



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA ✓

"INFLUENCIA DEL SOPORTE EN CATALIZADORES Ru/SiO<sub>2</sub> VIA SOL-GEL"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

✓ MAESTRO EN QUIMICA

128412

PRESENTA

✓ JESUS ALEJANDRO LOPEZ GAONA

MEXICO, D. F., FEBRERO DE 1989 ✓

JURADO

DR. RICARDO GOMEZ ROMERO

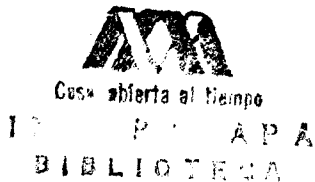
DRA. GABRIELA DIAZ GUERRERO

M. EN Q. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ

PRESIDENTE

VOCAL

SECRETARIA



"INFLUENCIA DEL SOPORTE EN CATALIZADORES Ru/SiO<sub>2</sub>  
VIA SOL-GEL"

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUIMICA

PRESENTA

JESUS ALEJANDRO LOPEZ GAONA

22-1R-95 Ricardo

ESTE TRABAJO FUE REALIZADO EN EL LABORATORIO DE  
CATALISIS DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA  
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA;  
BAJO LA DIRECCION DEL DR. RICARDO GOMEZ ROMERO  
A QUIEN EXPRESO MI RECONOCIMIENTO

LOS ESTUDIOS DE MAESTRIA SE LLEVARON A CABO CON  
EL APOYO DE CONACYT, MEDIANTE LA BECA CON ASIG-  
NACION N-15334. NUMERO DE REGISTRO 47839

TAAAM

**A GABY,**

**A ALEX,**

**A NENA.**

**MI PEQUEÑA FAMILIA**

**GRACIAS.**

A MIS PADRES

CLEMENTINA Y JESUS

A LOURDES Y A TOMAS, QUE SIN SERLO, ME HAN LLAMADO SU HIJO

A MAMA CARMEN

## AGRADECIMIENTOS

De una manera muy especial, deseo expresar mis agradecimientos a la Dra. Gabriela Díaz Guerrero y a la Maestra en Química, Margarita Viniegra Ramírez, por haber aceptado formar parte del Jurado de esta Tesis, así como por sus valiosos comentarios, críticas y aportaciones a este trabajo.

A mis compañeros del Departamento de Química, con quienes he convivido a lo largo de doce años, en especial a Patricia, Salvador, Julia, Arturo, Nancy y Conchita, por brindarme compañía y amistad.

A ti, por interesarte en este trabajo.

## INDICE

	PAGINA
OBJETIVO	1
CAPITULO I	
INTRODUCCION GENERAL	2
CAPITULO II	
GENERALIDADES ACERCA DEL METODO SOL-GEL Y PREPARACION DE LOS MATERIALES DE ESTUDIO	9
INTRODUCCION	9
PREPARACION DE LOS MATERIALES	12
CAPITULO III	
CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS CATALITICOS	16
INTRODUCCION	16
SISTEMA VOLUMETRICO	20
TECNICA EXPERIMENTAL	21
CALCULOS	22
SISTEMA GRAVIMETRICO	27
TECNICA EXPERIMENTAL	30
CALCULOS	32
RESULTADOS	33
CAPITULO IV	
ACTIVIDAD CATALITICA (HIDROGENACION DE BENCENO)	36
INTRODUCCION	36
EXPERIMENTAL	38
CALCULOS	42
RESULTADOS	44

## OBJETIVO

Estudiar el comportamiento catalítico de materiales que contienen rutenio soportado en sílice, preparada por el método *sol-gel*, en relación a catalizadores  $\text{Ru/SiO}_2$  obtenidos por impregnación del soporte comercial con una sal de rutenio.

Para este fin, se prepararon cuatro tipos de catalizador: dos por el método *sol-gel*, uno por impregnación de una sílice comercial y el último por impregnación de una sílice obtenida por el método *sol-gel*.

Como reacciones de prueba se seleccionaron:

- Hidrogenación de benceno
- Hidrogenólisis de n-pentano
- Hidrogenación de benceno contaminado con 50 ppm de tiofeno.



## CAPITULO I

### INTRODUCCION GENERAL

Siendo la catálisis por metales un fenómeno de superficie, la modificación de ésta dará lugar a cambios en las propiedades físicas y en la reactividad química del catalizador.

Como se sabe, en la práctica un catalizador sufre alteraciones durante la reacción, tales como sinterización, erosión, modificación de la geometría de las partículas o el bloqueo de los sitios activos por los residuos depositados durante la reacción o bien, por contaminantes presentes en los reactivos. Estos efectos son, por lo general, indeseables en la catálisis y una forma de evitarlos, en el caso de los catalizadores metálicos, es dispersar el metal en materiales utilizados como soportes, como pueden ser: sílice, alúmina, grafito, zeolitas, etc. De esta forma, al quedar las partículas metálicas alejadas unas de otras, se evita la aglomeración y por lo tanto, la pérdida de superficie activa; además, por este medio es posible obtener partículas muy pequeñas, lo que da lugar a un aumento sustancial en el número de átomos

metálicos situados en vértices o aristas los que, al tener diferente número de coordinación respecto a los átomos de las caras, producen variaciones en la actividad catalítica de la superficie [1] que pueden manifestarse en cambios en la reactividad y selectividad de algunas reacciones, así como en la inhibición de la formación de precursores envenenantes, entre otros efectos.

En un principio, se pensó que los efectos del soporte en la actividad catalítica eran solamente los descritos, sin embargo, diversos trabajos han aportado datos sugiriendo que el soporte juega un papel más importante sobre las propiedades catalíticas de las partículas metálicas que el de estabilizarlas, presentando incluso en algunos casos actividad catalítica, dando lugar a catalizadores bifuncionales. Un ejemplo de lo anterior, lo constituyen los catalizadores  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizados en el proceso de reformación de naftas.

Otro de los efectos importantes relacionados con las modificaciones de la actividad catalítica por parte del soporte, está relacionado con la influencia que éste tiene en el crecimiento preferencial de algunos planos cristalográficos [2]. Mucho se ha discutido acerca de la relación entre actividad catalítica y planos cristalográficos expuestos. Como se sabe, el desarrollo de diversas

fases cristalinas depende de la historia del catalizador, es decir, de su preparación.

En realidad, ningún cristal es perfecto; aún para un metal de extrema pureza existen una serie de imperfecciones, tales como dislocaciones, escalones y hélices, que aparecen en la superficie. Estos defectos, así como las aristas y los vértices de los cristales, están formados por átomos a un potencial mas elevado que aquéllos que se encuentran en la masa del cristal y se han identificado como los centros activos de la catálisis [3]. Es de esperarse entonces, que diferentes fases cristalográficas para un mismo metal, puedan presentar diferente actividad catalítica [4,5]. Sin embargo, si de un modo general, es posible aceptar el efecto del soporte en la estructura cristalográfica, el efecto de la estructura sobre la actividad catalítica, por el contrario, es aún tema controversial.

Otro de los aspectos a considerar, al estudiar el efecto del soporte, está relacionado con la influencia de éste en la reductibilidad de los metales depositados en la superficie. Diferentes estados de reducción llevarán a una modificación de la actividad intrínseca del metal y en consecuencia, el efecto del soporte en estos casos, no es sino un efecto de reducción

incompleta.

En el caso específico del rutenio, se ha mostrado diferente grado de reductibilidad cuando éste se encuentra depositado en alúmina, en relación al soportado en sílice [6-7], siendo las especies oxidadas estables, tanto en atmósferas reductoras como en las oxidantes, presentándose entonces diferencias en la actividad que pueden sugerir una fuerte interacción entre el metal y el soporte [8].

Por último, deben tomarse en cuenta las ideas que sugieren la interacción de tipo electrónico para explicar un determinado comportamiento catalítico en partículas metálicas soportadas.

A este respecto, son varios los trabajos relacionados con el tema, en donde se trata al soporte como un donante o un aceptor de electrones, hacia o del metal en él depositado, influenciando con ello la densidad electrónica de la partícula metálica.

Por medio de espectroscopía infrarroja, se encontró que el paladio depositado en zeolita tipo "Y" es electrodeficiente [9]. La actividad catalítica de estos sistemas en la reacción de hidrogenación de benceno, también aumenta con la acidez del

soporte. Estos comportamientos han sido explicados en base a una interacción del metal con los sitios ácidos de Lewis del soporte, la cual provoca una carga parcial positiva sobre el metal.

El mismo estado electrodeficiente se ha encontrado en el platino soportado sobre sustratos ácidos [10-12], mostrando este metal, mayor actividad para la hidrogenación de etileno cuanto mas ácido es el soporte.

A diferencia de estos metales, en el níquel se observa un comportamiento diferente. Sinfelt [13] ,encontró que la actividad de catalizadores de níquel soportados, en la reacción de hidrogenólisis de etano, disminuye al aumentar la acidez del soporte.

De los efectos que puede presentar un soporte sobre un metal como el rutenio, el de la modificación de sus propiedades catalíticas por alteraciones de tipo electrónico es uno de los mas importantes. Sin embargo, debe tenerse mucho cuidado en no confundir estos efectos con aquéllos producidos por diferentes grados de reducción de un metal depositado en sustratos de diferente naturaleza o procedencia.

Por lo anterior, los catalizadores soportados revisten una gran importancia, tanto desde el punto de vista científico, como a nivel industrial, motivo por el cual, actualmente un gran número de investigadores se han dedicado al desarrollo de nuevos catalizadores, en donde una de las tareas importantes es la búsqueda de materiales con características especiales que sean susceptibles de ser utilizados como soportes. Entre los que han surgido se cuentan las poliamidas, cerámicas, diversos materiales vítreos y aún algunos de los soportes tradicionales como la alúmina y la sílice, pero modificadas en sus propiedades generales.

Diversos grupos de investigación han manifestado un renovado interés en la preparación de óxidos amorfos por el método denominado *sol-gel* [14], el cual consiste en la hidrólisis de uno o varios alcóxidos metálicos o de silicio, que en condiciones adecuadas se polimerizan dando como resultado un gel. El gel obtenido contiene grupos orgánicos residuales que se eliminan por tratamiento térmico, obteniéndose un óxido de alta pureza, libre de agentes contaminantes que envenenan a los catalizadores, lo que lo hace adecuado para ser empleado como soporte. En la literatura ya se encuentran algunos estudios de catalizadores soportados en sílice obtenida por este método [15,16]

Por lo arriba expuesto, este método se ha empleado para preparar materiales vítreos con propiedades muy especiales y entre éstos, aquéllos que se han "contaminado" con pequeñas cantidades de algún metal, que pasa a formar parte de la red del vidrio.

La forma como se obtienen estos materiales, puede describirse de una manera muy general: se sigue el procedimiento *sol-gel* y previo a la polimerización, se añade al alcóxido una sal soluble del metal de interés. En algunos laboratorios se ha estado trabajando en la síntesis de sílice "contaminada" con metales que tienen gran importancia en la catálisis como el níquel, el cobalto y, recientemente se ha intentado con rutenio. Parece factible que estos materiales al ser sometidos a condiciones reductoras, presente propiedades catalíticas debido al metal presente que no haya quedado atrapado en la red.

Por lo anterior, nos ha parecido interesante trabajar con sílice que contiene rutenio preparada por el método *sol-gel*. Esperamos tener diferencias en el comportamiento catalítico en relación a los catalizadores  $\text{Ru/SiO}_2$  tradicionales, considerando los diferentes grados de pureza de ambos, así como los medios químicos bajo los cuales se han sintetizado.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES ACERCA DEL METODO SOL-GEL Y PREPARACION DE LOS MATERIALES DE ESTUDIO.

#### INTRODUCCION.

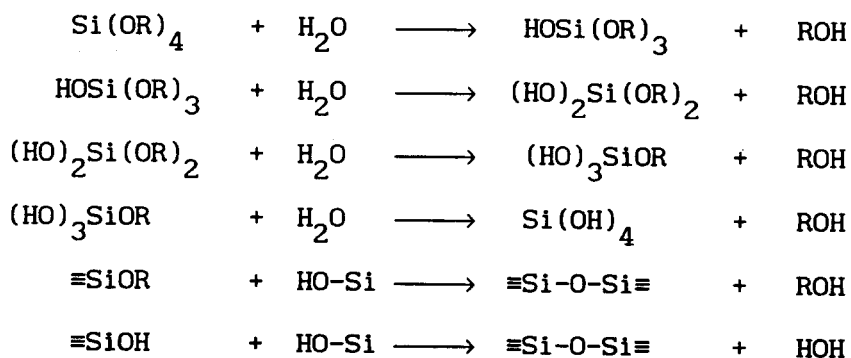
En los últimos años se ha recurrido al método *sol-gel* para preparar sólidos no cristalinos. Muchos de estos materiales tienen composiciones idénticas a las de los vidrios obtenidos por el método convencional de enfriado de mezclas de óxidos, utilizando temperaturas elevadas (mayores a 1000°C). Los vidrios *sol-gel* no incluyen la fusión del material, sino que se hacen reaccionar mezclas de soluciones líquidas, que posteriormente se convierten en geles, los cuales reciben tratamientos térmicos obteniéndose vidrios con características muy similares a las obtenidas por el método de fusión. Las temperaturas a las cuales se trabaja en el método *sol-gel*, no son mayores a la temperatura de transición vítrea.

