

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE
CATALIZADORES DE Fe y Ru CON SOPORTE
CARBONOSO EN LA REACCION DE
HIDROGENACION DEL MONOXIDO
DE CARBONO**

ANTONIO R. GUERRERO RUIZ

Tesis Doctoral



**UNIVERSIDAD DE GRANADA
1983**

R.53.057

Ciencias
Prou. T. 3-28(2)

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

T C 23

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE
CATALIZADORAS DE Fe y Ru CON SOPORTE
CARBONOSO EN LA REACCION DE
HIDROGENACION DEL MONOXIDO DE CARBONO**

ANTONIO R. GUERRERO RUIZ

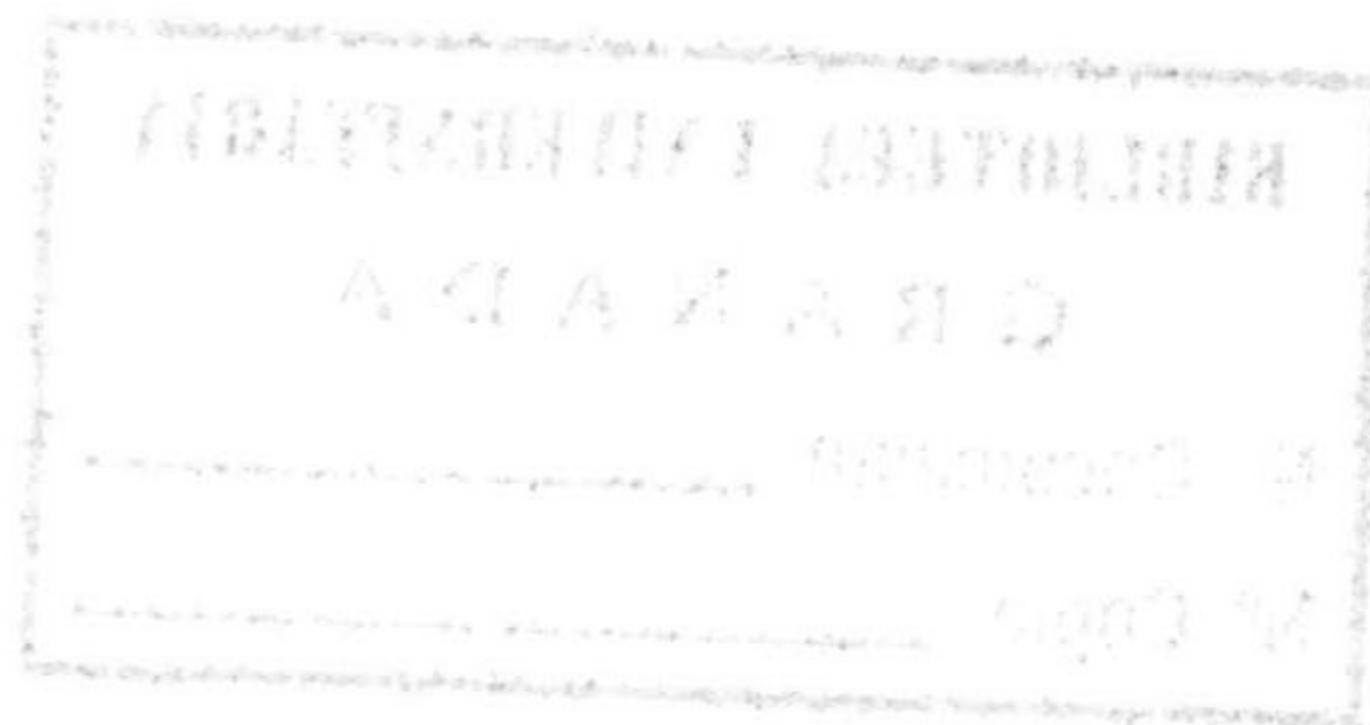
Tesis Doctoral



BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	_____
Nº Copia	1156 10846

UNIVERSIDAD DE GRANADA
1983

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA GRANADA	
Sección	B
Folio	139
Número	154



Tesis doctoral dirigida por los Dres. D. Juan de Dios López González, D. Francisco Rodríguez Reinoso y D. Carlos Moreno Castilla en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. Fue leída el día 25 de Mayo de 1983 ante el tribunal formado por los profesores: López González, Madrid; García de la Banda, Madrid; Mata Arjona, Granada; Camacho Rubio, Granada; Francisco Reinoso, Alicante. Obtuvo la calificación de Sobresaliente cum laude.

A mis padres

A Rosa María

A Pablo

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González, al Prof. Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso, y al Prof. Dr. D. Carlos Moreno Castilla por su acertada dirección y continuos consejos durante la realización de este trabajo.

Al Prof. Dr. D. Andrés Mata Arjona por su colaboración en la presentación de esta tesis.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y en especial a Inmaculada Rodríguez, por su inestimable ayuda.

A D. Arturo Molina, del Servicio de Soplado de Vidrio de esta Universidad, y a D. Juan Rodríguez de la Estación Experimental del Zaidín (C.S.I.C.) por su colaboración en la parte experimental de este trabajo.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca del Plan de Formación del Personal Investigador, sin la cual no hubiera sido posible la realización de este Trabajo.

INDICE

INDICE

I. - INTRODUCCION	1
1.1. - REACCION DE HIDROGENACION DEL CO	3
1.2. - CATALIZADORES METALICOS SOPORTADOS ...	8
1.3. - OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	13
II. - MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	17
2.1. - SOPORTES. PREPARACION	19
2.2. - CARACTERIZACION DE LOS SOPORTES	22
2.2.1. - Análisis del contenido en nitrógeno	22
2.2.2. - Adsorción física de gases	23
2.2.3. - Porosimetría de mercurio	24
2.3. - PREPARACION DE LOS CATALIZADORES Y SU PRETRATAMIENTO	25
2.4. - CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES ..	29
2.4.1. - Quimisorción de gases	29
2.4.1.1. - Sistema experimental de quimi- sorción	30
2.4.1.2. - Obtención de las isoterms de qui- misorción	37
2.4.1.3. - Datos obtenidos a partir de las iso- termas de quimisorción	39
2.4.2. - Difracción de rayos X	41
2.5. - ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS	42

2. 5. 1. - Descripción del sistema experimental	43
2. 5. 2. - Obtención de resultados	47
III. - RESULTADOS Y DISCUSION	49
3. 1. - CARACTERIZACION DE LOS SOPORTES	51
3. 2. - CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES .	61
3. 2. 1. - Características superficiales de los cata- lizadores reducidos	62
3. 2. 2. - Quimisorción de H ₂ y CO en los cataliza- dores de Fe, dispersión metálica y tamaño medio de partícula	75
3. 2. 3. - Quimisorción de H ₂ y CO en los cataliza- dores de Ru, dispersión metálica y tamaño medio de partícula	98
3. 3. - ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALI- ZADORES EN LA REACCION DE HIDROGENA- CION DEL CO	112
3. 3. 1. - Catalizadores de Fe	127
3. 3. 2. - Catalizadores de Ru	138
IV. - CONCLUSIONES	145
V. - BIBLIOGRAFIA	153
VI. - APENDICE A	167
VII. - APENDICE B	179

I. - INTRODUCCION



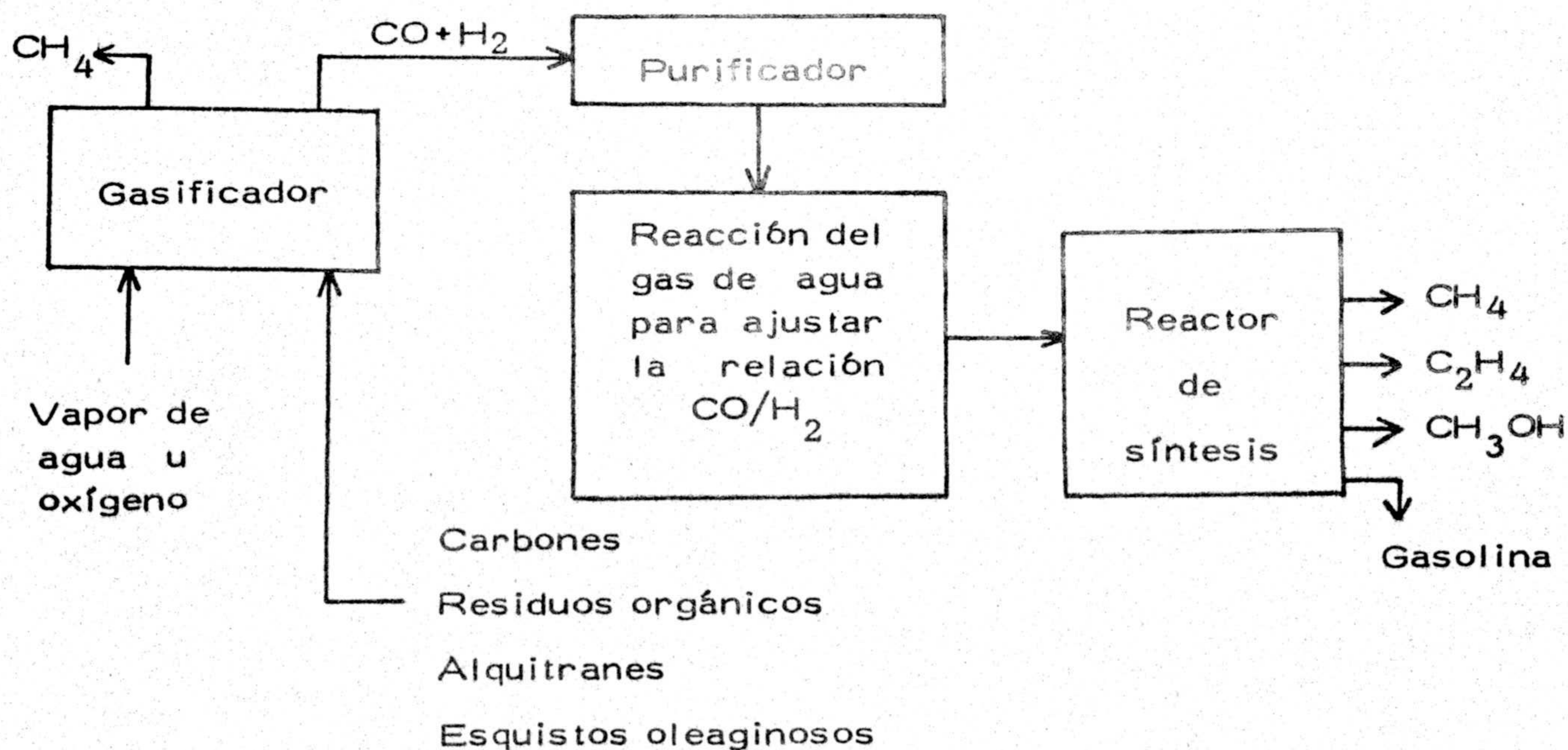
I. - INTRODUCCION

El problema actual de la crisis energética, originado fundamentalmente por el previsible agotamiento, a corto plazo, de las reservas petrolíferas mundiales (con el consiguiente encarecimiento del petróleo, especialmente para los países no productores) ha inducido a un notable incremento de las investigaciones sobre fuentes de energía alternativas. Una de estas fuentes de energía consiste en la producción de combustibles y productos químicos a partir de materiales deficientes en hidrógeno. Así, productos como el carbón y determinados residuos orgánicos pueden ser gasificados con vapor de agua y aire, con objeto de producir una corriente de gas que contenga gran cantidad de monóxido de carbono e hidrógeno y, una vez eliminado de ella el metano y los compuestos azufrados, la mezcla CO/H_2 (gas de síntesis) se puede hacer reaccionar sobre catalizadores adecuados para producir una gran variedad de productos orgánicos.

1.1. - REACCION DE HIDROGENACION DEL CO

La síntesis de hidrocarburos a partir de CO e H_2 con excepción del metano, se denomina de Fischer-Tropsch. Tanto para esta síntesis como para la reacción de metanación (a partir de CO e H_2) se utilizan catalizadores constituidos por los metales del grupo VIII del sistema Periódico, empleándose éstos en forma soportada o masiva.

Un esquema simplificado del proceso de gasificación de materiales deficientes en hidrógeno para la producción de combustibles y productos químicos se muestra a continuación:



Las reacciones de hidrogenación del CO para producir metano y otros hidrocarburos han sido conocidas desde hace tiempo, siendo objeto de una gran cantidad de estudios. Así, ya en 1902 Sabatier logró obtener metano a partir de CO e H_2 sobre un catalizador de Ni. Posteriormente, entre 1920 y 1940, Fischer y Tropsch iniciaron las investigaciones que llevaron a Alemania a producir (a partir de la hidrogenación del CO) grandes cantidades de gasolina y gasoil durante la Segunda Guerra Mundial. Después de dicha guerra se siguió trabajando en este área en numerosos países, pero cuando el petróleo llegó a ser barato y abundante (a partir de los años cincuenta) se suspendieron casi todas las

investigaciones sobre las reacciones de síntesis dado que eran más económicos los productos obtenidos a partir del petróleo que los obtenidos mediante la hidrogenación del CO.

Se dispone hoy día de un gran número de revisiones bibliográficas (1-15) de los trabajos realizados hasta la década de los cincuenta, que ofrecen información detallada acerca de los diferentes procesos de síntesis y discuten los resultados experimentales obtenidos en ellos. Sin embargo, la mayor parte de la información de que se dispone sobre la reacción de hidrogenación del CO fue obtenida antes del desarrollo de técnicas analíticas sensibles que permitiesen determinar distribuciones bien definidas de productos, y antes del desarrollo de técnicas de adsorción de gases, que permitieran medir la superficie específica del metal usado como catalizador. Debido a la primera de las limitaciones, eran necesarias altas conversiones para analizar los productos, siendo los datos cinéticos obtenidos poco exactos y, a veces, ambiguos. Además, debido a la segunda limitación, no se calculaban actividades específicas, con las cuales puede ser comparada la actividad intrínseca de diferentes metales sobre la base de la unidad de área de metal. Solo recientemente han sido obtenidas por Vannice (16, 17) actividades específicas de todos los metales del Grupo VIII, excepto Os, usando catalizadores soportados en SiO_2 mediante el empleo de un reactor diferencial.

La termodinámica de formación de compuestos orgánicos a partir de mezclas CO/H_2 ya ha sido calculada y discutida en detalle con anterioridad (1, 9, 15). Con la excepción de pocos compuestos como formaldehído y acetileno, las energías libres de formación a 298 K son

negativas, lo cual indica que, al menos teóricamente, es posible producir gran variedad de compuestos a temperaturas de reacción razonables. Algunas de las reacciones de síntesis típicas se encuentran incluidas en la Tabla 1.1. Los compuestos aromáticos, cetonas y ácidos pueden ser también producidos mediante reacciones similares. Como puede observarse en la Tabla 1.1. existen diferentes estequiometrias. Así, la reacción de metanación usa una relación CO/H_2 igual a 3 mientras que en la síntesis de metanol y olefinas la citada relación es de 2. Para la producción de parafinas y alcoholes de alto peso molecular las relaciones H_2/CO usadas se aproximan al valor límite de 2.

TABLA 1.1

REACCIONES DE HIDROGENACION DEL CO

Metanación:	$3\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Parafinas:	$(2n+1)\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$
Olefinas:	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$
Metanol:	$2\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
Alcoholes:	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

Además de las reacciones expresadas en la Tabla 1.1. pueden darse al mismo tiempo otras reacciones que complican las reacciones de síntesis y que pueden hacer difícil la interpretación de los resultados. En la Tabla 1.2. se recogen las posibles reacciones secundarias, que sugieren los siguientes comentarios:

Puesto que el H_2O es uno de los productos que se forman en las reacciones de síntesis, podría reaccionar con el CO de la corriente de alimentación produciéndose por tanto una variación de la relación CO/H_2 . La reacción de Boudouard produce la desproporción del CO, depositando carbono sobre la superficie del catalizador metálico; también puede producirse carbono mediante la reacción directa del hidrógeno con el monóxido de carbono, siendo ésta básicamente la reacción inversa de la gasificación del carbón. Esta deposición de carbono en la superficie metálica puede producir una disminución de la misma, afectando por tanto a la actividad del catalizador durante el tiempo de reacción; además, puede dar lugar a la formación de carburos metálicos, alterándose el comportamiento del catalizador presente durante el transcurso de la reacción.

TABLA 1.2.

REACCIONES SECUNDARIAS EN LA HIDROGENACION DEL CO

Reacción del gas de agua:	$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$
Reacción de Boudouard:	$2CO \longrightarrow C + CO_2$
Deposición de carbón:	$H_2 + CO \longrightarrow C + H_2O$
Formación de carburos:	$xM + C \longrightarrow M_xC$

Los catalizadores metálicos utilizados en las reacciones de metanación y de Fischer-Tropsch presentan hoy día una serie de problemas (18), de entre los que cabe destacar los siguientes:

a) existe, en general, una falta de selectividad en la reacción de produc

ción de hidrocarburos, cuando lo que realmente interesa es que se produzca la mayor selectividad hacia compuestos olefínicos y que se disminuya la producción de CH_4 .

b) Los metales del grupo VIII son muy sensibles a venenos azufrados. Por ejemplo, la reacción de metanación sobre catalizadores de Ni requiere que la concentración de SH_2 en el gas de alimentación se reduzca de 0,1 a 0,01 ppm con objeto de aumentar la vida del catalizador. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores más resistentes a los venenos de este tipo sería una de las posibles mejoras en este área.

c) Los catalizadores se desactivan con relativa facilidad debido, fundamentalmente a la sinterización del metal, a la deposición de carbono y a la formación de carburos metálicos, por lo que sería deseable el desarrollo de catalizadores que fuesen más resistentes a la desactivación.

