



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.  
EFECTO DEL SOPORTE EN LA SELECTIVIDAD.

TESIS QUE PRESENTA  
Q. SALVADOR R. TELLO SOLIS.

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE  
MAESTRO EN QUIMICA.

JULIO DE 1986.

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA.

ASESOR

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN EL AREA DE  
CATALISIS DE LA UAM-IZTAPALAPA Y BAJO  
LA DIRECCION DE LA DRA. GABRIELA DIAZ  
GUERRERO, A QUIEN EXPRESO MI GRATITUD.

A MIS PADRES,

CARMEN Y SALVADOR

A MIS HERMANAS,

PALOMA Y NORA MARIA

A MIS AMIGOS.

A G R A D E C I M I E N T O S .

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la Beca de Maestría Asignación N-12079 Número de Registro 42580.

Al Dr. Ricardo Gómez R., Jefe del Area de Catálisis de la UAM-IZTAPALAPA.

A la Dra. Gloria del Angel.

A mis compañeros del Area de Catálisis.

I N D I C E .

	pag .
CAPITULO I. INTRODUCCION.	1 .
CAPITULO II. METODOS EXPERIMENTALES.	13 .
CAPITULO III. CARACTERIZACION DE LA FASE METALICA.	38 .
CAPITULO IV. REACCION DE CONTACTO DEL n-PENTANO.	49 .
CAPITULO V. REACCION DE CONTACTO DEL METILCICLOPENTANO.	68 .
CAPITULO VI. HIDROGENACION DE BENCENO.	79 .
CAPITULO VII. CONCLUSIONES	84 .
CAPITULO VIII. REFERENCIAS.	
APENDICE.	i .

Las partículas metálicas altamente dispersadas en un soporte apropiado, encuentran un gran número de aplicaciones en procesos tecnológicos. Entre las ventajas más importantes de esta clase de sistemas catalíticos podemos enumerar: su fácil manejo, adecuado uso en reactores de lecho fijo o fluidizado y su alta estabilidad térmica. Desde un punto de vista tradicional el soporte se consideraba, inicialmente, como un material inerte el cual mantenía las partículas metálicas bien separadas unas de otras. La primera desviación radical de este concepto fue la bifuncionalidad (en el año de 1950): el uso de soportes ácidos, tales como,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (amorfos), permitieron el ejercicio cooperativo de las transformaciones catalizadas por iones carbonio y por metales, las cuales constituyen la base para la reformación del petróleo.

En el siguiente cuarto de siglo, aumentó el sentimiento de que el soporte podría ejercer alguna influencia sobre el metal. Esta idea fue sustentada por un número pequeño de observaciones dispersas y fragmentadas (1,2). Algunas

de ellas podían ser explicadas por efectos de tamaño de partícula, pero otras, mostraban variaciones en propiedades específicas y en velocidad intrínseca al pasar de un soporte a otro (2). El primer intento para explicar las interacciones metal-soporte fue hecho por Schwab (3) y por Sollymosi (4) quienes mostraron que cambiando las propiedades de semiconductividad del soporte se afectaba la energía de activación de algunas reacciones.

Las interacciones metal-soporte son muchas en número y variadas en naturaleza. Algunas tienen un origen trivial pero otras pueden ser, sin embargo, significativas.

Bond (55) toma como axioma que las interacciones metal-soporte son las modificaciones de las propiedades catalíticas intrínsecas del metal debidas al soporte. Así pues, es necesario un estado de referencia para definir la no-modificación del metal, y para establecer si en un instante dado hay una interacción o no. Metales altamente dispersos pueden ser preparados en ausencia de un soporte, como aerosoles y dispersiones coloidales (5); pero sus aplicaciones catalíticas son limitadas (6). Tan pronto como se busca la forma de obtener partículas metálicas pe-

queñas en un soporte por cualquier método convencional, se encuentra una dificultad fundamental. Imaginemos, que se quiere comparar las propiedades del metal \*A\* en el soporte \*X\* y en el soporte \*Y\*, utilizando la misma sal de \*A\*, el mismo método de preparación y el mismo contenido metálico. Ahora, si hay diferencias significativas entre el soporte \*X\* y el \*Y\* en términos de área superficial, porosidad, estructura del poro y superficie química: es poco probable que el tamaño promedio de las partículas metálicas o su distribución dentro del poro del soporte sea la misma. Se tiene, por lo tanto, que establecer primero si las diferencias observadas son atribuibles a un efecto específico del tamaño de partícula o a la limitación de difusión en el poro. Si una diferencia en la distribución del tamaño de metal es verdaderamente confirmada entre los sistemas \*A\*/\*X\* y \*A\*/\*Y\*, hay la posibilidad adicional de que el sistema que presente menor tamaño de partícula demostrará la mayor interacción metal-soporte. Se debe tener en consideración, por lo tanto, que no es tarea fácil distinguir entre efectos de tamaño de partícula e interacción metal-soporte.



Un problema adicional, usualmente ignorado, es si diferentes catalizadores tienen superficies igualmente limpias (7). La presencia de impurezas en el soporte podría causar envenenamiento de la fase activa, y las diferencias observadas pueden ser atribuidas erróneamente a interacciones metal-soporte (8).

Una clase adicional de interacción metal-soporte es aquella que involucra la migración o "spillover" de especies activas del metal al soporte (9) y viceversa (10). La utilidad catalítica del "spillover" ha sido fuertemente indicada en la oxidación de monóxido de carbono sobre Pd/SnO<sub>2</sub> (11).

Se tiene, por lo tanto, que los efectos aparentes del tamaño de partícula pueden ser debido a un envenenamiento parcial, y aparentes interacciones metal-soporte a efectos del tamaño de partícula o a catálisis por "spillover". La identificación de las modificaciones del metal por el soporte no es simple.

Para enumerar algunas de las observaciones más importantes en las cuales se relacionan las propiedades de la

actividad catalítica y de la quimisorción, en partículas metálicas soportadas, es de utilidad clasificar a los sistemas de acuerdo a que exhiban: débil (WMSI), mediana (MMSI) o fuerte (SMSI) interacción metal-soporte. La asignación de un sistema a estas categorías es un poco arbitraria; pero metales soportados en óxidos irreducibles ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ , etc), o reducibles a muy altas temperaturas, y en grafito muestran solamente débil interacción metal-soporte (WMSI); partículas metálicas soportadas en zeolitas muestran mediana interacción metal-soporte (MMSI); y metales en ciertos óxidos reducibles (especialmente  $TiO_2$ ) muestran fuerte interacción metal-soporte (SMSI) cuando son reducidos a altas temperaturas (12, 13).

Estudios por microscopía electrónica de alta resolución dan evidencias para sistemas WMSI, de "rafts" de metales (14), así como de partículas tridimensionales las cuales pueden ser cúbico centradas en la cara (FCC) o icosaédricas (68). La habilidad para reconocer las diferentes estructuras es un avance importante; La estructura FCC predomina en partículas pequeñas e interacciones con el soporte relativamente fuertes, la estructura icosaédrica es más estable en partículas grandes e interacciones débiles.

Ambas formas han sido detectadas por EXAFS para Pt/zeolita \*Y\*. Las partículas de Platino parecen estar sustancialmente desordenadas después de exponerse al aire (16, 17, 18) para después recuperar la estructura FCC por reducción.

Drásticos cambios estructurales ocurren cuando metales soportados en  $TiO_2$  son calentados en Hidrógeno a 500 °C (12, 14, 19); como la transición del estado WMSI al SMSI se lleva a cabo, el soporte comienza a reducirse parcialmente (20), y las señales de ESR debidas al  $Ti^{3+}$  aparecen (21). El metal asume la forma de platos hexagonales o "pillbox" (14, 19). Estos cambios, los cuales son parcialmente reversibles por oxidación parecen estar asociados con la transferencia de electrones de los iones  $Ti^{3+}$  al metal como es mostrado en XPS (12). Esta transferencia de carga está en sentido opuesto a lo encontrado en Pt/ $Al_2O_3$  (22).

Influencia de las Interacciones Metal-Soporte en las Propiedades Quimisorptivas y Catalíticas.

Existe amplia literatura concerniente a la quimisorción de una variedad de moléculas en metales soportados y

aleaciones que se encuentran en el tipo WMSI. Hay numerosas indicaciones de que la estequiometría de adsorción para  $H_2$ ,  $O_2$  y  $CO$  es a menudo una función del tamaño de partícula, aunque esto puede ser una consecuencia de una gran interacción entre el soporte y pequeñas partículas. En el caso de MMSI, el espectro IR de  $CO$  y  $NO$  provee un indicador sensitivo del estado electrónico de los átomos metálicos superficiales. Por ejemplo, los átomos deficientes en electrones tienen una disponibilidad electrónica menor para una donación hacia los orbitales de antienlace del  $CO$  y la frecuencia de alargamiento de este se mueve hacia valores más altos (69). Lo mismo sucede para  $NO$ . Especialmente en esta área, la diferenciación entre el tamaño de partícula y los efectos de interacción es difícil.

Un comportamiento anormal en la quimisorción ha sido reportado para varios metales en el estado SMSI en  $TiO_2$  (12),  $BaTiO_3$  y  $ZrTiO_4$  (23). Es consistente encontrar que la habilidad de los metales del Grupo VIII para quimisorber Hidrógeno y monóxido de Carbono cae casi a cero (12). La quimisorción de Oxígeno es, sin embargo, normal (24), pero tanto Níquel (25) como Rodio (26), muestran un aumento en la quimisorción de Nitrógeno. Estos asombrosos efecec

tos no son completamente explicables por transferencias de electrones del ion  $Ti^{3+}$  al metal.

Con respecto a la actividad catalítica, se ha observado para la hidrogenólisis de etano (27, 28), neopentano (29), n-hexano (30), n-heptano (23) y para la hidrogenación de benceno (24, 31) que la actividad en el estado SMSI es algunas veces más baja que la del estado WMSI.

Las propiedades catalíticas de los sistemas que presentan una fuerte interacción metal-soporte (SMSI) se ven modificadas. Garten et al. (32) reporta, por ejemplo, una disminución de varios órdenes de magnitud en la actividad para la hidrogenólisis de etano en Fe, Co, Ni, Ir y Pd soportados en  $TiO_2$ , comparados a aquellos soportados en  $SiO_2$  (33).

Foger (34) estudiando la hidrogenólisis del n-butano y del neopentano en catalizadores de Ir/ $TiO_2$ , observó que la actividad catalítica disminuye por un factor de uno a cuatro órdenes de magnitud después de reducción en flujo de Hidrógeno a 400 °C. Los cambios de selectividad observados pueden ser atribuidos a las diferencias morfológicas

entre catalizadores que presentan una fuerte interacción metal-soporte (SMSI) y aquellos en los cuales dicha interacción no se presenta.

La reacción de hidrogenación de monóxido de Carbono, ha sido estudiada en Ni/TiO<sub>2</sub> (35), Ir/TiO<sub>2</sub> (36) y Pd/TiO<sub>2</sub> (37). El comportamiento catalítico de estos sistemas ha sido comparado con el observado en metales soportados en SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en los cuales según Tauster y Fung (36) no se presenta una fuerte interacción metal-soporte. Sin embargo, fenómenos similares al SMSI han sido observados en SiO<sub>2</sub> (38) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (39), aún cuando el mecanismo del fenómeno sea diferente. Dautzenberg et al. (39) observaron una aparente disminución en la capacidad de quimisorción de Hidrógeno del Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugiriendo la formación de una aleación entre Pt y Al reducido del soporte después de tratamiento a temperaturas mayores de 500 °C.

La isomerización de alcanos en catalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub> ha sido estudiada por Dauscher et al (40). La utilización de moléculas marcadas con <sup>13</sup>C permite determinar la contribución relativa de los mecanismos de reacción involucrados. En comparación a los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clásicos.

sicos, las actividades específicas se ven disminuídas por un factor de 50. La interacción metal-soporte no afecta a los diferentes mecanismos de la misma manera; la selectividad en isómeros es ligeramente superior en Pt/TiO<sub>2</sub> (a 390 °C), los isómeros formados son obtenidos esencialmente por mecanismo de desplazamiento de enlace (bond-shift). En catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a 390 °C), el mecanismo cíclico es predominante. El efecto del soporte se interpreta en el sentido de una transferencia electrónica del Ti<sup>3+</sup> a los átomos de Pt.

del Angel et al. (41) estudiando la hidrogenólisis de metilciclopentano en Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh/SiO<sub>2</sub> observaron, la aparición de efectos del soporte a altas dispersiones. El catalizador Rh/SiO<sub>2</sub> se desactiva cuatro veces más rápido que el catalizador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este efecto del soporte es atribuido a modificaciones estructurales que ocurren a las partículas de Rodio soportadas en sílice.

Hoy en día existe numerosa evidencia experimental del fenómeno de interacción metal-soporte, tanto desde el punto de vista del abatimiento de la capacidad de adsorción de Hidrógeno y monóxido de Carbono; como el de la disminución de la actividad catalítica.

Sin embargo, se ha reportado muy poco acerca del estudio de la influencia del soporte sobre la selectividad para reacciones de hidrogenólisis, ciclización e isomerización de alcanos.

En esta TESIS se estudia la influencia del soporte, en la actividad catalítica y en la selectividad, para las reacciones de contacto del n-pentano y del metilciclopentano en catalizadores de Paladio soportado en alúmina, sílice, magnesia y titania. Para tal, se han preparado dos series de catalizadores; una al 3 % de Paladio en peso en alúmina, sílice y magnesia, y al 2 % de Paladio en peso en titania, y otra serie al 0.5 % de Paladio en peso en todos los soportes.

Así mismo, se calculan los factores de selectividad para las rupturas Carbono primario-Carbono secundario y Carbono secundario-Carbono secundario para la reacción de



contacto del n-pentano: y Carbono secundario-Carbono secun  
dario y Carbono secundario-Carbono terciario para la -  
reacción de contacto del metilciclopentano.

La caracterización de la superficie metálica se realiza  
por microscopía electrónica de transmisión (MET) y por qui-  
misorción de Hidrógeno.

Paralelamente, se estudia la reacción de hidrogenación  
de benceno.

## 11. M E T O D O S   E X P E R I M E N T A L E S

### 1. Preparación de Catalizadores.

Se prepararon catalizadores de Paladio soportados en alúmina, sílice y magnesia al 3 y 0.5 % en peso, y en titanía al 2 y 0.5 % en peso, por el método de impregnación. En este método el soporte se pone en contacto con una solución acuosa de la sal de Paladio a una concentración adecuada, para obtener el porcentaje de metal deseado con respecto al peso del soporte. El disolvente es evaporado, lentamente, con agitación, hasta la obtención de un polvo seco el cual se mantiene en la estufa a 110 °C por doce horas.

Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

$\text{PdCl}_2$	Merck.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Woelm (164 m <sup>2</sup> /g)
$\text{SiO}_2$	Ketjen F 2 (180 m <sup>2</sup> /g)
$\text{MgO}$	Preparada por calcinación de $\text{MgCO}_3$ (450 °C durante 12 ho- ras) (61)

$\text{TiO}_2$ Degussa P-25 ( $50\text{m}^2/\text{g}$ )

Todos los soportes fueron previamente calcinados durante doce horas en flujo de Oxígeno de 3.6 l/h a 450 °C.

## 2. Tratamiento Térmico y Reducción.

Todos los catalizadores se calcinaron en flujo de Oxígeno (3.6 l/h) durante dos horas a 300 °C.

Posteriormente, los catalizadores, fueron reducidos en flujo de Hidrógeno (3.6 l/h) a 300 °C durante dos horas.

Los catalizadores preparados y su identificación se reportan en la Tabla I.

## 3. Caracterización de la Fase Metálica.

La caracterización de la fase metálica de los catalizadores de Paladio-soportado se realizó utilizando:

### A. Métodos Químicos. Quimisorción de Hidrógeno.

B. Métodos Físicos. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

A. Métodos Químicos.

Para determinar el número de sitios metálicos superficiales en los catalizadores, se empleó el método volumétrico, que consiste en medir el volumen de gas adsorbido sobre el catalizador en cuestión. Dicha cantidad se obtiene de la diferencia entre la cantidad total de gas introducida a la celda de adsorción y la cantidad de gas que ocupa el volumen muerto del sistema, en el equilibrio de adsorción. Se considera para ésto, una expansión de una determinada cantidad de gas a un mayor volumen, midiendo la presión inicial y final.

i) Descripción del Equipo.