En el método que nos interesa, se lleva a cabo la



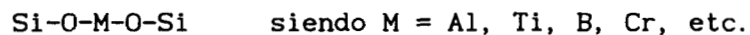
polimerización de alcoxisilanos, específicamente el tetraetoxisilano (TEOS). La hidrólisis parcial del alcoxisilano introduce grupos funcionales activos que reaccionan con los demás reactivos para formar una solución polimérica, la cual conforme transcurre el tiempo y se aumenta la temperatura, da lugar a un gel rígido que al ser secado envejece, estableciéndose una red desordenada de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Un tratamiento térmico a temperaturas mas elevadas ( $600^\circ\text{C}$ ), conduce a la descomposición de grupos orgánicos residuales obteniéndose un producto totalmente inorgánico.

Es difícil establecer consideraciones termodinámicas y cinéticas que permitan predecir los mecanismos por los cuales se llevan a cabo las reacciones de hidrólisis y polimerización, sin embargo, el siguiente esquema permite tener una idea de lo que ocurre en estos procesos [17]:



Entre las ventajas que ofrece este método se tienen: homogeneidad a nivel molecular, temperaturas de preparación bajas con el consecuente ahorro de energía, y la minimización de la contaminación por reacción con el recipiente. Se tiene además, la posibilidad de preparar nuevos sólidos no cristalinos con las propiedades y características deseadas, ya que pueden controlarse las diferentes variables que afectan al proceso (temperatura de reacción, pH, relación alcoxisilano/agua, etc.), lo que permite la obtención de fibras, películas delgadas, vidrios o polvos porosos entre otros [18].

Siguiendo este método se han preparado además, sólidos no cristalinos a partir de la polimerización de alcoxisilanos con otros alcóxidos o sales metálicas, produciendo geles multicomponentes del tipo:



Estos materiales han presentado características muy especiales, lo que ha permitido darles una gran aplicación en muy diversos campos: en la electrónica, producción de materiales vítreos, cerámicas, etc.

Por lo anterior, estos materiales parecen ser una buena opción como soportes para catalizadores. En este sentido, Carturan et al [16], han estudiado el efecto de este tipo de soportes en la actividad catalítica del paladio para la reacción de hidrogenación de 1-hexeno.

Nuestra idea ha sido utilizar materiales que se han preparado aprovechando las características del método *sol-gel* para depositar un metal catalíticamente activo, en este caso rutenio, en el TEOS antes de la hidrólisis y condensación que causan su gelificación, existiendo así la posibilidad de que el metal quede, al menos en parte, incorporado a la red que polimeriza.

#### PREPARACION DE LOS MATERIALES.

De acuerdo con lo reportado por el laboratorio que proporcionó los materiales *sol-gel*, se prepararon dos tipos de muestras (catalizadores tipo A Y tipo B), por los siguientes procedimientos:

Catalizador tipo A. En un matraz a reflujo con agitación, se introdujeron 5.35 ml de TEOS, 5 ml de etanol y 1.1 ml de agua; a continuación, se agregó la cantidad necesaria de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  para que el contenido final de Ru fuera de 0.5 % en peso. Se agregó 1.0

ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se mantuvo a reflujo durante una hora. Se transfirió el contenido a un recipiente y se dejó hasta la gelificación del sol. Se secó en una estufa a 323 K durante seis horas; posteriormente se calcinó a 673 K durante cuatro horas.

Catalizadores tipo B. Se utilizó el procedimiento anterior para obtener catalizadores con contenidos metálicos de 0.1, 0.3, y 0.5 % en peso. Estas muestras fueron posteriormente impregnadas con una disolución de  $\text{RuCl}_3$  en la cantidad y concentración necesaria para depositar 0.5 % de Ru en peso adicional, obteniéndose los catalizadores B(0.6), B(0.8) y B(1.0), respectivamente. Se secaron a 373 K durante doce horas, para calcinarse luego a 673 K durante cuatro horas.

Para comparar las propiedades catalíticas de los materiales anteriores, se prepararon dos catalizadores más por impregnación del soporte con una disolución de  $\text{RuCl}_3$ , para obtener un 0.5 % de rutenio en los catalizadores finales. Para uno de ellos (catalizador tipo C), se utilizó como soporte una sílice comercial Ketjen tipo F2 previamente calcinada; y para el último (catalizador D), una sílice obtenida por el método *sol-gel*.

De igual manera que para los catalizadores B, estos últimos se

secaron a 373 K durante doce horas y posteriormente se calcinaron a 723 K por cuatro horas.

Los catalizadores anteriores, ya calcinados y enfriados, se llevaron a una temperatura de 723 K en flujo de hidrógeno de 3.6 l/h, con un incremento constante de temperatura de 2 K/min. Se mantuvieron en estas condiciones durante un tiempo de cuatro horas transcurrido el cual, se enfriaron a la temperatura ambiente y se almacenaron en recipientes adecuados. En la tabla 1 se resumen las características de los catalizadores estudiados.

**TABLA I . - PREPARACION DE CATALIZADORES DE RUTENIO  
SOPORTADOS EN SILICE.**

Catalizador	% de Ru	Características de preparación
A (0.5)	0.5	Método <i>sol-gel</i> .
B (0.6)	0.6	0.1, 0.3 y 0.5 por método <i>sol-gel</i> para los catalizadores B (0.6), B (0.8) y B (1.0) respectivamente y un 0.5 mas por impregnación del sólido resultante
B (0.8)	0.8	
B (1.0)	1.0	
C (0.5)	0.5	Por impregnación de una sílice comercial.
D (0.5)	0.5	Impregnación de una sílice tipo <i>sol-gel</i> .

## CAPITULO III

### CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS CATALITICOS

#### INTRODUCCION.

Entre las técnicas mas utilizadas para la medida de la superficie activa de los catalizadores, se encuentra la de quimisorción, la cual implica interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, similares a las asociadas con la formación de un enlace químico. La quimisorción puede dar lugar a la adsorción selectiva de gases y en consecuencia, una separación del área superficial del catalizador y su soporte. Esta técnica puede llevarse a cabo tanto en fase líquida como en fase gaseosa.

En la literatura se han descrito varias técnicas de quimisorción de gases para la medición del área superficial del rutenio. Entre las mas usadas están: adsorción de hidrógeno [19,20], adsorción de oxígeno [20,21], de monóxido de carbono [21], la titulación  $H_2-O_2$  [22-24] y la titulación  $CO-O_2$  [25].

Antes de que la cantidad de gas quimisorbida en la superficie

del catalizador pueda relacionarse al área superficial, debe conocerse la estequiometría del enlace entre el adsorbato y el adsorbente.

En el caso de la adsorción de hidrógeno, hay concordancia entre los resultados de diferentes autores quienes reportan una relación  $Ru/H = 1$  [20,26-28].

Para la quimisorción de  $O_2$ , la estequiometría no es muy clara; en algunos casos se reporta una relación  $Ru/O = 1$  [22-26], en tanto que otros autores sugieren que es igual a dos [23,28-30].

Otra técnica para determinar el área superficial del rutenio soportado, consiste en la titulación de  $O_2$  preadsorbido a temperatura ambiente. La estequiometría propuesta es : [28]



Sinfelt y Yates [20], han sugerido que la quimisorción de CO, es aplicable para la medición del área superficial de Ru soportado, en contraposición con los resultados de los estudios realizados por Dalla Beta [20], quien reporta la formación de policarbonilos en la superficie.



Se ha reportado que en catalizadores altamente dispersos, el rutenio de la superficie forma enlaces múltiples con el CO, obteniéndose policarbonilos. Una forma de evitar su formación, consiste en cubrir la superficie con hidrógeno antes de llevar a cabo la adsorción de CO [31].

El equilibrio involucrado puede representarse como:



Mediante este procedimiento, Corro y Gómez han encontrado una buena concordancia entre los valores de tamaños de partícula determinados por microscopía electrónica y aquéllos que se obtienen a partir de la quimisorción de CO, y a su vez, con los que provienen de los datos de titulación  $\text{H}_2\text{-O}_2$  tomando la estequiometría propuesta por Kubicka [28].

Más recientemente, Kubicka [24] encontró que la quimisorción de hidrógeno a temperatura ambiente, parece ser el método más conveniente para la estimación de la dispersión en  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ . La quimisorción de oxígeno a las mismas condiciones, así como la titulación  $\text{H}_2\text{-O}_2$  a temperaturas comprendidas entre 373 y 673 K, también son aplicables para catalizadores con tamaños de partícula

mayores a 30 Å, asumiendo una relación Ru/O = 0.5

### EXPERIMENTAL.

La caracterización de la fase metálica de los materiales estudiados, se realizó a través de la quimisorción de H<sub>2</sub> y de CO; también se empleó la titulación H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

La quimisorción de H<sub>2</sub> se llevó a cabo en un sistema volumétrico; la titulación H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> y la quimisorción de CO se midieron por gravimetría. Antes de hacer las mediciones, las muestras fueron reactivadas en flujo de hidrógeno a una temperatura de 673 K durante dos horas. Posteriormente, se mantuvieron en vacío a la misma temperatura por una hora, después de lo cual se bajó a la temperatura de trabajo y se procedió a hacer las determinaciones de acuerdo a las técnicas utilizadas, las cuales se describen a continuación.

## SISTEMA VOLUMETRICO.

El sistema volumétrico empleado, está construido en vidrio, con llaves sin grasa y consta básicamente de un medidor de presión, una celda para el catalizador y una línea de vacío. En la figura 1, se muestra el esquema del sistema utilizado.

Las partes que lo constituyen son:

1. Celda de adsorción, en donde se deposita el catalizador.
2. "U" de vidrio con un volumen conocido ( $V_u$ ).
3. Matraz de reserva para gases.
4. Transductor. Uno de sus extremos está conectado al sistema de vacío y el otro, a la celda de adsorción. Medirá diferencias de presión entre sus extremos.
5. Lector digital de presión.
6. Matraces para almacenamiento de gases.
7. Medidor de presión.
8. Manómetro diferencial de mercurio.
9. Trampa para impurezas, a la temperatura de nitrógeno líquido.
10. Bomba mecánica de paletas. Proporciona una presión absoluta en el sistema, del orden de  $10^{-3}$  torr.
11. Bomba de difusión de aceite. En conjunto con la bomba

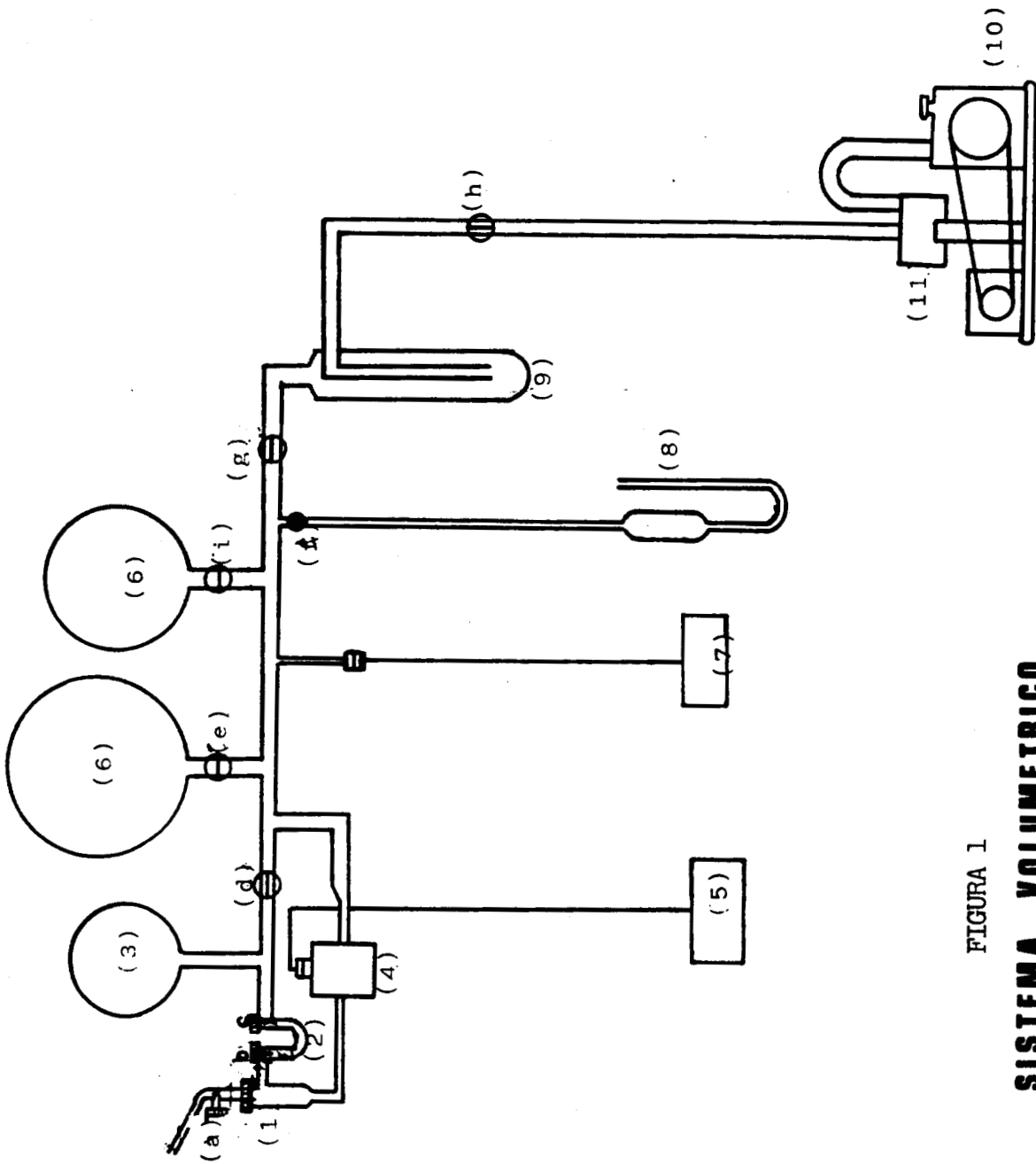


FIGURA 1  
**SISTEMA VOLUMETRICO**

mecánica, se obtiene una presión absoluta del orden de  $10^{-6}$  torr.

a-h Llaves sin grasa para alto vacío.