1.2. - CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS

La dispersión de partículas metálicas en un medio poroso no metálico se ha venido usando en catálisis aplicada durante muchos años, al objeto de obtener un catalizador metálico con una superficie específica alta, con el consiguiente ahorro en el uso del metal. El papel del soporte en estos catalizadores se había considerado como meramente físico; es decir, se usaba para conseguir mayores superficies de metal al aumentar la dispersión, definiéndose el grado de dispersión como la relación entre el número de átomos metálicos superficiales y el número de átomos

metálicos totales. Posteriormente se observó que la actividad de un catalizador estaba en muchos casos relacionada con el tamaño de partícula metálica (19). Así, Boudart (20) ha dividido las reacciones catalíticas en dos categorías: "fáciles" y "demandantes", según que sean insensibles o sensibles a la estructura del catalizador. Una reacción "fácil" es aquella en la que la actividad específica del catalizador metálico es independiente, tanto de los cambios estructurales como del tamaño y forma de la partícula (fundamentalmente en la región de 0,5 a 5 nm) y sólo es proporcional al número total de átomos metálicos expuestos (21). Una reacción "demandante", sin embargo, requiere sitios especiales de coordinación o conjuntos de átomos en la superficie del catalizador y, por tanto, la actividad del mismo va a depender de su morfología y estructura metálica. Como la estructura superficial de un cristalito metálico se puede cambiar variando su tamaño de partícula, hoy día se ha centrado el interés en el efecto de las dimensiones de los agregados metálicos en la actividad catalítica (22, 23).

En la actualidad existen ciertas evidencias de que la hidrogenación del CO sobre algunos metales puede ser una reacción sensible a la estructura del catalizador metálico, es decir, una reacción demandante. Así, Freel (24) ha indicado que el CO se adsorbe con estructura puente (requiriendo dos átomos metálicos superficiales) sobre grandes partículas de Pt, mientras que lo hace en forma lineal en pequeños "clusters" de Pt. Vannice (25) ha señalado que ciertos catalizadores con alta dispersión de Pt presentan una actividad específica dos órdenes de magnitud mayor que un negro de Pt no soportado y, dado que el soporte parece tener muy poco efecto sobre la actividad específica, se ha atribui-

do el aumento de ésta al efecto del tamaño de los cristalitas metálicos.

Por otra parte, cuando el tamaño de partícula metálica de un catalizador soportado se hace muy pequeño puede ocurrir que el soporte no juegue un papel meramente pasivo, como tal, sino que pueden producirse interacciones metal-soporte debidas a la influencia de este último sobre las propiedades electrónicas del metal; ésto puede llevar consigo un aumento o una inhibición de la actividad del catalizador en una reacción determinada. La interpretación de las interacciones metal-soporte es complicada puesto que puede darse al mismo tiempo la superposición de otros efectos tales como los debidos a la variación del tamaño de partícula metálica, o la existencia de otras sustancias en el soporte que actúan como contaminantes o promotores del catalizador metálico; todo esto conllevaría un posible cambio de la actividad del catalizador y, por tanto, haría difícil poder atribuirlo únicamente a interacciones metal-soporte. Wang y col. (26) encontraron que la actividad específica de un catalizador de Pd soportado en Al_2O_3 para la reacción de metanación era un orden de magnitud más alta que al soportarlo sobre SiO_2 ; este comportamiento fue atribuido a interacciones metal-soporte, posiblemente consecuencia de una transferencia electrónica ya que las dimensiones de los cristales eran muy similares.

Kunimori y col. (27) han observado que en algunos catalizadores de Pt soportado en Al_2O_3 , tratados térmicamente a elevadas temperaturas en atmósferas de H_2 y O_2 , se producían cambios drásticos tanto en la quimisorción del H_2 como en la de O_2 , pese a no haber cambiado significativamente el tamaño de partícula; este hecho se interpretó como

debido a una interacción metal-soporte. En el caso del soporte TiO_2 , Tauster y col (28) encontraron una influencia significativa del soporte en las propiedades de adsorción del metal dispersado. Además, el Ni (29) y el Ru (30), cuando están soportados sobre TiO_2 , presentan un gran incremento en la actividad y cambios en la selectividad en la reacción de hidrogenación del CO. También, recientemente, Bossi y col. (31) han encontrado interacciones metal-soporte en catalizadores de Ru sobre Al_2O_3 , SiO_2 y MgO .

Normalmente, los soportes utilizados en la preparación de catalizadores son óxidos, habiéndose incrementado últimamente el empleo de carbones activos, debido a la gran versatilidad de estos materiales (32), ya que pueden ser preparados con elevadas superficies específicas y con una distribución del tamaño de poros adecuada, dependiendo del material de partida y del proceso de carbonización y activación al cual se ve sometido.

Evidentemente, un soporte con una superficie específica grande va a permitir obtener una dispersión metálica alta. Por otra parte, dependiendo del tamaño de poros que presente el material, va a poder condicionarse la difusividad de los reactivos y de los productos de reacción, viéndose de esta forma alterada la actividad del catalizador metálico; así, ciertos carbones con propiedades de tamiz molecular han sido empleados como soportes de catalizadores para controlar la distribución de productos obtenida (33-35). La importancia de la porosidad del soporte puede verse por el hecho de que se han desarrollado ciertos catalizadores metálicos soportados en zeolitas, los cuales producen directamen

te la fracción de hidrocarburos que constituyen la gasolina, mediante hidrogenación del CO (36). A lo indicado hasta el momento hay que añadir una propiedad importante de los carbones y es que fundamentalmente pueden considerarse como conductores electrónicos, debido a la existencia de los electrones π en los pequeños cristallitos grafiticos de que están constituidos; ésto puede llevar consigo el que los cristales metálicos en íntimo contacto con la matriz carbonosa, puedan sufrir interacciones electrónicas que conduzcan a una activación del metal por parte del soporte, siempre que los agregados metálicos sean lo suficientemente pequeños. Así, Ozaki y col (37-39) han encontrado que el Ru soportado en carbón activo era más activo para la síntesis de NH_3 cuando se codepositaba un metal alcalino como Na o K; este hecho se ha interpretado como debido a una donación electrónica del metal alcalino a través del carbón hacia los orbitales d del Ru, habiéndose comprobado además mediante resonancia de espín electrónico, RSE, (39) un aumento de la densidad electrónica de este metal. Por otra parte, Baetzold (40-42), empleando cálculos de orbitales moleculares y espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA) ha señalado que los metales dispersados en un sustrato carbonoso pueden interaccionar con el carbón produciendo cambios en la estructura de la banda de conducción de los agregados metálicos. Estas son, fundamentalmente, las causas por las que hoy día se tiende a utilizar determinados carbones como soporte de catalizadores y así, Sinfelt y col. (43) señalan que en la hidrogenólisis de etano, el Co soportado sobre carbón presenta una energía de activación menor que cuando se soporta sobre SiO_2 . También cabe destacar que el Ru soportado sobre carbón presenta un comportamiento único en la hidrogenación de CO (30), así como que el Fe soportado en ciertos carbones tiene una actividad muy alta en la misma reacción (44-46).

Además de las razones dadas hasta ahora, que hacen del carbón un material muy versátil como soporte de catalizadores metálicos, hay que añadir que este material puede ser barato, dependiendo del precursor de partida y que posee una resistencia al desgaste por rozamiento relativamente grande.

1.3. - OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

En el apartado anterior se han señalado las ventajas que hacen que el carbón pueda considerarse como un soporte de catalizadores único y versátil en las reacciones heterogéneas y que fundamentalmente podemos resumir en las siguientes: superficie y porosidad que pueden hacerse variar en función de la reacción en que intervenga como soporte del catalizador y posibilidad de interacciones metal-soporte debido a la existencia de electrones en los cristallitos grafiticos. Así, Ozaki y col. (37) han señalado que la adición de metales alcalinos a un carbón activo en el que se encuentra depositado Ru, hace aumentar la densidad electrónica del metal, afectando esto a la actividad del catalizador en la reacción de hidrogenación del N_2 para dar NH_3 ; el aumento en la densidad electrónica del Ru parece ser debido a una donación electrónica de los metales alcalinos realizada a través del soporte carbonoso. Como el N_2 y el CO son isoelectrónicos, cabe pensar que ocurra algo parecido en la reacción de hidrogenación del CO; sin embargo, como en esta reacción se produce H_2O como subproducto, se da una rápida desactivación del catalizador ya que reacciona con el metal alcalino (47).

Por otra parte, cuando el Fe se usa en estado masivo como catalizador de hidrogenación del CO, se ha señalado (48, 49) que la adición de pequeñas cantidades de K_2O activan este catalizador en relación al original, haciendo variar la actividad y selectividad del mismo, de tal forma que se produce una mayor cantidad de olefinas que de parafinas, a costa de una disminución en la producción de metano. Este hecho se ha interpretado como debido a un aumento de la densidad electrónica del Fe ya que el óxido alcalino va a actuar como una base de Lewis, es decir, donando electrones.

Esta activación de los cristalitos metálicos, bien directamente o a través del soporte mediante la adición de metales alcalinos o de los óxidos de éstos, se pretende reproducir aquí haciendo variar la basicidad del soporte carbonoso. De hecho es bien sabido que se puede alterar el nivel de Fermi de un carbón al introducir en el mismo determinados complejos de superficie; así, si se forman ciertos complejos de nitrógeno, se puede incrementar la densidad electrónica del carbón, debido fundamentalmente a que dichos complejos se van a comportar como bases de Lewis (50). Boehm y col. han señalado que, introduciendo estos complejos en carbones activos, se aumenta la actividad de los mismos en la reacción de oxidación del SO_2 a SO_3 . Por otra parte, la introducción de ciertos complejos superficiales de oxígeno hace disminuir el nivel de Fermi de los carbones que los poseen (51).

Estas variaciones en la densidad electrónica de un carbón, mediante la formación previa de los complejos superficiales adecuados, pueden traer como consecuencia que los cristalitos del catalizador metálico en íntimo contacto con el (si son lo suficientemente pequeños) vean

afectada su banda de conducción, lo que podría dar lugar a una variación en la capacidad y forma de quimisorción de los mismos, así como a una posible variación en la actividad y selectividad del catalizador.

En el caso de los catalizadores metálicos con soporte carbonoso, las interacciones metal-soporte pueden verse enmascaradas en ciertos casos por la presencia de materia inorgánica en el soporte; ésta puede alcanzar una alta concentración como consecuencia del proceso de carbonización y activación de los carbones (52). Por esto, el carbón que se ha utilizado para introducir los complejos superficiales es uno de elevada pureza que se obtuvo mediante carbonización y activación de un copolímero Saran.

Los metales usados como catalizadores en el presente trabajo han sido Fe y Ru, los cuales se depositaron sobre diferentes carbones a partir de $(\text{NO}_3)_3\text{Fe} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{Cl}_3\text{Ru} \cdot \text{H}_2\text{O}$ siguiendo los métodos experimentales que se detallarán en el próximo capítulo. Las razones que han llevado al empleo de estos dos metales son las siguientes: tanto el Fe como el Ru son los metales que presentan las mayores actividades específicas en la reacción de hidrogenación del CO (53), dando el Fe una amplia distribución de productos olefínicos y parafínicos y el Ru fundamentalmente metano, a presiones próximas a la atmosférica. Además, dado que en el caso del Fe existen dificultades a la hora de prepararlo altamente dispersado sobre un soporte, por la facilidad con que se sinteriza durante el tratamiento de reducción y en las condiciones de reacción, se considera de gran interés el desarrollo de catalizadores con resistencia a la sinterización y a los posibles venenos como el oxígeno

y azufrados. Por otra parte, el uso del Ru como catalizador metálico soportado se debe a que si se dan interacciones electrónicas metal-soporte, éstas serán más acentuadas en el caso de este metal que en el del Fe, ya que el Ru tiene sus orbitales atómicos d más externos que el Fe. Además, si los complejos superficiales de nitrógeno activan los cristallitos metálicos en la forma en que lo hacen los metales alcalinos, no habrá desactivación por la producción de H_2O en la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono, como ocurría con éstos.

Así, de acuerdo con lo indicado hasta ahora, un carbón Saran ha sido tratado convenientemente para introducirle complejos superficiales de nitrógeno y oxígeno, estudiándose las variaciones de superficie y porosidad que produjeron estos procesos, mediante adsorción física de gases y porosimetría de mercurio. En los carbones preparados se ha soportado Fe y Ru y estos catalizadores, una vez reducidos, han sido caracterizados mediante quimisorción de H_2 y CO, difracción de rayos X y adsorción de gases.

Por último, los catalizadores se han estudiado en su comportamiento en la reacción de hidrogenación del CO mediante el uso de un microreactor diferencial de flujo. Además, paralelamente a los carbones Saran, se ha utilizado como soporte un negro de carbón grafitizado V3G de alta homogeneidad superficial.

II. - MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

II. - MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

Para la realización del trabajo experimental contenido en esta Memoria se han utilizado una serie de materiales y técnicas que pasamos a describir a continuación.

2.1. - SOPORTES. PREPARACION

Como soporte de los catalizadores empleados se han utilizado básicamente dos carbones: uno de ellos proviene de la carbonización de un copolímero Saran y el otro es un negro de carbón grafitizado, V3G (Vulcan 3 grafitizado) el cual ha sido caracterizado con anterioridad (54) y usado como soporte de catalizadores de Pt. El carbón procedente del copolímero Saran se ha obtenido de la siguiente forma: el copolímero Saran (una mezcla constituida por un noventa por ciento de cloruro de vinilideno y un diez por ciento de cloruro de vinilo) se carbonizó en una atmósfera inerte de N_2 a 1223 K durante 2 horas. El carbón así obtenido se molturó y tamizó hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0,42 y 0,21 mm (40 y 70 mesh.) activándose posteriormente, para modificar su microporosidad; para ello, el carbón obtenido se calentó en un horno de lecho fluido hasta 1223k en corriente de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10k/min., manteniéndolo a esta temperatura durante 2 horas. Este tratamiento térmico debe suponer la eliminación más o menos completa de los complejos superficiales de oxígeno (55). Seguidamente la muestra se enfrió en N_2 hasta 473k, siendo entonces

reemplazado el N_2 por aire seco y dejando que la reacción con aire se mantuviera durante 6 horas. Es conocido que bajo estas condiciones la quimisorción disociativa de oxígeno en los sitios "activos" del carbón es más pronunciada que la gasificación de la matriz carbonosa. Terminada la etapa de oxidación, el aire se reemplazó por N_2 y la muestra se calentó de nuevo a 1223K (en las mismas condiciones anteriores) para desorber los complejos de oxígeno. El ciclo de calentamientos térmicos (quimisorción de oxígeno a 473K seguido por la desorción de los complejos de oxígeno a 1223K) se repitió 35 veces, terminado el cual la pérdida de peso acumulada en la activación resultó ser de un 31%. El resultado dado por las condiciones de activación utilizadas en el presente trabajo hace máximo el ensanchamiento de los microporos y mínimo el decrecimiento del tamaño de partícula resultante del quemado (56). A este carbón así obtenido se le denomina S.

Con objeto de introducir diferentes complejos superficiales de nitrógeno en el carbón S, éste fue tratado en una corriente de NH_3 gaseoso seco de alta pureza (suministrado por Matheson) a elevada temperatura, siguiendo el método descrito en (57); así, diferentes porciones del carbón S fueron calentadas en corriente de NH_3 a las temperaturas de 873K (muestra SN600) y 1023 K (muestra SN750), durante 7 horas. Seguidamente, las muestras se enfriaron a 773 K y el NH_3 se reemplazó por N_2 , terminándose de enfriar a temperatura ambiente en dicho gas. Posteriormente, las muestras obtenidas se lavaron en agua destilada para eliminar el NH_3 adsorbido, comprobándose en las aguas de lavado la ausencia de aquél mediante el reactivo de Nessler. Las muestras así obtenidas se secaron a 383 K durante 16 horas, y se mantuvieron en un de

secador con P_2O_5 hasta su utilización.

Por otra parte, y con objeto de introducir complejos superficiales de oxígeno, el carbón S se trató con ácido nítrico (R.A. Probus) en la proporción de 10 cc. de ácido por 1 gramo de carbón, llevándose a casi sequedad la suspensión, y repitiendo el tratamiento una segunda vez. A continuación se lavó el carbón obtenido SO, con agua destilada caliente hasta ausencia de NO_3^- , comprobándose, este extremo con brucina; posteriormente se secó en estufa a 383 K durante 16 horas. Una porción de este carbón, SO, fue tratado en corriente de N_2 a una temperatura de 923 K durante una hora y enfriada posteriormente en el mismo gas hasta la temperatura ambiente. A esta nueva muestra se la denomina SO650. Es conocido que estos tratamientos (55) introducen diferentes complejos superficiales de oxígeno.

Todos los soportes preparados se han mantenido en un desecador de vacío con P_2O_5 , hasta su posterior utilización.

El otro soporte utilizado es un negro de carbón grafitizado (V3G) que proviene de un negro de carbón, Vulcan 3, proporcionado por la Cabot Corporation, U.S.A., cuyo diámetro medio de partícula es de 23,5 nm; las superficies calculadas a partir de la distribución del tamaño de partículas y mediante adsorción física de N_2 a 77 K son, respectivamente, 74 y 77 $m^2 \cdot g^{-1}$, lo cual indica que es un carbón esencialmente no poroso. Este negro de carbón fue posteriormente grafitizado mediante el siguiente procedimiento experimental: calentamiento, en 4 horas, desde temperatura ambiente hasta 2.273 K en un flujo de cloro

para, después, en 3 horas, calentar desde 2.273 K a 3.073 K en un flujo de cloro y argon. Posteriormente, la temperatura se mantuvo entre 3.073 y 3.083 K durante una hora en el mismo flujo de cloro y argon y, finalmente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en atmósfera de argon durante tres días. El cloro se utilizó con objeto de volatilizar la mayoría de las impurezas inorgánicas en forma de cloruros. Puesto que el negro de carbón original es Vulcan 3, el producto grafitizado se denomina V3G. Todo El proceso de grafitización mencionado fue realizado por Airco-Speer Carbon Graphite, U.S.A.