El sistema volumétrico utilizado para la quimisorción, consta de: una celda de adsorción, un medidor de presión y un sistema de vacío. En la figura 1 se muestra el esquema del sistema, donde:

- 1) Bomba mecánica (SargentWelch). Proporciona un vacío de  $10^{-3}$  Torr.
- 2) Bomba de difusión de aceite (Bendix). Proporciona un vacío de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Torr.
- 3) Trampa de Nitrógeno líquido.
- 4) Medidor de presión tipo McLeod.
- 5) Manómetro de Mercurio en \*U\*.
- 6) Lector digital de presión (Validyne CD 23).
- 7) Transductor (Validyne DP 15-32). Está constituido por dos bobinas separadas por una placa metálica; en uno de sus extremos va conectado el sistema de vacío, y por el otro la celda de adsorción. Cuando se admite el gas a la muestra, se produce un cambio de presión diferencial, que modifica la distancia entre las bobinas y la placa metálica, produciendo una señal registrada en el lector digital.
- 8) Matraz para almacenamiento de Hidrógeno.
- 9) Matraz reserva.
- 10) Celda de adsorción. En ella se deposita la muestra.
- 11) Mantilla eléctrica.
- 12) Lector digital de temperatura.

ii) Calibración del Sistema Volumétrico.

Se determina el volumen calibrado ( $V_c$ ), el volumen - muerto ( $V_m$ ), y la sección de respuesta lineal del transductor.

Primeramente fue calibrado el volumen del tubo de inyección; volumen calibrado ( $V_c$ ), con Mercurio antes de unirlo al sistema de vacío.

Para calibrar el volumen muerto ( $V_m$ ) se evacuó el sistema a  $10^{-6}$  Torr durante dos horas.

Se almacenan 100 Torr de Argón en el matraz reserva, y posteriormente se inyecta gas a la celda de adsorción.

El volumen muerto se calculó de la siguiente manera:

$$V_t = V_m + V_c \quad (1)$$

$$P_i V_c = P_f V_t \quad (2)$$

de donde

$$V_m = (P_i V_c / P_f) - V_c \quad (3)$$

$P_i$  = Presión inicial ( 100 Torrs).

$V_c$  = Volumen calibrado.

$V_m$  = Volumen muerto.

$P_f$  = Presión final.

La calibración del transductor se realizó mediante inyecciones sucesivas de gas, en un rango de presiones, medidas con el manómetro de Mercurio, de cero a 100 Torrs. Se encontró que la respuesta es lineal y que no depende de la naturaleza del gas. El procedimiento es el siguiente: se evacua el sistema y la celda de adsorción a  $10^{-6}$  Torrs durante dos horas; quedando calibrado el lector de presiones a  $P = 10$ . A continuación se aisló la celda de adsorción y el matraz reserva del resto del sistema de vacío y se introducen ~~100 Torrs~~ de gas (Argón). ~~El lector digital~~ es entonces, ajustado a la lectura de  $P = 100$  Torrs.

### iii) Técnica Experimental.

Se introduce una cierta masa de catalizador en la celda de adsorción y se procede a su reactivación, en flujo

de Hidrógeno (3.6 l/h) a la temperatura de reducción, es decir, 300 °C, durante dos horas.

Posteriormente se evacúa la celda de adsorción, a la misma temperatura y se mantiene así durante dos horas.

Las isotermas de adsorción de Hidrógeno (Matheson UHP 99.9999 % de pureza) se realizaron, según Aben (62), a 70 °C, de acuerdo al siguiente protocolo:

1. Se aísla la celda de adsorción del volumen calibrado ( $V_c$ ), y se introduce una presión inicial de Hidrógeno de 100 Torrs en el matraz reserva.
2. Se aísla el matraz reserva del volumen calibrado ( $V_c$ ) y se comunica este con la celda de adsorción. Se espera a que se alcance el equilibrio entre la fase adsorbida sobre el catalizador y la fase gaseosa. En este momento se registra la presión final ( $P_f$ ).
3. Se aísla nuevamente la celda de adsorción del  $V_c$ .
4. Se admite, una vez más, el gas en el  $V_c$  y se repite el ciclo desde 2.



iv) Cálculos.

Como es conocido, los gases, en su mayoría, presentan un comportamiento casi ideal en condiciones de bajas presiones (aproximadamente de 10 a 400 Torr). Esto permite utilizar la ecuación de los gases ideales.

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

De esta manera tenemos, que el número de moles de gas inyectados será, en el primer punto:

$$n_{I1} = P_i V_c / RT \quad (5)$$

El número de moles que serán adsorbidas por la muestra, es la diferencia del número de moles inyectados y el número de moles residuales en el equilibrio.

El número de moles residuales se obtiene a partir de la presión de equilibrio ( $P_f$ ) y del volumen total ( $V_t$ ).

$$n_{R1} = V_t P_f / RT \quad (6)$$

Para los puntos sucesivos se tomará en cuenta la presión de equilibrio ( $P_f$ ) de la inyección anterior, según la ecuación:

$$n_{lk} = (P_i - P_{f(k-1)}) V_c / RT \quad (7)$$

Que podemos escribir como:

$$n_{lk} = n_{l1} - (P_{f(k-1)} / RT) \quad (8)$$

Así, para cada punto de equilibrio el número de moles adsorbido será:

$$n_{ads}(k) = n_l(k) - n_R(k) \quad (9)$$

Donde:

$P_i$  = Presión en el matraz reserva (constante).

$V_c$  = Volumen calibrado.

$V_m$  = Volumen muerto.

$V_t$  = Volumen total ( $V_c + V_m$ ).

$R$  = Constante de los gases.

$T$  = Temperatura absoluta.

$k$  = Número de inyección de gas.

$n_l(k)$  = Número de moles inyectados.

$n_R(k)$  = Número de moles residuales en la inyección k.

$P_k$  = Presión final de equilibrio de la inyección k.

$n_{ads}(k)$  = Número de moles adsorbidos en la inyección k.

Las ecuaciones anteriores serán aplicadas de la siguiente forma:

#### Primera Inyección.

$$n_{l1} = P_i V_c / RT$$

$$n_{R1} = P_{f1} V_t / RT$$

$$n_{ads 1} = n_{l1} - n_{R1}$$

#### Segunda Inyección

$$n_2 = n_{l1} - (P_{f1} V_c / RT)$$

$$n_{l2} = n_{l1} + n_2$$

$$n_{R2} = P_{f2} V_t / RT$$

$$n_{ads2} = n_{I2} - n_{R2}$$

Tercera Inyección.

$$n_3 = n_{I1} - (P_{f2} V_c / RT)$$

$$n_{I3} = n_3 + n_{I2}$$

$$n_{R3} = P_{f3} V_t / RT$$

$$n_{ads3} = n_{I3} - n_{R3}$$

"k"-ésima Inyección.

$$n_k = n_{I1} - (P_{f(k-1)} V_c / RT)$$

$$n_{Ik} = n_k + n_{I(k-1)}$$

$$n_{Rk} = P_{fk} V_t / RT$$

$$n_{adsk} = n_{Ik} - n_{Rk}$$

Al graficar el número de moles adsorbidas,  $n_{ads1}$ ,  $n_{ads2}$ , ...,  $n_{adsk}$ , en función de la presión de equilibrio, se obtiene una isoterma tipo Langmuir. Por extrapolación de la parte de equilibrio de la isoterma a la presión cero se determina el número de moles adsorbidos en la monocapa. Con este valor se puede determinar el área metálica superficial.

v) Dispersión.

Se calcula primeramente el número de átomos-gramo de Paladio presentes en la muestra del catalizador.

$$B = \frac{\% \text{ metal}}{100} \times \frac{1}{\text{P.A.}} \times \text{masa del catalizador}$$

$$-(B) = -(\bar{a}t.-g.)$$

Teniendo en cuenta la estequiometría:



calculamos el porcentaje de dispersión de acuerdo a la expresión

$$\% D = \frac{2 \times n \times 100}{B}$$

donde:

B = átomos totales de Paladio (at.-g.).

n = número de moles de Hidrógeno quimisorbidos por gramo de catalizador.  $n \times 2$  = átomos superficiales de Paladio.

Y para el cálculo del tamaño promedio de partícula -  
tenemos:

$$\phi = \frac{K_{Pd}}{\% D}$$

donde:

$\phi$  = Tamaño promedio de partícula.

$K_{Pd} = 1059 \text{ \AA}.$

$\% D$  = Porcentaje de dispersión.

B. Métodos Físicos.

La microscopía electrónica es muy útil para la caracterización de la fase metálica en catalizadores soportados, ya que con ella, se puede determinar, el tamaño promedio y la distribución de las partículas metálicas en el catalizador.

Para el estudio de los catalizadores de Paladio-soportado se utilizaron técnicas convencionales como:

- 1) Campo Claro.
- 2) Campo Oscuro.
- 3) Patrón de Microdifracción.

i) Determinación del Tamaño Promedio de Partícula.

Para calcular el tamaño promedio de las partículas metálicas en el catalizador, estas son contadas y medidas directamente en los negativos de las fotografías, o en una impresión de estas, para obtener una estadística. Considerando las ampliaciones del negativo y/o de la

impresión se pueden relacionar las medidas realizadas en milímetros a Angstroms.

Para calcular el diámetro promedio de la partícula, se emplea la siguiente relación:

$$\phi = \frac{\sum n_i (d_i)^3}{\sum n_i (d_i)^2}$$

donde:

$n_i$  = número de partículas de diámetro específico.

$d_i$  = diámetro de la partícula en Å.

Para conocer la distribución de tamaños de partícula en las muestras, se trazan histogramas. Los histogramas pueden relacionar:

a) Número de partículas,  $n_i$ , con el diámetro,  $d_i$ .

b)  $F_s = n_i (d_i)^2$  con el diámetro,  $d_i$ .

c)  $\frac{n_i (d_i)^2}{\sum n_i (d_i)^2}$  con el diámetro,  $d_i$ .



ii) Patrones de Microdifracción.

A partir de los patrones de microdifracción se pueden identificar las fases presentes en la muestra. Una indicación de los mismos, permite establecer los diferentes planos cristalográficos que presentan las partículas metálicas respecto del sustrato.

4. Determinación de la Actividad Catalítica.

Se determinó la actividad catalítica para las siguientes reacciones:

- a. Reacción de contacto del n-pentano.
- b. Reacción de contacto del metilciclopentano.
- c. Hidrogenación de benceno.

i) Descripción del Sistema de Reacción.

La actividad de los catalizadores, para las diferentes reacciones fue medida en un sistema catalítico, como

el que se muestra en la figura 2, el cual se compone de las siguientes unidades:

1. Suministro de Hidrógeno.
2. Saturador. Contiene el reactivo y se encuentra sumergido en un termo a temperatura constante, con el fin de poder controlar la presión de vapor del reactivo.
3. Reactor de vidrio de lecho fijo.
4. Horno eléctrico.
5. Llave de cuatro vías que permite aislar el saturador, de tal modo, que sólo pase Hidrógeno al reactor.
6. Lector digital de temperatura.
7. Cromatógrafo de gases.
8. Integrador-Registrador.

El tren catalítico se encuentra acoplado a un cromatógrafo de gases mediante una válvula de inyección.

El sistema cromatográfico consta de:

Cromatógrafo Varian modelo 2800, equipado con:

- a) Detector de ionización de flama.
- b) Columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y cuatro metros de longitud, empacada con

SE 30 al 30 % sobre Chromosorb W; para el estudio de las reacciones de contacto de n-pentano y metilciclopentano.

c) Columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y dos metros de longitud, empacada con Carbowax al 8 % sobre Chromosorb W; para el estudio de la reacción de hidrogenación de benceno.

Registrador-Integrador Shimadzu modelo CR 1A.

Las condiciones de trabajo en el cromatógrafo fueron:

Temperatura de la columna	100 °C
Temperatura del detector	200 °C
Presión de Nitrógeno en la columna	30 psi
Flujo de Hidrógeno en el detector	30 ml/min
Flujo de aire en el detector	300 ml/min

ii) Procedimiento Experimental.

Se depositan en el reactor los miligramos necesarios del catalizador para obtener un porcentaje de conversión menor del 5 %. Manteniendo aislado el saturador y en

flujo de Hidrógeno (3.6 l/h) se eleva la temperatura del reactor a 300 °C, y se mantiene constante durante una hora. Este tratamiento conduce a la reactivación del metal en la superficie del soporte. Posteriormente, se permite el paso del reactivo sobre el catalizador. El saturador, que contiene el reactivo, se encuentra sumergido en un termo a temperatura constante, con el fin de controlar la presión de vapor del mismo.

Reactivo	T <sub>saturador</sub> ( °C )	P <sub>vapor</sub> ( Torrs )
n-Pentano	- 64	4
Metilciclopentano	- 18	14.5
Benceno	14	56

Los productos de reacción se inyectan al cromatógrafo de gases para su análisis. La primera muestra se toma después de permitir que el reactivo este en contacto con el catalizador durante diez minutos.

iii) Cálculos.A. Cálculo de la Velocidad de Reacción.

La velocidad de reacción en moles de reactivo transformado por segundo y por gramo de catalizador, se obtiene de la siguiente manera:

$$V = \frac{F}{22400} \times \frac{P}{760} \times \frac{1000}{m} \times \frac{\% \alpha}{100} \times \frac{273}{T}$$

donde:

F = Flujo de Hidrógeno-Reactivo en ml/s.

P = Presión parcial del reactivo en el saturador en Torr.

m = Masa del catalizador en mg.

%  $\alpha$  = Porcentaje de conversión.

T = Temperatura ambiente en K.

B. Actividad por Sitio (TON).

Este parámetro expresa la relación de las moléculas de reactivo transformadas por sitio activo del metal y por

segundo, y es independiente del contenido metálico en el catalizador.

$$\dot{T}ON = \frac{V \times N_A}{N_s}$$

donde:

V = Velocidad de la reacción en moles/seg.-g.cat.

$N_A$  = Número de Avogadro en moléculas/mol.

$N_s$  = Número de sitios activos por gramo de catalizador.

### C. Selectividad.

La selectividad se reporta como el porcentaje en mol de reactivo convertido.

$$\% \text{ Selec.} = \frac{I}{E} \times 100$$

donde:

I = Número de moles del producto "i".

E = Número de moles totales de reactivo convertido.

D. Cálculo de la Energía Aparente de Activación.

La ecuación de Arrhenius, relaciona la constante de velocidad  $K$  con la temperatura de reacción, por medio de la siguiente expresión:

$$K = A \exp.(-E_a/RT)$$

$$\ln K = \ln A - E_a/RT$$

donde:

$A$  = Factor de frecuencia.

$E_a$  = Energía de activación.

El valor de la energía de activación se encuentra por medio del valor de la pendiente de la recta representando  $\ln \alpha$  en función del inverso de la temperatura absoluta.