#### TECNICA EXPERIMENTAL.

Cuando se tiene el catalizador reactivado y a la temperatura de trabajo (343 K), se tienen las llaves a y e cerradas. Las restantes permanecen abiertas.

Las isotermas de adsorción se realizaron de acuerdo al siguiente procedimiento:

- 1.- Se aísla la celda de adsorción, de la "U" de vidrio cerrando la llave b.
- 2.- Se cierra la llave g y se introduce hidrógeno al sistema hasta que la presión sea de 100 torr. Se aísla la "U" del resto del sistema de vacío, cerrando la llave c.
- 3.- Se comunica la celda de adsorción con la "U", abriendo la llave b. Hay una caída de presión debido a la expansión del gas y a la adsorción de éste en el catalizador. Al alcanzar el equilibrio entre la fase adsorbida y la fase gaseosa, se

registra la presión final.

- 4.- Los pasos anteriores se repiten hasta que la presión que se registra al alcanzarse el equilibrio, esté cercana a los 50 torr.

#### CALCULOS.

La cantidad de gas presente en la "U" de vidrio cuando se tiene una presión de 100 torr, puede determinarse asumiendo comportamiento de gas ideal. Aplicando la ecuación de los gases ideales:

$$n_u = \frac{P_{100} V_u}{RT} \quad (3.1)$$

donde  $n_u$  : moles de gas atrapados en la "U";

$P_{100}$ : presión inicial (100 torr);

$V_u$  : volumen de la "U";

$R$  : constante universal de los gases;

$T$  : temperatura absoluta.

Una vez que se ha comunicado la "U" con la celda de adsorción

por primera vez, se tiene que una parte del hidrógeno que se encontraba en la "U", se ha adsorbido en el catalizador. El gas restante ocupa ahora el volumen conjunto ( $V_T$ ), que es la suma de  $V_u$  y el volumen de la celda ( $V_M$ ).

Sea  $n_{AT1}$ , el número de moles de gas adsorbidos por el catalizador en la primera inyección del gas a la celda y  $n_{R1}$  los moles residuales presentes en  $V_T$ . Así,

$$n_{AT1} = n_u - n_{R1} \quad (3.2)$$

y  $n_{R1}$  queda determinado por:

$$n_{R1} = \frac{p_{F1} V_T}{RT} \quad (3.3)$$

donde  $p_{F1}$  es el valor de presión al alcanzarse el equilibrio después de la primera inyección.

Para la segunda inyección, en la sección comprendida entre las llaves a y c, el total de gas ( $n_{T2}$ ) es la suma de:

- el gas adsorbido por el catalizador en la inyección anterior

$(n_{AT1})$ ;

- el gas residual de la inyección anterior, presente en la celda de adsorción ( $n_{RM1}$ );
- el gas contenido en la "U" ( $n_u$ ).

así:

$$n_{T2} = n_{AT1} + n_{RM1} + n_u \quad (3.4)$$

Una vez realizados los pasos 3 y 4, se habrá adsorbido una nueva cantidad de gas, la que sumada a la adsorbida en la inyección anterior, dará el total de moles adsorbidos ( $n_{AT2}$ ) para esta segunda inyección. Habrá además un cierto número de moles residuales ( $n_{R2}$ ), en el volumen  $V_T$ . Podemos escribir entonces:

$$n_{T2} = n_{AT1} + n_{RM1} + n_u = n_{AT2} + n_{R2} \quad (3.5)$$

despejando  $n_{AT2}$  y sustituyendo  $n_{AT1}$  de la expresión (3.2), tenemos:

$$n_{AT2} = 2n_u - (n_{R1} + n_{R2}) + n_{RM1} \quad (3.6)$$

Si llamamos en general

$n_{ATk}$ : moles totales de gas adsorbidos hasta la  $k$ -ésima inyección.



$n_{Rk}$  : moles residuales de gas en el volumen  $V_T$  después de la  $k$ -ésima inyección.

$n_{RMk}$  : moles residuales de gas en el volumen  $V_M$ , previo a la  $k$ -ésima inyección.

Se tendrá para la tercera inyección:

$$n_{AT2} + n_{RM2} + n_u = n_{AT3} + n_{R3} \quad (3.7)$$

tomando  $n_{AT2}$ , de la ecuación (6), tendremos para  $n_{AT3}$ :

$$n_{AT3} = 3n_u - (n_{R1} + n_{R2}) + (n_{RM1} + n_{RM2}) - n_{R3} \quad (3.8)$$

Generalizando, para la  $k$ -ésima inyección se tiene:

$$n_{ATk} = kn_u - \sum_{i=0}^{k-1} n_{Ri} + \sum_{i=0}^{k-1} n_{RMi} - n_{Rk} \quad (3.9)$$

que expresado en función de presiones queda:

$$n_{ATk} = k \frac{p_{100} V_u}{RT} - \sum_{i=0}^{k-1} \frac{p_{Fi} V_T}{RT} + \sum_{i=0}^{k-1} \frac{p_{Fi} V_M}{RT} - \frac{p_{Fk} V_T}{RT} \quad (3.10)$$

siendo  $p_{Fk}$  la presión del gas cuando se ha alcanzado el equilibrio

en la  $k$ -ésima inyección y  $p_{F0} = 0$ . Rearreglando se obtiene:

$$n_{ATk} = \frac{1}{RT} \left[ k p_{100} V_u - p_{Fk} V_T + (V_M - V_T) \sum_{i=0}^{k-1} p_{Fi} \right] \quad (3.11)$$

o bien,

$$n_{ATk} = \frac{1}{RT} \left[ k p_{100} V_u - p_{Fk} V_T - V_u \sum_{i=0}^{k-1} p_{Fi} \right] \quad (3.12)$$

## SISTEMA GRAVIMETRICO

El sistema gravimétrico consta básicamente de una balanza de alta sensibilidad, acoplada a un sistema de vacío de vidrio, el cual permite reducir la presión a valores del orden de  $10^{-6}$  torr , y a un sistema de calentamiento. En la figura 3, se muestra un esquema del sistema global.

### BALANZA

Se tiene una electrobalanza de sensibilidad máxima de  $10^{-8}$  g, la cual se encuentra encerrada en una botella de vidrio Pyrex (representada con el número 8 en la figura 3), diseñada para trabajar en atmósferas corrosivas o de alta humedad, y en altos vacíos del orden de  $10^{-7}$  torr.

La balanza se conecta a un monitor que permite ubicar los intervalos para registrar los cambios de peso y los controles de calibración de la balanza a la sensibilidad deseada. El monitor a su vez, se encuentra conectado a un registrador de dos canales.



## SISTEMA DE VACIO

Como se muestra en la figura 3, el sistema de vacío está constituido por:

1. Una bomba mecánica y una bomba de difusión de aceite para realizar la desgasificación.
2. Trampas a la temperatura de nitrógeno líquido con el fin de evitar la contaminación del sistema por vapores de mercurio procedentes de los medidores de presión del sistema, o de la grasa presente en el sistema en las juntas de vidrio esmerilado.
3. Medidor de presión tipo McLeod.
4. Manómetro diferencial de mercurio. Permite medir la cantidad de gas que se introduce en la parte del sistema que contiene a la balanza
5. Válvulas para alto vacío. Sirven para aislar diferentes partes del sistema.
6. Válvula de purga para entrada de gases.

## SISTEMA DE CALENTAMIENTO

Está formado por:

7. Un horno fabricado en el laboratorio con vidrio Pyrex, el cual tiene enrollada una resistencia de nicromel en toda su extensión y se encuentra aislado por una capa de asbesto.
8. Programador de temperatura marca CAHN 3600, calibrado para dar diferentes velocidades de calentamiento y hacer isotérmico el proceso cuando se llega al límite deseado. La medición de temperatura se hace mediante un termopar de cromel-alumel que está conectado a un lector digital.

#### TECNICA EXPERIMENTAL

Con el catalizador reactivado como se describió anteriormente, y a una temperatura de trabajo de 343 K, se llevaron a cabo las mediciones de superficie activa de acuerdo al siguiente procedimiento:

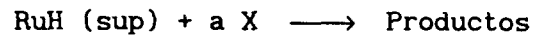
1. Se cierra la válvula x, que divide las ramas del manómetro diferencial y se introduce hidrógeno por la válvula de purga, hasta que la parte del sistema en donde se encuentra el catalizador, se encuentre a una presión de 100 torr, medida con el manómetro diferencial.

2. Una vez que se alcanza el equilibrio entre la fase gaseosa y el adsorbente, se desgasifica la muestra, abriendo la válvula x.
3. Nuevamente se cierra en x, y ahora se introduce  $O_2$ , con una presión de 100 torr.
4. Al alcanzarse el equilibrio, se desgasifica el catalizador y se registra el cambio de peso debido a la cantidad de gas que reacciona con la superficie, parte del cual queda adsorbida en el metal formando  $RuO_2$  y el restante forma agua, la cual queda retenida en el soporte.
5. Los pasos anteriores se repiten en varias ocasiones para asegurarse de la reproducibilidad de los datos obtenidos.

El procedimiento anterior se sigue nuevamente para medir la adsorción de CO en vez del oxígeno. El cambio registrado en el peso, se deberá ahora a la adsorción del CO en la superficie precubierta con hidrógeno, siguiendo la estequiometría señalada en ii).

## CALCULOS

El equilibrio involucrado en los procesos descritos puede representarse como:



donde X es el gas empleado y cuya cantidad adsorbida en la superficie activa queda determinada por el cambio de peso registrado por la balanza, y a, es la relación estequiométrica X/RuH. Esto es:

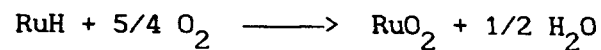
Sea:

- $n_{\text{Ru(sup)}}$ : número de moles de rutenio superficiales
- $n_X$  : número de moles del gas empleado
- $n_{\text{RuH}}$  : número de moles de RuH superficial

tendremos entonces:

$$n_{\text{RuH}} = n_{\text{Ru(sup)}} = \frac{1}{a} n_X \quad (3.13)$$

Para el caso de la titulación  $\text{H}_2\text{-O}_2$ , se tiene:





por lo que:

$$n_{\text{Ru(sup)}} = \frac{4}{5} n_{\text{O}_2}; \quad (3.14)$$

en tanto que para la quimisorción de CO, tenemos:



de donde:

$$n_{\text{Ru}} = n_{\text{CO}} \quad (3.15)$$

## RESULTADOS

En la tabla 2, se muestran los valores obtenidos en la caracterización de la fase metálica a través de las técnicas empleadas.

Se observa un buen acuerdo entre los valores de números de sitios activos determinados siguiendo las estequiometrías propuestas, independientemente de la técnica y gas empleados para

medir la quimisorción. Por ello, puede decirse que la variación en las características de los soportes empleados, no influyen de manera apreciable en la propiedades quimisorptivas del metal en relación a los gases empleados.

El número de sitios que se empleará en los cálculos subsecuentes, será el obtenido por quimisorción de hidrógeno por ser en éste medio, en donde se tiene la menor cantidad de metal oxidado.