2.2. - CARACTERIZACION DE LOS SOPORTES

2.2.1. - Análisis del contenido en Nitrógeno

Con objeto de conocer el contenido en nitrógeno de las muestras tratadas con NH_3 gaseoso, se ha procedido al análisis de dichas muestras, así como del carbón a partir del cual se prepararon. Dicho análisis se ha realizado en un Analizador Elemental Carlo Erba modelo 1106. En la Tabla 2.1. pueden encontrarse los resultados medios obtenidos en tres determinaciones

TABLA 2.1

ANALISIS DEL CONTENIDO EN NITROGENO DE LOS SOPORTES

Soporte	S	SN600	SN750
% Nitrógeno	0,0	1,5	1,7

2.2.2. - Adsorción física de gases

La adsorción física de gases se ha llevado a cabo en un aparato gravimétrico convencional, que ha sido descrito en publicaciones anteriores (58). Este aparato usa espirales de cuarzo de alrededor de 30 cm. g⁻¹ de sensibilidad. El peso de muestra utilizado estaba comprendido entre 0,1 g y 0,2 g, el cual se introducía en un cubilete de aluminio y se suspendía de la espiral de cuarzo, procediéndose a la desgasificación de la muestra durante 16 horas a 400 K y con un vacío del orden de 10⁻⁶ torr (1 torr = 133,3 Pa), el cual se conseguía mediante la acción combinada de una bomba rotatoria de aceite y una difusora de mercurio.

Los adsorbatos y las temperaturas de adsorción utilizadas han sido N₂ a 77 K y CO₂ a 298 K, suministrados por la Sociedad Española del Oxígeno y ambos con una pureza del 99,998 %. Para las lecturas de las presiones y de la elongación de la espiral se usó un catetómetro "The Precision Tool Instruments, Co Ltd. Surrey (England)" que aprecia 1/100 mm.

El análisis de los datos de adsorción de gases permite calcular la superficie específica de las muestras mediante la determinación previa del volumen de la monocapa V_m y el conocimiento de la superficie ocupada por una molécula de adsorbato, A_m (59). En lo que respecta al valor de A_m en el presente trabajo se han utilizado aquellos más generalmente aceptados: 16,2 Å² para el N₂ a 77 K y 25,3 Å² para el CO₂ a 298K (60).

2.2.3. - Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio permite, generalmente, determinar el volumen de mercurio penetrado en los poros y espacios entre partículas bajo una presión determinada. La presión externa ejercida es tá relacionada con el tamaño de poro, mediante la ecuación desarrollada por Washburn (61), en la que el radio del poro que se ha llenado (suponiéndolo cilíndrico), es inversamente proporcional a la presión ejercida.

Las porosimetrías de mercurio han sido realizadas en un porosímetro Carlo Erba, modelo 200, capaz de generar presiones de hasta $2.000 \text{ Kg. cm}^{-2}$, lo que permite conocer el volumen de mercurio penetrado en los poros cuyo diámetro sea superior a 7,5 nm. Este porosímetro tiene incorporado un registro gráfico Speedomax, de forma que automáticamente se obtiene el volumen de mercurio penetrado en función de la presión ejercida.

Para la determinación experimental, aproximadamente 0,12 g. de muestra se colocaban en el dilatómetro, conectándose éste a una bomba rotatoria de vacío y desgasificándolo hasta una presión próxima a 10^{-3} torr. Posteriormente, se llena el dilatómetro con mercurio y se introduce en el autoclave. Debido a que el mercurio tiene cierta compresibilidad es necesario hacer un ensayo en blanco, sin muestra, obteniéndose un volumen "aparente" que habrá que tener en cuenta posteriormente en los resultados obtenidos con las muestras. Además, se ha tenido en cuenta la corrección de penetración entre partículas, sabiendo que en nuestro caso su tamaño está entre 0,42 y 0,21 y que, por tanto (62), la presión de llenado de huecos entre partículas es de 4 Kg. cm^{-2} .

2.3. - PREPARACION DE LOS CATALIZADORES Y SU PRETRATAMIENTO

Con los soportes preparados y ya descritos en el apartado 2.1. se han obtenido diferentes catalizadores de Fe y Ru, los cuales se describen en su aspecto preparatorio en este apartado.

Los catalizadores de Fe soportado se han preparado a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, reactivo análisis) y de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Alfa Ventron GmbH). Cuando se empleó nitrato férrico como material de partida se usó un método de impregnación incipiente (16), para lo cual había que determinar previamente la cantidad de disolvente necesaria para mojar totalmente al soporte; como disolvente de esta sal se ha usado alcohol etílico en lugar de agua (por el carácter hidrofóbico fundamental de los carbones usados). La cantidad de etanol necesaria fue de aproximadamente 1 cm^3 por gramo de carbón. Posteriormente, se disolvía en esta cantidad de disolvente una cantidad de nitrato férrico tal que, al añadir la disolución al soporte, aportase aproximadamente un 5% de metal sobre él; la adición de la disolución preparada, al soporte carbonoso se realizó mediante un gotero. Terminada la impregnación, las muestras se secaron en una estufa a 383K durante 16 horas, manteniéndose posteriormente las mismas en un desecador con P_2O_5 hasta su posterior utilización.

Cuando se empleó $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como precursor de los catalizadores de hierro soportado, el método usado fue el ya descrito en (63), ya que el de impregnación incipiente no dió resultados satisfactorios; así,

se preparó una disolución del pentacarbonilo de hierro en éter etílico a la que se añadió el soporte en cantidad suficiente para aportar un 5% de metal sobre él. La proporción de disolución a soporte fue de 10 cm³ por gramo de carbón. El disolvente de la suspensión obtenida, la cual se mantuvo en todo momento en ausencia de luz, se evaporó pasando sobre ella una corriente de nitrógeno seco durante varias horas; las muestras así preparadas se mantuvieron en un desecador en atmósfera de nitrógeno hasta su utilización.

El etanol fue suministrado por la Casa Panreac y el éter etílico por Carlo Erba, ambos reactivos análisis.

Los catalizadores de Ru soportado se han preparado también siguiendo un método de impregnación incipiente, similar al anteriormente descrito; en este caso se utilizó $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B D H Chemicals Ltd.) disuelto en acetona (64) que es un buen disolvente para este compuesto. Como en los casos anteriores, se ajustó la cantidad de sal suficiente como para que quede depositado un 5% de metal sobre el carbón utilizado. La acetona utilizada fue reactivo análisis (Carlo Erba). Estos catalizadores de Ru, una vez preparados, se secaron en una estufa a 383K durante 16 h., mateniéndose posteriormente en un desecador con P_2O_5 hasta el momento de su utilización.

Por otra parte, con objeto de determinar con mayor exactitud la cantidad de metal depositada por gramo de catalizador, se llevó a cabo su determinación gravimétrica en todas las muestras de catalizadores preparados, tanto de Fe como de Ru. Para ello, una cantidad pesa-

da de catalizador se introdujo en un crisol, el cual se colocó en un horno a 750°C hasta pesada constante del residuo, calculando a partir de éste el tanto por ciento de metal depositado. El residuo procedente de los catalizadores de hierro era Fe_2O_3 y el de los de rutenio RuO_2 , extremo que se comprobó mediante difracción de rayos X. Los resultados del análisis gravimétrico del contenido en metal de los catalizadores preparados se han incluido en la Tabla 2.2. Estos resultados son la media de varias determinaciones, siendo el error, en todos los casos, menor del 2%.

TABLA 2.2

CONTENIDO EN METAL DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS

Catalizador	% Metal
V3G-Fe	4,8
S-Fe	4,3;5,2
SN600-Fe	5,2
SN750-Fe	5,0
SO-Fe	5,0
SO650-Fe	4,6
S-Fe (P)	5,4
SN600-Fe (P)	5,5
SN750-Fe (P)	5,7
V3G-Ru	4,6
S-Ru	4,7
SN750-Ru	4,5
SO650-Ru	4,6

En la denominación de los catalizadores se ha seguido el criterio de colocar la abreviatura del soporte separándola por un guión del símbolo del metal depositado. En el caso de los catalizadores preparados a partir de pentacarbonilo de hierro (para distinguirlos de los preparados con nitrato férrico) se ha colocado la letra P entre paréntesis al final de la nomenclatura.

Como puede comprobarse en la Tabla 2.2, se dan dos contenidos de hierro para la muestra S-Fe. Ello es debido a que se prepararon dos muestras distintas. Esta diferencia de contenido en hierro, como es lógico, se ha tenido en cuenta para los cálculos en los que se ha utilizado una u otra muestra.

Los catalizadores preparados, antes de ser usados en las experiencias de quimisorción de gases y en las medidas de actividad y selectividad en las reacciones de metanación y Fischer-Tropsch, se sometieron a un pretratamiento de reducción con objeto de que el metal pase a su estado elemental; este pretratamiento se realizó, bien en el mismo sistema de quimisorción o en el interior del reactor. El pretratamiento de reducción consistió en un ciclo bien definido que pasamos a especificar a continuación:

- a) Purga del sistema con la muestra en corriente de H_2 durante 15 minutos, a temperatura ambiente.
- b) Calentamiento en flujo de H_2 ($50 \text{ cm}^3/\text{min.}$) hasta 393 K en 20 min. y mantenimiento de dicha temperatura durante 30 min.
- c) Calentamiento a 533 K en 20 min., manteniéndose esta temperatura durante 30 min.

d) Calentamiento de la muestra hasta la temperatura de reducción deseada en 20 min., manteniéndola durante tiempos variables que se especificarán más adelante.

En el caso de las medidas de quimisorción, una vez que se acabó la reducción, la temperatura se disminuía en 25 K y se evacuaba la muestra en alto vacío (del orden de 10^{-6} torr) durante 1h., procediéndose a continuación a un enfriamiento en vacío de la misma, hasta temperatura ambiente. Este ciclo se ha descrito en la bibliografía como el más adecuado para este tipo de catalizadores (65). En las medidas de actividad y selectividad, concluida, la reducción, se bajaba hasta la temperatura de reacción en el flujo de H_2 .

2.4. - CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores metálicos soportados han sido caracterizados mediante quimisorción de H_2 y CO a temperatura ambiente, en un sistema volumétrico construido libre de grasa y de mercurio. Además se caracterizaron mediante difracción de rayos X. Estos métodos serán descritos a continuación.

2.4.1. - Quimisorción de gases

En este apartado describiremos el sistema experimental uti-

lizado, la forma de obtención de las isothermas de quimisorción y los datos que se han deducido a partir de ellas.

2.4.1.1. - Sistema experimental de quimisorción.

El aparato de quimisorción se construyó en vidrio Pyrex y con llaves de viton de la casa Young Acton. Un esquema de dicho aparato se encuentra en la Figura 2.1. Para la descripción del aparato lo dividiremos en las siguientes secciones:

- a) Sistema de alto vacío
- b) Sistemas de medida de presión
- c) Sistema de adsorción
- d) Sistema de regulación y medida de temperatura
- e) Sistema de purificación y almacenamiento de gases

a) Sistema de alto vacío.

El sistema de alto vacío, con el que pueden conseguirse vacíos dinámicos del orden de 10^{-6} Torr, está compuesto por: bomba rotatoria de aceite, difusora de aceite, dos trampas frías y una reserva de vacío.

En la Figura 2.1 se puede observar la disposición de las distintas partes del sistema. La bomba rotatoria de aceite (F), tipo 013 de la casa C. Oliveras, puede alcanzar vacíos cercanos a 10^{-3} torr, con una capacidad de extracción de $4 \text{ m}^3/\text{h}$. La difusora de aceite (E) está construida en vidrio y utiliza aceite de silicona DC-704, suministrado por

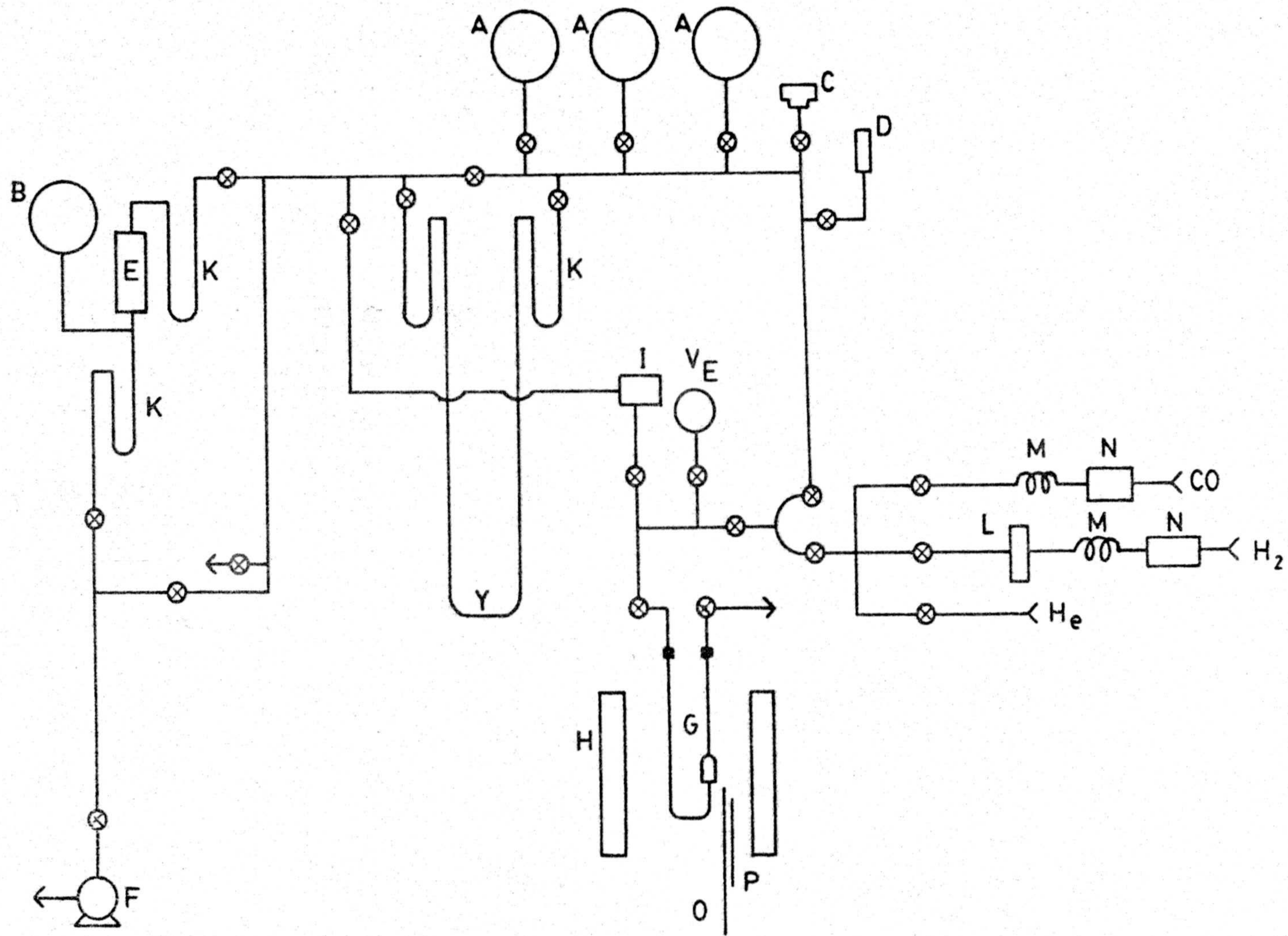


FIGURA 2.1.- Esquema del aparato de quimisorción

A, Balones de almacenamiento de gases. B, reserva de vacío. C, Penning. D, Pirani. E, Difusora de aceite. F, Bomba rotatoria de vacío. G, Cámara del catalizador. H, Horn_o de calentamiento. I, Transductor de presión. K, Trampas de nitrógeno líquido. L, Rotámetro. M, Oxy-Trap. N, Desecador y tamiz molecular. O, Sonda de platino del termómetro digital. P, Termopar cromel-alumel del regulador de temperatura. R, Juntas macho-hembra de vitón (Young). Y, Manómetro de mercurio. V_E, Volumen de expansión.

Balzers, cuya tensión de vapor es de $2 \cdot 10^{-8}$ Torr a 25°C . La reserva de vacío (B) tiene la misión de evitar que la bomba rotatoria esté siempre funcionando.

b) Sistemas de medida de presión.

Para las medidas de presión este aparato consta de tres sistemas: un Baratron (de la casa MKS), un Penning 8 modelo CP-25-5, (de la casa Edwards) y un Pirani modelo GP 310 (de la casa CVC).

Para la obtención de los datos de quimisorción se ha usado un sistema de medida de presión (Baratron) que consta de los siguientes elementos: transductor de presión diferencial 145B, unidad electrónica 170M-6B, selector de canales 170M-34B y unidad de lectura digital 170M-25B. Este sistema permite obtener directamente la lectura de las presiones desde 1 a 1,000 torr con una precisión de 0,01 torr. Periódicamente se comprueba el funcionamiento del sistema, comparando las presiones de helio leídas en el baratron con las que se obtienen en el manómetro de mercurio (Y) con un catetómetro. Cuando esta operación se realiza se evitan las contaminaciones de mercurio colocando nitrógeno líquido en las trampas frías que unen el manómetro de mercurio al resto del aparato.

Para la medida del vacío obtenido en el aparato, se utiliza un sistema combinado Pirani-Penning. El vacuómetro Pirani permite conocer presiones desde 10^{-1} a 10^{-3} Torr, mientras que el Penning puede medir hasta 10^{-7} Torr.

c) Sistema de adsorción.

