un reactivo A (S_x/A), estará definida por:

$$S_x/A = \frac{(N_x)}{N_{Ao} - N_A}$$

En la tabla 4.6 se muestra el % de dispersión del oro en los soportes (% D), el % de conversión (% X_A expresado en % μmol), la selectividad (% S μmol) y la rapidez de la reacción (-r_A μmol/g.s) a cada temperatura de reacción y con los diferentes catalizadores que se emplearon.

El catalizador OTISI-10 resultó muy selectivo hacia un solo producto de reacción, dependiendo de la temperatura depende el producto de reacción, principalmente con este catalizador se obtuvo metano y etano e hidrocarburos de C₁ - C₄.

El I catalizador OTISI-5 también es muy selectivo para formar hidrocarburos de C₁ - C₄, principalmente hacia el etano.

Los soportes de mezcla de óxidos también demostraron actividad catalítica. Estos soportes no son muy selectivos hacia un sólo producto, ya que a todas las temperaturas de reacción se obtuvieron mezclas de varios compuestos, desde hidrocarburos hasta alcoholes de $C_1 - C_4$, teniendo el soporte TISI-10 mayor selectividad para el butanol. Para el soporte TISI-5, también se obtiene mezcla de productos de reacción, dando también hidrocarburos y alcoholes con la misma cantidad de carbono y con selectividad variable, que no tiende a sólo un producto.

Para OSI, se obtiene principalmente selectividad hacia un producto y en algunas temperaturas para dos productos, a bajas temperaturas se obtiene principalmente hidrocarburos. A temperaturas de $450^\circ C$ se obtienen alcoholes como productos principales siendo el etanol el más selectivo por este catalizador.

Para OTI, se obtiene como producto principal para todas las temperaturas al etano y principalmente a bajas temperaturas. Después de $300 C$, se obtienen mezcla de productos de reacción como son los hidrocarburos y alcoholes (metanol, etanol).

La actividad catalítica en general es muy baja, obteniéndose mayor actividad en los catalizadores de OTISI-10 y OTISI-5, aumentando también con la temperatura, como se observa en la tabla 4.6.

La actividad catalítica puede aumentar al aumentar la presión del sistema de reacción, ya que ésta se llevó a cabo a presión atmosférica.

La actividad catalítica también es mayor en donde el tamaño de partícula de oro tiende a ser más pequeño, en vista de que el catalizador de OTISI-10 es el catalizador con mayor cantidad de tamaño de partícula de 20 \AA .

TABLA 4.6 PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS.

Catalizador	T. R (C)	P. R	% D	% XA (μmol)	%S (μmol)	-rA. ($\mu\text{mol/g.s}$)
OTISI-10	150	ETANO	59.62	0.2324	100	1.37E-7
	200	ETANO		0.3553	100	2.10E-7
	250	ETANO		0.3652	6.30	2.160E-7
		BUTENO		5.4307	93.69	3.22E-6
	300	METANO		0.3099	100	1.84E-7
	350	METANO		0.3090	100	1.83E-7
	400	PROPANO		2.2553	100	1.33E-6
	450	ETANO		0.3706	100	2.20E-7
OTISI-5	200	ISOBUTI- LENO	39.67	0.4702	100	2.79E-7
	250	PROPA- NOL		0.0037	100	2.20E-9
	300	METANO		0.135	100	7.87E-8
	350	PROPANO		1.7688	100	1.05E-6
	400	ETANO		0.3401	100	2.01E-7
	450	ETANO		0.2611	100	1.55E-7
TISI-10	150	ETANO		0.1175	14.15	6.97E-8
		ISOBUTI- LENO		0.0773	8.83	4.35E-8
		ETANOL		0.1740	20.96	1.03E-7
		BUTANOL		0.4653	58.04	2.76E-7
	200	METANO		0.0201	2.87	1.19E-8
		ETANO		0.0069	0.8313	4.09E-9
		BUTANOL		0.0439	6.24	2.60E-8
		PROPANO		0.4225	60.11	2.50E-7
		METANOL		0.2093	29.78	1.24E-7
	250	METANO		0.0316	2.11	1.87E-8
	ETANO		0.0737	4.92	4.37E-8	
	ETANOL		0.0472	3.15	2.80E-8	