TABLA 2 .- SITIOS ACTIVOS DE Ru DETERMINADOS POR  
 QUIMISORCION DE : HIDROGENO (1); CO (2);  
 TITULACION H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (3)

Catalizador % Ru	Sitios de Ru (10) <sup>-18</sup> /g <sub>cat</sub>			%D
	(1)	(2)	(3)	
A (0.5)	2.56	2.42	3.05	10*
B (0.6)	4.23	4.12	3.91	10*
B (0.8)	4.28	5.07	3.72	10*
B (1.0)	5.85	4.29	5.31	10*
C (0.5)	10.25	13.51	12.28	34.8
D (0.5)	6.0	7.34	8.06	20.1

% D : Definido por la relación H/Ru<sub>total</sub>

\* medida aproximada.

## CAPITULO IV

### ACTIVIDAD CATALITICA (HIDROGENACION DE BENCENO)

#### INTRODUCCION

La actividad por sitio (TON), nos permite comparar la actividad de diferentes catalizadores, teniendo en cuenta únicamente la superficie activa del metal; sin embargo, es muy importante la reacción que se elija para realizar esta comparación a fin de evitar los efectos de la dispersión.

Una de las reacciones de prueba comunmente seleccionadas para estudiar la actividad catalítica de los metales, es la hidrogenación de benceno.

La razón de ello, es que esta reacción está comprendida en las reacciones denominadas "fáciles" o insensibles a la estructura geométrica de acuerdo a la clasificación hecha por Boudart, lo que permite detectar los posibles cambios en la estructura electrónica

de los metales que participan en un proceso catalítico, debidos a la interacción con otros materiales presentes en el catalizador [9,35].

Otra ventaja de esta reacción, es la facilidad de análisis de la mezcla de productos, pues sólo se obtiene ciclohexano.

Refiriéndose a esta reacción catalizada por el rutenio, se ha encontrado una alta actividad en relación a otros metales [36], así como la presencia de un efecto de desactivación bastante severo, causado al parecer por productos de la reacción, presentes en forma de residuos carbonáceos [36]. Esto permite que con una sola reacción, sea posible analizar mas de un aspecto de las propiedades catalíticas del metal: por un lado, la actividad intrínseca del metal, y por otro, la mayor o menor resistencia a la desactivación la cual puede relacionarse con los posibles efectos del soporte sobre el metal.

Se ha pensado para este trabajo, utilizar la reacción anterior como reacción de prueba, por las ventajas ya mencionadas.

## EXPERIMENTAL

La actividad catalítica fué determinada sobre una alícuota de las muestras usadas para las medidas de superficie activa. Se trabajó a bajas conversiones del hidrocarburo con el fin de evitar efectos debidos a procesos de transferencia de masa y/o calor.

## DESCRIPCION DEL EQUIPO EMPLEADO

La determinación de la actividad de los diferentes catalizadores de rutenio en la hidrogenación de benceno, se realizó utilizando un sistema catalítico como el representado en la figura 5, la cual consta de las siguientes partes:

- 1.- Suministro de gases
- 2.- Llaves de cuatro vías que permiten aislar el saturador, de tal modo, que sólo pase hidrógeno a través del reactor, o aislar el reactor para que no haya flujo de gas a través de él, o bien, hacer pasar hidrógeno a través del saturador para arrastrar al benceno y hacer pasar la mezcla a través del reactor.
- 3.- Saturador. Contiene el reactivo y se encuentra sumergido en un

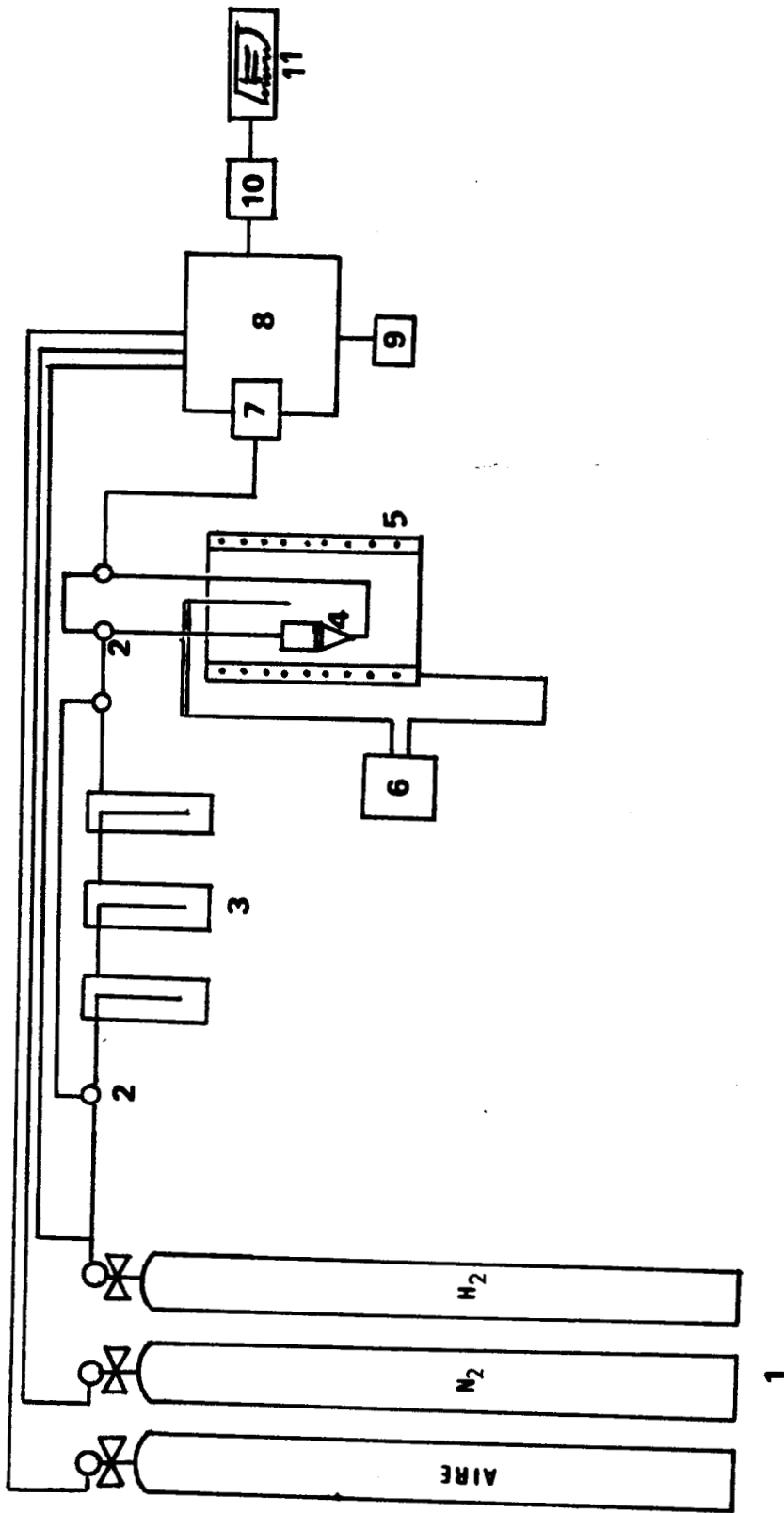


FIGURA 5  
**SISTEMA CATALITICO**

baño a temperatura constante, con el fin de poder controlar la presión de vapor del reactivo.

- 4.- Reactor diferencial de lecho fijo
- 5.- Horno eléctrico. Mantiene el reactor a una temperatura de reacción constante.
- 6.- Lector digital de temperatura.
- 7.- Válvula de muestreo
- 8.- Cromatógrafo de gases
- 9.- Medidor de flujo
- 10.- Detector
- 11.- Registrador-integrador

Los productos de reacción se analizan por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo de gases PERKIN-ELMER modelo 3920-B, equipado con un detector de ionización de flama y con una columna de dos metros de longitud, empacado con Carbowax 20M al 8 %/Chromosorb W.

Las condiciones cromatográficas utilizadas fueron las siguientes:

Temperatura en la columna:	343 K
presión de hidrógeno en el detector:	2.5 Kg/cm <sup>2</sup>



presión de nitrógeno en la columna: 3.0 Kg/cm<sup>2</sup>  
presión de aire en el detector: 3.5 "

El cromatograma de los productos de reacción se obtiene a través de un registrador-integrador VARIAN modelo 4290, el cual permite el cálculo simultáneo de las áreas relativas de cada componente.

#### TECNICA EXPERIMENTAL

Una masa adecuada de catalizador se depositó en el reactor, para posteriormente reactivarlo *in situ*. La reactivación se llevó a cabo en flujo de hidrógeno de 3.6 l/h, a una temperatura de 673 K durante dos horas. Una vez transcurrido ese tiempo, se redujo la temperatura hasta la temperatura de reacción (333 K).

Se llevó a cabo la reacción haciendo pasar hidrógeno por el saturador, el cual contiene al reactivo a una temperatura constante de 287 K, teniéndose una presión de vapor del reactivo de 56 torr.

Una vez que el catalizador estuvo en contacto con el reactivo por espacio de 15 minutos, se comenzaron a inyectar muestras al

cromatógrafo para su análisis. El integrador acoplado al cromatógrafo nos permitió obtener directamente la conversión para la reacción.

Las mediciones se llevaron a cabo con, al menos, tres muestras de cada uno de los catalizadores, para asegurarse de su reproducibilidad.

#### CALCULOS

#### DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION

La velocidad de reacción definida como el número de moles de reactivo transformado por segundo y por gramo de catalizador, a temperatura y presión constantes, se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$v = \frac{F}{22400} \frac{p}{760} \frac{273}{T} \frac{1000}{m} \frac{\% C}{100} \quad (4.1)$$

donde:

F : Flujo de hidrógeno (ml/s)

p : Presión parcial del reactivo en el saturador (torr)

- T : Temperatura absoluta  
m : Masa del catalizador  
% C : Porcentaje de conversión

#### ACTIVIDAD POR SITIO (TON)

Este parámetro expresa la relación de moléculas de reactivo transformadas en la unidad de tiempo por sitio activo de metal y se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{TON} = \frac{V \times N}{N_s} \quad (4.2)$$

donde:

- V : Velocidad de reacción  
N : Número de Avogadro  
N<sub>s</sub> : Número de sitios activos por gramo de catalizador.

## RESULTADOS

Todos los catalizadores mostraron una desactivación en función del tiempo como lo muestra la figura 6. La conversión inicial, característica de una muestra fresca de catalizador, se estimó por extrapolación a tiempo cero de la recta obtenida al representar el inverso de la conversión contra el tiempo de reacción (figura 7), de acuerdo al modelo de desactivación propuesto por Levenspiel [38-40].

La actividad de cada uno de los catalizadores para la reacción de hidrogenación de benceno, se encuentra reportada en la tabla 3.

Se puede observar que la actividad intrínseca de los catalizadores, dada por el valor de TON, se mantiene prácticamente constante, ya que la variación máxima observada es de un factor tres.