El sistema de adsorción se ha representado en detalle en la Figura 2.2; los diferentes volúmenes que en ella aparecen fueron previamente calibrados.

El volumen de expansión, V_E , limitado por la llave 2, se calibró mediante pesada del mercurio bidestilado contenido en él. Aún cuando operando de esta forma se obtienen valores bastante exactos, se realizaron cuatro medidas. El valor medio de dichas medidas es de $86,01 \text{ cm}^3$, siendo el error menor de $0,03\%$. El conocimiento exacto de este volumen es importante, puesto que posteriormente nos basaremos en él para calcular los demás volúmenes del sistema de adsorción.

El volumen de la cabeza del Baratron V_B es el que está contenido dentro del elemento sensible del mismo y es igual a 5 cm^3 (dato suministrado por MKS). Este transductor trabaja a una temperatura constante de 322 K .

El calibrado de V_A , que es el delimitado por las llaves 2, 3, 4 y el límite de V_B , se realizó por expansión de He al volumen V_E . Esta operación se realiza varias veces, introduciendo distintas cantidades iniciales de gas, con el objeto de cubrir un amplio margen de presiones. El valor medio de V_A obtenido de las diferentes determinaciones resultó ser de $14,45 \text{ cm}^3$, siendo el error inferior al $0,3\%$.

El calibrado de V_D , que es el volumen que se introduce en un baño de agua a 298 K , para termostatar el catalizador en las expe-

riencias de quimisorción, queda definido por unos enrrases existentes en la cámara del catalizador (Figura 2.2). Dicho volumen ha sido calibrado por pesadas de agua destilada contenida en la cámara de adsorción hasta los enrrases antes mencionados. Al igual que en los casos anteriores, la operación se repitió varias veces. El valor medio de V_D obtenido es de $8,28 \text{ cm}^3$, con un error menor de $0,3\%$.

El calibrado del volumen V_C , que es aquel que está comprendido por los enrrases hasta donde se termostatiza la cámara de adsorción a 298 K , y las llaves 4 y 5 (Figura 2.2) se realiza obteniendo el volumen de toda la cámara del catalizador (comprendida entre las llaves 4 y 5) y restándole a éste el volumen V_D . El calibrado del volumen de la cámara de adsorción se realiza expandiendo (previamente se ha evacuado hasta alto vacío) distintas presiones de He contenidas en $(V_A + V_B)$ o también, en $(V_A + V_B + V_E)$. Después de realizar varias determinaciones y de restarle el valor medio de V_D , se obtiene como valor medio de V_C $8,77 \text{ cm}^3$, con un error inferior al $0,5\%$.

d) Sistema de regulación y medida de la temperatura.

Previamente al estudio de la quimisorción se han de reducir las muestras de catalizador. Para ello se necesita un sistema de calentamiento de la muestra en las condiciones deseadas. El sistema de regulación empleado está constituido por los siguientes elementos: estabilizador de tensión transistorizado, modelo 3.000-25T, suministrado por Boar; regulador de temperatura unido a un termopar chromel-alumel (P en la Figura 2.1), el cual se coloca junto a la zona de la cámara de adsorción

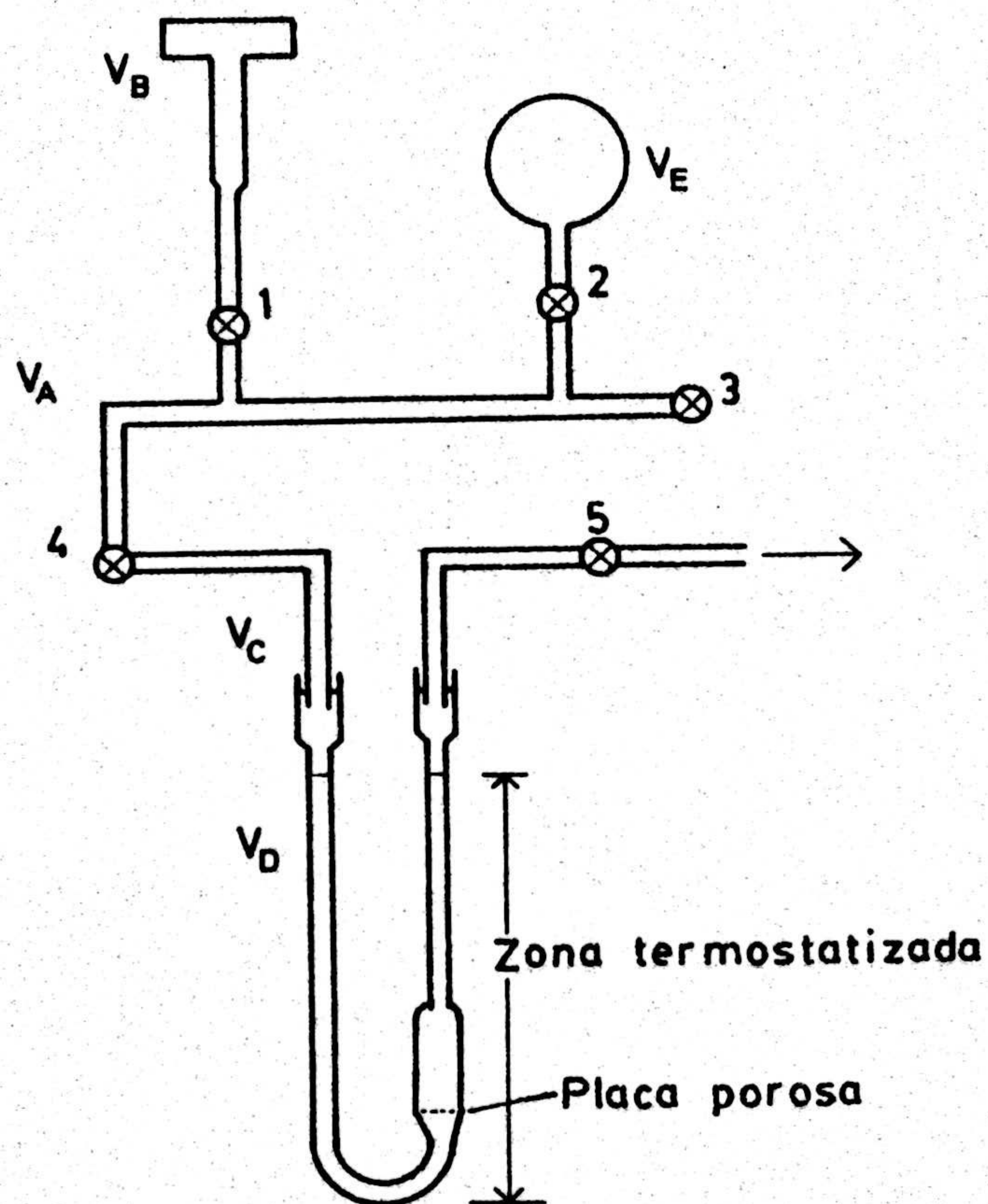


FIGURA 2.2. - Detalle de la zona de adsorción

donde se encuentra la muestra; horno Heron de 220 voltios, 1200 Watios (H en la Figura 2.1). Este sistema permite obtener temperaturas con un margen de error inferior a $\pm 2K$.

Para las medidas de la temperatura a la cual se somete la muestra, se emplea un termómetro digital, modelo 610 de la casa Crison, permitiendo lecturas directas de temperaturas entre 73 K y 923 K, con una resolución de 1K. Como elemento sensor se utiliza una sonda Pt-100 de alta temperatura (O en la Figura 2.1), la cual se coloca junto al ensanchamiento del bulbo de adsorción que contiene la muestra.

e) Sistema de purificación y almacenamiento de gases.

Todos los gases usados en los experimentos de quimisorción son de alta pureza, habiendo sido suministrados por la Sociedad Española del Oxígeno. El hidrógeno (99,9995%) era purificado antes de ser usado en la reducción o de ser almacenado para su utilización en medidas de adsorción, pasándolo a través de un desecador de drierita, un tamiz molecular de 5 Å y por una oxy-trap (Regis Chemical, Co). El monóxido de carbono (99,97%) era purificado de manera análoga al hidrógeno. El helio (99,998%) se utilizaba para los calibrados y en las medidas de volumen muerto, sin purificación previa.

El llenado de gases en los recipientes de almacenamiento (A en la Figura 2.1) se realizaba después de evacuarlos a alto vacío ($\approx 10^{-6}$ Torr). Antes del llenado del gas se purga éste a través del aparato de quimisorción durante 20 min a una velocidad aproximada de 100

cm³/min. Después del purgado, se llenan los balones, sin dejar de que salga gas al exterior.

2.4.1.2. - Obtención de las isotermas de quimisorción

El principio general del método de adsorción volumétrica lleva consigo la medida de la cantidad de gas que queda sin adsorberse después del contacto con la muestra en un sistema de volumen constante. Mediante el conocimiento de la cantidad de gas presente inicialmente y sustrayendo de ella la cantidad de gas en equilibrio con la muestra, se puede determinar la cantidad adsorbida.

En todos los cálculos de determinación de la cantidad adsorbida se ha usado la ley general de los gases perfectos. El volumen no ocupado por la muestra, se determinó por expansión de Helio dentro de la cámara del catalizador y midiendo el cambio de presión resultante. Este volumen muerto se calculó siempre después de obtener las isotermas de quimisorción.

Para la obtención de las isotermas de quimisorción de H₂ y CO a 298 K se procedió de la siguiente forma: una porción del catalizador soportado, de alrededor de 0,5 g, se situó en la cámara de adsorción y se redujo en corriente de H₂, como se ha descrito en el apartado 2.3; la muestra se encontraba siempre en el curso ascendente de dicha corriente. Después de la reducción y evacuación, y una vez que la muestra estaba termostatizada a 298 K, se procedió a determinar la isoterma de adsorción de hidrógeno entre 50 y 250 Torr. Generalmente se obtuvo

ron 6 puntos con un intervalo de 40 torr. Para la determinación de la cantidad de hidrógeno adsorbida en la superficie de metal se usa el método de Benson y Boudart (66) y de Wilson y Hall (67). Este método lleva consigo la extrapolación de la porción lineal de la isoterma a presión cero.

Una vez terminada la isoterma de hidrógeno, la muestra es calentada a la temperatura de reducción y desgasificada durante una hora a una temperatura 25 K inferior, llevándose entonces a cabo la adsorción de CO a 298 K. Se obtuvieron 6 puntos entre 50 y 150 torr, con un intervalo de 20 torr.

Para la medida de la quimisorción de CO, se usa la técnica de Yates y Sinfelt (68); este método utiliza dos isotermas de CO, considerando que la primera isoterma representa la suma de CO fuertemente adsorbido en el metal y el débilmente adsorbido en el soporte. Después de evacuar la muestra a 298 K con alto vacío, durante 2 minutos, se realizó una segunda isoterma, que presumiblemente corresponderá a la adsorción física en el soporte. La diferencia entre las dos isotermas en la región donde se hacen paralelas (generalmente a presiones cercanas a 100 torr) es considerada como la que representa la quimisorción de CO en el metal. También se realizaron algunas experiencias de adsorción sobre los soportes, con objeto de comprobar que no quimisorben H_2 ni CO.

Una vez que el catalizador se había estudiado, la muestra era pesada cuidadosamente, observándose mayores o menores pérdidas de peso en todos los catalizadores, tanto de hierro como de rutenio. Es-

ta pérdida de peso nos da información de la gasificación que sufre el soporte durante la reducción.

2.4.1.3.- Datos obtenidos a partir de las isotermas de quimisorción

A partir de las isotermas de quimisorción de H_2 y CO a 298 K se obtiene, en cada caso, la cantidad de gas quimisorbido por el catalizador metálico. Con este dato, se puede conocer el tamaño medio (\bar{d}) de las partículas metálicas, así como la dispersión (D) obtenida, la cual representa la proporción de átomos metálicos superficiales a átomos metálicos totales, pudiéndose calcular también la superficie metálica.

El tamaño medio de partícula metálica se ha calculado de la forma que a continuación se indica. Si suponemos partículas metálicas esféricas:

$$V = \text{Volumen} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \pi \frac{d^3}{6},$$

$$S = \text{Area externa} = 4 \pi r^2 = \pi d^2,$$

$$\frac{V}{S} = \frac{d}{6}$$

El diámetro medio de las partículas (\bar{d}) para un conjunto de partículas metálicas esféricas vendrá dado por:

$$\frac{\bar{d}}{6} = \frac{\sum_i V_i}{\sum_i S_i}$$

La dispersión metálica (D) se define como:

$$D = \frac{M_s}{M_t}$$

donde M_s es el número de átomos metálicos superficiales y M_t es el número total de átomos de metal en la muestra. La dispersión puede ser descrita también de la siguiente forma:

$$D = \frac{\sum_i S N_s}{\sum V N_v} = \left[\frac{N_s}{N_v} \right] \left[\frac{\sum_i S}{\sum V} \right] = \left[\frac{N_s}{N_v} \right] \frac{6}{\bar{d}} \quad (1)$$

donde N_s es el número de átomos superficiales por unidad de área de metal que se encuentra en la superficie (densidad superficial de sitios), y N_v es el número de átomos de metal por unidad de volumen (concentración atómica). Si tomamos como valor de la superficie media de los planos cristalográficos por átomo de metal los valores de $0,094 \text{ nm}^2$ en el caso del Fe (69) y de $0,0903 \text{ nm}^2$ para el Ru (70), N_s resulta ser igual a $10,6 \text{ atom. Fe/nm}^2$ y $11,07 \text{ atom. Ru/nm}^2$. Los valores de N_v se han calculado a partir de la densidad ($7,86 \text{ g/cm}^3$ para el Fe y $12,20 \text{ g/cm}^3$ para el Ru) resultando ser, por tanto, de 85 y 73 atom./nm^3 para el Fe y el Ru, respectivamente. Sustituyendo los valores de N_s y N_v en la ecuación (1) se obtiene:

para el hierro: $\bar{d} = \frac{0,75}{D} \text{ (nm)}$

y para el rutenio: $\bar{d} = \frac{0,91}{D} \text{ (nm)}$

El valor de D se ha calculado suponiendo que los átomos metálicos superficiales, M_s , quimisorben un átomo de H por átomo de metal y en el caso del CO se han supuesto diferentes estequiometrías CO/M_s ,

como se discutirá más adelante.

2.4.2. - Difracción de rayos X

El tamaño de las partículas metálicas soportadas puede determinarse mediante el uso del método que se denomina "ensanchamiento de la línea de difracción de rayos X". La presencia de pequeños cristales en una muestra policristalina causa un ensanchamiento en las líneas o picos de difracción, demostrándose (71) que el diámetro medio de los cristales está relacionado con el ensanchamiento (B) de los picos de difracción, mediante la ecuación:

$$\bar{d} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

donde K es una constante igual a 0,95 y relacionada con la forma del cristal y con la forma en que se define β y \bar{d} ; λ y θ son la longitud de onda de la radiación y el ángulo de Bragg, respectivamente. El ensanchamiento de un determinado pico de difracción, debido a los efectos del tamaño del cristal, debe corregirse con respecto a los efectos de ensanchamiento producidos por el aparato de rayos X (72), mediante la fórmula:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

donde b es la anchura del pico de difracción, producido bajo condiciones experimentales similares, de un material policristalino con un tamaño de cristal mayor de 100 nm y B la anchura del pico de difracción de la muestra objeto de estudio. La anchura de los picos de difracción B y b se deter-



mina en la altura media del pico.

En todos los difractogramas realizados en el presente trabajo se ha usado la radiación Cu K_{α} , cuya longitud de onda es de $\lambda = 0,15405 \text{ nm}$, eliminándose la radiación K_{β} mediante un filtro de Ni. El equipo de rayos X es un Philips, modelo PW 1730.

El pico elegido para la determinación del tamaño medio de partícula metálica ha sido tanto en el caso del Fe como en el del Ru aquel que presente la máxima intensidad de difracción. En el caso del Fe, este pico corresponde al plano cristalográfico de índices (110), que aparece a un ángulo de difracción $2\theta = 43,7^{\circ}$ (73). En el Ru, el pico aparece a un valor de $2\theta = 42,8^{\circ}$ y corresponde a la cara cristalográfica (101).

Como material policristalino para corregir el ensanchamiento del pico de difracción debido al equipo de medida, se ha utilizado alúmina, la cual posee un pico de difracción con intensidad máxima a un valor de $2\theta = 38,4^{\circ}$.

2.5. - ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN LAS REACCIONES DE METANACION Y DE FISCHER TROPSCH.

Para el estudio de la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación del CO se ha montado y puesto

a punto un sistema experimental, el cual pasaremos a describir en este apartado, así como la forma de obtener los resultados a partir de los datos experimentales obtenidos en este sistema.

2.5.1. - Descripción del sistema experimental

Un esquema del sistema utilizado se encuentra en la Figura 2.3. El microreactor de flujo, que fue construido en vidrio Pyrex, y que opera en forma diferencial, se introducía en un baño de arena fluida, modelo SBS - 4 de la casa Techne. El baño contiene partículas refractarias de arena ultrafina, las cuales son fluidizadas mediante una corriente de aire limpio y seco, obtenida de un compresor HPSO de Utile Engineering Co., LTD. De esta forma se asegura una temperatura uniforme y una buena transferencia de calor en el interior del baño. Se usó un controlador de temperatura Skil modelo 59 C/5122, conectado al baño para mantener la temperatura en el mismo. De este modo, las temperaturas del reactor pueden ser mantenidas con un error menor de $\pm 0,5$ K, desde la temperatura ambiente hasta 773 K. El control de la temperatura se realizó con el mismo equipo descrito en el sistema experimental de quimisorción de gases.