		BUTANOL	0.5429	38.28	3.22E-7
		PROPANO	0.6387	42.88	3.78E-7
		METANOL	0.1818	10.82	8.6E-8
	300	ETANO	0.1301	8.18	7.72E-8
		ETANOL	0.0721	3.41	8.13E-7
		BUTANOL	1.37	64.95	2.63E-7
		PROPANO	0.4776	22.84	3.51E-8
		METANOL	0.0592	2.80	1.91E-8
	350	ETANOL	0.0323	4.74	2.91E-7
		BUTANOL	0.4912	72.15	9.33E-8
		PROPANO	0.1572	23.09	9.33E-8
TISI-5	150	METANO	0.0128	38.45	7.66E-8
		METANOL	0.006474	28.22	5.62E-8
		ISOBUTI- LENO	0.0078	2.33	4.65E-9
		ETANOL	0.0323	9.83	1.91E-8
		BUTENO	0.0693	20.64	4.11E-8
		PROPA- NOL	0.0023	0.7013	1.39E-9
	200	ETANO	0.2243	100	1.33E-7
	250	ETANO	0.4639	15.99	2.75E-7
		PROPANO	0.7714	28.58	4.58E-7
		BUTENO	1.5668	57.41	9.89E-7
	300	ETANO	0.1920	100	1.14E-7
	350	METANO	0.2273	26.69	1.35E-7
		ETANO	0.1570	19.13	9.32E-8
		PROPANO	0.2161	26.33	1.28E-7
		BUTENO	0.2203	26.83	1.30E-7
	400	METANO	0.2493	58.58	1.48E-7
		ETANO	0.0628	14.76	3.73E-8

		PROPANO		0.5896	13.85	3.50E-8
		BUTENO		0.0544	12.79	3.23E-8
	450	ETANO		0.2885	24.69	1.71E-7
		PROPANO		0.3685	31.49	2.18E-7
		METANOL		0.1264	10.604.03	7.50E-8
		ETANOL		0.472	28.97	2.80E-8
		BUTENO		0.3391	26.41	2.01E-7
OSI	150	ETANO	39.69	0.1821	73.58	1.00E-7
		BUTENO		0.5074	100	3.01E-7
	200	ETANO		0.1014	100	6.02E-8
	300	METANO		0.2747	100	1.63E-7
	350	PROPANO		0.2424	100	1.40E-7
	400	PROPANO		0.1270	99.95	7.54E-8
	450	ETANOL		87.73	0.0469	5.28E-5
		ISOBUTI- LENO		0.0412	100	2.44E-8
OTI	150	ETANO	44.74	0.1532	100	9.09E-8
	200	ETANO		0.2665	43.76	1.58E-7
	300	ETANO		0.2189	7.54	1.3E-7
		METANO		0.0377	20.62	2.24E-8
		PROPANO		0.1031	11.05	6.12E-8
		METANOL		0.0553	1.11	2.28E-8
		ISOBUTI- LENO		0.0055	15.90	3.30E-9
		ETANOL		0.7975		4.72E-8
	350	ETANO		0.2503	33.53	1.48E-7
		METANO		0.0114	1.52	6.77E-9
		PROPANO		0.3930	52.64	2.33E-7
		METANOL		0.0454	6.08	2.69E-8
		ISOBUTI- LENO		0.0065	0.88	3.90E-9
		ETANOL		0.0397	5.32	2.36E-8

	450	ETANO		0.8615	56.35	5.11E-8
		METANO		0.667	43.64	3.96E-8

donde:

T. R, es la temperatura de reacción (C).

P. R , son los productos de reacción obtenidos.

%D, es el porcentaje de metal disperso en los catalizadores.

% XA, es la conversión del catalizador (μmol).

%S, es el porcentaje de selectividad (μmol).

-rA, es la rapidez de reacción ($\mu\text{mol/g.s}$).

**ESTA TESTS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

V. CONCLUSIONES.

De acuerdo a los objetivos planteados se sintetizaron óxidos mixtos binarios por el método sol-gel. Este método es una vía alterna y novedosa en la preparación de materiales con propiedades específicas, mayor pureza, homogeneidad y grandes posibilidades de aplicación en el desarrollo de soportes y catalizadores.

Como resultado de la síntesis, se obtuvieron sólidos muy homogéneos en donde el óxido de titanio se introdujo en la estructura reticular de la sílice, de acuerdo a los resultados de Rayos X e IRTF.

La pureza de los soportes obtenidos es alta, ya que después de calcinarlos a 200 C pierde las impurezas como son residuos de material orgánico procedente del material de síntesis y agua fisisorbida, ya que por arriba de esta temperatura la masa del óxido se mantiene constante. Con alta área específica, mesoporo casi obteniéndose microporo y tamaño de poro muy uniformemente distribuido.