## T A B L A I .

## CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

CATALIZADOR		T <sub>Reducción</sub> ° C	% Pd en peso	SOPORTE
PA	33	300	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PS	33	"	3	SiO <sub>2</sub>
PM	33	"	3	MgO
PT	32	"	2	TiO <sub>2</sub>
PA	305	"	0.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PS	305	"	0.5	SiO <sub>2</sub>
PM	305	"	0.5	MgO
PT	305	"	0.5	TiO <sub>2</sub>



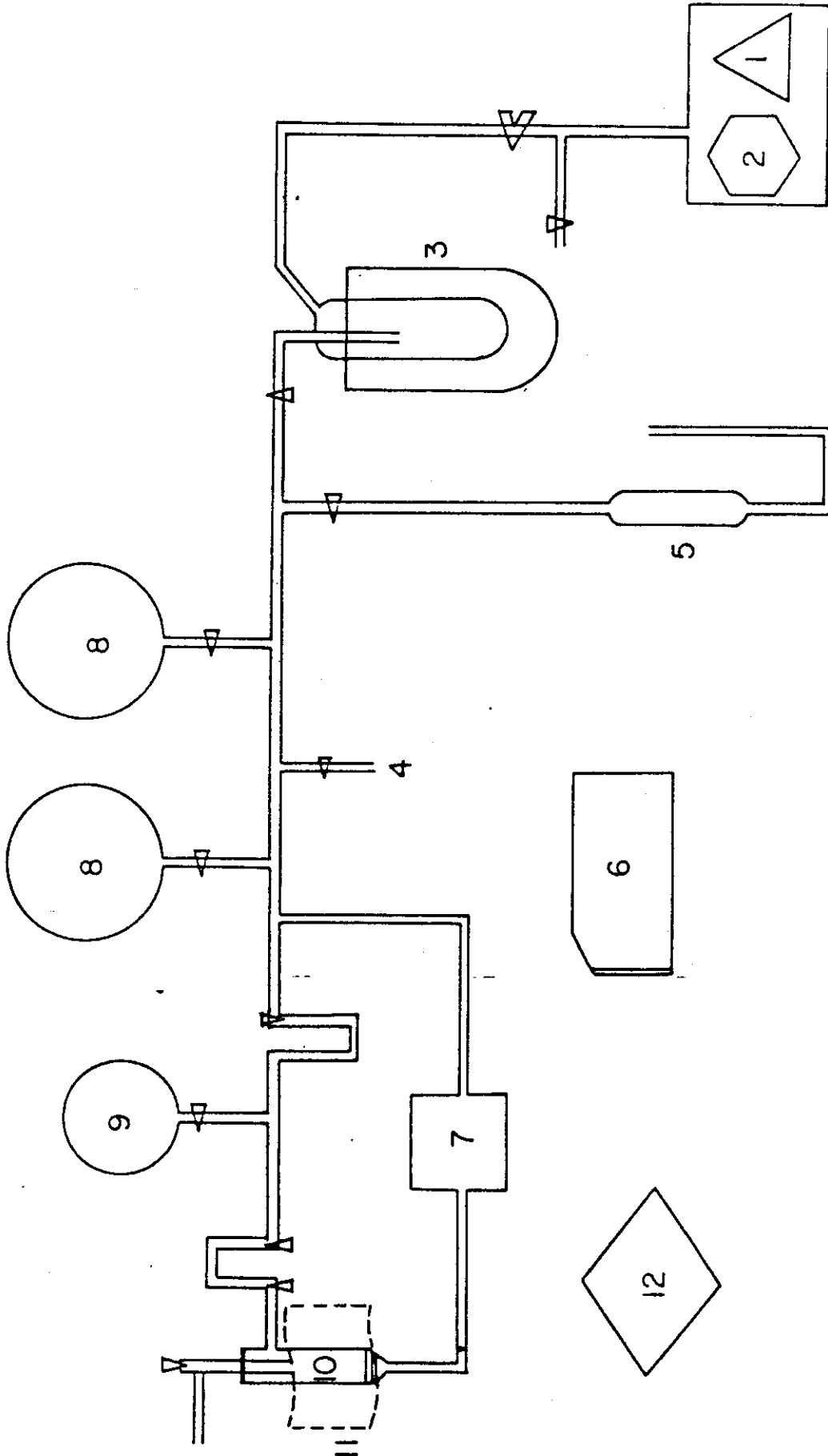


FIG. 1 SISTEMA VOLUMETRICO

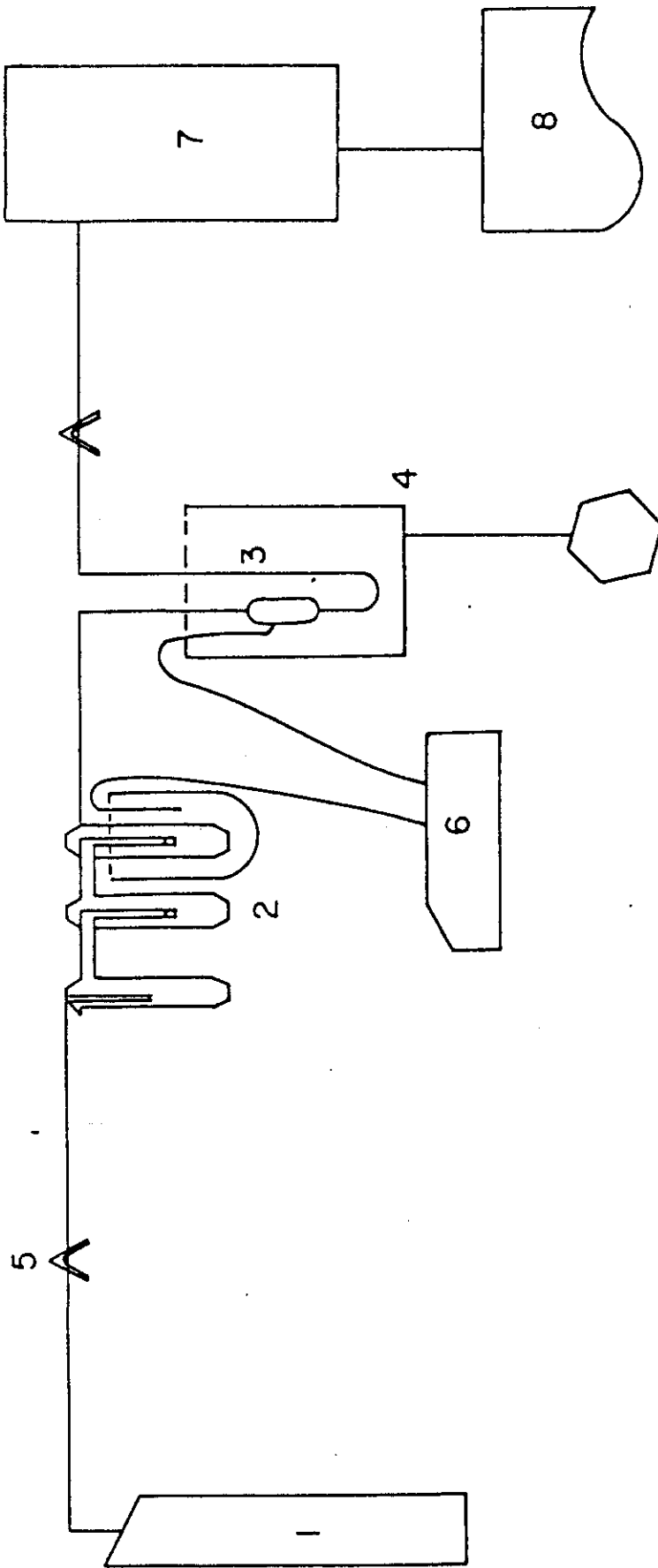


FIG. 2 SISTEMA DEL TREN CATALITICO

I I I .      C A R A C T E R I Z A C I O N      D E  
L A      F A S E      M E T A L I C A .

El estudio de la fase metálica de los catalizadores de Paladio-soportado, se llevó a cabo, por medio de métodos físicos y químicos.

Resultados y Discusión.

a) Métodos Físicos.

La caracterización física de la superficie metálica, se realizó, por microscopía electrónica de transmisión (MET). Para conocer la distribución del tamaño de partícula, se realizaron histogramas, para cada catalizador. En las figuras 3 y 4 se muestran los histogramas para los catalizadores PT 32 y PM 33. El histograma da la relación:

$n_i$  con el diámetro de partícula

y

$$\frac{n_i (d_i)^2}{\sum n_i (d_i)^2} \quad \text{con el diámetro de partícula}$$

En la foto 1, se muestra, una imagen de campo claro, de una región del catalizador PT 32. En la foto 2, se presenta, una imagen de campo claro, y en la foto 3, una imagen de campo obscuro, de una región del catalizador PM 33.

b) Métodos Químicos.

La determinación química de la superficie metálica, se realizó por quimisorción de Hidrógeno. En las figuras 5 y 6 se muestran las isothermas de adsorción, tipo Langmuir, representativas de los catalizadores de Paladio-soportado. Por extrapolación de la parte de equilibrio de la isoterma, a presión cero, se determina el número de moles de Hidrógeno adsorbidas.

En la Tabla II se presentan los resultados de la caracterización física y química. En ella, se reporta, el tamaño promedio de partícula, calculado a partir de medidas de quimisorción de Hidrógeno y microscopía electrónica. También se reporta el porcentaje de dispersión del metal.

Los resultados muestran, para los catalizadores con alto contenido metálico, una concordancia satisfactoria entre las determinaciones por quimisorción de Hidrógeno y microscopía electrónica. Estos resultados permiten excluir la absorción de Hidrógeno por parte de las partículas metálicas. El tamaño promedio de partícula para los catalizadores; PA 33, PS 33 y PT 32, está comprendido entre 30 y 50 Å. La dispersión para estos catalizadores se encuentra entre 20 y 35 % D. Para el catalizador PM 33 el tamaño promedio de partícula es de 260 Å, siendo este, el catalizador menos disperso (4 % D).

Al disminuir el contenido metálico, al 0.5 % de Pd en peso, se observa una disminución en el tamaño de partícula; de 3 veces en el caso de Pd-alúmina (de 30 a 10 Å), 1.3 veces en Pd-sílice (de 50 a 39 Å), 6.8 veces en Pd-magnesia (de 265 a 39 Å) y 2.3 veces en Pd-titania (de 34 a 15 Å). Por lo tanto el tamaño promedio de partícula para estos catalizadores está comprendido entre 10 y 40 Å. El catalizador más disperso es el PA 305 (~ 100 % D).

Los catalizadores de Paladio-soportado al 0.5 % de Pd en peso, no fueron analizados por microscopía electrónica.

Por microdifracción electrónica, en los catalizadores con alto contenido metálico, se identificaron las siguientes fases:

Pd y PdO en todos los catalizadores.

TiO<sub>2</sub> Rutilo

TiO<sub>2</sub> Anatasa

MgO

La indización de los patrones de microdifracción obtenidos de las muestras, es objeto de un estudio paralelo. Los primeros resultados indican la presencia de planos (111) y (311) para Paladio y (200) para PdO. Hasta el momento no se puede afirmar categóricamente la existencia de un crecimiento epitaxial en una dirección dada respecto al sustrato.

En soportes como magnesia y titania, el crecimiento epitaxial, así como, la presencia de estructuras bien

definidas no debe ser excluída. En partículas de Paladio preparadas por evaporación sobre monocristales de MgO, se ha mostrado la presencia a temperaturas inferiores de 573 K de partículas de estructura cubo-octaédrica presentando planos (111) con una dirección  $\langle 001 \rangle$  respecto al sustrato (MgO). A partir de 573 K se observan partículas entre 50 y 250 Å que son morfológicamente diferentes a las anteriores observándose la presencia de estructuras complejas como decaédros e icosaédros. Es importante notar que cualquiera que sea la estructura, es decir; cubo-octaédrica, decaédrica o icosaédrica, la partícula de Paladio expone el mismo tipo de planos. (59).

La presencia de crecimiento epitaxial en la dirección  $\langle 111 \rangle$  había sido observada anteriormente en catalizadores de Paladio-magnesia (49).

En Rh-titania se observan únicamente partículas cubo-octaédricas (60), en comparación a Rh-sílice o Rh-alúmina donde coexisten icosaédros y cubo-octaédros.

En el estudio paralelo mencionado anteriormente se llevan a cabo actualmente experiencias concernientes a

dilucidar la estructura y morfología de las partículas,  
del presente trabajo.