El pretratamiento de los catalizadores y las condiciones de reducción son iguales a los descritos en el apartado 2.3, con la diferencia de que, al terminar la reducción, se enfriaba la muestra hasta la temperatura de reacción, en corriente de H_2 , y cuando se alcanzaba la misma se introducía la mezcla CO y H_2 a los flujos necesarios. El sistema de reacción operaba a una presión próxima a la atmosférica. Los flujos

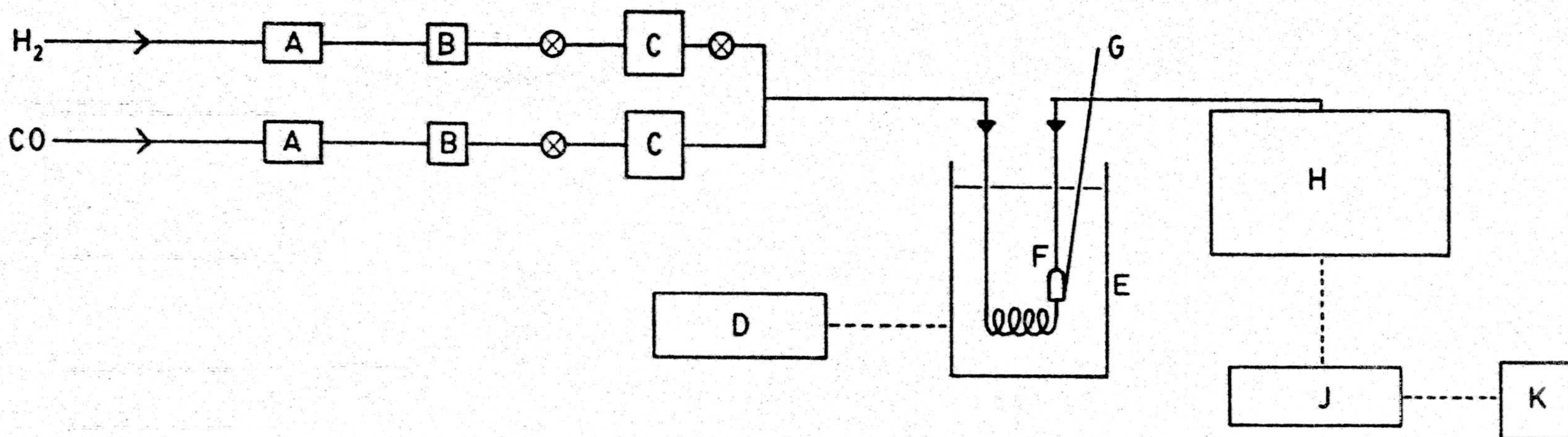


FIGURA 2.3.- Sistema experimental usado para el estudio de la reacción de hidrogenación del CO.

A, Desecador y tamiz molecular. B, Oxy-Trap. C, Medidores de flujo másico. D, Controlador de temperatura. E, Horno arena fluida. F, Reactor de vidrio. G, Sonda del termómetro digital. H, Cromatógrafo de gases. J, Integrador. K, Registro gráfico.

de CO y H₂ se controlaban en unos medidores de flujo másico Hastings-Raydist modelo Enall-50G, los cuales tienen una precisión de $\pm 0,1$ cm³ · min⁻¹. Se han usado velocidades espaciales altas, entre 1.000 y 4.000 hr⁻¹, con objeto de mantener la conversión alrededor del 5%. Estos niveles de conversión son típicos de un reactor diferencial; de este modo se minimizan los efectos de transferencia de masa y calor (3), eliminándose algunos efectos significativos como la inhibición en la producción de ciertos productos (8), y produciendo actividades con mínimas complicaciones debidas a reacciones secundarias (6). Los gases usados en la reacción eran de igual calidad y fueron purificados de la misma forma ya descrita en el apartado 2.4.1.1.

La muestra de catalizador (alrededor de 0,5 g) se situaba en el reactor en la corriente ascendente de los gases reaccionantes; el gas que salía del reactor era analizado periódicamente mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo 3920-B. El cromatógrafo dispone de una válvula dosificadora de 1 ml. de capacidad que permite la toma de muestras y la introducción semi-automática en la columna. Para la separación cromatográfica se ha usado un sistema de dos columnas Chromosorb 102 (12 ft, 60/80 mesh, 1/8 in.) utilizando un flujo de helio de 20 cm³ · min⁻¹ como gas portador. Para la elución de los productos y la buena separación de los mismos fue necesario utilizar temperatura programada. El programa que se encontró más idóneo fue el siguiente: temperatura inicial, 333 K; tiempo inicial, 4 min.; velocidad de calentamiento, 8 K/min.; temperatura final, 453 K; tiempo final, 16 min.

La determinación de los productos se hace mediante un de-

detector de hilo caliente, cuyas condiciones de trabajo son 473 K y 275 mA. La Señal del detector es enviada a un integrador de computación modelo "Minigrator" (Carlo Erba), cuyas principales características son las siguientes:

- Información del tiempo de retención de cada pico y área de los mismos.
- Rechazo de áreas de picos causados por el ruido de fondo y por el disolvente.
- Corrección automática de la línea base.
- Incremento programado de sensibilidad en la detección de picos, etc.

Por último, la señal procedente del cromatógrafo y a través del minigrator, es registrada gráficamente en un registro potenciométrico Perkin Elmer 56.

Este sistema analítico permite la determinación simultánea de metano, dióxido de carbono, y de los hidrocarburos de dos a seis átomos de carbono, separando las olefinas de las parafinas. Los picos de hidrógeno y monóxido de carbono no pudieron ser bien resueltos, ya que para dicha separación se necesitaría programa con temperatura subambiente en el cromatógrafo.

El calibrado del cromatógrafo de gases y del integrador se realizó con mezclas de gases patrones, que fueron suministrados por Supelco, Inc., las cuales implican un error inferior a $\pm 2\%$. Por último, destacaremos que la desviación sobre la media de una serie de determinaciones no superó, en ninguno de los gases analizados, el 2% .

2. 5. 2. - Obtención de resultados

A partir de los datos obtenidos en el sistema experimental anteriormente descrito, se determinaron una serie de parámetros, que caracterizan el comportamiento del catalizador en la reacción (74), los cuales definiremos a continuación.

En primer lugar, se calculó el porcentaje de conversión (C), de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C = 100 \times \frac{\sum_{n=1}^{n=5} n (C_n H_{2n+2}) + \sum_{m=2}^{m=5} m (C_m H_{2m}) + (CO_2) \text{ producido}}{(CO) \text{ entrada}}$$

donde las fórmulas entre paréntesis son las cantidades producidas del compuesto representado; los demás índices tienen el significado habitual.

También se ha calculado el porcentaje de selectividad (S) para la producción de hidrocarburos, definido como:

$$S = 100 \times \frac{\sum_{n=1}^{n=5} n (C_n H_{2n+2}) + \sum_{m=2}^{m=5} m (C_m H_{2m})}{\sum_{n=1}^{n=5} n (C_n H_{2n+2}) + \sum_{m=2}^{m=5} m (C_m H_{2m}) + (CO_2) \text{ producido}}$$

Las actividades de formación de metano y de conversión de CO se determinaron basándose en:

a) el flujo de CO

- b) un balance de átomos de carbono en los productos resultantes que contienen carbono.
- c) en el CO no reducido.

La composición de todas las especies que contienen carbono en la corriente de salida se obtiene directamente del análisis cromatográfico del gas, excepto el CO que se calcula como la diferencia entre el CO que entra y el convertido a hidrocarburos ó CO₂. Por tanto, la actividad de formación de una especie concreta que contiene carbono se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$r_i = \frac{44,61 \text{ } \mu\text{ moles}}{\text{cm}^3 \text{ (CNPT) gas}} \cdot \frac{\text{min.}}{60\text{s}} \cdot \frac{X_i \cdot F_{\text{CO}}}{W}$$

donde r_i es la actividad de la especie i en $\mu\text{ moles/s.g-cat}$; X_i es la fracción molar de la especie i , teniendo en cuenta todos los compuestos salientes del reactor que contienen carbono; F_{CO} es el flujo de CO que pasa a través del reactor en $\text{cm}^3 \text{ (CNPT)} \cdot \text{min}^{-1}$ y W la masa de catalizador en gramos.

También se tabuló la distribución de productos completa y, a partir de ella, se calculó la relación entre olefinas y parafinas producidas en la reacción.

III. - RESULTADOS Y DISCUSION

III. - RESULTADOS Y DISCUSION

En el presente capítulo se expondrán los resultados obtenidos al aplicar los métodos descritos en el capítulo anterior a los catalizadores preparados y se procederá a la discusión de los mismos. El esquema que se seguirá para su desarrollo será el siguiente: a) caracterización de los soportes, b) caracterización de los catalizadores y c) estudio de la reactividad y selectividad de los mismos en la reacción de hidrogenación del CO.

3.1. - CARACTERIZACION DE LOS SOPORTES

Los soportes utilizados, como ya se indicó, fueron el carbón Saran (S) y aquellos que resultan al tratarlo con NH_3 a diferentes temperaturas (SN600 y SN750), así como aquellos procedentes del tratamiento con HNO_3 (SO y SO650). En este apartado nos referiremos fundamentalmente a ellos. También se ha usado un negro de carbón grafitizado, no poroso, que se denomina V3G, el cual ya fue caracterizado anteriormente (54, 75).

La caracterización de los soportes se ha realizado mediante adsorción física de gases y porosimetría de mercurio. La adsorción física de gases se ha llevado a cabo usando N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K; estos dos adsorbatos, a las temperaturas señaladas, se recomiendan en el caso de carbones activos, en los cuales es característico que la mayor par

te de la superficie desarrollada se encuentre en la región de los microporos y la zona inferior de los mesoporos. El uso de N_2 a una temperatura tan baja como 77 K podría tener el inconveniente de que el adsorbato no fuera accesible a toda la superficie del carbón si los poros presentan contricciones de dimensiones similares a las de las moléculas del adsorbato; esto daría como resultado una superficie específica más pequeña que la real. Por otra parte, también presenta el problema de que, en sólidos muy microporosos, el adsorbato se encuentra como líquido llenando los microporos, pudiendo conducir a valores de superficie específica mayores que la real. Por estas razones es conveniente, además, determinar la superficie con otro adsorbato, como CO_2 , con el cual se puede trabajar a temperaturas más altas que con N_2 ; de esta forma, se puede tener una medida más correcta de la superficie total del carbón (62), poniendo por otra parte en evidencia los fenómenos que, debido a contricciones o condensación, pueden aparecer con el N_2 .

Los datos experimentales obtenidos, a partir de los cuales se han representado las correspondientes isotermas de adsorción, se encuentran en el apéndice A, Tablas A. 1-A. 10. En la Figura 3.1 se han representado las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre los diferentes soportes, mientras que en la Figura 3.2 se han representado las correspondientes isotermas de adsorción de CO_2 a 298 K. Las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K son todas del tipo I y las de CO_2 a 298 K probablemente lo sean también (no se puede comprobar, dada la baja presión relativa, $<14 \cdot 10^{-3}$, que se puede alcanzar a esta temperatura), lo cual es característico de sólidos fundamentalmente microporosos. Con respecto a las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K (Figura 3.1) hay que destacar lo si

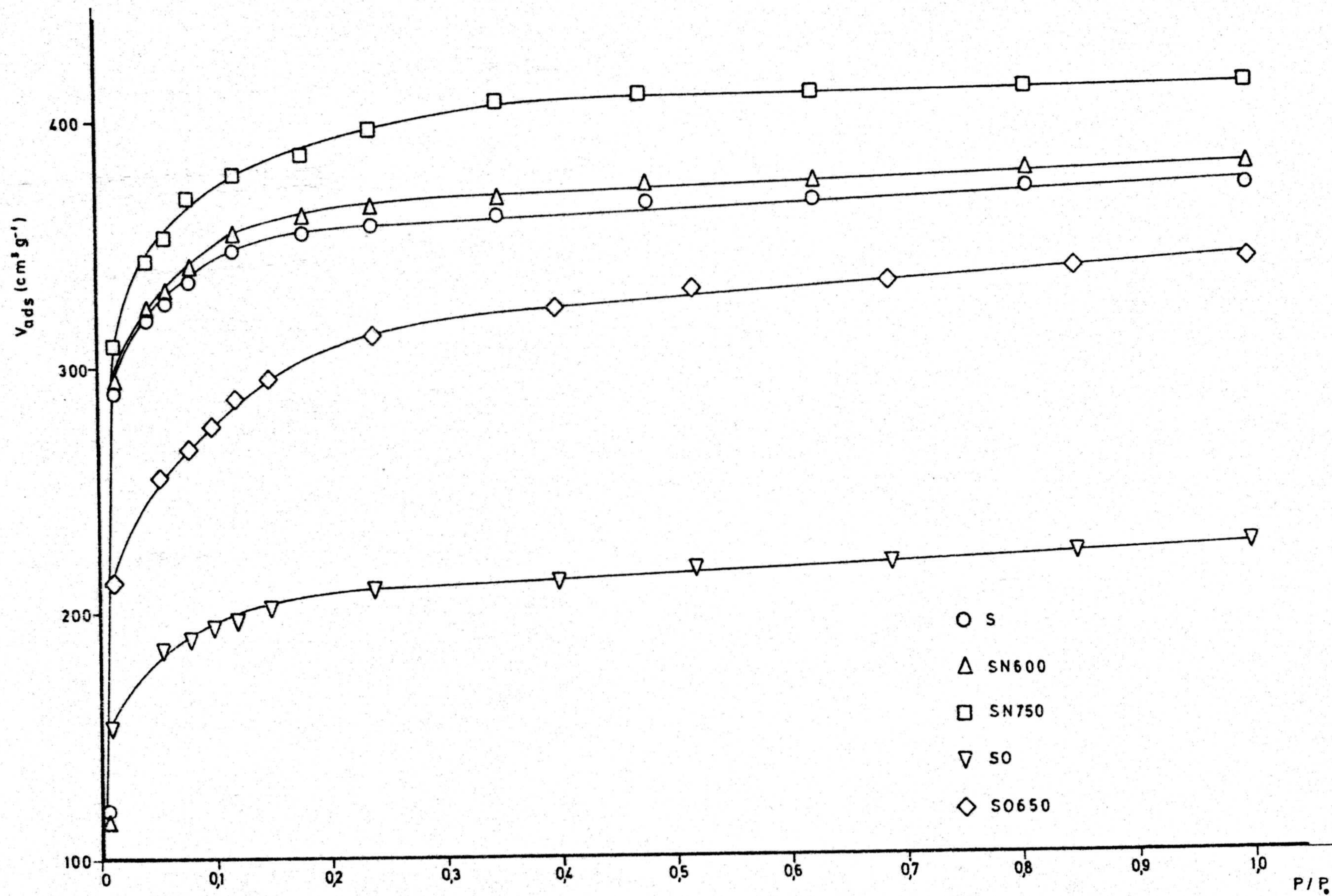


FIGURA 3.1.- Isothermas de adsorción de N₂ (77 K) sobre los soportes

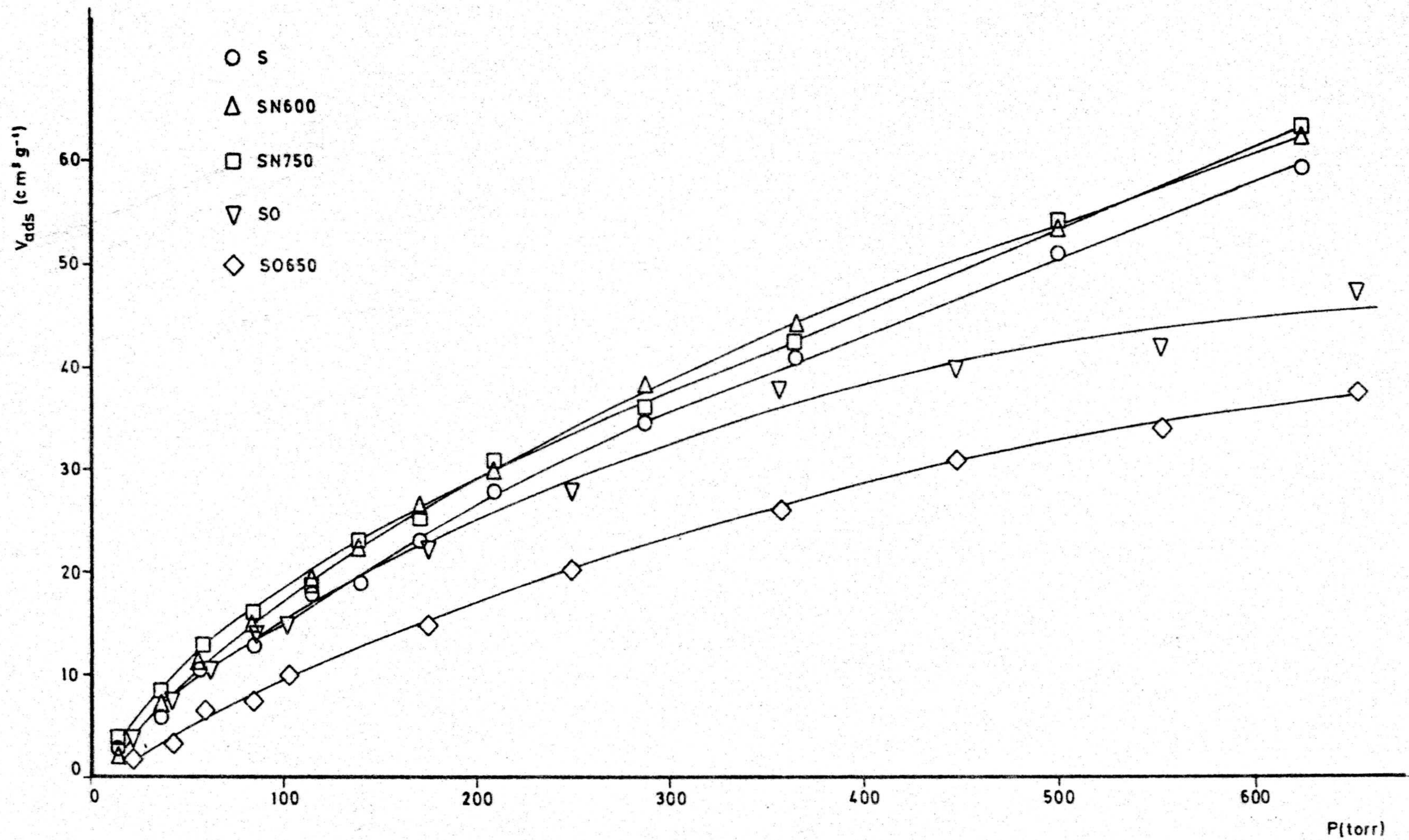
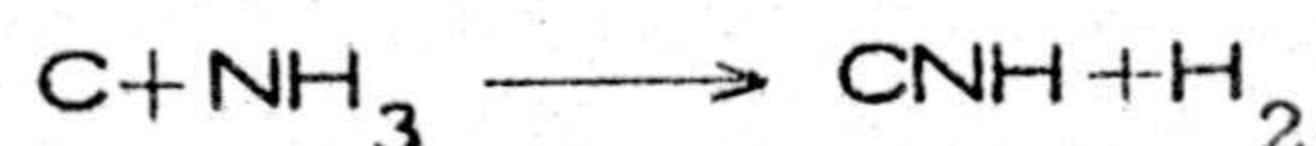