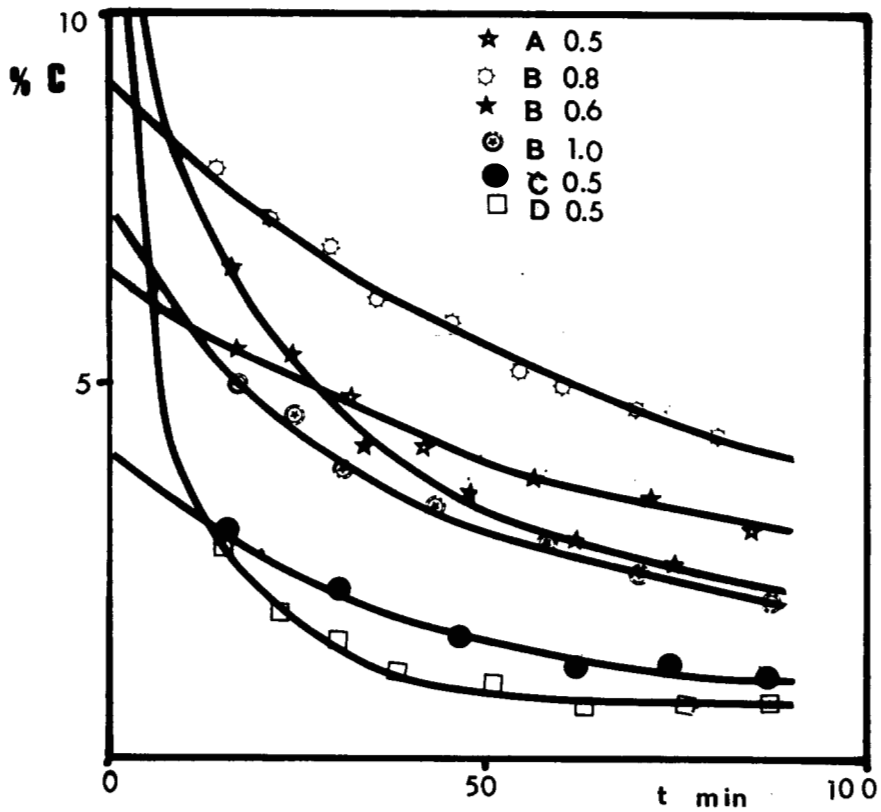


FIGURA 6.- CURVAS DE DESACTIVACION PARA LA HIDROGENACION DE BENCENO A 333 K

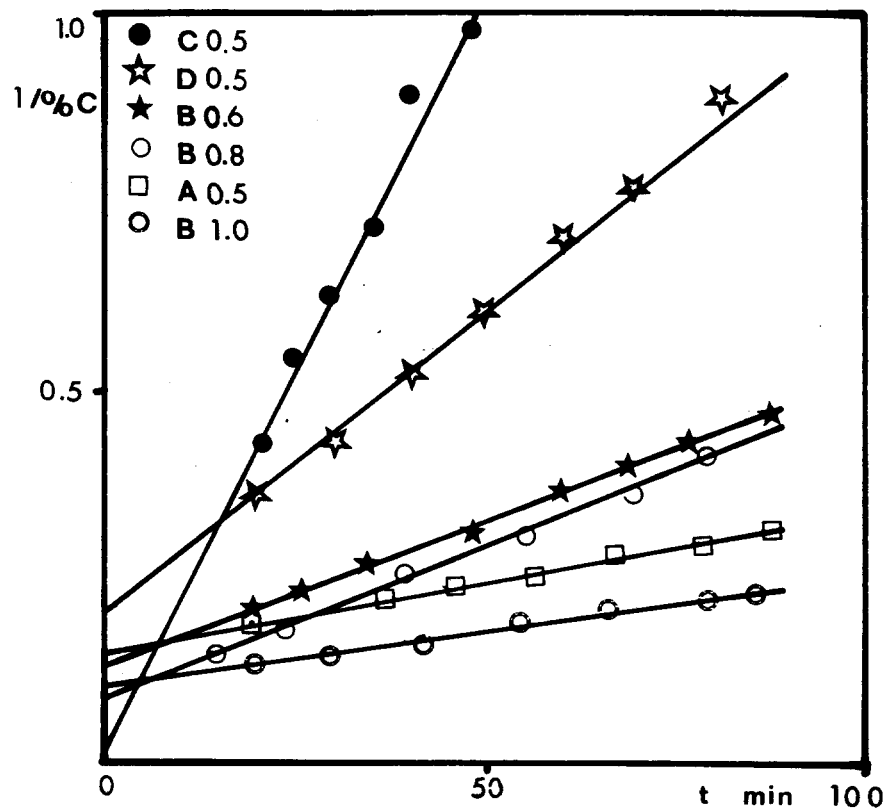


FIGURA 7 .- GRAFICO DEL INVERSO DE LA CONVERSIÓN CONTRA EL TIEMPO PARA CATALIZADORES DE Ru/SiO<sub>2</sub> EN LA HIDROGENACIÓN DE BENCENO A 333 K.

**TABLA 3 .- ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE RUTENIO  
SOPORTADOS EN SILICE PARA LA HIDROGENACION DE  
BENCENO.**

Catalizador	$N_{Ru} (10)^{18}$	$v_o (10)^6$	TON $(10)^3$
% Ru		(mol/s $g_{cat}$ )	(molec/s S)
A (0.5)	2.56	1.97	464
B (0.6)	4.23	2.31	329
B (0.8)	4.28	2.83	398
B (1.0)	5.85	3.45	355
C (0.5)	10.25	6.56	385
D (0.5)	6.01	1.45	145

$N_{Ru}$  : sitios activos de rutenio

$v_o$  : velocidad inicial de la reacción

TON : actividad inicial por sitio activo S.

## CAPITULO V

### ACTIVIDAD CATALITICA (HIDROGENOLISIS DE N-PENTANO)

#### INTRODUCCION

La hidrogenólisis catalítica agrupa al tipo de reacciones que involucran la ruptura de una molécula por interacción con el hidrógeno.

Para los metales soportados también se ha estudiado cómo el tamaño de partícula del metal influye en la actividad catalítica así como el papel que juega el soporte mismo [41], ya que es difícil aislar completamente estos dos efectos.

Generalmente se acepta que la hidrogenólisis de hidrocarburos por metales, es una reacción que se lleva a cabo sobre grandes conjuntos de átomos metálicos activos, tomando en consideración resultados obtenidos de estudios realizados en diferentes sistemas aleados [42], en donde se muestra una disminución de la actividad



hidrogenolizante a medida que el tamaño del conjunto de átomos disminuye por dilución de un metal activo del grupo VIII, con un metal inactivo del IB.

No solo la formación de una aleación sino también el bloqueo de la superficie por azufre o carbono, puede tener un efecto similar [43,44].

Refiriéndose al rutenio, es ya conocido que es un metal particularmente activo en reacciones que involucran rupturas de enlaces carbon-carbon. Sinfelt [19], ha reportado para la hidrogenólisis del etano, una variación de la actividad catalítica de metales no soportados que siguen el orden: Ru > Ir > Rh = Pt >> Pd. Por su parte, Kubicka [36], encontró una tendencia parecida en la hidrogenólisis de benceno sobre catalizadores soportados en alúmina.

En la hidrogenólisis de n-hexano, se ha puesto en evidencia que el rutenio rompe los diferentes enlaces C<sub>primario</sub>-C<sub>secundario</sub> y C<sub>secundario</sub>-C<sub>secundario</sub> con una probabilidad casi idéntica [45].

Tomando en cuenta la presencia de la desactivación de los catalizadores en la hidrogenación de benceno por depósito de

residuos carbonáceos cuya producción puede deberse al rompimiento de enlaces C-C, podría esperarse que la reacción de hidrogenólisis permitiera establecer una relación entre la actividad hidrogenolizante y la resistencia a la autodesactivación.

En esta parte del trabajo, se estudió la hidrogenólisis de n-pentano sobre todos los catalizadores, con la finalidad de obtener información respecto a una posible interacción entre el metal y el soporte, así como para registrar el comportamiento catalítico del rutenio soportado, -descrito como un catalizador de hidrogenólisis profunda-, y buscar una relación entre el Ru y la desactivación que sufren los catalizadores, tanto en la hidrogenación de benceno como en la hidrogenólisis de n-pentano.

#### EXPERIMENTAL

La actividad catalítica para esta reacción se determinó sobre una alícuota de las muestras utilizadas para la determinación de la superficie activa.

Se utilizó un sistema catalítico análogo al empleado para la medición de la actividad en la hidrogenación de benceno, con una

columna cromatográfica para la separación de la mezcla de reactivos y productos, de acero inoxidable de 1/8 " de diámetro y cuatro metros de longitud, empacada con SE - 30 (8 %)/ chromosorb W.

Las condiciones cromatográficas fueron:

Temperatura en la columna:	273 K
presión de hidrógeno en el detector:	2.5 Kg/cm <sup>2</sup>
presión de nitrógeno en la columna:	3.0 "
presión de aire en el detector:	3.5 "

#### TECNICA EXPERIMENTAL

Se coloca una masa de catalizador a reactivar en el reactor, a las mismas condiciones indicadas para la hidrogenación de benceno. La temperatura de reacción en este caso, es de 623 K. La reacción se efectuó haciendo pasar hidrógeno por el saturador en donde se encuentra el n-pentano a una temperatura constante de 256 K, obteniéndose así una presión de vapor del reactivo de 80 torr aproximadamente. Después de estar en contacto el reactivo y catalizador por un tiempo de 15 minutos, se inyectaron muestras de

la mezcla de reactivos y productos al cromatógrafo, para su análisis.

## RESULTADOS

Debido a que se presenta desactivación (figura 8), la conversión inicial del catalizador, se determinó por extrapolación a tiempo cero del gráfico del inverso de la conversión contra el tiempo (figura 9).

En todos los catalizadores estudiados se presenta una hidrogenólisis profunda. Prácticamente todo el n-pentano convertido se transforma en metano.

Los valores de la actividad por sitio (TON), de cada catalizador se muestran en la tabla 4. Se observa muy poca variación en ellos, pudiéndose considerar prácticamente como constantes.

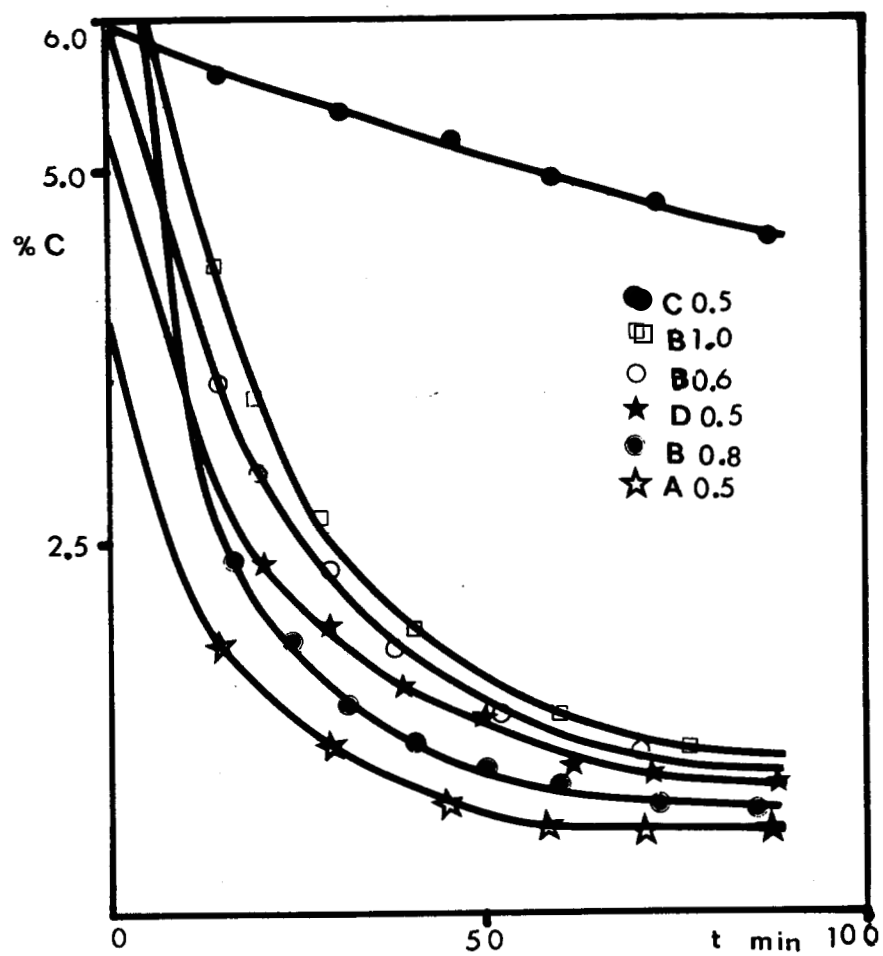


FIG. 8.- CURVAS DE DESACTIVACION EN CATALIZADORES Ru/SiO<sub>2</sub> EN LA HIDROGENOLISIS DE N-PENTANO.

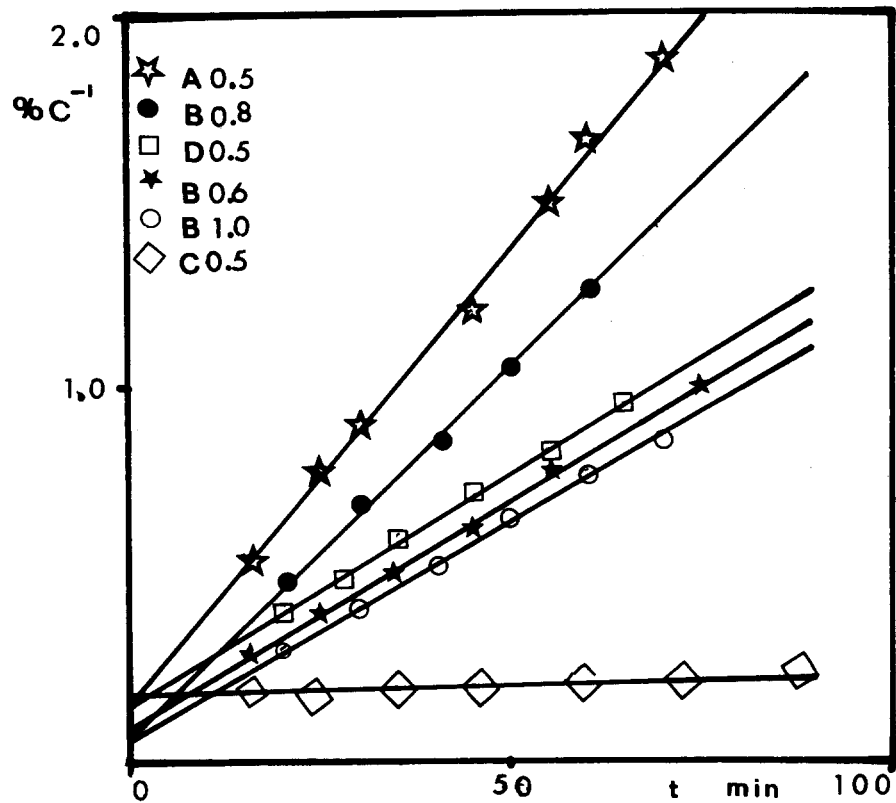


FIG. 9.- GRAFICOS DE  $1/C$  CONTRA  $t$  PARA CATALIZADORES  $Ru/SiO_2$  EN LA HIDROGENOLISIS DE N-PENTANO.