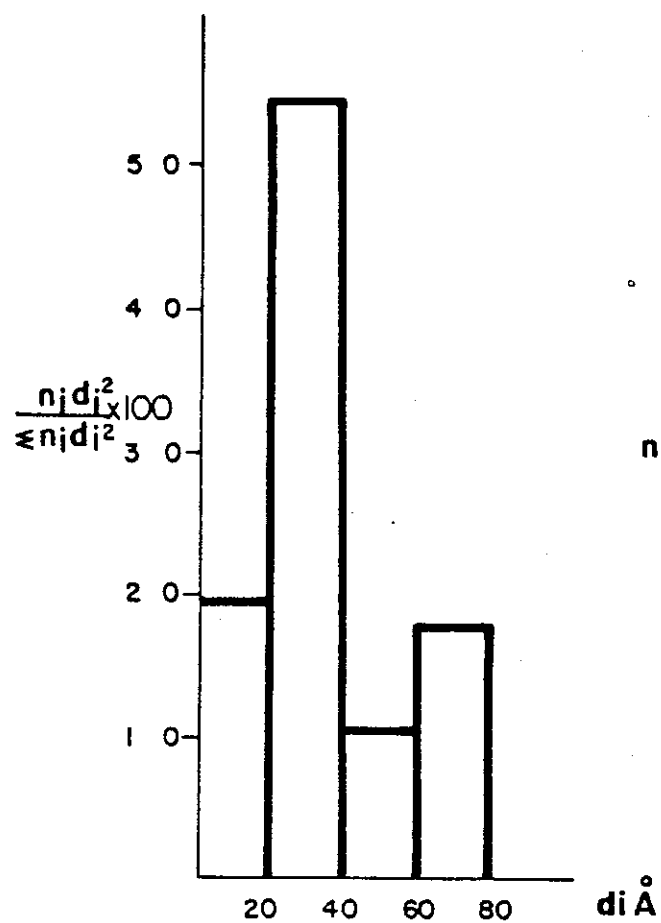


FIG. 3 HISTOGRAMA  
PARA EL CATALIZADOR  
PT 32

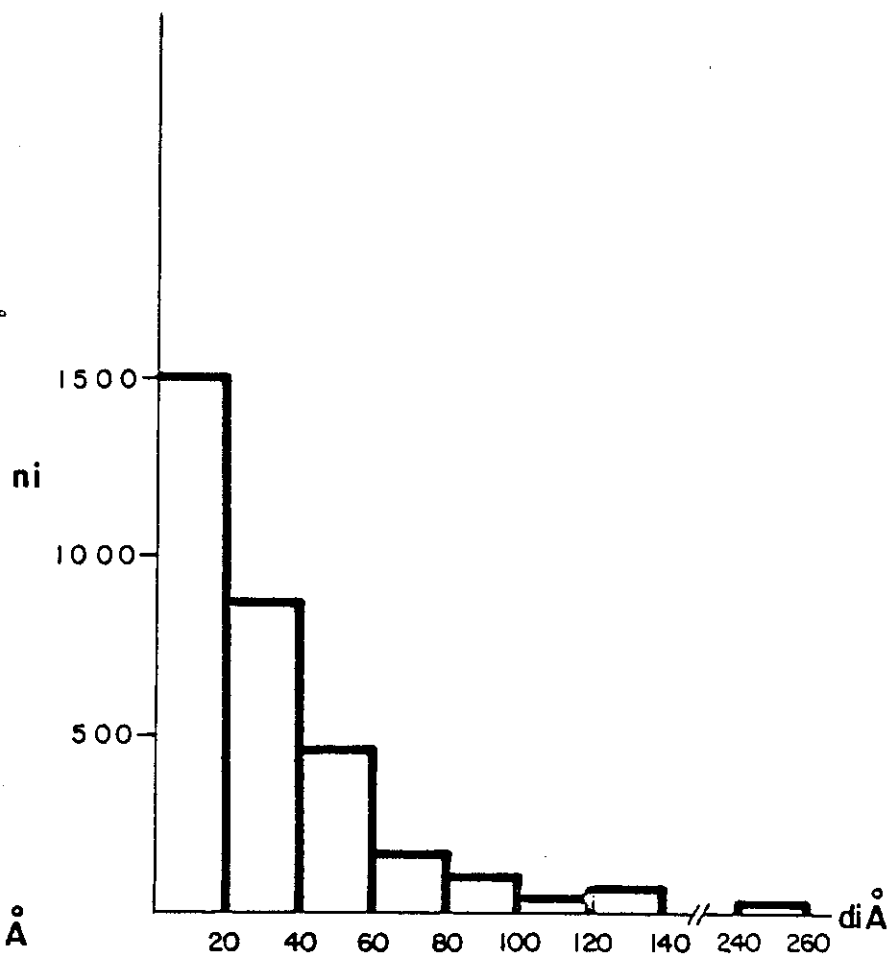


FIG. 4 HISTOGRAMA PARA EL  
CATALIZADOR PM 33

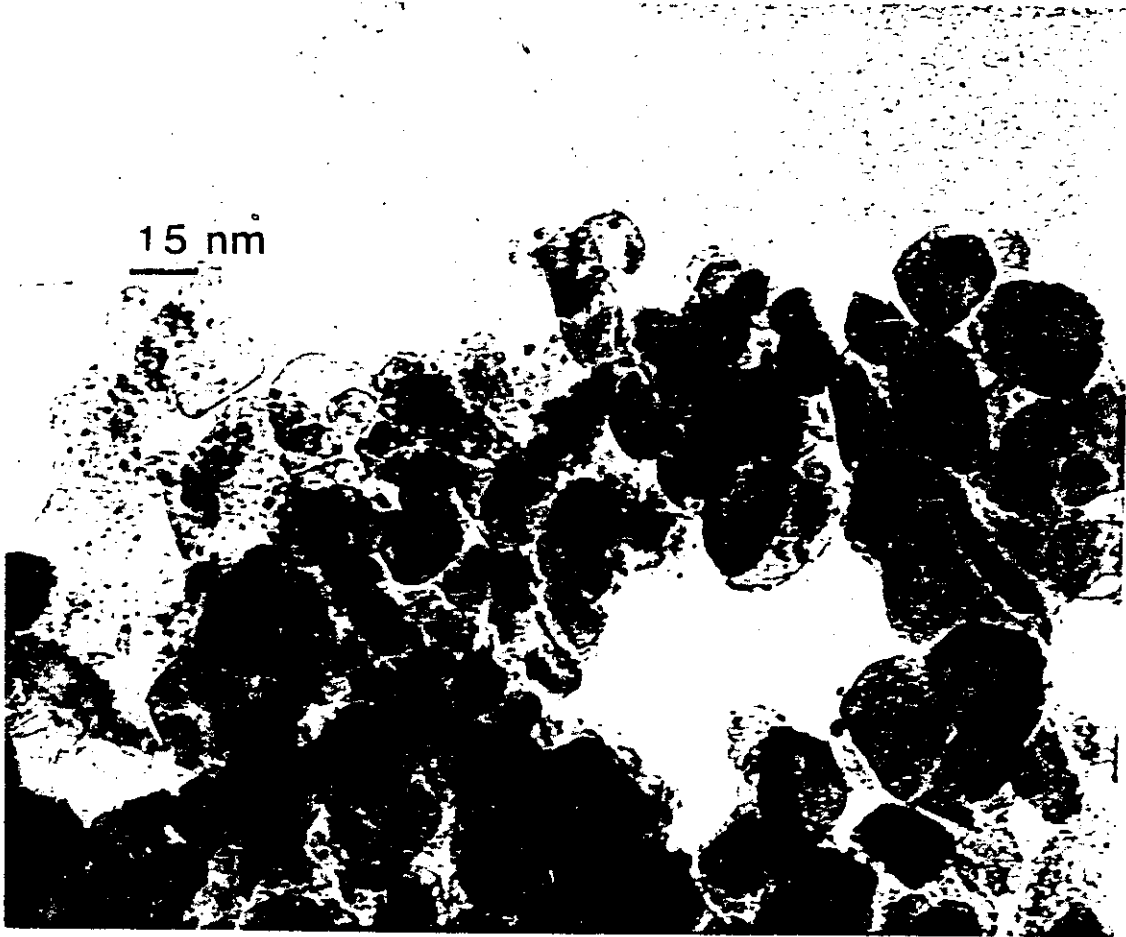


Foto 1. Campo Claro de una región del catalizador PT 32.



46.

Foto 2. Campo Claro de una región del catalizador PM 33.



Foto 3. Campo Oscuro de una región del catalizador PM 33.  
Se muestra un cristal de MgO con partículas de Pd.

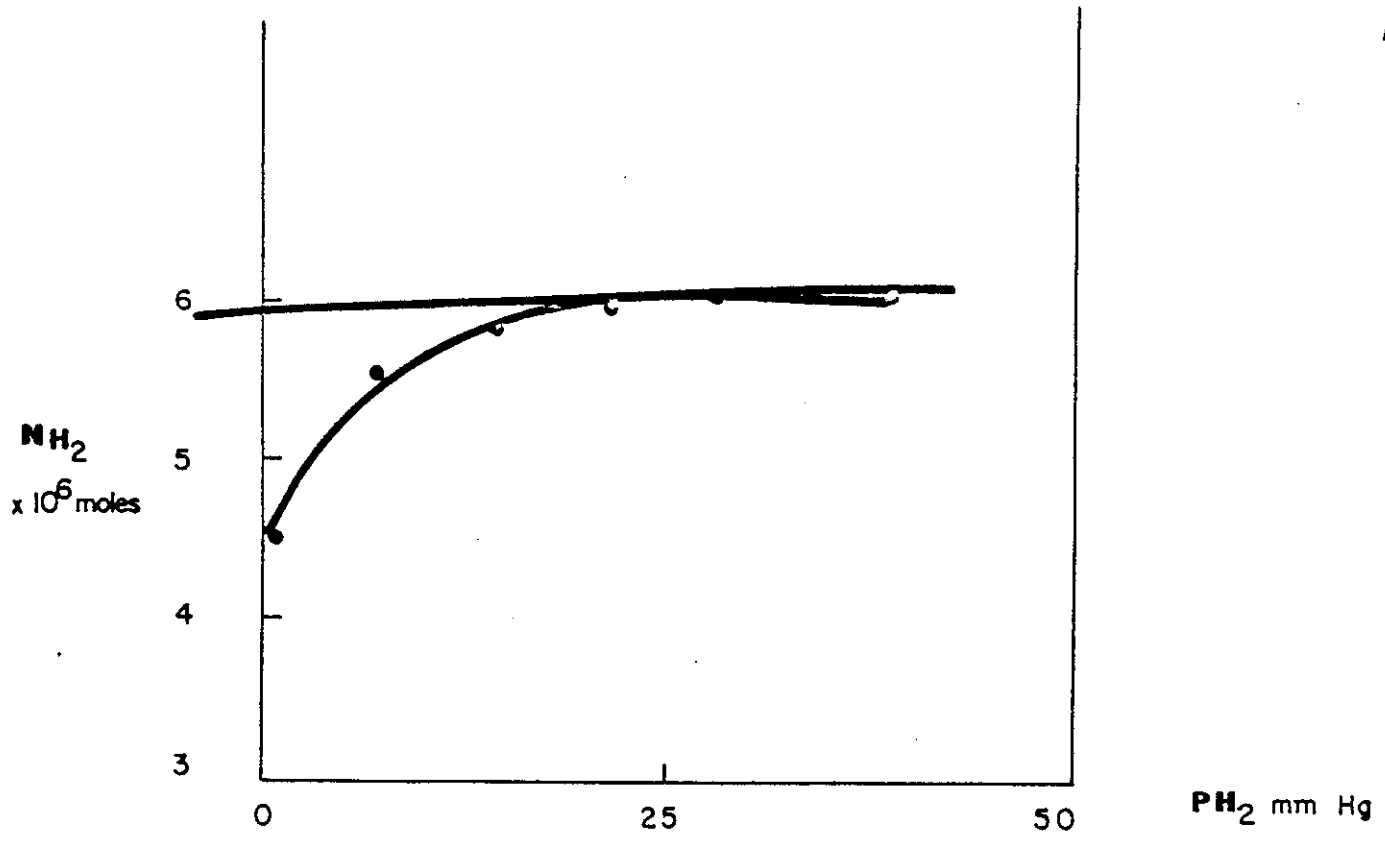


FIG. 5 ISOTERMA DE ADSORCION DE  $\text{H}_2$  PARA PT 32

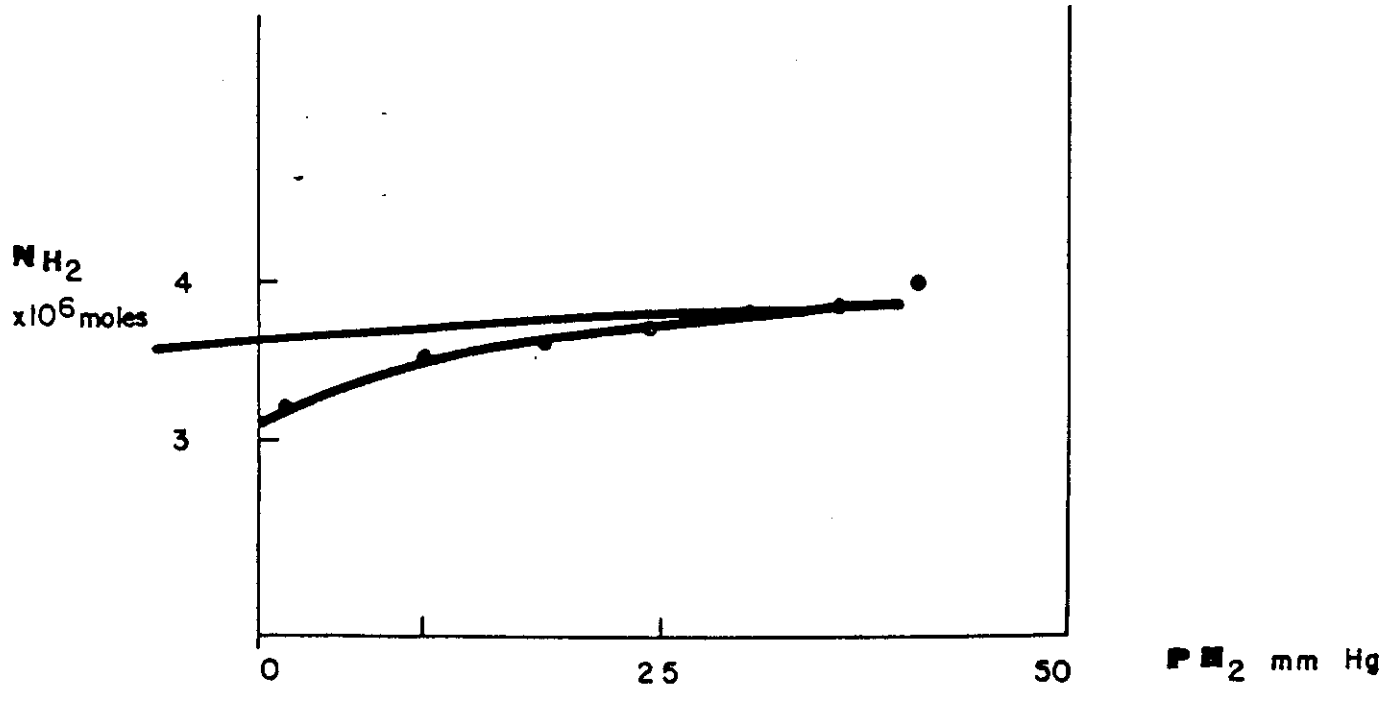


FIG. 6 ISOTERMA DE ADSORCION DE  $\text{H}_2$  PARA PT 305

T A B L A I I .

CARACTERIZACION DE LA FASE METALICA  
EN CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

CATALIZADOR	$\phi_Q$ Å	$\phi_{MET}$ Å	% D
PA 33	30	--	35
PS 33	50	56	21
PM 33	265	267	4
PT 32	34	37	31
PA 305	11	--	98
PS 305	39	--	27
PM 305	39	--	27
PT 305	15	--	67

$\phi$  = Tamaño promedio de partícula

Q por quimisorción de Hidrógeno.

MET por microscopía electrónica de transmisión.

% D = Porcentaje de dispersión.

I V .            REACCIÓN DE CONTACTO  
DEL n - PENTANO .

La reacción de contacto del n-pentano, da lugar a las siguientes reacciones y productos:

HIDROGENOLISIS.

metano ( $C_1$ ) + butano ( $C_4$ )

etano ( $C_2$ ) + propano ( $C_3$ )

ISOMERIZACION.

isopentano ( $iC_5$ )

CICLIZACION.

ciclopentano ( $cC_5$ )

La evaluación catalítica se efectuó, para todas las muestras, en el intervalo de temperaturas comprendido - entre 300 y 370 °C.

En la Tabla III se presentan los resultados para la velocidad específica y la actividad por sitio (TON) a - 350 °C, así como, la energía de activación de la reacción.

Se observa que la actividad por sitio (TON) no se ve drásticamente modificada al disminuir el tamaño de partícula o al cambiar el soporte.

La actividad por sitio (TON) calculada para los catalizadores de Paladio-soportado en alúmina, sílice y titanía, muestra, en el caso extremo una variación de tres veces. El tamaño promedio de partícula está comprendido entre 30 y 50 Å para estas muestras. En Pd-MgO donde la dispersión es muy baja, la variación del TON no es mayor de 3.5 veces. Los resultados de la actividad por sitio para los catalizadores con bajo contenido metálico y donde el tamaño de partícula disminuye hasta 6.7 veces, no presentan modificaciones sustanciales respecto a los descritos anteriormente. Variaciones del orden de las observadas, frecuentemente no son consideradas como representativas de algún efecto (42). Podemos considerar entonces, que la reacción del n-pentano se comporta como insensible a la estructura y al soporte en cuanto a la actividad catalítica se refiere. La energía de activación calculada a partir de los diagramas de Arrhenius, figuras 7 y 8, es superior para los catalizadores con alto contenido metálico

excepto en el sistema Paladio-titanía.

En la Tabla IV se presentan los resultados de distribución de productos, reportados en porcentaje mol de reactivo convertido a 350 °C. Se observa que la hidrogenólisis es la reacción favorecida. La demetilación, es decir, la ruptura del enlace Carbono primario-Carbono secundario, es preferencial sobre la fisión interna, esto es, la ruptura del enlace Carbono secundario-Carbono secundario. Esta selectividad hacia la demetilación se ha observado para la hidrogenólisis de hidrocarburos lineales en Paladio (50). Puede notarse, sin embargo, que en el catalizador Paladio-sílice la fisión interna es favorecida. En ningún caso se observa hidrogenólisis extensiva.

En la figura 9 se muestra la selectividad a metano y butano en función de la temperatura para los catalizadores PS 33 y PT 32. En la figura 10 se tiene la selectividad a etano y propano en función de la temperatura para los mismos catalizadores. Los catalizadores al 0.5 % de Paladio en peso presentan la misma tendencia.



El comportamiento de la selectividad a isopentano como función de la temperatura de reacción se muestra en la figura 11. Se puede observar que los catalizadores de Pd-titania, independientemente del tamaño de partícula presentan selectividad hacia este producto desde 300 °C. En PT 32, la selectividad inicial a 300 °C es la mayor de todas y disminuye prácticamente a la mitad a partir de 310 °C, estabilizándose posteriormente.

Por otro lado, el catalizador PM 33 es el menos activo de todos; su actividad catalítica se observa a partir de 330 °C. Este comportamiento podría correlacionarse con la presencia de óxido de Paladio, identificado en la caracterización física de la muestra. La estabilización de una fase óxido debido al soporte, en este caso magnesia, podría ser la responsable de la no-actividad a bajas temperaturas observada para este catalizador. Poels et al. (51) han mostrado evidencia de la estabilización de especies  $\text{Pd}^{n+}$  en catalizadores promovidos con iones  $\text{Mg}^{2+}$ . Otra posible explicación para la no-actividad de Pd-MgO a temperaturas del orden de 300 °C, puede ser la encapsulación de partículas metálicas debida a cambios estructurales en

el sistema  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgO}$  durante los pretratamientos del catalizador, como ha sido observado para el sistema Ru-Au/MgO (52). Es bien sabido que el óxido de MgO en presencia de disoluciones acuosas se transforma en una base hexagonal  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , la cual por deshidratación regenera una estructura rica en defectos (53).

El comportamiento general de disminución en la selectividad como función de la temperatura de reacción y el tiempo de contacto de todos los catalizadores presentados en la figura 11 puede explicarse como un recubrimiento por coque de los sitios responsables de la isomerización.

En la figura 12 se puede observar la variación de la selectividad a ciclopentano para todo el intervalo de temperaturas. Los catalizadores PS-33, PA-33, PM-33 y PT-305 muestran un comportamiento similar. La formación de ciclopentano se ve termodinámicamente favorecida al incrementarse la temperatura de reacción (54), siendo esta la tendencia general en estos catalizadores.