Los análisis de adsorción de piridina indican que los soportes presentan acidez principalmente del tipo Lewis poco estables a la temperatura y en menor proporción del tipo Brønsted. La acidez total aumenta con la cantidad de titania en la sílice y al impregnar estos soportes con oro.

La dispersión en todos los catalizadores es regular, obteniéndose mayor dispersión de oro en los soportes que contienen mayor cantidad de titania. También se obtiene menor tamaño de partícula de oro dispersado en estos soportes. En la dispersión el oro forma conglomerados.

De acuerdo al otro objetivo, se determinó que el oro soportado en óxidos binarios mostraron actividad catalítica en la hidrogenación de monóxido de carbono.

Los catalizadores a base de mezcla de óxidos binarios presentan un 100 % de selectividad hacia un determinado producto. Obteniéndose principalmente hidrocarburos de C_1 - C_4 , y en poca proporción olefinas instauradas como el buteno.

Los óxidos binarios también presentan actividad catalítica, siendo estos sólidos menos selectivos que al ser impregnados con oro, ya que se obtienen mezcla de productos de reacción principalmente de hidrocarburos y alcoholes con C_1 - C_4 .

Para los catalizadores óxidos llanos impregnados con oro, éstos son selectivos para dos productos dependiendo de la temperatura de reacción.

La actividad catalítica de estos catalizadores es baja, obteniéndose mayor actividad en los catalizadores donde el soporte es un óxido binario. La rapidez también aumenta con la temperatura. Se espera que también la actividad catalítica aumente con el aumento de la presión (esto podrá ser comprobado en otros experimentos).

Se obtuvieron mejores propiedades físicas y químicas en los sólidos a base de mezclas de óxidos metálicos, tanto en los soportes como los ya impregnados con oro, en comparación con los sólidos individuales o llanos.

En general los catalizadores de oro son selectivos hacia la formación de hidrocarburos.

Los catalizadores de oro, OTISI-5 y OTISI-10 interaccionan con el NO, lo que puede presentar a estos catalizadores como una alternativa para el control de emisiones de NO, ya que éste es uno de los contaminantes más críticos.

La obtención de una actividad catalítica al combinar oro con soportes de óxidos metálicos y mezcla de éstos, puede desarrollar e innovar la creación de nuevos

catalizadores que pueden tener diversas aplicaciones, donde la principal es la purificación del medio ambiente.

Al comparar con la literatura, la selectividad de los catalizadores de oro sintetizados con respecto a otros, se observó que la selectividad es similar, donde los productos de reacción al determinar la actividad catalítica son principalmente hidrocarburos y alcoholes (como el metanol y etanol). La actividad y la selectividad dependen de los métodos de preparación de los catalizadores y el tipo de soporte donde se depositó al metal activo (Pt, Re, Pd y Rh)³⁴.

De la misma manera se encontró que el catalizador de Au/ZnO, presenta una selectividad del 100 % hacia la formación del metanol al hacer reaccionar dióxido de carbono con hidrógeno, esta selectividad es mayor que la que presenta el catalizador Cu/ZnO (empleado comercialmente en la síntesis de metanol)³⁵. En la hidrogenación de CO se encontró que el catalizador de Au/ZnO presenta la misma selectividad hacia la formación de metanol que el catalizador a base de cobre mencionado antes.

La metodología que se utilizó en el trabajo en general es la siguiente: sintetizar los soportes, impregnar estos soportes con el metal activo, caracterizar para determinar propiedades fisicoquímica y determinar la actividad catalítica de los catalizadores con una reacción propia para el catalizador que se sintetizó. Ésta metodología es empleada generalmente, en el estudio de catalizadores heterogéneos, la cuál, puede ser modificada y/o mejorada.

REFERENCIAS.