TABLA 4 .- ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Ru/SiO<sub>2</sub> EN LA  
HIDROGENOLISIS DE N-PENTANO.

Catalizador	$v_o (10)^6$	TON (10) <sup>3</sup>
% Ru	(mol/s g <sub>cat</sub> )	(molec/s S)
A (0.5)	5.1	1200
B (0.6)	17.91	2550
B (0.8)	20.66	2910
B (1.0)	33.10	3408
C (0.5)	50.40	2961
D (0.5)	12.41	1244

$v_o$  : velocidad inicial

TON : actividad inicial por sitio activo S

## CAPITULO VI

### ESTUDIO DE LA DESACTIVACION

#### INTRODUCCION

Para propósitos prácticos, puede hablarse de tres principales clases de desactivación: química, térmica y mecánica.

En nuestro caso, nos interesa la desactivación del tipo químico, entendiendo por ésta, la que presenta un cambio en la actividad catalítica debido a factores químicos, tales como la adsorción competitiva reversible de sustancias desactivadoras (inhibición); la adsorción irreversible o reacción de los desactivadores en, o con la superficie (envenenamiento); la restructuración de la superficie, inducida por un desactivador entre otros.

De acuerdo a su procedencia, podemos clasificar a los venenos como: impurezas envenenantes, las cuales pueden estar presentes en los reactivos o en el catalizador mismo; y autodesactivadores. En



la primera situación, un caso específico importante se tiene cuando las impurezas provienen de compuestos que contienen azufre, por ser este elemento uno de los que intervienen con mayor frecuencia en los procesos catalíticos.

Se habla de autodesactivación, cuando, uno o mas de los participantes de la reacción actúan como agentes envenenantes. Un ejemplo típico de este tipo de venenos, son los residuos carbonáceos los cuales se depositan en la superficie de los catalizadores empleados en las reacciones de hidrocarburos, en especial, en aquéllas que involucran rompimientos de enlaces carbon-carbon, dando lugar a una desactivación del catalizador. La descripción cuantitativa de la coquificación del catalizador es de gran importancia, tanto en la práctica industrial, como para la determinación de la actividad catalítica en el laboratorio de investigación básica.

Una forma de encontrar la actividad de un catalizador que presenta desactivación apreciable, consiste en la extrapolación, a tiempo cero, de la curva resultante al trazar el gráfico de la conversión en función del tiempo, para obtener la actividad de un catalizador fresco [46]. Sin embargo, es claro que tal método empírico puede ser bastante inexacto debido a los errores que se

cometen en la extrapolación, particularmente, cuando el decaimiento de la actividad es muy pronunciado. Corma et al [46], han comparado los resultados obtenidos de esta manera, con las velocidades iniciales obtenidas teóricamente, utilizando un modelo de Langmuir para la reacción de deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno, encontrando diferencias significativas entre ambos.

Se han propuesto modelos matemáticos que intentan representar el proceso de contaminación del catalizador [38-40,47-49], haciéndose énfasis en que las soluciones matemáticas son complejas en los casos generales sin embargo, pueden trabajarse en casos límite cuando las reacciones siguen leyes cinéticas sencillas obteniéndose expresiones fáciles de resolver.

Varios autores [50-52], han venido aplicando con resultados satisfactorios, un modelo sencillo para seguir la desactivación, propuesto por Levenspiel et al [38-40], para estudiar la autodesactivación producida por depósito de coque en catalizadores metálicos soportados, así como para el envenenamiento por compuestos de azufre, presentes en la mezcla de reacción.

En este trabajo, se aplica dicho modelo para analizar el comportamiento de los catalizadores estudiados, con respecto a la

desactivación y la relación que hay entre ésta y su actividad catalítica.

### EXPERIMENTAL

Los datos con los cuales se realizó el estudio de la autodesactivación, son aquéllos que se obtuvieron para determinar la actividad catalítica en las reacciones de hidrogenación de benceno e hidrogenólisis de n-pentano.

El estudio de la desactivación de los catalizadores en presencia de agentes envenenantes en la mezcla de reacción, se llevó a cabo solamente en la hidrogenación de benceno. Para ello, se contaminó el reactivo con una cantidad de tiofeno suficiente para obtener una disolución con 50 ppm de contaminante. Considerando que el valor de la presión de vapor del tiofeno es muy cercano a la del benceno en las condiciones a las que se trabajó y asumiendo comportamiento ideal de la disolución, puede suponerse que la composición de la mezcla en fase gas, es la misma que en la fase líquida durante toda la reacción.

Las condiciones y el equipo con que se trabajó son los

descritos anteriormente para la determinación de la actividad en la hidrogenación de benceno.

MODELO MATEMATICO PARA LA CINETICA DE LA AUTODESACTIVACION  
POR DEPOSITO DE RESIDUOS CARBONACEOS

En este modelo se propone que la velocidad  $r$ , de la reacción a un tiempo  $t$  y condiciones de temperatura  $T$ , y concentración  $c$ , está dado por:

$$r(T, c, t) = r_0(T, c, 0) a(T, c, t) \quad (6.1)$$

en donde se está asumiendo que  $r_0$  es un término de velocidad independiente de la desactivación y  $a$ , es la actividad del catalizador.

El decaimiento de la actividad puede expresarse como:

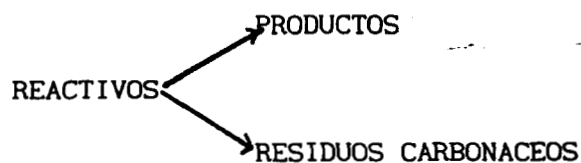
$$-\frac{da}{dt} = \rho(T, c, t) = \kappa(T)\phi(c)\psi(a) \quad (6.2)$$

Si  $\kappa(T)\phi(c) = k_d = \text{cte.}$  y asumiendo que  $\psi(a) = a^m$ , se tiene:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^m \quad (6.3)$$

donde  $m$  es una constante denominada orden de desactivación.

Para el caso de la autodesactivación por depósito de coque en la reacción de hidrogenación de benceno, se acepta el siguiente esquema:



La ecuación para la velocidad  $r_o$ , está dada por:

$$-r_o = k_o C^n \quad (6.4)$$

donde  $k_o$  es la constante de la reacción principal  $C$  es la concentración de benceno, y  $n$  es el orden de la reacción principal, que en ambas reacciones: hidrogenación de benceno e hidrogenólisis de *n*-pentano, corresponde a un valor de cero con respecto al hidrocarburo.

Así, la expresión de velocidad para la reacción será, de acuerdo a la ecuación (6.1):

$$-r = k_0 a \quad (6.5)$$

$$\text{con } k_0 = r_0 = F_{A_0} C_0 / W \quad (6.6)$$

donde:

W : peso del catalizador (gramos)

F<sub>A<sub>0</sub></sub> : flujo de los reactivos (mol/s)

C<sub>0</sub> : conversión inicial de benceno a productos

y la ecuación de la velocidad de desactivación estará dada por:

$$-\frac{da}{dt} = k'_d a^m \left\{ \prod_j [j]^p \right\} \quad (6.7)$$

donde:

a : actividad del catalizador

t : tiempo

k'<sub>d</sub> : constante de desactivación real

∏ [j]<sup>p</sup>[ϕ] : producto de los j-ésimos reactivos, elevados a su respectivo orden p

Considerando que la concentración de los reactivos se mantiene constante durante la reacción, puede escribirse:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^m \quad (6.8)$$

donde  $k_d = k'_d \left\{ \prod_j [j]^P \right\}$

El comportamiento del decaimiento de la actividad para esta reacción corresponde a un valor de  $m = 2$ , por lo que se tiene, una vez resuelta la ecuación anterior:

$$\frac{1}{a} = k_d t + 1 \quad (6.9)$$

Para un reactor diferencial a baja conversión se tiene:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{C}{-r} \quad (6.10)$$

y  $C$  es la conversión del hidrocarburo a productos, a un tiempo  $t$ .

Sustituyendo  $r$  por su expresión de la ecuación (6.5) y reorganizando tenemos:

$$\frac{1}{C} = \frac{F_{A_0}}{W} \left( \frac{1}{-r} \right) = \frac{F_{A_0}}{W} \left( \frac{1}{ka} \right) \quad (6.11)$$



Dado que tenemos el valor de  $1/a$  de la ecuación (6.9), sustituyéndolo en la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{1}{C} = \frac{F_{A_0}}{W k_0} + \left( \frac{F_{A_0}}{W k_0} k_d \right) t \quad (6.12)$$

que combinada con la ecuación (6.6) da lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{k_d}{C_0} t \quad (6.13)$$

De la ecuación anterior se observa que del gráfico de  $1/C$  contra el tiempo, se obtiene una recta cuya pendiente es  $k_e$  y su valor está dado por:

$$k_e = \frac{k_d}{C_0} \quad (6.13)$$

De la ordenada al origen se determina el valor de  $C_0$ , el cual se emplea para el cálculo de la velocidad inicial. Los gráficos de los datos experimentales para cada catalizador, se muestran en las figuras 7 y 9.

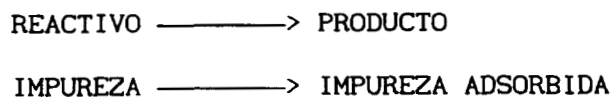
La expresión (6.13) puede rearrreglarse para obtener:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + k_d t \quad (6.15)$$

Al trazar un gráfico  $C_0/C$ , igualmente se obtienen rectas cuyas pendientes están en relación directa con la constante de desactivación  $k'_d$ , lo cual nos permite visualizar de una manera clara, las diferencias en cuanto a resistencia a la autodesactivación de los diferentes catalizadores.

MODELO MATEMATICO PARA LA CINETICA DE LA DESACTIVACION  
DEBIDA A LA PRESENCIA DE AGENTES ENVENENANTES.

En el caso en que se tengan presentes impurezas envenenantes en los reactivos, el esquema para la cinética se propone como:



La velocidad  $r$  está dada de igual forma que en la ecuación (6.5):

$$-r = k_0 a$$

y la velocidad de desactivación estará dada por:

$$-\frac{da}{dt} = k'_d a^n [I]^q \quad (6.15)$$

donde  $[I]^q$  es la concentración de impureza contaminante.

Si se trabaja con concentraciones de reactivos y contaminante

constantes, la velocidad de desactivación estará dada por:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^n \quad (6.16)$$

$$\text{con } k_d = k'_d [I]^q$$

Para el caso de la hidrogenación de benceno contaminado con tiofeno, se ha encontrado que  $n$  tiene un valor de 1. Así:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a \quad (6.17)$$

que resuelta para  $a$ , se tiene:

$$\frac{1}{a} = \exp(k_d t) \quad (6.18)$$

Se tiene entonces para un reactor diferencial una expresión que se obtiene de las ecuaciones anteriores (6.5, 6.6 y 6.18):

$$\ln C = \ln C_o - k_d t \quad (6.19)$$

Entonces al trazar el gráfico de  $\ln C$  contra el tiempo, se

obtendrá una recta cuya ordenada al origen nos sirve para determinar la conversión inicial, y de pendiente  $k_d$  que refleja el mayor o menor grado de resistencia de un catalizador al envenenamiento por contaminantes externos

### RESULTADOS

Los datos obtenidos para la desactivación tanto en la hidrogenación de benceno, como en la hidrogenólisis de n-pentano, obedecen las leyes cinéticas que surgen del modelo descrito para la autodesactivación por depósito de coque, y para la desactivación por la presencia de un agente envenenante como el tiofeno, como se ve en las figuras (7, 9-12).

Los valores de las constantes de desactivación para la hidrogenación de benceno, hidrogenólisis de n-pentano e hidrogenación de benceno contaminado con tiofeno, se encuentran reportados en las tablas 5, 6 y 7 respectivamente.

Se aprecia una diferencia de comportamiento al analizar los valores de las constantes de autodesactivación en la hidrogenación de benceno, con respecto a las de hidrogenólisis de n-pentano.

En la reacción de hidrogenación, la constante de desactivación del rutenio en el soporte comercial hasta 35 veces superior a la de sus homólogos *sol-gel*.

En lo referente a la hidrogenólisis de n-pentano se observan diferencias importantes en las constantes de desactivación, observándose una reversión del fenómeno, resultando el catalizador preparado con sílice comercial mas resistente a la autodesactivación.