FIGURA 3.2.- Isotermas de adsorción de CO₂ (298 K) sobre los soportes

guiente: en las isotermas correspondientes a las muestras original y nitrógenadas, la adsorción, para una presión determinada, aumenta ligeramente a medida que lo hace el contenido en N del soporte; es decir, sigue la pauta $SN750 > SN600 \geq S$. Esto es lógico, pues el proceso seguido para introducir complejos superficiales de N entraña, además, una ligera gasificación del carbón, de acuerdo con la reacción (51):



Por otra parte, se observa que el tratamiento con HNO_3 para obtener la muestra SO, produce una disminución acusada de la adsorción para una presión determinada. Como es conocido (55), este tratamiento va a producir una fijación de oxígeno en sitios activos de la superficie carbonosa, tales como las entradas de los microporos, dando lugar a que los grupos fijados (carboxílicos, cetónicos, quinónicos, fenólicos, lactónicos, etc.) produzcan un efecto de bloqueo superficial al N_2 a 77 K. Por ello, cuando la muestra SO se calienta a 923 K en atmósfera inerte para dar la muestra SO650, los grupos superficiales que se desorben en el proceso son fundamentalmente aquellos que lo hacen en forma de CO_2 (55, 76), lo que lleva consigo que al mismo tiempo de esta desorción se produzca una ligera gasificación del soporte, aumentando por tanto la cantidad de N_2 adsorbida a 77 K para una presión determinada.

Las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K se han analizado mediante la aplicación de la ecuación B. E. T. (77) a los resultados experimentales, en el rango de presión relativa en el que esta ecuación se cumple mejor ($0,01 < \frac{P}{P_0} < 0,18$); las superficies aparentes calculadas se encuentran en la Tabla 3. 1. Puesto que las isotermas son de tipo I, se ha

podido determinar el volumen de poros lleno con N_2 líquido a diferentes presiones relativas (0,01, 0,1, 0,2, y 0,95) y en la citada Tabla 3.1 se han expresado los porcentajes de poros llenos a dichas presiones relativas. De esta forma se puede obtener una idea muy aproximada de la evolución de la porosidad del carbón con los distintos tratamientos.

Las isothermas de adsorción de CO_2 a 298 K se han analizado de acuerdo con el método de Dubinin-Radushkevich (D.R.) (78); a partir de esta ecuación se ha obtenido un valor de V_0 (volumen de microporos), el cual se ha expresado como valor de superficie aparente, columna 7 y también como volumen de microporos accesible a este adsorbato, expresado como líquido (columna 8). Por último, en la columna 9 se expresa la relación entre S_{CO_2} y S_{N_2} , la cual va a dar una medida de la accesibilidad de los dos adsorbatos a la superficie interna del soporte.

En el caso de la muestra original y las nitrogenadas, y a la vista de los resultados expresados en la Tabla 3.1, se puede decir que son muestras con una alta superficie aparente, desarrollada fundamentalmente en la zona de microporos, puesto que alrededor del 90% de la porosidad total se encuentra en esta zona; tanto la S_{CO_2} como la S_{N_2} son prácticamente coincidentes, lo que indicaría la inexistencia de constricciones en los poros, siendo por otra parte la microporosidad también bastante coincidente, tanto en el caso de calcularla a partir de N_2 a 77 K como de CO_2 a 298 K. Es de destacar que las muestras S y SN600 son prácticamente coincidentes, como se deduce de los valores de los cociente $V_{0,01}/V_{0,95}$, $V_{0,1}/V_{0,95}$ y $V_{0,2}/V_{0,95}$, que son prácticamente idénticos para las dos muestras. Estos cocientes indican que las mues-

TABLA 3.1

CARACTERISTICAS SUPERFICIALES DE LOS SOPORTES

Soporte	N ₂ (77K)					CO ₂ (298K)		$\frac{S_{CO_2}}{S_{N_2}}$	Porosim. mercurio V > 3,7nm r ³ .g ⁻¹ (cm ³ .g ⁻¹)
	S _{N₂} (m ² .g ⁻¹)	V _{0,95} (cm ³ .g ⁻¹)	$\frac{V_{0,01}}{V_{0,95}}$	$\frac{V_{0,1}}{V_{0,95}}$	$\frac{V_{0,2}}{V_{0,95}}$	S _{CO₂} (m ² .g ⁻¹)	V _{micro} V ₀ (cm ³ .g ⁻¹)		
S	1349	0,59	0,67	0,93	0,96	1424	0,58	1,05	0,05
SN600	1366	0,60	0,66	0,92	0,96	1458	0,60	1,07	-
SN750	1483	0,65	0,61	0,91	0,96	1421	0,56	0,96	0,07
SO	753	0,36	0,68	0,86	0,92	985	0,40	1,31	0,07
SO650	1122	0,54	0,61	0,81	0,90	1019	0,42	0,91	0,09

tras son esencialmente microporosas pero, además, que la distribución de microporosidad es estrecha, con dimensiones equivalentes a una o dos veces la de la molécula de nitrógeno, es decir, de 0,4 a 0,7 nm. Por otra parte, dado el alto valor de $V_{0,2}/V_{0,95}$ (0,96), la mesoporosidad de las muestras es menor del 4% de la porosidad total. Sin embargo, la muestra SN750 es algo diferente porque, aún cuando el porcentaje de mesoporos es el mismo (4%) la proporción de microporos pequeños es menor (61% frente a 66 ó 67% en las otras dos). Esto es lógico, puesto que al calentar a 1023 K se ha producido una pequeña gasificación del carbón, preferentemente en dichos microporos pequeños, que se ensanchan ligeramente. Esta es la razón por la que el volumen de microporos deducido de la adsorción de CO_2 a 298 K es menor que el calculado por adsorción de N_2 a 77 K, que, a su vez, es superior a los de las muestras S y SN600.

Con respecto al proceso de oxidación con HNO_3 al que se sometió la muestra original S con objeto de introducir diferentes complejos superficiales de oxígeno, cabe decir que en la obtención de la muestra SO han quedado zonas de la superficie inaccesibles al N_2 a 77 K, debido al bloqueo superficial que ejercen los complejos de oxígeno, los cuales estarían, en cierta medida, taponando una parte de los microporos. Efectivamente los datos de la Tabla 3.1 muestran, que existe bastante diferencia entre S_{CO_2} y S_{N_2} , lo cual indicaría la mayor accesibilidad del CO_2 a estas zonas con constricciones superficiales respecto al N_2 a las temperaturas usadas. Además, el volumen de microporos determinado a partir de CO_2 a 298 K es mayor que el calculado con N_2 a 77 K.

La porosidad de la muestra SO es pues ligeramente diferente a la de las muestras anteriores; así aunque el porcentaje de microporos

llenos a $P/P_0 = 0,01$ es casi coincidente con el de las muestras S y SN600, el porcentaje de microporos llenos a $P/P_0 = 0,1$ es significativamente inferior, mientras que ha aumentado el porcentaje de mesoporos. De esto se deduce que el tratamiento con HNO_3 ha producido un ligero ensanchamiento de la microporosidad en beneficio de la mesoporosidad (no hay que olvidar que estos datos son porcentuales y no absolutos, por lo que no contradicen lo mencionado anteriormente acerca de las constricciones).

Cuando la muestra SO se calienta a 923 K en atmósfera inerte para dar la SO650, se produce una nueva modificación de la porosidad en el sentido de disminuir el porcentaje de microporos pequeños llenos a $P/P_0 = 0,1$, manteniéndose casi invariable a $P/P_0 = 0,2$, lo que indica que ahora hay más microporos de mayores dimensiones. Por otra parte, la S_{N_2} ha aumentado considerablemente, haciéndose ligeramente superior a la S_{CO_2} y confirmando la eliminación de constricciones en la entrada de los microporos como consecuencia de la gasificación experimentada por el calentamiento a 923 K. Además, al igual que en la muestra SO, el porcentaje de mesoporos ya se aproxima al 10%.

Como ya se indicó en el apartado 2.2.3, se ha llevado a cabo la realización de porosimetrías de mercurio en los soportes; los resultados obtenidos se dan en el apéndice A, Tablas A.11 - A.14 y, a partir de ellas, se han construido las representaciones integrales que aparecen en la Figura 3.3. El valor del volumen de mercurio penetrado a 2000 Kg./cm² corregido con el volumen que penetró en los espacios interparticulares (a una presión de 4 Kg./cm²) se expresa en la Tabla 3.1; este volumen es el necesario para llenar los poros de tamaño superior a 3,7 nm.

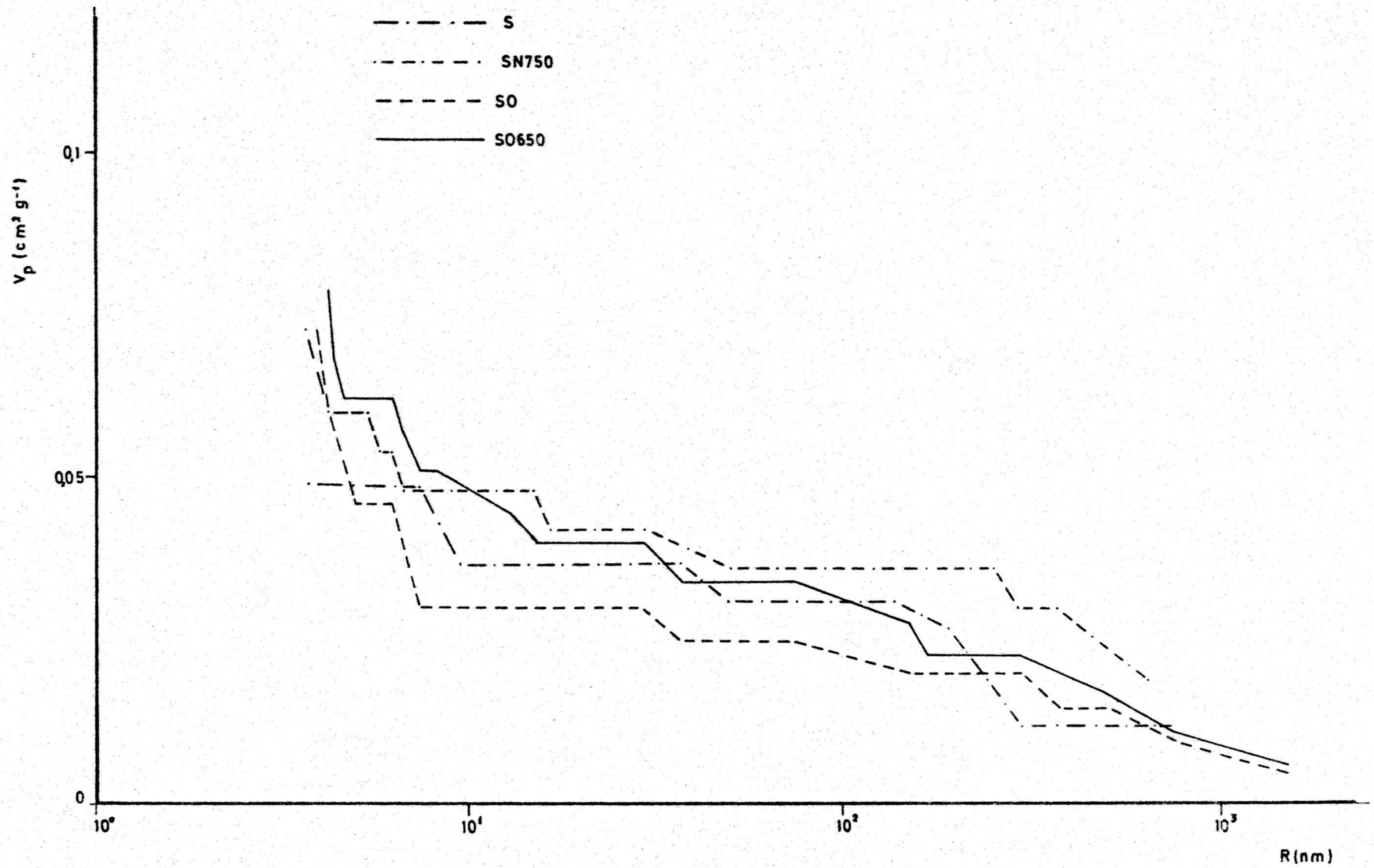


FIGURA 3.3.- Porosimetría de mercurio

de radio, es decir, aquellos que están en la región de macroporos y parte de los mesoporos. Como puede observarse en la Tabla 3.1, este volumen es muy pequeño en comparación al de microporos, dándose por otra parte un ligero aumento al pasar de la muestra S a la SN750 y de la S a la SO, lo que indica que ha habido en estos procesos una ligera gasificación del carbón.

Otro de los carbones usado como soporte ha sido el V3G, el cual es un negro de carbón grafitizado con una alta homogeneidad superficial, esencialmente no poroso y que posee una superficie específica de $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, calculada a partir del método B.E.T. aplicado a la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K (54, 75).

3.2. - CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES METALICOS SOPORTADOS

Los catalizadores metálicos, una vez preparados y reducidos de acuerdo con lo que se especificó en el apartado 2.3, se caracterizan mediante la quimisorción de H_2 y CO para conocer la dispersión metálica conseguida y el tamaño medio de partícula obtenido, el cual también se estudió mediante difracción de rayos X. Además, con objeto de conocer los posibles cambios en porosidad y superficie del soporte durante el tratamiento previo de reducción al que fue sometido el catalizador metálico, se estudió la adsorción física de N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K en dichos catalizadores reducidos. Se empezará por el análisis de los resul-

tados obtenidos en la caracterización superficial de los catalizadores metálicos soportados, una vez reducidos.

3.2.1. - Características superficiales de los catalizadores reducidos

Como es conocido (18, 79), tanto el Fe como el Ru son buenos catalizadores metálicos para la gasificación del carbón; este hecho hizo pensar que en el tratamiento de reducción que se seguía para obtener el metal en estado elemental podía ocurrir una gasificación del soporte que diera lugar a una variación en la porosidad y superficie específica del mismo. Los datos de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K sobre los catalizadores reducidos se encuentran en el apéndice B (Tablas B.1-B.26) y de ellas se han obtenido los resultados expresados en la Tabla 3.2. Las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre los diferentes catalizadores reducidos se recogen en las Figuras 3.4 a 3.6, mientras que en las Figuras 3.7 a 3.9 se han representado las correspondientes isotermas de adsorción de CO_2 a 298 K.