Hay que hacer notar, sin embargo, que el catalizador

PT 305, se destaca de sobremanera en cuanto a la selectividad hacia la formación de ciclopentano.

Los sitios de isomerización y ciclización están correlacionados como puede observarse en las figuras 11 y 12.

En la Tabla V se presenta la selectividad para las tres reacciones a las que da lugar la reacción de contacto del n-pentano, para los catalizadores de Paladio-soportado en alúmina y sílice a 350 °C. La distribución de productos se reporta en porcentaje en mol de reactivo convertido. La selectividad para la hidrogenólisis es la selectividad total, que incluye la demetilación y la fisión interna. Se observa que la selectividad para las tres reacciones no sufre cambios cuando se compara tanto el tamaño de partícula como el soporte. La reacción preferencial es la hidrogenólisis, seguida de la ciclización.

En la Tabla VI se reporta la selectividad correspondiente a los catalizadores Pd-magnesia y Pd-titania. La hidrogenólisis continúa siendo la reacción mayoritaria, sin embargo, en PT 32 se observa un incremento de ocho

veces en la selectividad hacia la ciclización.

De acuerdo a los resultados presentados, en Pd-sopordado en alúmina y sílice, la hidrogenólisis es la reacción más importante y dentro de ella la demetilación. Observando las selectividades para las reacciones de isomerización y ciclización esta última es la más favorecida. Este comportamiento es típico de Paladio y ha sido observado tanto en Pd-sílice con tamaño de partícula de  $16 \text{ \AA}$  (43), como para películas del mismo metal (44); esto es, en Pd-alúmina y Pd-sílice no se observan efectos ni de tamaño de partícula ni de soporte en la selectividad para la reacción de contacto del n-pentano.

El comportamiento catalítico de PT 32, cuyo tamaño de partícula es del mismo orden del observado en Pd-alúmina al mismo contenido metálico, es completamente diferente en lo que se refiere a las reacciones de isomerización y ciclización. La primera de ellas es ahora la reacción más favorecida. Si tomamos como referencia al Paladio en soportes convencionales estamos observando variaciones que pueden ser representativas de un efecto del soporte en la selectividad para las reacciones de isomerización.

Por otra parte, en el mismo sistema Pd-titania, al disminuir el tamaño promedio de partícula se pone de manifiesto cierta sensibilidad para la reacción de hidrogenólisis. Al mismo tiempo la ciclización registra un aumento considerable.

En Pd-magnesia, se observa un comportamiento intermedio entre Paladio en soportes convencionales y Paladio-soportado en titania, cuando la dispersión es muy baja. Al disminuir el tamaño de partícula, la selectividad para las tres reacciones es análoga a la de los sistemas convencionales.

En Paladio-soportado en sílice o alúmina, usualmente no se observan efectos de tamaño de partícula ni de soporte, en reacciones que involucran enlaces Carbono-Hidrógeno, Carbono-Carbono, Carbono-Cloro o Carbono-Oxígeno (8, 56).

Los resultados presentados en este capítulo muestran la presencia de un efecto del soporte, en la selectividad para las tres reacciones a las que da lugar la reacción de contacto del n-pentano; en el caso más claro para el sis-

tema Pd-titania.

Varios modelos pueden ser sugeridos para explicar los cambios de selectividad observados:

a) Varios autores sugieren (57), que cambios en selectividad observados en sistemas donde se puede presentar SMSI, son debidos a la presencia de óxido del soporte recubriendo de diferente manera la superficie metálica. Sin embargo, este modelo no explica satisfactoriamente todos los cambios observados en nuestros catalizadores, principalmente cuando se trata del catalizador PT 305.

B) Otro modelo que permitiría explicar las modificaciones observadas en la selectividad, involucraría una estabilización estructural. Las diferencias entre planos cristalográficos presentes en las partículas metálicas pueden ser la causa de los cambios observados en la selectividad. Generalmente la reconstrucción superficial en Paladio es muy fácil. Esta puede tener lugar durante la reacción misma, lo que explicaría el comportamiento de la selectividad para Paladio-alúmina y Paladio-sílice.

La función del soporte, en este caso, titania; sería la de impedir la reconstrucción de la superficie, es decir, induciría y estabilizaría estructuras bien definidas en cada tamaño de partícula. En Rh-titania (58) cristalitas pequeños de 10 a 15 Å fueron localizados en los planos (110) de rutilo. Partículas aparentemente "planas" fueron observadas, así como, hileras de átomos depositadas en la dirección  $\langle 001 \rangle$ . En este sistema este tipo de "partículas" tiende a copiar la periodicidad del soporte: Un comportamiento semejante podría ser esperado en Paladio.

El aspecto electrónico del fenómeno no debe ser olvidado. Electrónicamente un átomo en una cara (111), planos densos, es diferente a un átomo situado en un borde o a átomos en estructuras como las observadas en Rh-titania (58).

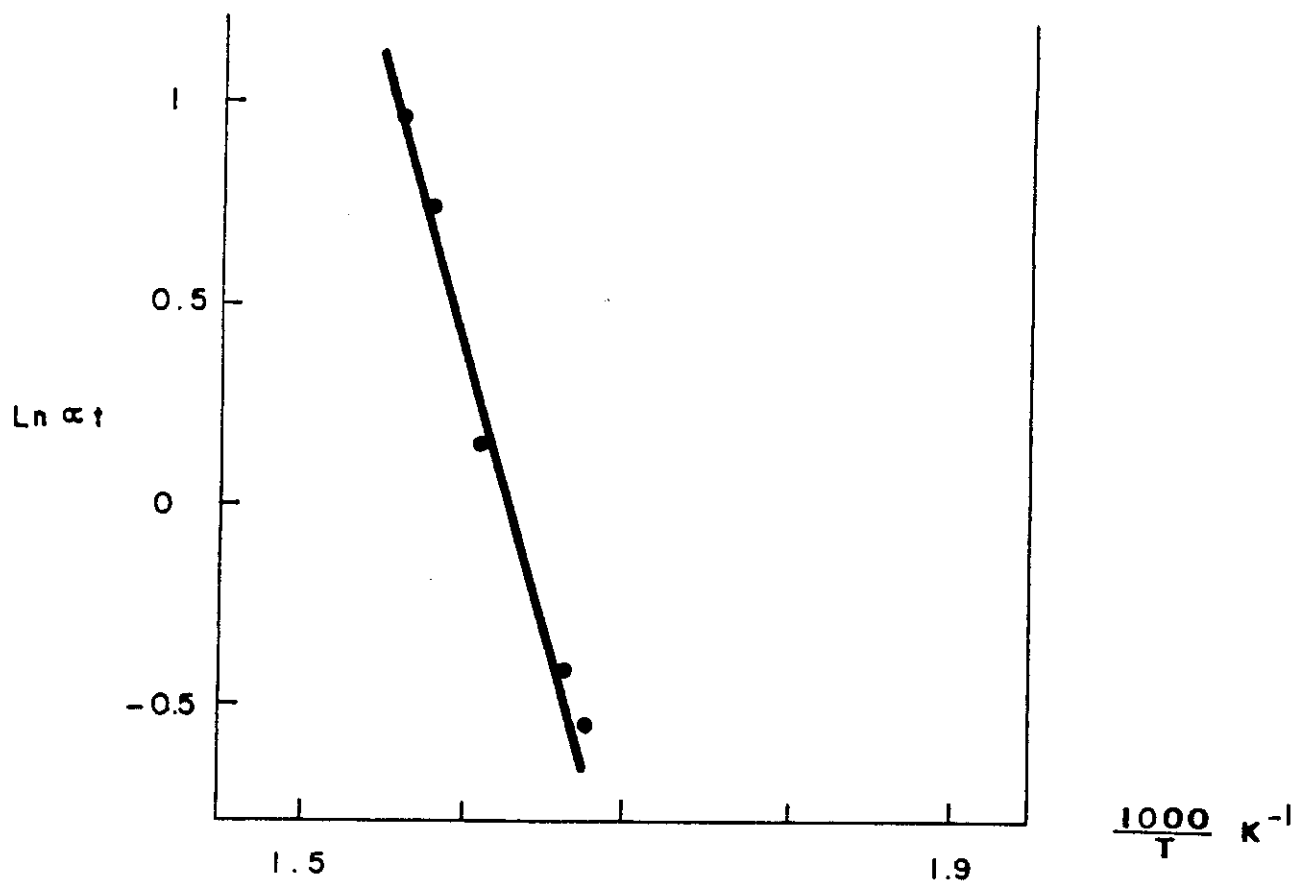


FIG. 7 DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA PM 33  
REACCION DE CONTACTO DE N PENTANO

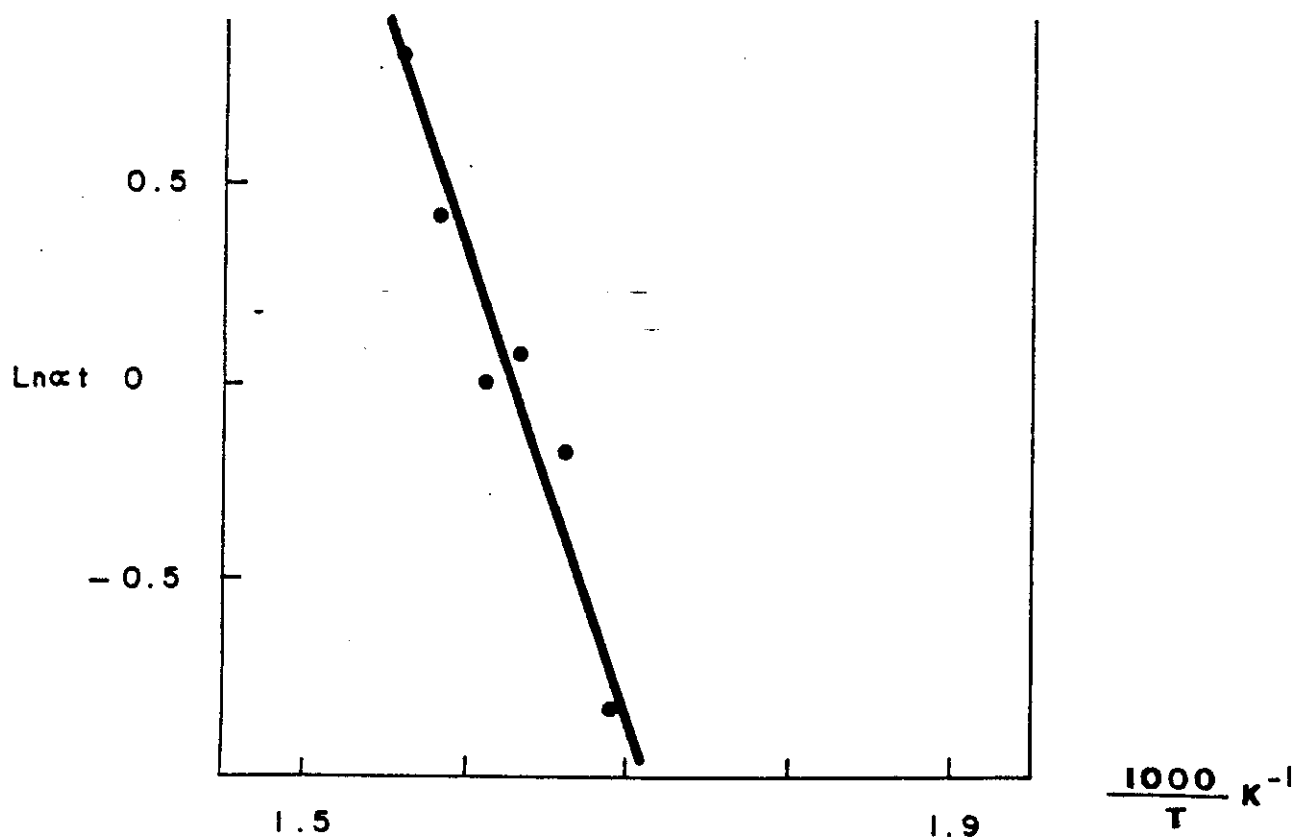


FIG. 8 DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA PS 305  
REACCION DE CONTACTO DE N PENTANO



## PALADIO/SOPORTADO

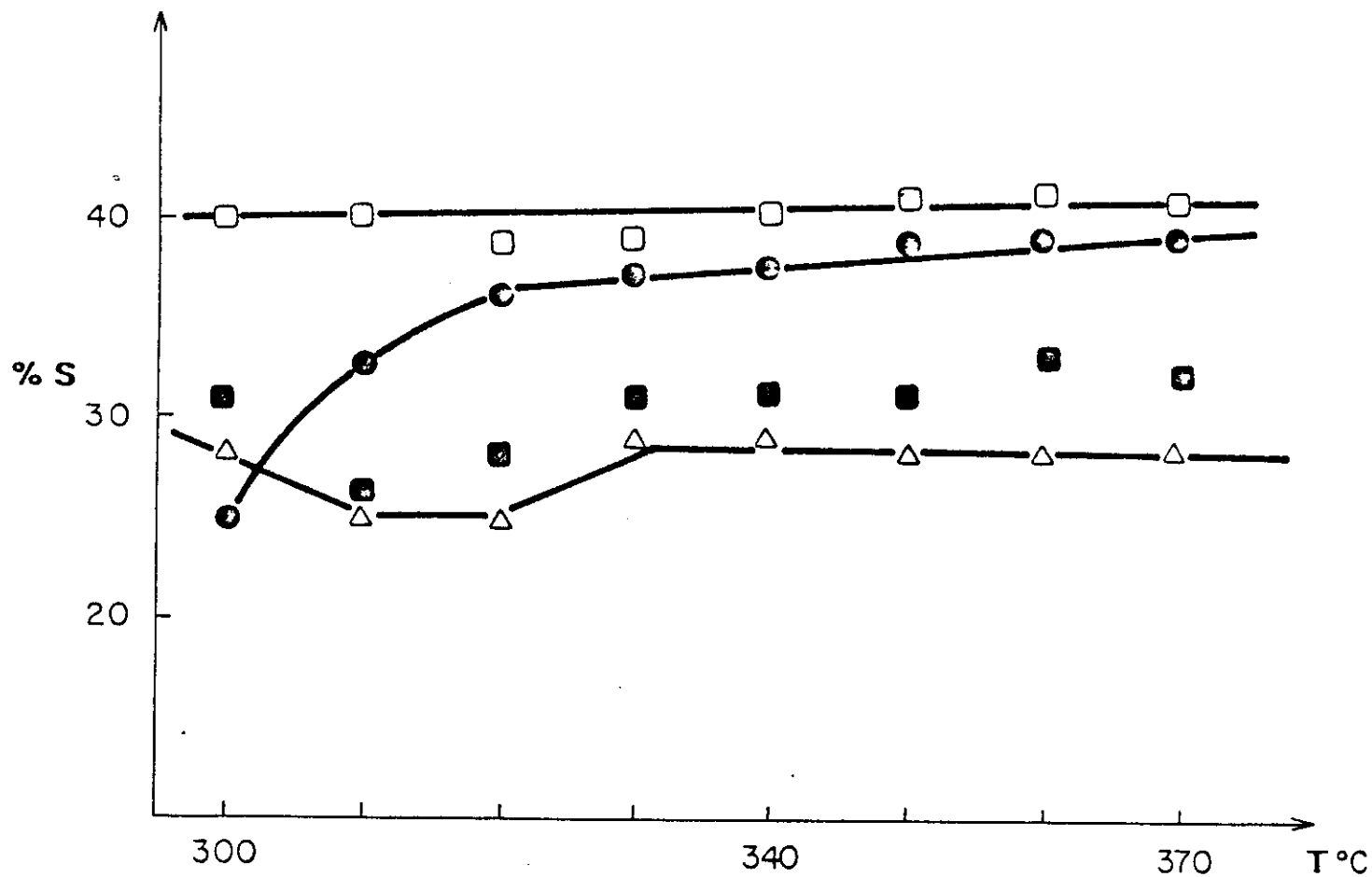


FIG. 9 SELECTIVIDAD A METANO Y BUTANO

SiO<sub>2</sub> ■ %C<sub>1</sub>    △ %C<sub>4</sub>  
 TiO<sub>2</sub> □ %C<sub>1</sub>    ● %C<sub>4</sub>