Finalmente en el caso de desactivación por tiofeno, se reportan valores sorprendentemente constantes para la constante de desactivación e independientes del método de preparación empleado.

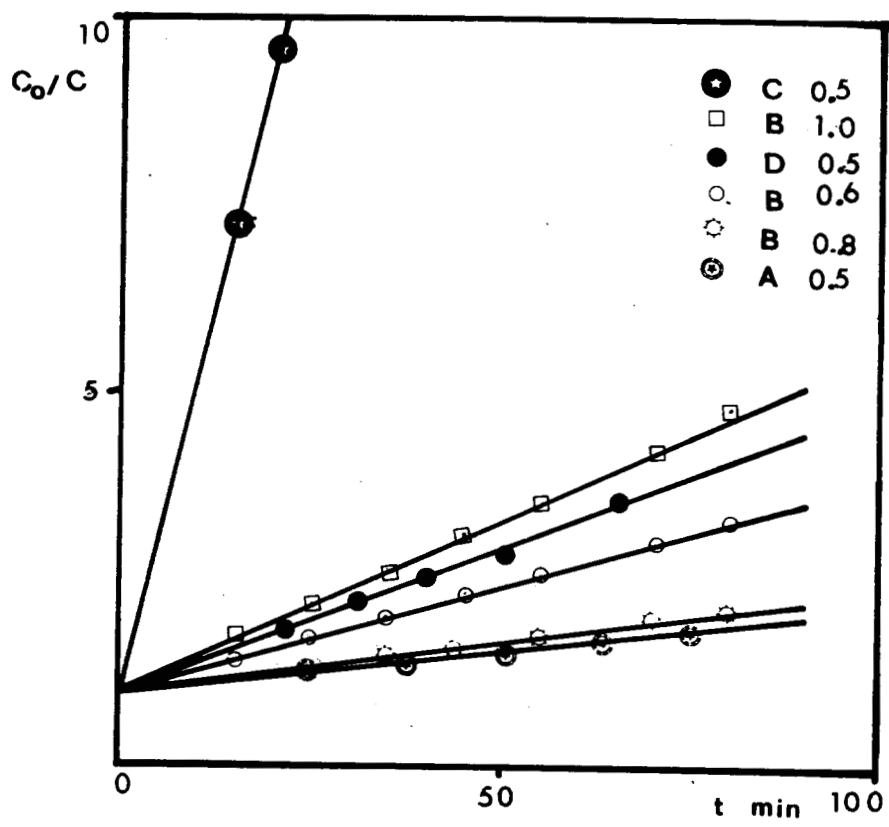


FIG. 10.- GRAFICOS NORMALIZADOS PARA LA DESACTIVACION DE CATALIZADORES Ru/SiO<sub>2</sub> EN LA HIDROGENACION DE BENCENO

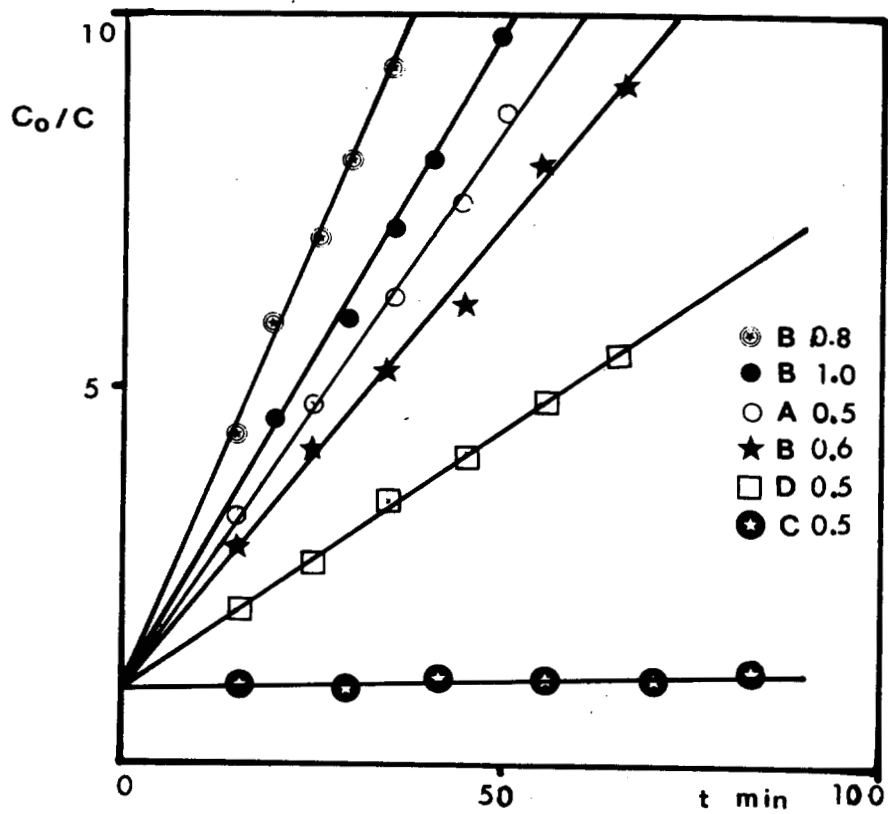


FIG. 11.- GRAFICOS NORMALIZADOS PARA LA DESACTIVACION DE CATALIZADORES Ru/SiO<sub>2</sub> EN LA HIDROGENOLISIS DE N-PENTANO.



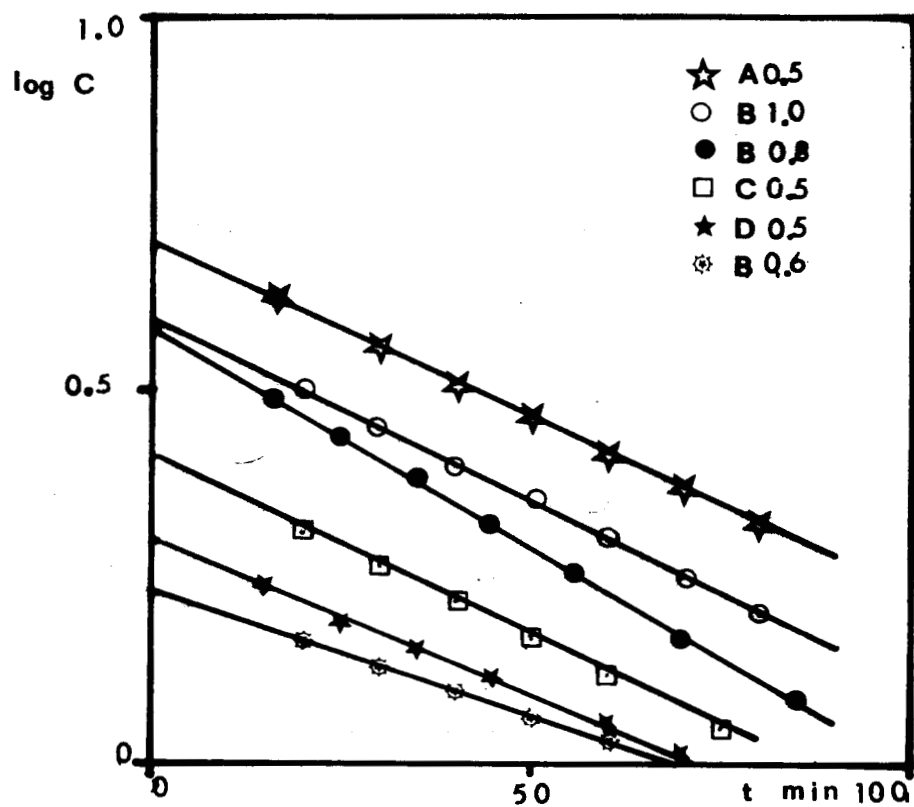


FIG. 12.- GRAFICOS DE  $\ln C$  CONTRA  $t$  PARA LA DESACTIVACION DE CATALIZADORES  $Ru/SiO_2$  POR TIOFENO EN LA HIDROGENACION DE BENCENO.

TABLA 5 .- CONSTANTES DE DESACTIVACION Y ACTIVIDAD  
CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE BENCENO.

Catalizador		TON (10) <sup>3</sup>	k <sub>e</sub> (10) <sup>3</sup>	C <sub>o</sub>	k <sub>d</sub> (10) <sup>3</sup>
% Ru		(molec/s S)	(min <sup>-1</sup> )		(min <sup>-1</sup> )
A	(0.5)	464	1.90	6.55	12.44
B	(0.6)	329	3.87	7.52	29.10
B	(0.8)	398	1.52	9.39	14.27
B	(1.0)	355	4.00	11.46	45.84
C	(0.5)	385	19.60	21.75	426.30
D	(0.5)	145	8.1	4.80	38.88

k<sub>e</sub> : constante de desactivacion experimental. Determinada de la pendiente del gráfico 1/C contra t

C<sub>o</sub> : conversión a tiempo cero. Determinada de la ordenada al origen del mismo gráfico

k<sub>d</sub> : constante de desactivación (=k<sub>e</sub> C<sub>o</sub>)

TABLA 6 .- CONSTANTES DE DESACTIVACION Y ACTIVIDAD  
 CATALITICA EN LA HIDROGENOLISIS DE N-PENTANO.

Catalizador	TON (10) <sup>3</sup>	k <sub>e</sub> (10) <sup>3</sup>	C <sub>o</sub>	k <sub>d</sub> (10) <sup>3</sup>
% Ru	(molec/s S)	(min <sup>-1</sup> )		(min <sup>-1</sup> )
A (0.5)	1200	24.0	6.20	148.8
B (0.6)	2550	12.0	10.40	124.8
B (0.8)	2910	19.7	12.70	236.4
B (1.0)	3408	11.5	15.38	176.9
C (0.5)	2961	0.5	5.85	3.2
D (0.5)	1244	12.0	5.82	69.7

**TABLA 7 .- CONSTANTES DE DESACTIVACION Y ACTIVIDAD  
 CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE BENCENO  
 CONTAMINADO CON TIOFENO**

Catalizador	% Ru	TON (10) <sup>3</sup> (molec/s S)	k <sub>d</sub> (10) <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	C <sub>50</sub> /C <sub>0</sub>	
				Benceno puro	Benceno + tiofeno
A	(0.5)	219	4.63	0.61	0.59
B	(0.6)	70	3.42	0.41	0.67
B	(0.8)	129	5.86	0.58	0.51
B	(1.0)	203	4.93	0.29	0.57
C	(0.5)	188	4.82	0.05	0.59
D	(0.5)	61	4.27	0.34	0.61

$$k_d = k_e$$

% C<sub>50</sub>/C<sub>0</sub>: Relación de la conversión a 50 minutos  
 con respecto a la conversión inicial.

## CAPITULO VII

### DISCUSION

#### HIDROGENACION DE BENCENO

En las tablas 3 y 5 se observa que los valores de la actividad por sitio (TON), presentan poca variación. Nuestros resultados muestran que la actividad de los átomos de rutenio es independiente del procedimiento seguido para su preparación. Como se sabe, la reacción de hidrogenación de benceno es una reacción insensible a la estructura y como se mencionó anteriormente, ésta permite detectar las posibles modificaciones que produce un soporte sobre el estado electrónico del metal, que afectan de manera apreciable la actividad intrínseca del metal. En este caso, al no presentarse diferencias marcadas en los valores de TON de los diferentes catalizadores, puede pensarse en la ausencia de un efecto de tipo electrónico en los materiales de estudio.

Pasando ahora a los resultados del estudio de la desactivación, se tiene que los valores de las pendiente obtenidas

a partir de las figuras 6 y 10 y reportados en la tabla 5, muestran que las constantes de velocidad de desactivación de los catalizadores que contienen sílice tipo *sol-gel*, son inferiores a la del catalizador preparado en sílice comercial.

La mayor resistencia a la desactivación presentada en los catalizadores soportados en sílice *sol-gel* es un hecho interesante para cuya explicación podrían plantearse dos hipótesis:

Hay un efecto del soporte en la actividad intrínseca producida por una interacción metal- soporte en donde el metal presenta fenómenos de transferencia de carga dando lugar a una modificación de sus propiedades catalíticas y a la resistencia a la desactivación [53]. Si este fuera el caso estaríamos en lo que se pudiera llamar un efecto del soporte en las propiedades electrónicas del metal depositado, sin embargo, este tipo de interacción es acompañada de una importante modificación de la actividad catalítica por sitio y esto no sucede en los catalizadores estudiados.

Una segunda hipótesis toma en cuenta que durante la preparación del catalizador, parte de  $\text{Si(OH)}_4$ , permanece sin polimerizarse.

El rutenio es bien conocido como un metal que evoluciona con el tiempo de reacción, por lo que la determinación de su actividad intrínseca puede ser un problema mayor y especialmente en la hidrogenación de benceno debido a que esta reacción produce una fuerte desactivación por formación de coque, proveniente de la polimerización de hidrocarburos aromáticos parcialmente deshidrogenados y todo parece indicar que el soporte tiene un gran efecto en este proceso si el mismo es preparado por el método *sol-gel*.