En primer lugar, si se compara el soporte S (Tabla 3.1) con el catalizador S-5,2% Fe (Tabla 3.2) preparado a partir de él y reducido a 673 K durante 16 horas, se puede comprobar que se ha producido una ligera disminución de la superficie aparente, especialmente la medida con CO_2 a 298 K, que lleva consigo una disminución del volumen de microporos. En lo que respecta a la porosidad, no parece haberse afectado de modo apreciable, puesto que los porcentajes de poros llenos a $P/P_0 = 0,1$

TABLA 3.2

CARACTERISTICAS SUPERFICIALES DE LOS CATALIZADORES REDUCIDOS

Catalizador	Condiciones reducción T(K) t(h)		N ₂ (77K)					CO ₂ (298K)		$\frac{S_{CO_2}}{S_{N_2}}$	Pérdida de peso (%)
			S_{N_2} (m ² .g ⁻¹)	$V_{0,95}$ (cm ³ .g ⁻¹)	$\frac{V_{0,01}}{V_{0,95}}$	$\frac{V_{0,1}}{V_{0,95}}$	$\frac{V_{0,2}}{V_{0,95}}$	S_{CO_2} (m ² .g ⁻¹)	V_{micro} V_o (cm ³ .g ⁻¹)		
S - 5,2% Fe	673	16	1250	0,55	0,71	0,92	0,96	1178	0,48	0,94	8
SN600 - 5,2% Fe	"	"	1290	0,57	0,69	0,92	0,96	1200	0,49	0,93	8
SN750 - 5,0% Fe	"	"	1384	0,62	0,68	0,91	0,95	1345	0,55	0,97	8
SO - 5,0% Fe	"	"	897	0,48	0,53	0,74	0,84	566	0,18	0,63	38
SO650 - 4,6% Fe	"	"	1048	0,51	0,61	0,81	0,91	1067	0,34	1,02	11
S - 5,2% Fe	723	16	1472	0,87	0,49	0,67	0,74	982	0,40	0,67	37
SN750 - 5,0% Fe	"	"	1544	0,85	0,53	0,72	0,79	1142	0,47	0,74	30
S - 5,4% Fe (P)	673	16	1230	0,58	0,71	0,87	0,91	1225	0,50	0,99	20
SN600 - 5,5% Fe (P)	"	"	1231	0,58	0,66	0,83	0,89	1210	0,50	0,98	21
SN750 - 5,7% Fe (P)	"	"	1312	0,63	0,65	0,83	0,89	1194	0,49	0,91	21
S - 4,7% Ru	673	16	1212	0,58	0,74	0,89	0,93	1308	0,54	1,08	12
SN750 - 4,5% Ru	"	"	1366	0,62	0,72	0,87	0,93	1238	0,51	0,91	11
SO650 - 4,6% Ru	"	"	935	0,51	0,57	0,75	0,83	731	0,30	0,78	33

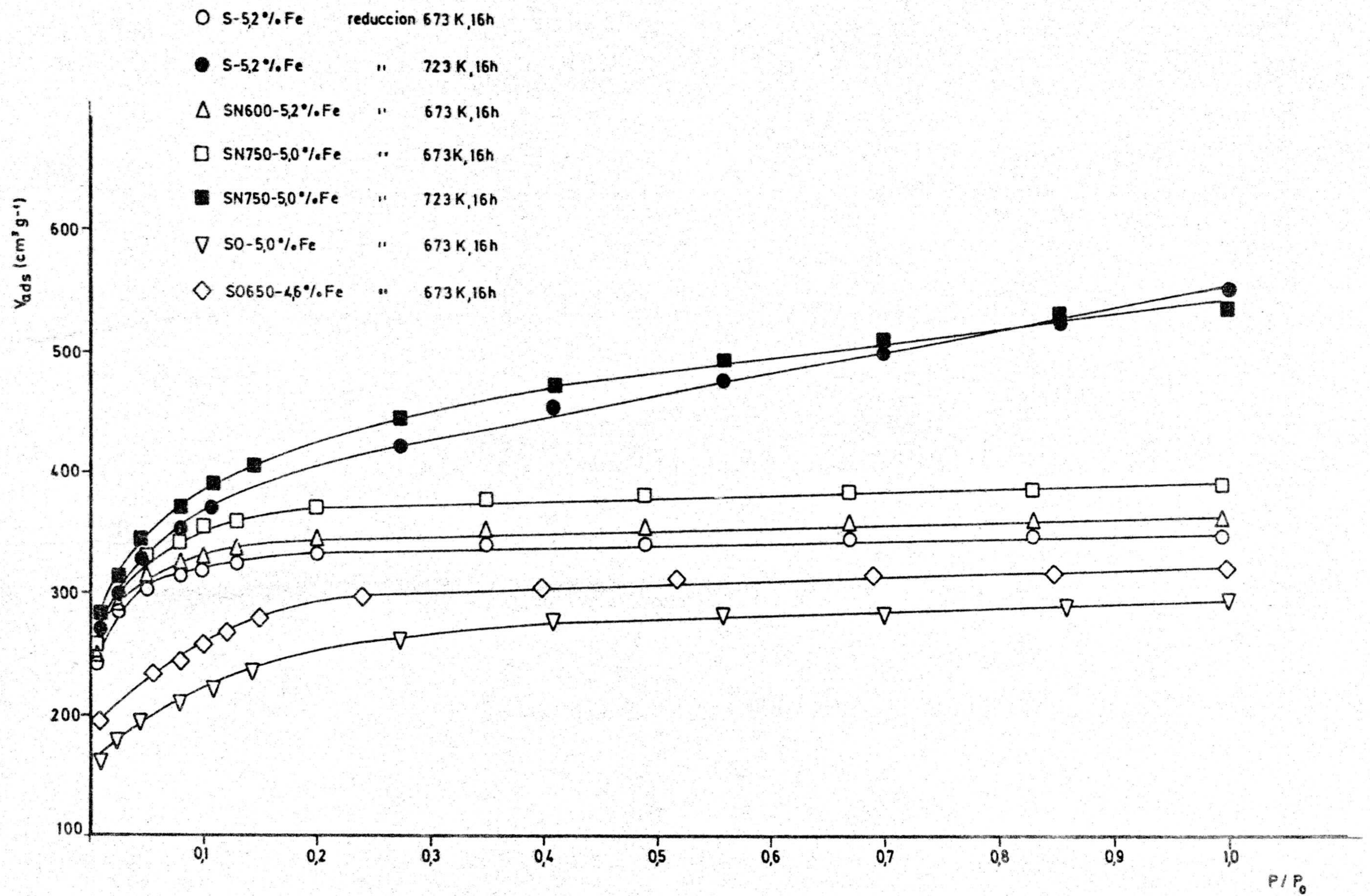


FIGURA 3.4. - Isothermas de adsorción de N₂ (77 k) en los catalizadores de hierro reducidos

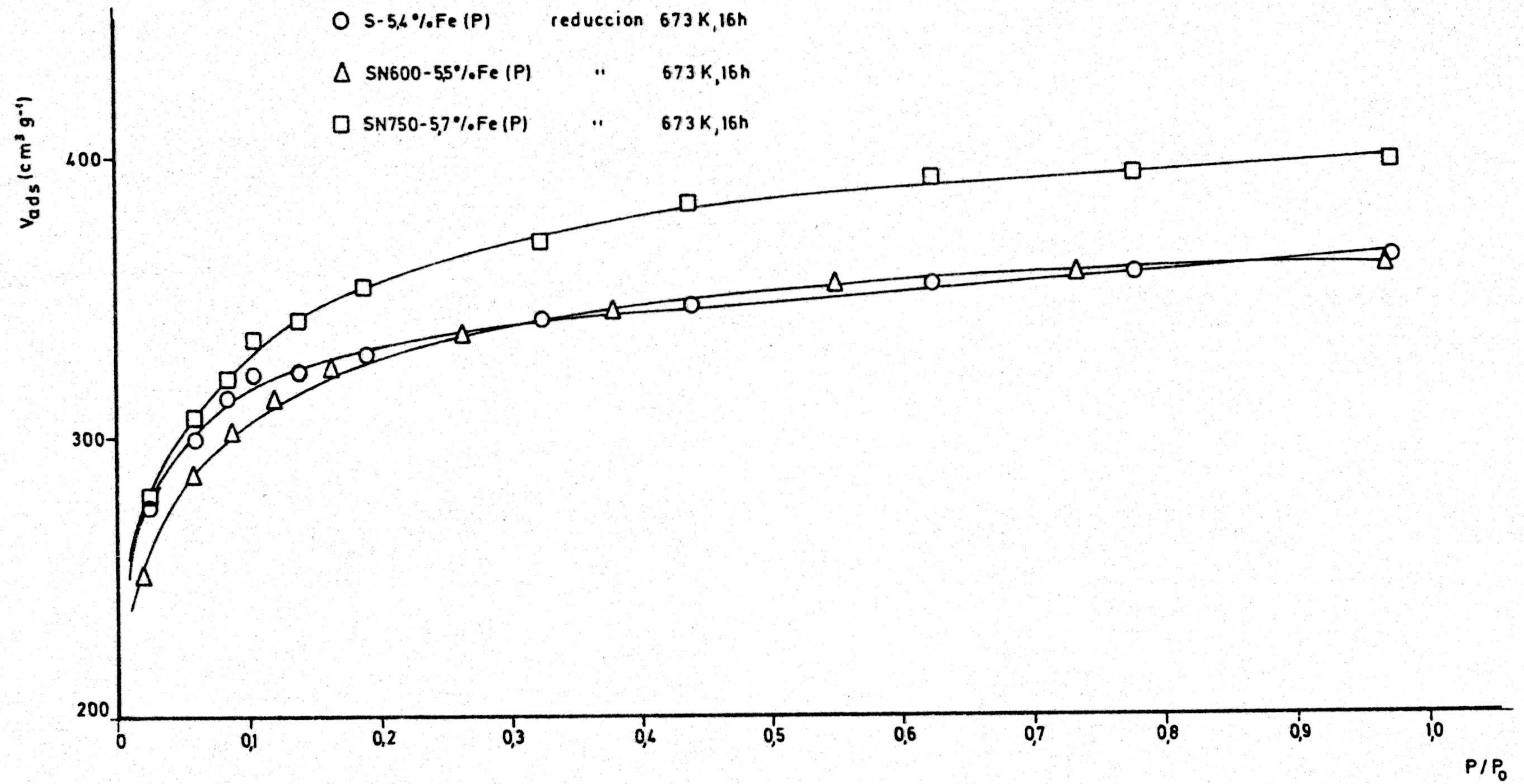


FIGURA 3.5.- Isothermas de adsorción de N₂ (77 K) en los catalizadores de hierro reducidos

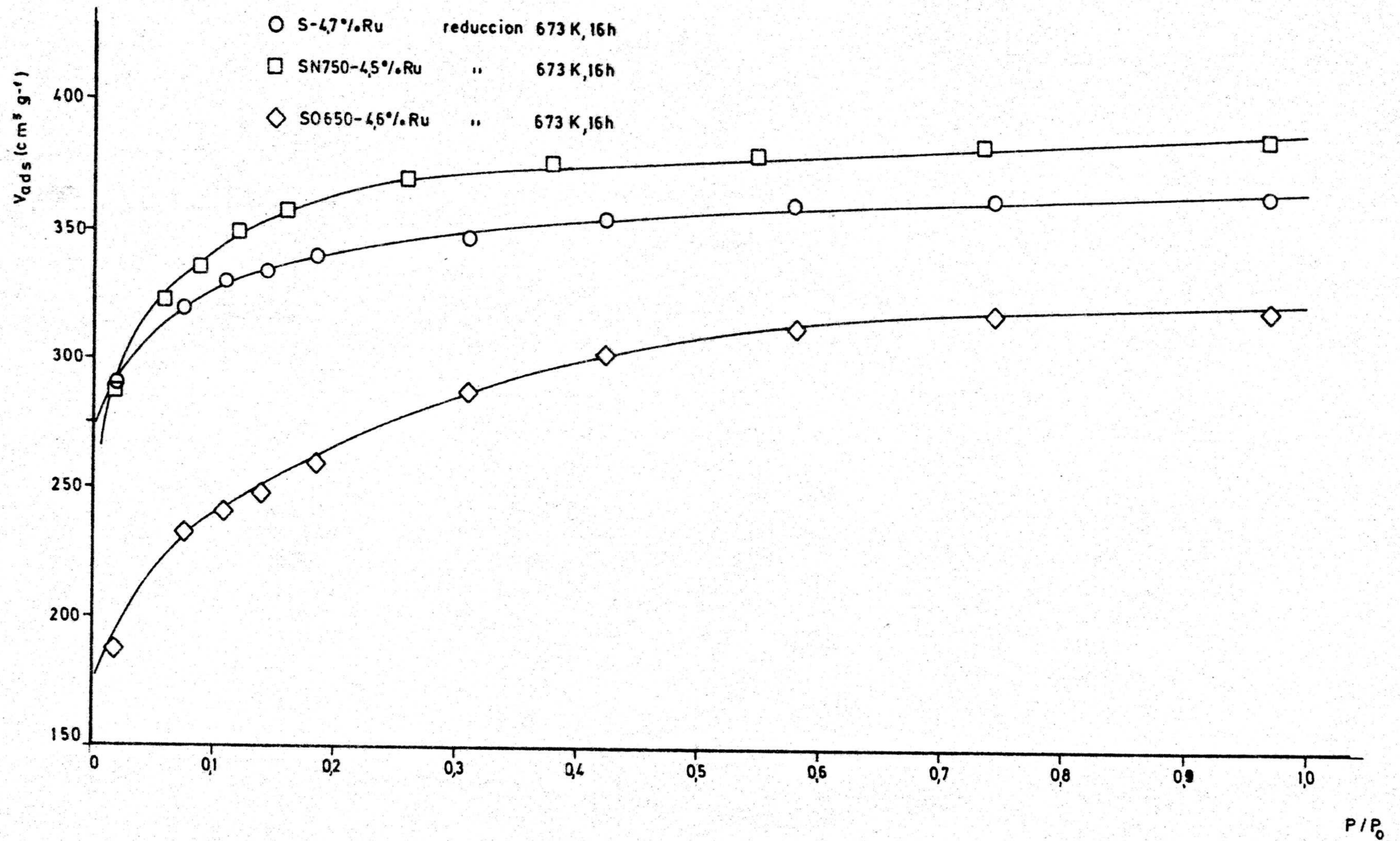


FIGURA 3.6. - Isotermas de adsorción de N₂ (77 K) en los catalizadores de rutenio reducidos

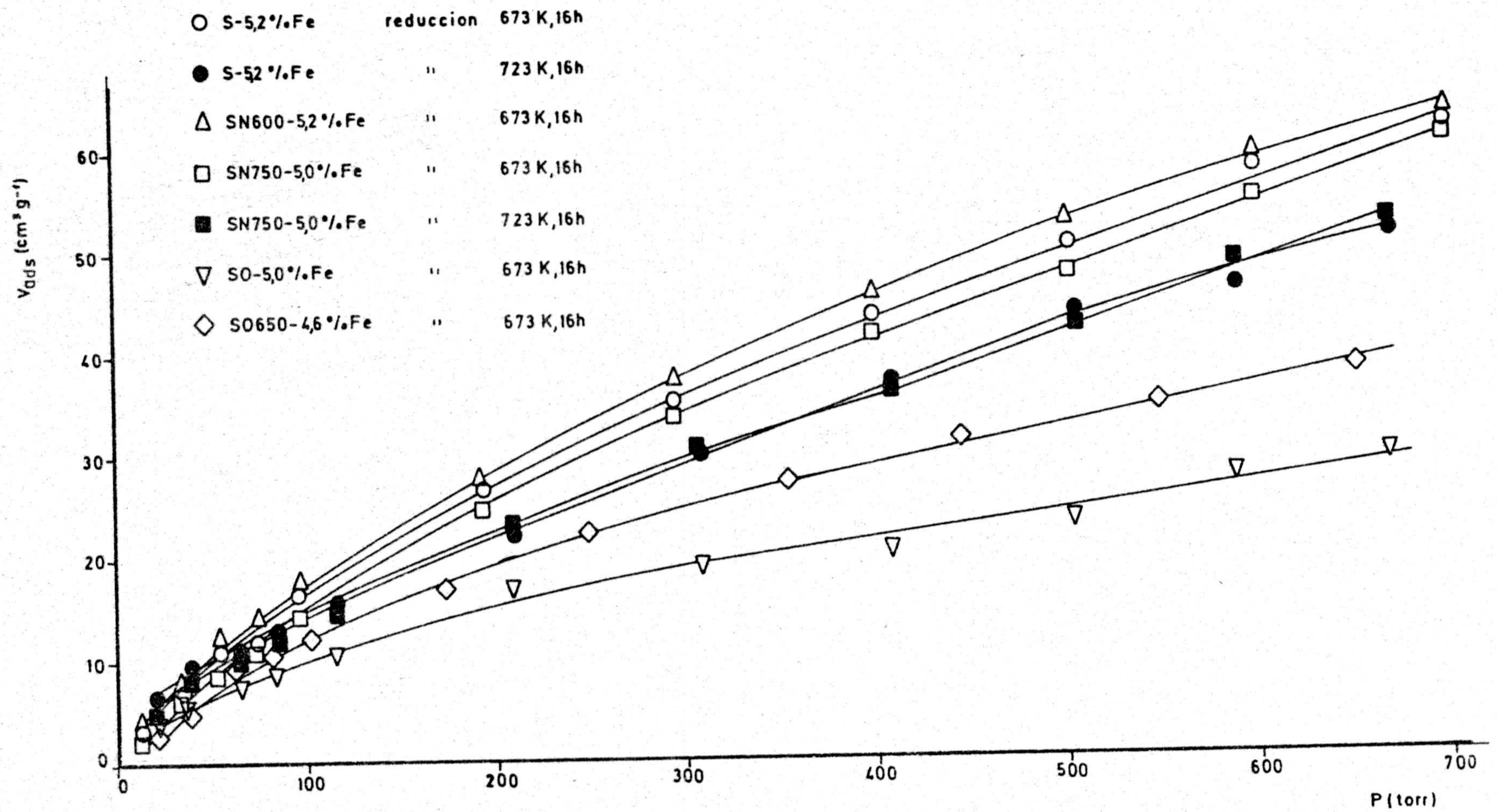


FIGURA 3.7.- Isotermas de adsorción de CO_2 (298 K) en los catalizadores de hierro reducidos