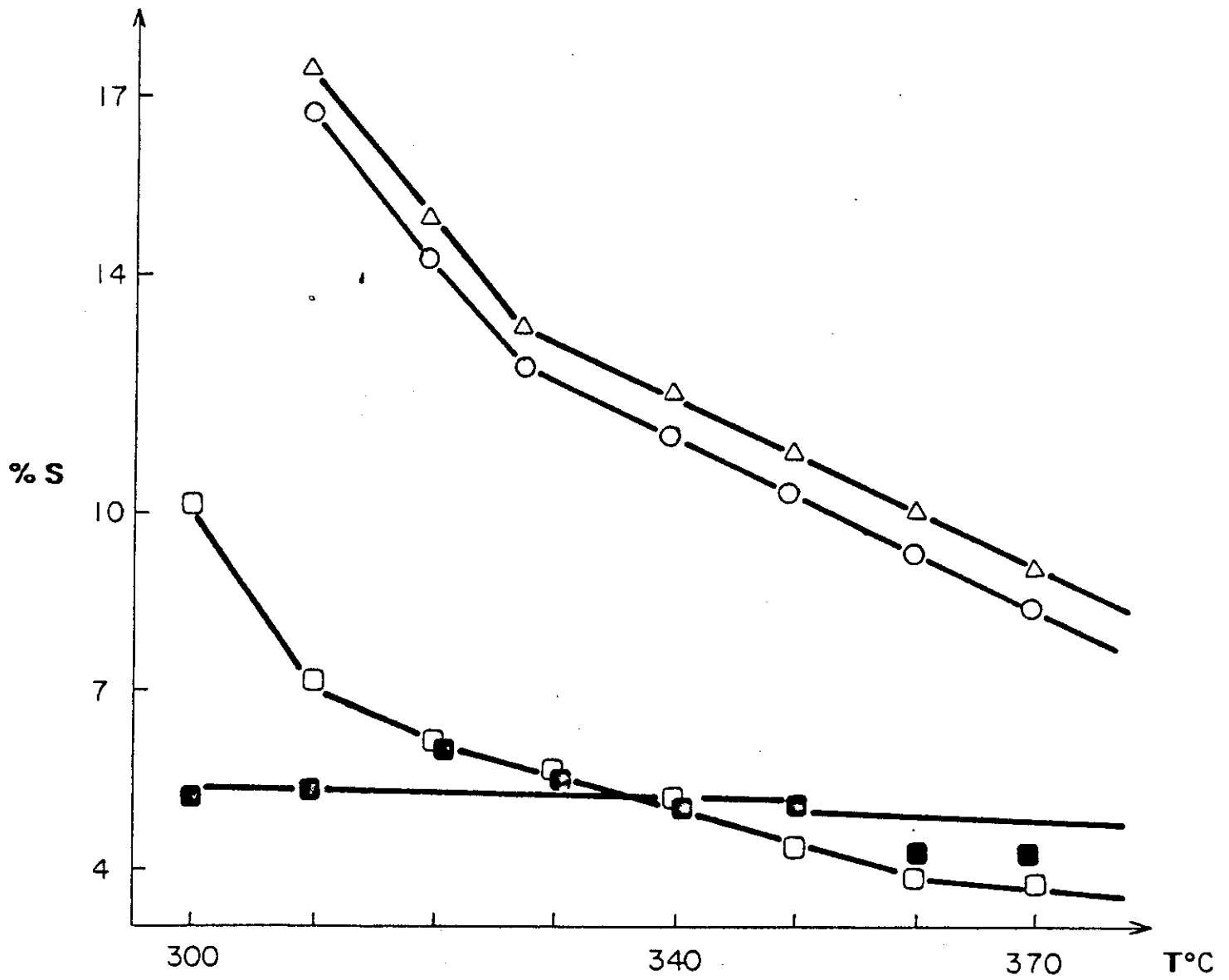


FIG. 10 SELECTIVIDAD A ETANO Y PROPANO

○ SiO<sub>2</sub> %C<sub>2</sub>    △ %C<sub>3</sub>

□ TiO<sub>2</sub> %C<sub>2</sub>    ■ %C<sub>3</sub>

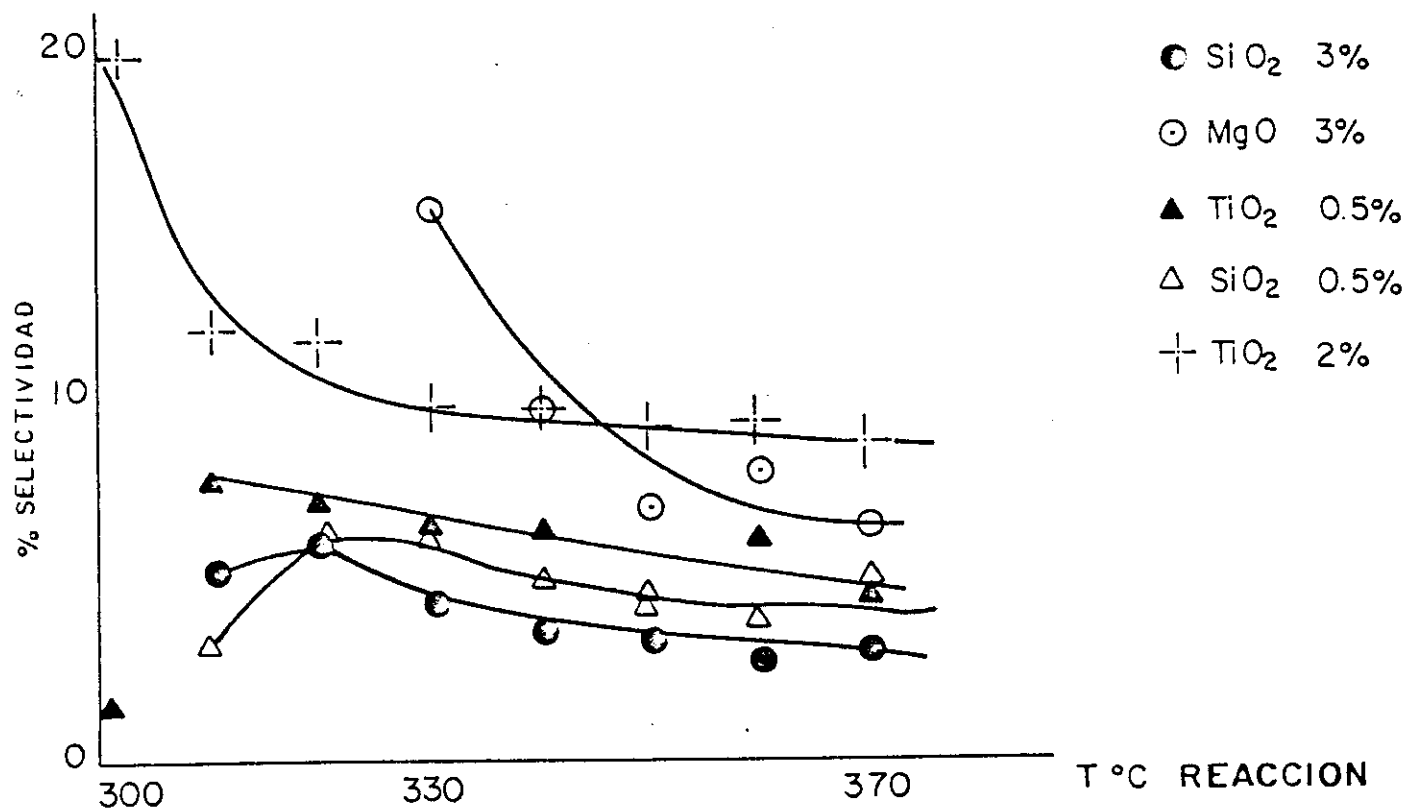


FIG. II SELECTIVIDAD-A ISOPENTANO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA...

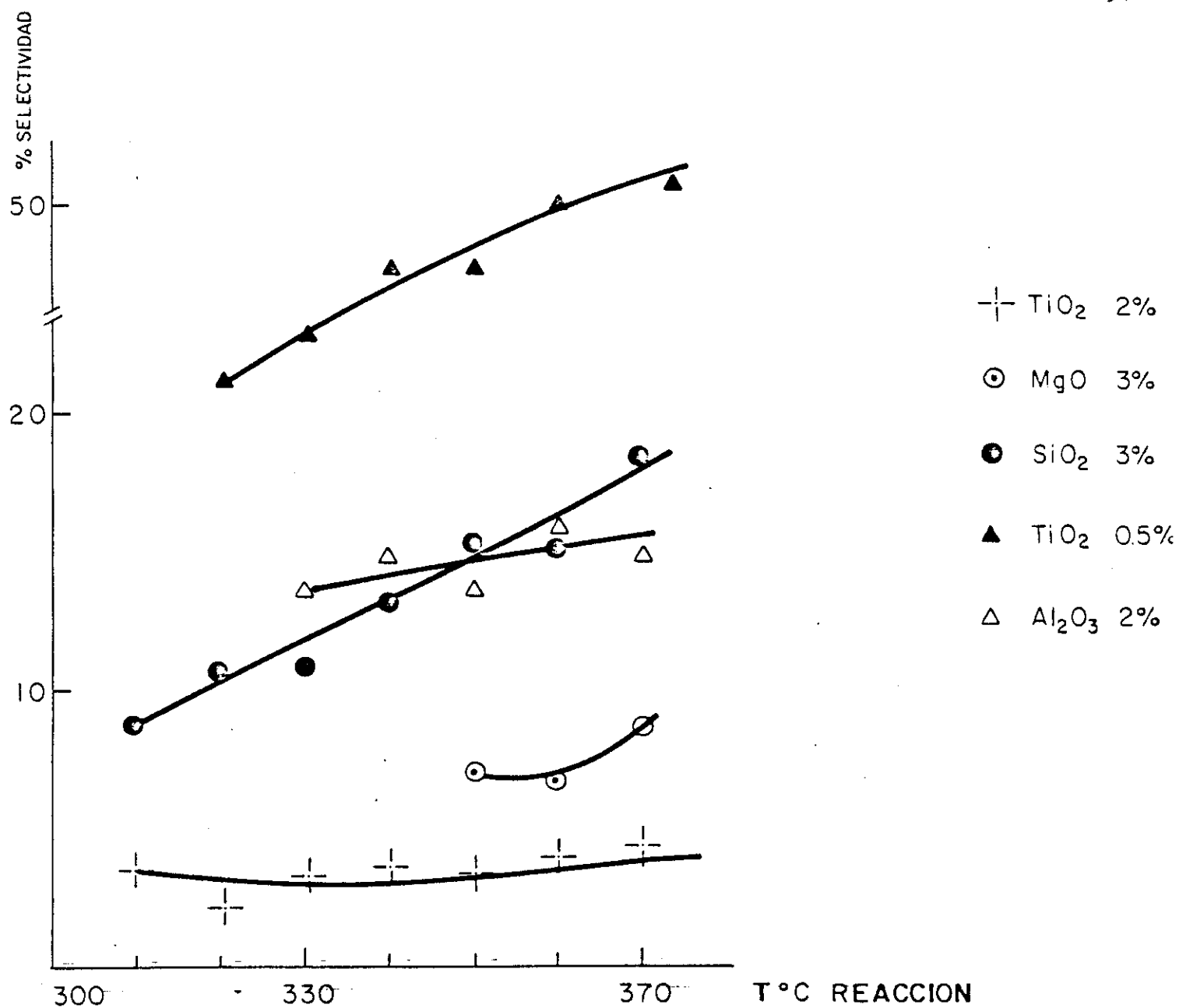


FIG. 12 SELECTIVIDAD A CICLOPENTANO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

T A B L A I I I .

REACCION DE CONTACTO DEL n-PENTANO  
EN CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

CATALIZADOR	$\alpha_t$	VELOCIDAD $\times 10^8$	TON $\times 10^4$	Ea
PA 33	2.9	3.2	3.3	35
PS 33	5.3	5.7	9.7	38
PM 33	1.2	1.3	12.0	27
PT 32	6.1	6.6	5.7	32
PA 305	1.9	2.0	4.1	28
PS 305	1.0	1.2	9.2	23
PM 305	2.0	2.2	17.0	20
PT 305	1.7	1.9	5.7	33

Temperatura de Reacción 350 ° C .

$\alpha_t$  = porcentaje de conversión total.

VELOCIDAD = moles/g.cat.-seg.

Actividad por Sitio (TON) = moléculas/sitio-seg.

Energía de Activación (Ea) = Kcal/mol.

T A B L A I V .

REACCION DE CONTACTO DEL n-PENTANO  
EN CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.

CATALIZADOR	S E L E C T I V I D A D % M O L					
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	CC <sub>5</sub>
PA 33	34.4	2.1	3.1	45.4	5.0	10.0
PS 33	31.5	10.9	10.9	29.7	3.0	14.0
PM 33	44.2	2.3	2.3	37.2	7.0	7.0
PT 32	40.8	4.1	4.6	38.5	9.0	3.0
PA 305	41.8	---	2.2	40.4	3.0	13.0
PS 305	36.3	8.9	8.9	28.9	4.0	13.0
PM 305	42.5	---	2.0	39.5	3.0	13.0
PT 305	33.5	1.8	1.8	33.9	4.0	25.0

Temperatura de Reacción 350 ° C .

T A B L A V .

REACCION DE CONTACTO DEL n-PENTANO  
EN CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

SELECTIVIDAD EN PORCENTAJE EN MOL.

CATALIZADOR	S E L E C T I V I D A D % M O L		
	HIDROGENOLISIS	ISOMERIZACION	CICLIZACION
PA 33	8 5	5	1 0
PS 33	8 3	3	1 4
PA 305	8 4	3	1 3
PS 305	8 3	4	1 3

Temperatura de Reacción 3 5 0 ° C .

T A B L A      V I .

REACCION DE CONTACTO DEL n-PENTANO  
EN CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

SELECTIVIDAD EN PORCENTAJE EN MOL.

CATALIZADOR	S E L E C T I V I D A D   %   M O L		
	HIDROGENOLISIS	ISOMERIZACION	CICLIZACION
PM    33	8 6	7	7
PT    32	8 6	9	3
PM    305	8 4	3	1 3
PT    305	7 1	4	2 5

Temperatura de Reacción 3 5 0 ° C .



V                    REACCIÓN DE CONTACTO  
DEL METILCICLOPENTANO.

La selectividad en la hidrogenólisis del metilciclopentano esta fuertemente relacionada con efectos del tamaño de partícula: en Pt-alúmina, una hidrogenólisis no-selectiva es observada en muestras ampliamente dispersas, mientras que una ruptura selectiva tiene lugar en catalizadores de baja dispersión (45). Por otro lado, en metales como Iridio y Paladio, los cuales no han mostrado un efecto del tamaño de partícula, se ha observado: que en catalizadores de Ir-alúmina a cualquier dispersión del metal, se presenta una ruptura completamente selectiva (46); mientras que, en catalizadores Pd-alúmina ocurre una hidrogenólisis del tipo no-selectiva-(47):

Actualmente la influencia del soporte puede ser tomada en consideración. Por ejemplo, en Rodio soportado en alúmina y en sílice efectos del tamaño de partícula están presentes, pero también se ha observado un efecto del soporte.

Para partículas de Rodio altamente dispersas en sílice y alúmina la selectividad para la relación 3-metilpentano/n-hexano cambia de diez a tres veces respectivamente. Un cambio en la selectividad para la hidrogenólisis de metilciclopentano toma lugar en pequeñas partículas de Rh-alúmina (41).

La reacción de contacto del metilciclopentano da lugar a las siguientes reacciones y productos:

DEMETILACION.

ciclopentano ( $cC_5$ ) + metano ( $C_1$ )

HIDROGENOLISIS DEL CICLO.

2-metilpentano (2MP)

3-metilpentano (3MP)

n-hexano (nH)

DESHIDROCICLIZACION.

benceno (Bc)

En la Tabla VII se presentan los resultados para la conversión total, la velocidad específica y la actividad por sitio (TON) a 360 °C, para los catalizadores PS 33, PM 305 y PT 305, después de 10 minutos de reacción.