Recientemente Poels et al [54] han mostrado que para la síntesis de metanol las propiedades catalíticas del rodio soportado en óxido de magnesio, se ven afectadas por un fenómeno de hidrólisis del óxido formándose hidróxidos de magnesio,  $Mg(OH)_x$ , los cuales se depositan sobre la superficie de las partículas metálicas cubriéndolas parcialmente y permaneciendo en ellas en forma de  $MgO$  estable después de los pretratamientos usualmente efectuados a un catalizador recientemente preparado. En catalizadores  $Ru/MgO$ , Viniegra et al [55] reportan una variación de actividad atribuible a la misma causa.

En el caso del soporte preparado por el método *sol-gel*, el

metal es incorporado en presencia de una sílice fuertemente hidroxilada [56], y análogamente a lo observado en MgO, las especies  $\text{Si(OH)}_x$  no polimerizados pueden migrar fácilmente a la superficie de las partículas de rutenio durante la preparación, quedando sobre ellas y estabilizándose como  $\text{SiO}_2$  al final de los pretratamientos.

Por ser la formación de coque un fenómeno de polimerización que es sensible a la estructura, ésta se verá inhibida por el bloqueo de los sitios de rutenio a que da lugar la presencia de pequeñas "islas" de  $\text{SiO}_2$  en la superficie de las partículas metálicas. Esta interpretación se traduce en una disminución de la desactivación.

Es claro que en una sílice comercial este fenómeno no se presenta, ya que esta última se encuentra estabilizada y prácticamente deshidroxilada durante su fabricación.

Adicionalmente se tienen los datos de la desactivación por la presencia de tiofeno. Se ha reportado que la constante de desactivación en esta reacción es sensible a las modificaciones electrónicas del metal [59]. Entonces, la constancia en los valores de la constante de desactivación por tiofeno, corrobora el



planteamiento hecho anteriormente acerca de la ausencia de interacciones electrónicas entre soporte y metal. Por otro lado, la relación de conversiones  $C_{50}/C_0$  (tabla 7), muestra que esta molécula aumenta la resistencia a la autodesactivación, Este efecto ha sido descrito para catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la descomposición de ciclopentano [60].

Se sabe de la alta capacidad del rutenio para formar enlaces múltiples con átomos de carbono produciendo especies altamente deshidrogenadas que se adsorben fuertemente, razón por la cual sufre una autodesactivación bastante severa en las reacciones de hidrocarburos. Puede entonces asumirse que la molécula de tiofeno, se adsorbe preferencialmente en los sitios de rutenio responsables de la hidrogenólisis profunda, los cuales se han descrito como los responsables de la formación de los precursores de los residuos carbonáceos [57].

#### HIDROGENOLISIS DE N-PENTANO

Una interpretación similar a la presentada en la hidrogenación de benceno debería darse para el fenómeno de desactivación en la hidrogenólisis de n-pentano, pero como se muestra en la Tabla 6, se presenta una inversión de valores de las constantes de

desactivación con respecto a las obtenidas en la hidrogenación de benceno, lo cual puede sugerir la presencia de interacciones de diferente naturaleza a las ya descritas.

Tomando en consideración que los intermediarios de los productos de hidrogenólisis y de los que dan lugar a los residuos carbonáceos son los mismos [57], cabría esperar que el catalizador C, al ser el más sensible a la autodesactivación en la hidrogenación de benceno, debería tener una mayor actividad en la hidrogenólisis de n-pentano, así como un comportamiento análogo respecto a la autodesactivación.

Como se ha mencionado anteriormente, el rutenio es un metal con alta actividad hidrogenolizante y que presenta un fenómeno de autodesactivación importante, el cual como se sabe, se ve incrementado con el aumento de la temperatura. Se ha reportado que a temperaturas mayores de 573 K en promedio, la autodesactivación debida al depósito de residuos carbonáceos es bastante severa [4,58].

Entonces, puesto que la reacción de hidrogenólisis de n-pentano se llevó a cabo a una temperatura de 623 K, resulta sorprendente el comportamiento del catalizador C, pues si bien está

presente la autodesactivación, ésta es comparativamente mucho menor que la que se da en los catalizadores *sol-gel*.

Sin cambiar el modelo de bloqueo de la superficie por el  $\text{SiO}_2$  proveniente de la sílice hidrolizada en los catalizadores *sol-gel*, se propone que este efecto es similar al del tamaño de partícula [57], es decir, debido a la presencia del soporte sobre las partículas metálicas, se ve disminuido el conjunto de átomos superficiales sobre los cuales se lleva a cabo la reacción. En el catalizador C se cuenta con todos los sitios, por lo que en principio su actividad en la reacción, así como la producción de los residuos carbonáceos, deben ser mayores en este catalizador que en los catalizadores *sol-gel*.

Como se observa en la figura 8, la curva que describe a la autodesactivación es asintótica por lo que es muy probable que los datos medidos para el catalizador C, que es el que más desactivaría y mayor actividad inicial tendría, correspondan a la parte de la curva en donde el comportamiento en la actividad se mantiene constante y por ello el valor de la constante de desactivación, determinada a partir de los datos experimentales, no refleja el comportamiento real del catalizador al no tener los valores de la actividad del catalizador en los primeros minutos de la reacción.

## CONCLUSIONES

Del presente estudio se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- 1.- La estequiometría de adsorción para el metal con respecto a los gases empleados, no se ve afectada por el procedimiento de preparación de los catalizadores, ni por la naturaleza de los soportes empleados.
- 2.- La actividad catalítica intrínseca del rutenio no se ve modificada por efecto del soporte.
- 3.- La resistencia a la autodesactivación si se ve afectada por la naturaleza del soporte y por el método de preparación.
- 4.- En los catalizadores estudiados, el tiofeno se adsorbe sobre el metal de una manera selectiva en los sitios de hidrogenólisis profunda, inhibiendo la autodesactivación.

5.- La hidrogenólisis de n-pentano en las condiciones estudiadas, no permite establecer una relación entre la autodesactivación y la actividad hidrogenolizante del catalizador.

## BIBLIOGRAFIA

1. Boudart, M., en Proc. 6th. Int. Cong. on Catal., London, 1976  
(G. C. Bond, P. B. Wells y F. C. Tomkins Eds.) 1, 1 (1976).
2. Yacaman, M. J., Fuentes, S., Domínguez, J. M., Surf. Sci. 106,  
472 (1981).
3. Thomas J. M. and Thomas W.J., en Introduction to Principles of  
Heterogeneous Catalysis. Academic Press (1967)
4. Niuwenhuys, B. E., Somorjai, G. A., J. Catal. 46, 259 (1977).
5. Herz, R. K., Gillespie, W. D., Petersen, E. E., Somorjai, G.  
A., J. Catal., 67, 371 (1981).
6. Davidjdov, A. A., Bell, A. T., J. Catal. 49, 332 (1977)
7. Brown, M. J., González, R. D., J. Catal. 48, 292 (1977)
8. Bossi, A., Garbassi, F., Orlandi, A., Petrini, G., Zanzerighi,  
L., Preparation of Catalysts II. Amsterdam. 405, (1979).
9. Figueras, F., Gómez, R., Primet, H., Adv. Chem. Sér., 121,  
480 (1973).
10. Dalla Beta, R. A., Boudart, M., Proc. 5th. Int. Cong. Catal.  
USA (1972).
11. Gallezot. P., Alarcón, A., Dalmon, J. A., Renouprez, A. J.,  
Imelik, B., J. Catal. 39, 334 (1975).
12. Fogger, K., Anderson, J. R., J. Catal. 54, 318 (1978).

13. Sinfelt, J. H., *J. Phy. Chem.* **68**, 2962 (1964).
14. Konrad, E., Bachle, O., Singer, R., *Ann.* **474**, 276 (1929).
15. Cocco, G., Schiffini, L., Strukul, G., Carturan, G., *J. Catal.* **65**, 348 (1980).
16. Carturan, G., Cocco, G., Schiffini, L., Strukul, G., *J. Catal.* **65**, 359 (1980).
17. Segal, D. E., *J. Non Crystalline Solids* **63**, 183 (1984).
18. Mackenzie, R. J. D., *J. Non Crystalline Solids* **48**, 1 (1982).
19. Sinfelt, J. H., Yates, J. C., *J. Catal.* **8**, 82 (1967)
20. Dalla Beta, R. A., *J. Phys. Chem.*, **79**, 2519 (1975).
21. Buyanova, N. E., Karavklov, O. N., Koroleva, N. G., Ratner, I. D., Chernyavskaya, O. N, *React. Kinet. Catal. Lett.* **13**, 1533 (1972).
22. Kubicka, H., Kuznicka, B., *React. Kinet. Catal. Lett.* **8**, 131 (1978).
23. Corro, G., Gomez, R., *React. Kinet. Catal. Lett.* **12**, 145 (1979).
24. Kubicka, H., *React. Kinet. Catal. Lett.* **29**, 255 (1985).
25. Miura, H., González, R.D., *J. Catal.*, **74**
26. Taylor, K. C., *J. Catal.* **38**, 299 (1975).
27. Goodwin, J. G. Jr., *J. Catal.* **68**, 227 (1981).
28. Kubicka, H., *React. Kinet. Catal. Lett.* **5**, 223 (1976).
29. Gómez, R., Corro, G., Diaz, G., Maubert, A., Figueras, F.,

- Nouv. J. Chim. 54, 124 (1978).
30. Brunelle, J. P., Pure Appl. Chem. 54, 124 (1978).
  31. McKee, D. W., J. Catal. 8, 240 (1967).
  32. Kikuchi, E., Ito, K., Ino, T., Morita, J., J. Catal., 75, 302 (1982).
  33. Wilson, G. R., Hall, W. K., J. Catal., 17, 190 (1970).
  34. Wanke, S. E., Dougharty, N. A., J. Catal., 24, 367 (1972).
  35. Inami, S., H., Wise, H., J. Catal., 26, 92 (1972)
  36. Kubicka, H., J. Catal., 12, 223 (1968).
  37. Villamil, P., López, A., Gómez, R., Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis, 3, 1273 (1988)
  38. Szepe, S. and Levenspiel, O., Proc. IV European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Brussels p 265. Pergamon, London. 1971
  39. Levenspiel, O., J. Catal., 25, 265 (1972).
  40. Khang, S. J., and Levenspiel, O., Ind. Eng. Chem. Fundamen., 12, 185 (1973).
  41. Branderberger, S. G., Callender, W. L., Meerbott, W. K., J. Catal., 42, 282 (1976).
  42. Sachtler, W. M.H. and Van Santen, R. A., en Advances in Catalysis. D. D. Eley, H. Pines and P. B. Weisz, Eds. Vol. 26, p 69. Acad. Press. New York, (1977)
  43. Pradier, C-M., Margot, E., Berthier, Y., Oudar, J., Appl.



- Catal. 31, 243 (1987).
44. Schepers, F. J., Van Broekhoven, Ponec, V., J. Catal., 96, 82 (1985).
  45. Villamil Aguilar, P., Tesis Maestría. UAM (1983)
  46. López Agudo, A., Corma, A., Cid, R., Actas V Simposio Iberoamericano de Catálisis., 2, 292 (1976).
  47. Corma A., Cid, R., López Agudo, A., Canadian J. Chem. Eng., 57, 638 (1979).
  8. Froment, G. F., en Catalyst Deactivation p. 1, B. Delmon and G. F. Froment Eds. Elsevier (1980).
  49. Fuentes G. A., Appl. Catal. 15, 33 (1985).
  50. Fuentes, S., Figueras, F., Gómez, R., J. Catal., 68, 419 (1981).
  51. Fuentes, S., Figueras, F., J. Catal., 54, 397 (1978).
  52. Del Angel, G., Coq, B., Figueras, F., Fuentes S., Gómez, R., Nouveau J. Chimie, 7, 173 (1983).
  53. Gallezot, P., Datka, J., Massardier, J., Primet, M., Imelik, B., Proc. 6th. Int. Cong on Catal., London, 1976 (J. W. Hightower Ed.). p. 696. The Chemical Society (1977).
  54. Poels, E. K., Mangnus, P. J., Welzen, J. V., Ponec, V., Proc. 8th International Congress on Catalysis. Berlin. 2, 59 (1984).
  55. Viniegra, M., Gómez, R., González, R. D., J. Catal., 111, 429 (1988).

56. López, T., Asomoza, M., Razo, L., Gómez, R., J. Non Crystalline Solids. En prensa.
57. Van Broekhoven, E. H., Schoonhoven, Ponec, V., Surf. Sci., 156, 899 (1985).
58. Van Schaik, J. R. H., Dessing, R. P., Ponec, V., J. Catal., 38, 273 (1975).
59. Del Angel, G., Coq, B., Figueras, F., J. Catal. 95, 167 (1985).
60. Barbier, J., Marecot, P., J. Catal. 102, 21 (1986).