- 1) AGUILAR, Ríos Gabriel. **Fundamentos de catálisis heterogénea** Series Científicas, IMP, México 1988, 131 p.
- 2) ALCERRECA, Sánchez Víctor M. **CATÁLISIS, su evolución desde la alquimia hasta su reconocimiento como disciplina científica. Avances y Perspectivas como solución industrial estratégica.** Editado por el IMP.
- 3) RICHARDSON, J. T. **PRINCIPLES OF CATALYST, DEVELOPMENT** Lenum Press, N. York, 1981,
- 4) AGUILAR, Ríos Gabriel. **Fundamentos de catálisis heterogénea** Series Científicas, IMP, México 1988, 131 p.
- 5) AGUILAR, Ríos Gabriel. **Fundamentos de catálisis heterogénea** Series Científicas, IMP, México 1988, 131 p.
- 6) AGUILAR, Ríos Gabriel. **Fundamentos de catálisis heterogénea** Series Científicas, IMP, México 1988, 131 p.
- 7) AGUILAR, Ríos Gabriel. **Fundamentos de catálisis heterogénea** Series Científicas, IMP, México 1988, 131 p.
- 8) BOSCH, Giral Pedro et al. **TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES** Series científicas (2), IMP, México, 1986, 138 p.

- 9) BOSCH, Giral Pedro et al. **TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES** Series Científicas (2), IMP, 1986, México, 138 p.
- 10) AGUILAR, Ríos Gabriel. **Fundamentos de Catálisis Heterogénea** Series Científicas, IMP, México, 1988, 131 p.
- 11) TANABE, Kozo. **Solid Acids and bases, their catalytic properties** Academic Press, Japón, 1975, 469 p.
- 12) BLANCO, Jesús y Ricardo Linarte. **Catálisis. Fundamentos y aplicaciones industriales** IMP, México, 1974, 125 p.
- 13) BLANCO, Jesús y Ricardo Linarte. **Catálisis. Fundamento y aplicaciones industriales** IMP, 1975, 469 p.
- 14) BLANCO, Jesús y Ricardo Linarte. **Catálisis. Fundamento y aplicaciones industriales** IMP, 1975, 469 p.
- 15) LÓPEZ, Tessy Ma. **Obtención de soportes y catalizadores por el método sol-gel.** Tesis de doctorado, UAM IZTAPALAPA, México, 1991.
- 16) ALCERRECA, Sánchez Víctor **CATÁLISIS. Su evolución desde la alquimia hasta su reconocimiento como disciplina científica. avances y perspectivas como solución industrial estratégica** Editado por el IMP.
- 17) BOLLINGER, mark A y M. Albert Vannice **APPLIED CATALYSIS** 8 (1996) 417 -443 p.
- 18) CUNNINGHAM, S et al, **Chem. Interme.,** 19 (1993)

- 19) SAKURAI, Hiroaki y Haruta Masatake **APPLIED CATALYSIS A: GENERAL 127** (1995) 93- 105 p.
- 20) HARUTA, M. et al **J. Catal. 144** (1989) 301 p.
- 21) TSUBOTA, S. et al **Environmental Catalysis, Am. Chem. Soc. 552** (1994) 420 p
- 22) AIDA, T et al Proc. **TOCAT 1** (1991) P 495
- 23) HARUTA, M, S. Tsubota et al, **J. Catal 144** (1993) p 175
- 24) SAKURAI, Hiroaki, Masatake Jaruta **APPLIED CATALYSIS 127** (1995) 93-105 P.
- 25) SAKURAI, H., S. Tsubota and M. Haruta **APPL. CATAL.,102**(1993)125
- 26) SAKURAI, H., S. Tsubota and M. Haruta **APPL. CATAL., 102** (1993) 125
- 27) KEATTTCH, C. J. And D Dollimore **An introduction to Thermogravimetry**
2a. ed. HEYDEN, 1975, 164 p.
- 28) SCRAML, S k. L. Walter and Wokaum **J. of Non-Cryst. Solids 143** (1992)93
- 29) SCRAML, S k. L. Walter and Wokaum **J. of Non-Cryst. Solids 143** (1992)93
- 30) SOHN, J. R. and H. J. Jang **J. of Catal. 136** (1992) 267
- 31) TANABE, Kozo, Makoto Misono y Yoshio Ono **New sold and Bases. Their catalytic properties** ELSEVIER, Japón, 1989, 365 p.

- 32) BOSCH, Giral Pedro et al. **TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.** Series científicas (2), IMP, 1986,México, 138 p.
- 33) SAKURAI, Hiroaki, Masatake Jaruta **APPLIED CATALYSIS 127** (1995) 93-105 p.
- 34) LIUZUKA T. , M. Kojima and K. Tanabe. **J. Chem. Soc., Chem Commun.** (1983)638.
- 35) SAKURAI, Hiroaki, Masatake Jaruta **APPLIED CATALYSIS 127** (1995)93-105 p.