Se observa que la velocidad específica es del mismo orden para los tres catalizadores. La actividad por sitio (TON) calculada para los catalizadores PS 33, PM 305 y PT 305, muestra, en el caso extremo una variación menor de cuatro veces. Podemos considerar entonces que la reacción se comporta como insensible al tamaño de partícula y al soporte.

En la Tabla VIII se presenta la distribución de productos, para los catalizadores PS 33, PM 33 y PT 32, cuando la reacción se llevó desde 300 hasta 360 °C, en un lapso de tres horas. La distribución de productos es reportada en porcentaje en mol de reactivo convertido a 360 °C.

Se observa, en los tres catalizadores, que la selectividad hacia la demetilación para producir ciclopentano y metano, y la deshidrociclización para producir benceno, son las reacciones más importantes. En los catalizadores

Pd-magnesia (PM 33] y Pd-titania (PT 32) no se observan productos de hidrogenólisis del ciclo. La reacción preferencial en los tres catalizadores es la deshidrociclización. Además se observa que las conversiones totales son del mismo orden. A temperaturas inferiores (330 °C). la hidrogenólisis del ciclo es la única reacción observada, sin embargo, estas experiencias no fueron consideradas, ya que la conversión total era muy pequeña ( del orden del 2 % ).

Posteriormente, se realizó un estudio de la actividad en función del tiempo para los catalizadores: Pd-titania (PT 305] y Pd-magnesia (PM 305), utilizando como referencia el catalizador Pd-sílice (PS 33). En las Tablas IX y X se muestran los resultados de selectividad para la hidrogenólisis del ciclo, así como, la distribución de productos a 360 °C y después de 10 minutos de reacción. De la Tabla IX los valores calculados para las relaciones 2-metilpentano/n-hexano (2MP/nH), 2-metilpentano/3metilpentano (2MP/3MP) y 3-metilpentano/n-hexano (3MP/nH) concuerdan satisfactoriamente con los reportados en la literatura (48). Los valores para la relación 2MP/3MP, que oscilan entre 1.9 y 2.2 implican, prácticamente, que hay una ruptura

estadística en el ciclo. Los valores de la relación  $3MP/nH$  que varían entre 0.9 y 1.1 son representativos de una hidrogenólisis no-selectiva, característica del Paladio (47).

Bajo estas condiciones experimentales, en la Tabla X se observa que, la deshidrociclización a benceno, así como, la demetilación son las reacciones favorecidas. Sin embargo, la distribución de productos cambia cuando el soporte es magnesia y titanía. Los productos de hidrogenólisis decrecen 2.2 veces para el catalizador PT 305 y 4.3 veces para el catalizador PM 305. La conversión total para los tres catalizadores es del mismo orden, entre 2.4 y 2.9 %.

La distribución de productos después de tres horas de reacción se muestra en la Tabla IX. Las conversiones totales ~~se modifican ligeramente entre 1.8 y 2.3 %~~, la desactivación después de tres horas de reacción no es significativa. La selectividad, sin embargo, se ve notablemente afectada. Para el catalizador PS 33 los productos de hidrogenólisis del ciclo decrecen practicamente dos veces, con respecto a la distribución inicial. En el caso de los catalizadores PM 305 y PT 305 no se observan productos de

la hidrogenólisis del ciclo.

Estos resultados sugieren que en los catalizadores Pd-titania (PT 305) y Pd-magnesia (PM 305) los sitios de hidrogenólisis son bloqueados preferencialmente. En magnesia y titania los átomos de Paladio responsables de la hidrogenólisis del metilciclopentano son menos resistentes a la desactivación por depósito de Carbono en esta reacción.

La ligera disminución de la actividad observada después de tres horas de reacción puede ser atribuida al envenenamiento por coque de los sitios responsables de la hidrogenólisis.

Los resultados obtenidos coinciden con lo observado en el capítulo precedente, donde el sistema Pd-titania presenta un comportamiento singular.

## T A B L A     V I I .

REACCION DE CONTACTO DEL METILCICLOPENTANO  
EN CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

CATALIZADOR		$\alpha_t$	VELOCIDAD $\times 10^8$	TON $\times 10^3$
PS	33	2.9	22.6	4
PM	305	2.5	19.5	15
PT	305	2.4	18.7	6

Temperatura de Reacción 360 ° C .

$\alpha_t$  = porcentaje de conversión total.

VELOCIDAD = moles/g.cat.-seg.

ACTIVIDAD POR SITIO (TON) = moléculas/sitio-seg.

## T A B L A      V I I I .

REACCION DE CONTACTO DEL METILCICLOPENTANO  
EN CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DESPUES DE TRES HORAS DE REACCION  
Y HABER LLEVADO EL CATALIZADOR DESDE 300 HASTA 360 °C.

CATALIZADOR	$\alpha_t$	$cC_5 + C_1$	$C_6$ .isómeros	Bc
PS 33	1.9	3 4	1 8	48
PM 33	1.4	4 3	- -	57
PT 32	1.6	4 3	- -	57

Temperatura de Reacción 3 6 0 ° C .

$\alpha_t$  = porcentaje de conversión total.

$cC_5 + C_1$  = ciclopentano + metano.

$C_6$ .isómeros = 2-metilpentano + 3-metilpentano + n-hexano.

Bc = benceno.



## T A B L A     I X .

REACCION DE CONTACTO DEL METILCICLOPENTANO  
EN CATALIZADORES DE PA LADÍO-SOPORTADO.

SELECTIVIDAD PARA LA HIDROGENOLISIS DEL CICLO.

CATALIZADOR		2MP/3MP	2MP/nH	3MP/nH
PS	33	2.0	1.7	0.9
PM	305	2.2	2.2	1.0
PT	305	1.9	2.1	1.1

Temperatura de Reacción 360 ° C .

2MP = 2-metilpentano.

3MP = 3-metilpentano.

nH = n-hexano.

## T A B L A X .

REACCION DE CONTACTO DEL METILCICLOPENTANO  
EN CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DESPUES DE 10 MINUTOS DE REACCION.

CATALIZADOR	$\alpha_t$	$cC_5 + C_1$	$C_6$ .isómeros	Bc
PS 33	2.9	1 1	2 5	6 3
PM 305	2.5	1 7	6	7 8
PT 305	2.4	1 5	1 2	7 3

Temperatura de Reacción 360 ° C .

$\alpha_t$  = porcentaje de conversión total.

$cC_5 + C_1$  = ciclopentano + metano.

$C_6$ .isómeros = 2-metilpentano + 3-metilpentano + n-hexano.

Bc = benceno.

## T A B L A     X I I .

REACCION DE CONTACTO DEL METILCICLOPENTANO  
EN CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DESPUES DE TRES HORAS DE REACCION.

CATALIZADOR	$\alpha_t$	$cC_5 + C_1$	$C_6$ .isómeros	Bc
PS 33	2.3	1 4	1 2	7 4
PM 305	2.0	2 0	- -	8 0
PT 305	1.8	1 9	- -	8 1

Temperatura de Reacción 360 °C.

$\alpha_t$  = porcentaje de conversión total.

$cC_5 + C_1$  = ciclopentano + metano.

$C_6$ .isómeros = 2-metilpentano + 3-metilpentano + n-hexano.

Bc = benceno.

## V I     H I D R O G E N A C I O N   D E   B E N C E N O .

Para el estudio de los efectos metal-soporte, que pueda presentar un catalizador, la hidrogenación de benceno es una reacción de gran interés, ya que, de acuerdo a la clasificación de Boudart (63), es una reacción "fácil", es decir, no se ve afectada por el tamaño de partícula. Sin embargo, a dispersiones cercanas al 100 % se han detectado algunas irregularidades (64).

Para esta reacción se detecta como único producto el ciclohexano, lo que permite que su análisis sea fácil. Además, determinando la actividad catalítica a diferentes temperaturas y utilizando la ecuación de Arrhenius se puede determinar la energía de activación de esta reacción.

En la Tabla XII se presentan los resultados para la velocidad específica y la actividad por sitio (TON) a 140 °C, así como, la energía de activación para la hidrogenación de benceno en catalizadores de Paladio-soportado.

El catalizador que presenta una mayor actividad por -

sitio (TON) es el PS 33. En el caso extremo se observa una variación menor de tres veces, con respecto a los catalizadores PA 33, PM 33 y PT 32.

Para los catalizadores con bajo contenido metálico, el sistema Pd-magnesia es el único que presenta una variación en la actividad por sitio (TON) en función del tamaño de partícula. Sin embargo, modificaciones del orden de cuatro veces, son como puede constatarse en los trabajos reportados en la literatura para esta reacción, tomados como no significativos.

El comportamiento, entonces, de los catalizadores estudiados, en diferentes soportes y contenidos metálicos esta de acuerdo a lo reportado en la literatura (55) y a los trabajos efectuados en este Laboratorio (65, 66).

La reacción de hidrogenación de benceno se comporta entonces como una reacción insensible a cambios en el tamaño de partícula y el soporte.

En las figuras 13 y 14 se muestran los diagramas de Arrhenius para los catalizadores PT 32 y PS 305. El valor de la energía de activación, para todas las muestras, es del orden del reportado en la literatura (67).

T A B L A X I I I .

HIDROGENACION DE BENCENO  
EN CATALIZADORES DE PALADIO-SOPORTADO.

CATALIZADOR	VELOCIDAD $\times 10^6$	T O N $\times 10^3$	Ea Kcal/mol
PA 33	2.3	23	7.6
PS 33	4.0	67	7.8
PM 33	0.4	35	9.3
PT 32	4.8	41	10.0
PA 305	0.5	11	8.0
PS 305	0.7	50	7.5
PM 305	0.1	9	9.5
PT 305	0.7	22	9.2

Temperatura de Reacción 140 ° C .

VELOCIDAD = moles/g.cat.- seg.

ACTIVIDAD POR SITIO (TON) = moléculas/sitio-seg.

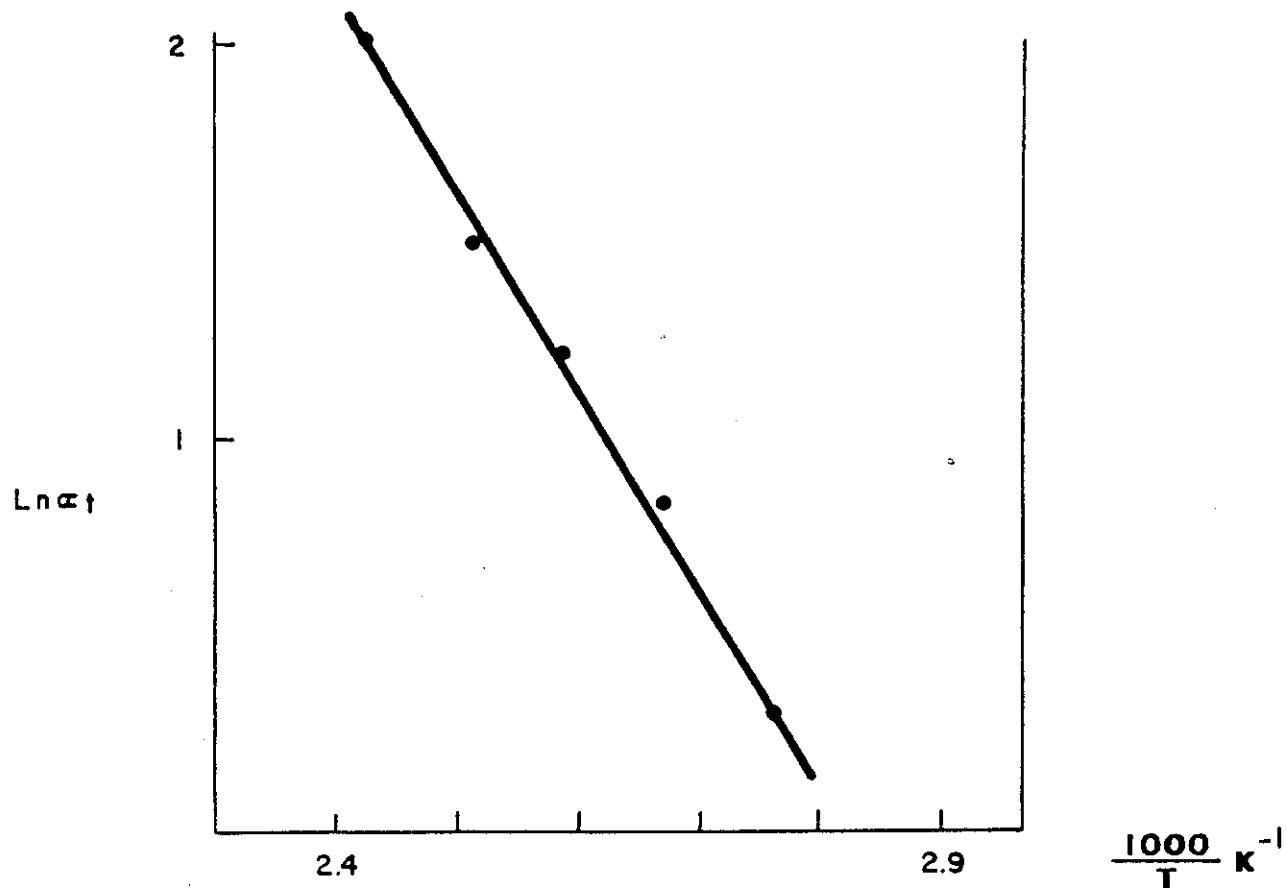


FIG.13 DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA PT 32

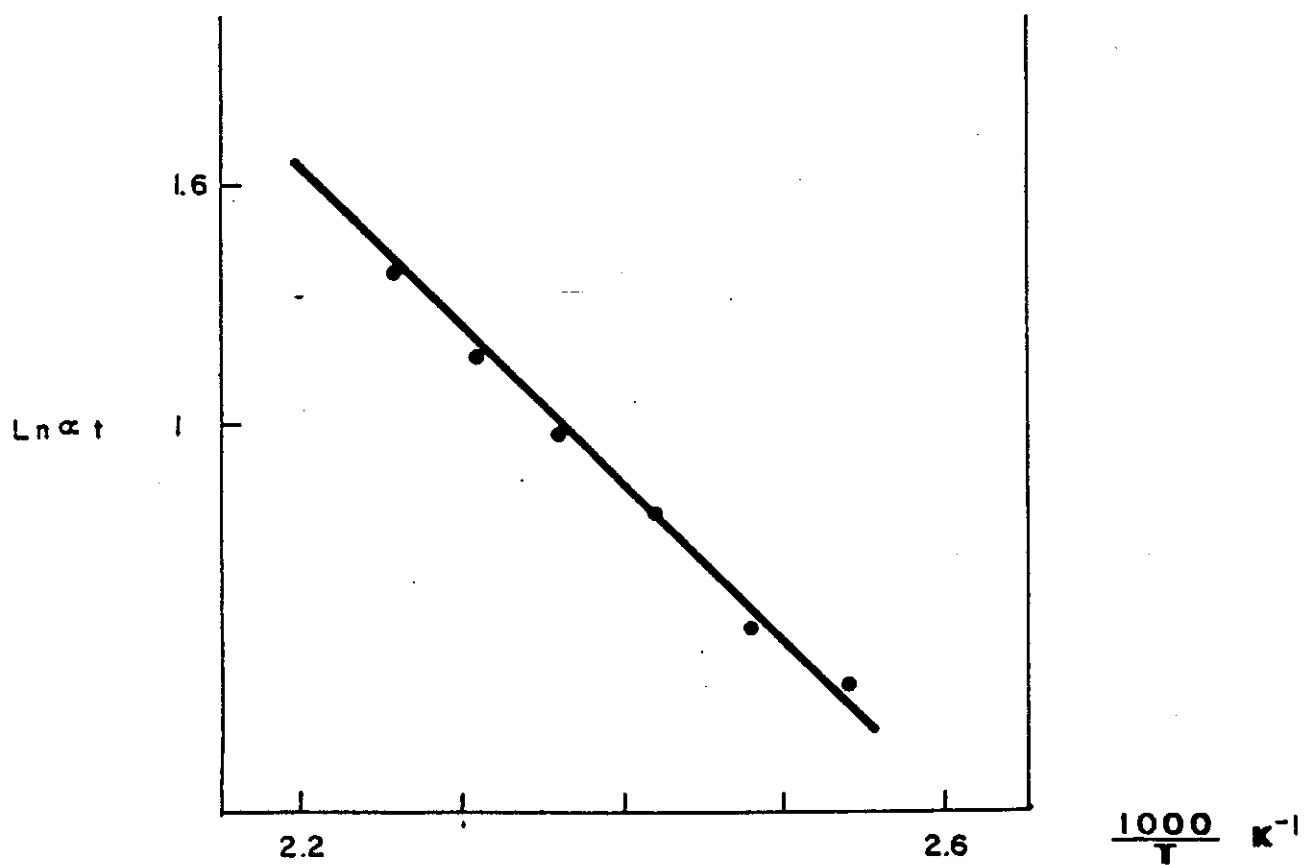


FIG.14 DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA PS 305



## V I I .

C O N C L U S I O N E S .

Se prepararon y caracterizaron catalizadores de - Paladio, a diferentes contenidos metálicos, soportados en alúmina, sílice, magesia y titanía.

La concordancia de los resultados de microscopía electrónica y quimisorción de Hidrógeno, en la caracterización de la fase metálica, para los catalizadores con alto contenido metálico, permite excluir la posible absorción de Hidrógeno en la fase metálica. La presencia de PdO fue detectada en todas las muestras analizadas por microscopía electrónica.

Se estudió el comportamiento catalítico de las muestras en reacciones que involucran ruptura y formación de enlaces Carbono-Carbono y Carbono-Hidrógeno.

Las reacciones de contacto estudiadas: n-pentano, metilciclopentano y benceno, no presentan cambios sustanciales en la actividad por sitio (TON), pudiendo considerarlas,

entonces, como insensibles a la estructura en cuanto a la actividad catalítica se refiere.

Efectos del soporte en la selectividad fueron observados en las reacciones del n-pentano y del metilciclopentano para el sistema Paladio-titania.

Estos cambios de selectividad no son explicados satisfactoriamente utilizando el modelo de decoración de la superficie de las partículas metálicas por óxido del soporte. Este modelo es el más citado actualmente en la literatura para condiciones donde se presenta el efecto SMSI (reducción de la fase metálica a temperaturas mayores de 773K).

Para dar cuenta de los resultados observados se propone que el efecto del soporte es el de inducir y estabilizar estructuras bien definidas en las partículas metálicas, y tales estructuras sean las responsables de los cambios observados en la selectividad.

En la reacción de contacto del n-pentano en el sistema Paladio-titania, se observa una modificación en la selectividad hacia las reacciones de isomerización y ciclización que

no se presentan en el caso de soportes convencionales.

Para el caso de la reacción de contacto del n-pentano, las reacciones de isomerización y ciclización pueden ser asociadas a diferentes tipos de sitios, por ejemplo, átomos en planos densos o átomos en bordes y esquinas. La preponderancia de tales sitios sería una consecuencia en la estructura presentada por la partícula.

En el caso de la reacción de contacto del metilciclo-pentano los sitios responsables de la hidrogenólisis del ciclo, que se ven preferencialmente suprimidos en los catalizadores Pd-magnesia y Pd-titania, pueden estar correlacionados con los sitios asociados a las reacciones de isomerización y ciclización. El efecto en la desactivación de tales sitios podría ser consecuencia directa del tipo de molécula reactiva.

Los efectos observados en este trabajo son muy interesantes, ya que, no habían sido reportados antes en Paladio, sin embargo, la magnitud de ellos no puede considerarse como impactante. La utilización de reacciones "test" que involucren otro tipo de enlaces puede ser útil en el

sentido que los requerimientos estéricos y electrónicos de ellas puedan magnificar los efectos observados. Igualmente la aplicación de otras técnicas de caracterización puede dar luz acerca de la naturaleza del efecto del soporte observado.

## VIII.

R E F E R E N C I A S .

1. Bond, G.C. and Turkevich, J., *Trans. Faraday Soc.*, 49 (1953) 281.
2. Sinfelt, J.H., *Catal. Reviews*, 3 (1970) 175.
3. Schwab, G.M., *Adv. Catal.*, 27 (1980) 1.
4. Solymosi, F., *Catal. Reviews*, 1 (1967) 233.
5. Ozin, G.A., *Catal. Reviews*, 16 (1977) 191.
6. Turkevich, J., Miner, R.S., Okura, I., Namba, S. and Zacharina, N., in R. Larsson (ed.), *Perspectives in Catalysis*, CWK Gleerup, Lund, 1981, p. 111.
7. Dorling, T.A., Lynch, B.W.J. and Moss, R.L., *J. Catal.* 20 (1971) 190.
8. Fuentes, S. and Figueras, F., *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1*, 74 (1978) 174.
9. Dowden, D.A., *Specialist Periodical Reports, Catalysis*, 3 (1980) 136.
10. Bond, G.C. and Sermon, P.A., *J. Chem. Soc. Farad. Soc. Trans. 1*, 76 (1980) 889.
11. Bond, G.C., Molloy, L.R. and Fuller., M.J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1975) 796.
12. Tauster, S.J., Fung, S.C., Baker, R.T.K. and Horsley, J.A., *Science*, 211 (1981) 1121.

13. Tauster, S.J., Fung, S.C. and Garte, R.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1 (1978) 170.
14. Baker, R.T.K., *J. Catal.*, 56 (1979) 390; 63 (1980) 523; Baker, R.T.K., Prestridge, E.B. and Garten, R.L., *J. Catal.*, 59 (1979) 293.
15. Moraweck, B. and Renouprez, *Surf. Sci.*, 106 (1981) 31.
16. Gallezot, P., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 20 (1979) 121.
17. Ratnasamy, P. and Leonard, A.J., *Catal. Reviews*, 6 (1972) 293.
18. Joyner, R.W., *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1*, 76 (1980) 357.
19. Mustard, D.G. and Bartholomew, C.H., *J. Catal.*, 67 (1981) 186.
20. Menon, P.G. and Froment, G.F., *Appl. Catal.*, 1 (1981) 31.
21. Huizinga, T. and Prins, R., *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2156.
22. Katzer, J.R., Sleight, A.W., Gajardo, P., Michel, J.B., Gleason, E.F. and McMillan, S., *J. Chem. Soc. Farad. Discuss.*, 72 (1982)
23. Brit. Pat. 1576848 (1980).
24. Ellestad, O.H. and Naccache, C., in R. Larson (Ed.), *Perspectives in Catalysis*, CWK Gleerup, Lund, 1981, p.95.
25. Burch, R., and Flambard, A.R., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1981) 965.
26. Resasco, D. and Haller, G.L., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1980) 1150.

27. Ko, E.I. and Garten, R.L., *J. Catal.*, 68 (1981) 233.
28. Haller, G.L., Resasco, D.E. and Rouco, A.J. *J. Chem. Soc. Farad. Discuss.*, 72 (1982).
29. Anderson, J.R., *Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem Prepr.*, 26 (1981) 361.
30. Burch, R. and Flambard, A.R., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1981) 123.
31. Mériadeau, P. Ellestad, H. and Naccache, C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Pt. 8., 7 (1981) 1464.
32. Ko, E.I. and Garten, R.L., *J. Catal.*, 68 (1981) 233.
33. Sinfelt, J.H., *Catal Rev.* 3 (1969) 175.
34. Foger K., *J. Catal.*, 78 (1981) 406.
35. Vannice, M.A. and Garten, R.L., *J. Catal.*, 56 (1979) 236.
36. Tauster, S.J. and Fung, S.C., *J. Catal.*, 55 (1978) 29.
37. Vannice, M.A. and Garten, R.L., *J. Catal.*, 63 (1980) 255.
38. Wilson, G.R. and Hall, W.K., *J. Catal.*, 24 (1972) 306.
39. Dautzenberg, F.M. and Walters, H.B.M., *J. Catal.*, 51 (1978) 26.
40. Dauscher, A., Garin, F., Luck, F. and Marie, G., *Metal-Support and Metal Additive Effects in Catalysis* B. Imelik (Editor). Elsevier Sc. Amsterdam (1982) 113.

41. del Angel, G., Coq, B and Figueras, F., B. Imelik (Editor). "Metal-Support and Metal Additive Effects in Catalysis". Elsevier SC. Amsterdam (1982) 85.
42. Boudart, M., Proc. 6th Int. Congr. Catal. Londres (1976).
43. Karpinski, Z and Koscielski, T., J. Catal., 63 (1980) 313.
44. Ibid, J. Catal., 56 (1979) 430.
45. Dartiges, J.M., Chambellan, A., Corolleur, S., Gault, F.G., Renouprez, A., Moraweck, B., Bosch-Giral, P. and Dalmai-Imelik, G., Nouv. J. Chim. vol. 3 (1979) 591.
46. a) Weisang, F., Gault, F.G.? J.C.S. Chem. Comm. (1979) 519.  
b) Fogar, K. and Anderson, J.R., J. Catal., 59 (1979) 325.
47. Hajek, M., Corolleur, S., Corolleur, C., Maire, G., O'Connaide, A. and Gault, F.G., J. Chim. Phys. 71 (1979) 1329.
48. Koscielski, T., Karpinski, Z. and Paal, Z., J. Catal. 77 (1981) 593.
49. Figueras, F., Fuentes, S. and Leclercq, C. "Growth and Properties of Metal Clusters". Elsevier (1980) 525.
50. Carter, J.L., Cusumano, J.A. and Sinfelt, J.H., J. Catal., 20 (1971) 223.
51. Poels, E.K., Koolstra, P., Geus, J.W. and Ponec, V., "Metal-Support and Metal Additive Effects in Catalysis".



- . Elsevier Sc. B. Imelik et al. (Editor) (1982) 233.
52. Shastri, A.G. and Schwank, J., J. Catal., 98 (1986) 191.
  53. Shastri, A.G., Chae, H.B., Bretz, M. and Schwank, J., J. Phys. Chem. 89 (1985) 3761.
  54. Garin, F., Maire, G. et Gault, F.G., Nouv. J. Chim. vol. 5 No. 11 (1981) 353.
  55. Bond, G.C., "Metal-Support and Metal Additive Effects in Catalysis". B. Imelik et al. (Editor) Elsevier Sc. Amsterdam (1982) 1.
  56. del Angel, G., Coq, B., Ferrat, G. and Figueras, F., Surface Science 156 (1985) 943.
  57. a) Simoens, A.J., Baker, R.T.K., Dwyer, D.J., Fund, C.R.F. and Madon, R.J., J. Catal., 86 (1984) 359.  
b) Poels, E.K., Mangus, P.J., Weizen, J.U. and Ponec, V., 8th International Congress on Catalysis. Verlag Chemie Berlin (1984) 11-59.
  58. Fuentes, S., Vázquez, A., Pérez, J.G. and Yacamán, M.J., J. Catal., (1986) en prensa.
  59. Renou, A and Rudra, A., Surface Science 156 (1985) 69.
  60. Yacamán, M.J., Fuentes, S. and Domínguez, J.M., Surface Science 106 (1981) 472.
  61. Linsen, B.G., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis. London 1970 Ac. Press.
  62. Aben, P.C., J. Catal., 16 (1968) 224.

63. Boudart, M., Adv. Catal., 20 (1969) 153.
64. Viniegra, M., Tesis Maestría UAM-I (1984).
65. Villa, M., Tesis Maestría UAM-I (1979).
66. Díaz, G., Tesis Licenciatura UAM-I (1978).
67. Kubicka, H., React. Kin., Catal. Lett., 5 (2) (1976) 22.
68. Yacamán, M.J., Fuentes, S. and Domínguez, J.M., ver referencia 60.
69. Figueras, F., Gómez, R., Primet, M., Adv. Chem Ser. 121 (1973) 480.

A P E N D I C E

1. Cálculo de la Selectividad.

A partir del cromatograma, se relaciona el tiempo de retención al hidrocarburo específico, y de acuerdo a la concentración presente de este, se calcula el porcentaje de su abundancia.

EJEMPLO:

Catalizador PT 305

La lectura del cromatograma da:

Tiempo	Conc.	Area	Producto Identificado
1.53	0.2078	100	Metano (C <sub>1</sub> )
1.68	0.0226	10	Etano (C <sub>2</sub> )
1.90	0.0286	13	Propano (C <sub>3</sub> )
2.38	0.7098	343	n-Butano (C <sub>4</sub> )
3.05	0.5707	275	Isopentano (iC <sub>5</sub> )
3.35	97.7991	47275	n-Pentano (C <sub>5</sub> )
4.58	0.6611	319	Ciclopentano (cC <sub>5</sub> )

El análisis del reactivo, n-pentano, sin pasar por el catalizador (referencia) da:

Tiempo	Conc.	Area	Producto Identificado
3.03	0.4573	100	Isopentano (iC <sub>5</sub> )
3.35	99.2011	11378	n-Pentano (C <sub>5</sub> )

Para calcular el porcentaje de conversión total:

- a) Al 100 % se le resta el porcentaje de reactivo de la muestra.

$$100 - 97.7991 = 2.2009$$

- b) A este porcentaje se le resta la contribución de impureza presente en la referencia.

$$2.009 - 0.4573 = 1.7436$$

es decir, el porcentaje de conversión total es:

$$1.74 \%$$

Para el cálculo de la selectividad es necesario hacer, una corrección, al porcentaje de conversión de cada producto, a partir de:

$$CC = \frac{\%Conc.(i) \times PM(\text{reactivo})}{PM(\text{producto } i)}$$

La suma de estas nuevas concentraciones corregidas (CC), nos representa el 100 % de conversión, y después solo se necesita relacionar cada concentración a esta suma para conocer su abundancia.

Producto	CC	Selectividad
Metano	0.91	33.5
Etano	0.05	1.8
Propano	0.05	1.8
n-Butano	0.92	33.9
Isopentano	0.11	4.0
Ciclopentano	0.68	25.0
	Suma 2.72	

De esta forma se obtiene, la selectividad reportada en porcentaje en mol de reactivo convertido.

Cálculos similares se realizan para obtener la selectividad en la reacción de contacto del metilciclopentano y la hidrogenación de benceno.

2. Cálculo de Número de Moles Adsorbidas de Gas.

A continuación se enlista el programa para calcular el número de moles adsorbidas de gas en cada punto de la isoterma.

```

LIST

10 REM PROGRAMA DE ISOTERMA DE
ADSORCION
20 PRINT " ISOTERMA DE ADSORCION
"
30 PRINT
40 PRINT " CALCULO DE CONSTANTES
"
50 PRINT " INTRODUZCA PI,VC,R,T,
VM "
60 PRINT
70 INPUT PI,VC,R,T,VM
80 PRINT "PI= ";PI;"   VC= ";VC;
"   R= ";R
90 PRINT "T= ";T;"   VM= ";VM
100 PRINT
110 N1 = (PI * VC) / (R * T)
120 K1 = (VC + VM) / (R * T)
130 H1 = VC / (R * T)
140 PRINT "N1= ";N1;"   K1= ";K1
"   H1= ";H1
150 PRINT
160 PRINT
180 INPUT "EL NUMERO DE DATOS ES
= ";M
190 PRINT
200 DIM PF(M),NR(M),N(M),NY(M),N
A(M)
230 PRINT : PRINT " INTRODUZCA S
US PRESIONES ": PRINT
240 FOR I = 1 TO M
249 PRINT "PF(";I;")";
250 INPUT PF(I)
260 NEXT I
280 PRINT : PRINT " SE CALCULA N
R(I)": PRINT
300 FOR I = 1 TO M
310 NR(I) = PF(I) * K1
320 PRINT "PF(";I;")= ";PF(I);"
NR(";I;")= ";NR(I)
330 NEXT I
360 PRINT : PRINT " SE CALCULA N
(I),NY(I),NA(I)": PRINT
380 NY = 0: FOR I = 1 TO M
390 N(I) = N1 - PF(I - 1) * H1
400 NY = NY + N(I)
470 NA(I) = NY - NR(I)
480 PRINT "NA(";I;")= ";NA(I);"
PF(";I;")= ";PF(I)
490 NEXT I
500 PRINT : PRINT " HA SIDO UN P
LACER SERVIRLE"
520 END

```