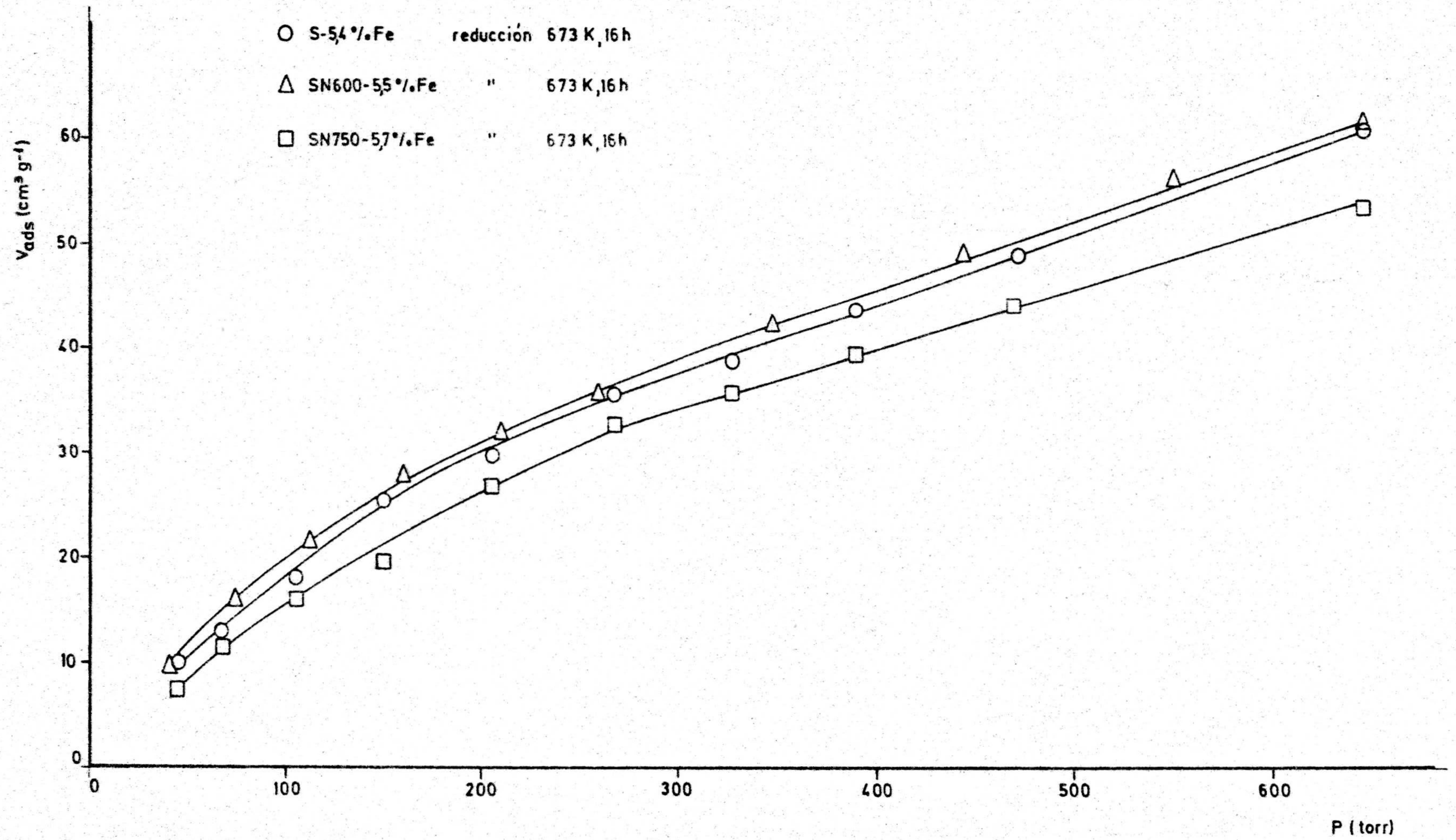


FIGURA 3.8. - Isotermas de adsorción de CO₂ (298 K) en los catalizadores de hierro reducidos

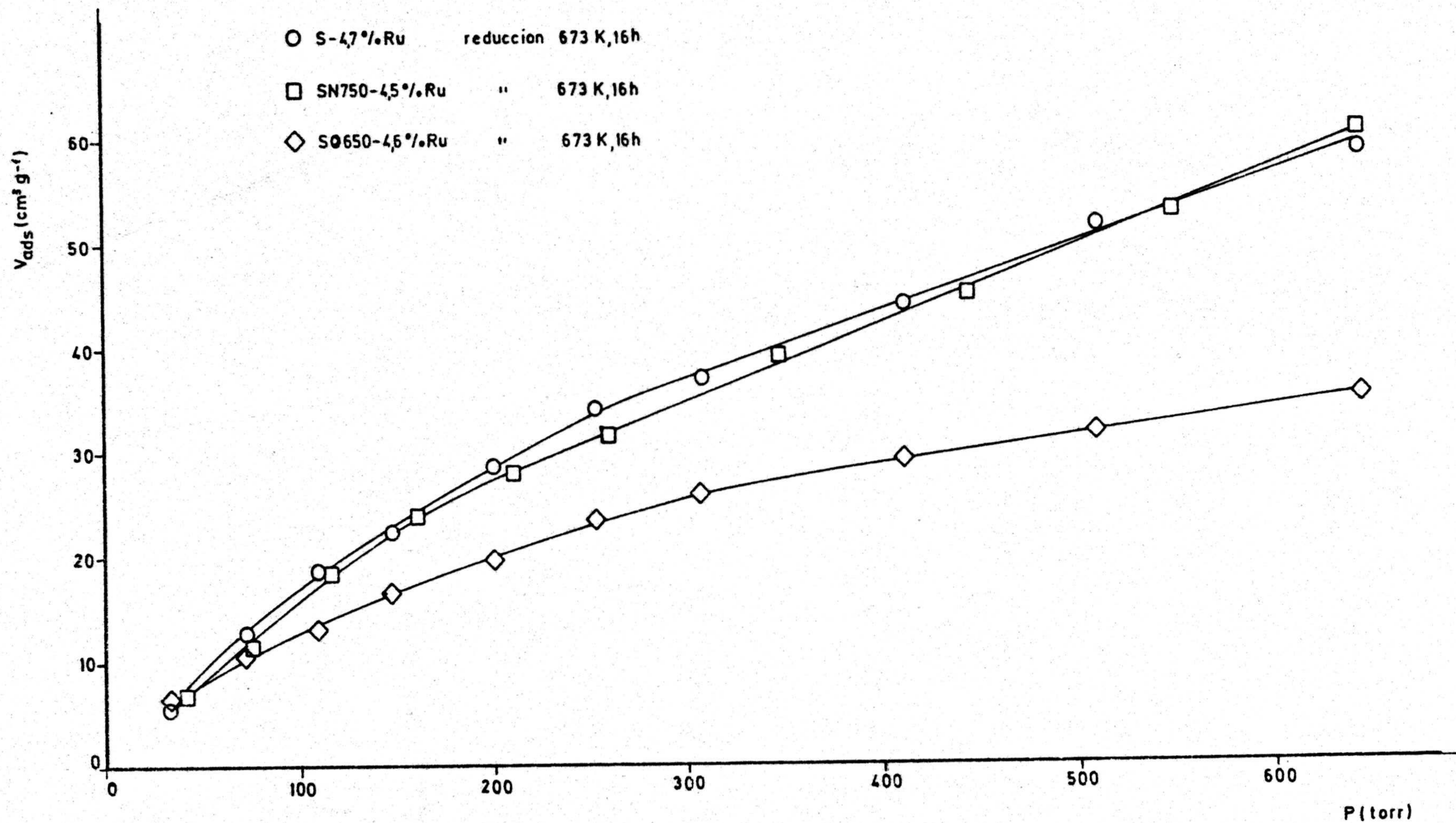


FIGURA 3.9. - Isotermas de adsorción de CO_2 (298 K) en los catalizadores de rutenio reducidos

y $P/P_0 = 0,2$ son prácticamente coincidentes en las dos muestras y tan solo se aprecia un ligero aumento a $P/P_0 = 0,01$ en el catalizador.

En lo que respecta a los catalizadores preparados a partir de las muestras nitrogenadas usando nitrato férrico como sal precursora y reducidos a 673 K durante 16 horas, se puede apreciar en las Tablas 3.1 y 3.2 (al compararlos con los soportes originales) que de nuevo se ha producido una ligera disminución de la superficie aparente, sin modificarse apenas la distribución de porosidad en el intervalo hasta $P/P_0 = 0,2$. La situación es totalmente diferente si dichos catalizadores se reducen a 723 K durante 16 horas, puesto que ahora ha aumentado S_{N_2} con respecto al soporte original y se ha modificado sustancialmente la distribución de tamaños de poros. Así, los datos de la Tabla 3.2 vienen a demostrar que disminuye el porcentaje de microporos a costa de un aumento en el número de mesoporos (correspondientes a poros que se llenan a $P/P_0 > 0,2$). Esto puede comprobarse también en la Figura 3.4, en la que se observa un cambio en la forma de las isotermas de adsorción de N_2 , cuando la reducción se realiza a 723 K. Por Tanto, un aumento de 50 K en la temperatura de reducción del catalizador produce una notable gasificación del soporte, especialmente de los poros de menores dimensiones. Es de destacar que, aunque se produce gasificación en los dos catalizadores reducidos a 723 K, ahora la gasificación es menor, como cabría esperar, en la muestra SN750 - 5,0% Fe, la cual ya había sido calentada a 1023 K antes de la preparación del catalizador. En cualquier caso, la reducción a 723 K lleva consigo el que se pierda un peso de alrededor de 4 veces mayor que en los mismos catalizadores reducidos a 673 K y, por supuesto, dicha pérdida de peso no puede ser debida únicamente al peso

de sal metálica (nitrato de hierro) a metal libre. Aun cuando la gasificación experimentada por los catalizadores durante la reducción lleva consigo una variación en la distribución de poros (que puede ser beneficiosa desde el punto de vista de la accesibilidad de los gases reactivos al metal del catalizador), sin embargo, si la pérdida de peso es considerable puede llevar paralela una notable sinterización del hierro, causando una disminución en la quimisorción y en la actividad catalítica. Este punto se discutirá más adelante en la caracterización de los catalizadores.

La variación de las características superficiales de los catalizadores preparados a partir del pentacarbonilo de hierro y reducidos con respecto a la de los soportes es, en general, bastante similar a la que se da con aquellos que fueron preparados con nitrato férrico y reducidos a 673 K. Si se comparan los resultados obtenidos para los catalizadores preparados a partir de estos dos compuestos de hierro (Tabla 3.2) se observa que para un mismo soporte hay una ligera variación en el porcentaje de poros llenos a $P/P_0 = 0,1$ y $P/P_0 = 0,2$ en el sentido de que dicho porcentaje se hace algo menor para aquellos catalizadores preparados con $Fe(CO)_5$, lo que indica que en estos catalizadores se produce un ligero aumento de la gasificación del soporte durante el tratamiento de reducción a 673 K durante 16 horas. Por otra parte, también se produce un aumento en la pérdida de peso durante la reducción (aproximadamente un 20% frente a un 8% en los preparados usando $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como puede verse en la Tabla 3.2. Esta mayor pérdida de peso que experimentan aquellos catalizadores preparados con $Fe(CO)_5$ se deberá a que se produce un ligero aumento en la gasificación del soporte y, además, a que el peso molecular del pentacarbonilo es mayor que el del óxido

de hierro, ya que el nitrato férrico que se utiliza como precursor se habrá descompuesto en el proceso de secado de estos catalizadores a 383 K.

En el caso de los catalizadores S-4, 7% Ru y SN750-4, 5% Ru, una vez reducidos, si se comparan sus características superficiales con las de los soportes de que provienen, se observa (Tablas 3.1 y 3.2) que el proceso de reducción produce una ligera disminución de S_{CO_2} y S_{N_2} , lo que hace disminuir algo el valor de V_O . Por otra parte, el porcentaje de microporos llenos a $P/P_O = 0,01$ aumenta, descendiendo el correspondiente a presiones relativas de 0,1 y 0,2; esto viene a indicar que en el proceso de reducción de estos catalizadores, como ocurría en los casos anteriores, se produce una gasificación del soporte.

Todo lo discutido hasta ahora lleva a la conclusión de que en el caso de los catalizadores de Fe y Ru soportados en los carbones S, SN600 y SN750, la reducción durante 16 horas a 673 K lleva consigo una ligera gasificación del soporte, que conduce a una modificación de la microporosidad del mismo. Esta gasificación del soporte, por otra parte, aumenta considerablemente cuando el proceso de reducción de los catalizadores se realiza a 723 K durante 16 horas, disminuyendo la microporosidad y aumentando la mesoporosidad. La gasificación del soporte también se comprobó, como se verá en el apartado 3.3, analizando los gases procedentes de la reducción de los catalizadores soportados. Por otra parte, es importante señalar, que para los catalizadores de una misma serie con los soportes S, SN600 y SN750 las superficies y porosidades de los mismos, una vez reducidos, son bastante similares, por lo que las posibles variaciones en su comportamiento de quimisorción y su activi

dad se deberán fundamentalmente a diferentes interacciones metal-soporte.

Con respecto a los catalizadores preparados con los soportes oxigenados (SO y SO650) hay que hacer las siguientes observaciones. Primeramente, se observa que cuando el catalizador SO-5,0% Fe, se redujo a 673 K durante 16 horas, hubo una alta pérdida de peso en el proceso (Tabla 3.2), lo que puede deberse a una pérdida de complejos superficiales de oxígeno (que lo hacen en forma de CO₂) y, por otra parte, a una gasificación del soporte. Esta elevada pérdida de peso (38%) produce una disminución apreciable de S_{CO₂} con respecto al soporte (Tabla 3.1), lo que hace que el volumen de microporos accesibles al CO₂ disminuya también. Sin embargo, la S_{N₂} en el catalizador reducido sufre un ligero aumento con respecto a aquella que presenta el soporte; de todas formas, los porcentajes de poros llenos con N₂ a 77 K a las presiones relativas de 0,01, 0,1 y 0,2 disminuyen durante la reducción, lo que indica una disminución de microporosidad y un aumento de mesoporosidad del catalizador soportado.

Cuando el mismo tratamiento de reducción se aplica a la muestra SO650-4,6% Fe, se produce una menor pérdida de peso que en el caso anterior, ya que ahora se perderá menos peso de muestra en la eliminación de los complejos superficiales de oxígeno (lo cual es lógico porque este soporte se calentó a 923 K), por tanto, contribuye en mayor proporción, la gasificación del soporte. Esta menor pérdida de peso en la reducción de este catalizador hace que la variación en S_{N₂} y S_{CO₂} con respecto al soporte no sea tan acusada, siendo además los volúmenes de

microporos accesibles al N_2 a 77 K y al CO_2 a 298 K bastante similares tanto entre sí como en comparación a los valores que presentan en el caso del soporte original. Por otra parte, los porcentajes de poros llenos a diferentes P/P_0 son iguales en el soporte y en el catalizador.

Por último, en el caso del catalizador SO650-4,6% Ru se produce una alta pérdida de peso durante la reducción (33%), lo que lleva consigo mayores variaciones en los valores de superficie específica y porosidad del soporte. Este comportamiento es diferente al presentado por el catalizador SO650-4,6% Fe, lo que sería debido a una mayor facilidad del Ru con respecto al Fe para gasificar a este soporte; esto puede comprobarse en la Tabla 3.2, puesto que en el catalizador SO650-4,6% Ru los porcentajes de poros llenos a presiones relativas de 0,01, 0,1 y 0,2 disminuyen al compararlos con los valores para el SO650-4,6% Fe. Esto indicaría una menor microporosidad y una mayor mesoporosidad para el primero. Por tanto, en el caso de los catalizadores soportados en los carbones oxigenados, se puede concluir que se da una mayor pérdida de peso en la reducción como consecuencia de la eliminación de complejos superficiales y a una cierta gasificación del soporte, predominando este último efecto sobre el primero en el caso de Fe soportado sobre SO650. Por otra parte, el Ru es un mejor catalizador para gasificar a este soporte, pudiendo decirse que hay más similitud entre los catalizadores S-5,2% Fe y SO650-4,6% Fe que entre aquellos de Ru con esos mismos soportes.

3.2.2. - Quimisorción de H₂ y CO en los catalizadores de Fe, dispersión metálica y tamaño medio de partícula

Todos los catalizadores de Fe fueron caracterizados mediante quimisorción de H₂ y CO a 298 K, con objeto de conocer la dispersión metálica y el tamaño medio de partícula del metal. La dispersión metálica está definida por $D = \frac{M_s}{M_t}$ donde M_s es el número de átomos superficiales de metal y M_t el número total de átomos metálicos en el catalizador. Antes de proceder a la caracterización de los catalizadores de una forma sistemática, se realizaron una serie de experiencias previas de quimisorción después de haber reducido los catalizadores a diferentes temperaturas y durante diversos periodos de tiempo. Los datos obtenidos en estas experiencias previas de quimisorción aparecen en el apéndice B, Tablas B.27 a B.33 y las correspondientes isoterma se encuentran en las Figuras B.1 a B.7. Los resultados obtenidos de estas isoterma aparecen en la Tabla 3.3, en la que se puede comprobar que, en todos los casos, se quimisorbe una cantidad muy pequeña o nula de H₂, en comparación a la cantidad quimisorbida de CO; esta última es muy alta en el caso concreto del catalizador S-4, 3% Fe y como se verá más adelante, se va a dar en todos aquellos catalizadores metálicos soportados sobre el carbón Saran y en los obtenidos a partir de él, no encontrándose este fenómeno en el preparado a partir de V3G. Además, hay que añadir que en el catalizador S-4, 3% Fe, en el que la quimisorción de CO es anormalmente alta, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio en la adsorción de CO era muy largo (del orden de 5 horas) lo que puede comprobarse en la Figura 3.10, en la que se ha representado la cantidad de CO adsorbido en función del tiempo para una presión inicial de 60,4 torr, des

TABLA 3.3

EFEECTO DE LAS CONDICIONES DE REDUCCION SOBRE LA QUIMISORCION DE H₂ Y CO (CATALIZADORES DE HIERRO)

Catalizador	Tratamiento de reducción		Cantidad quimisorbida (n _{ads})		Dispersion (D)	
	Temp. (k)	tiempo (h)	H ₂ ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g.cat.}}$)	CO ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g.cat.}}$)	$\frac{\text{H}}{\text{Fe}_t}$	$\frac{\text{CO}}{\text{Fe}_t}$
V3G-4, 8% Fe	673	16	0,0	22	-	0,026
	723	16	2,0	20	0,005	0,022
S-4, 3% Fe	673	8	0,0	388	-	0,505
	673	16	0,0	399	-	0,520
	723	4	0,3	312	0,001	0,406
	723	8	4,6	310	0,012	0,404
	723	16	4,1	340	0,011	0,443

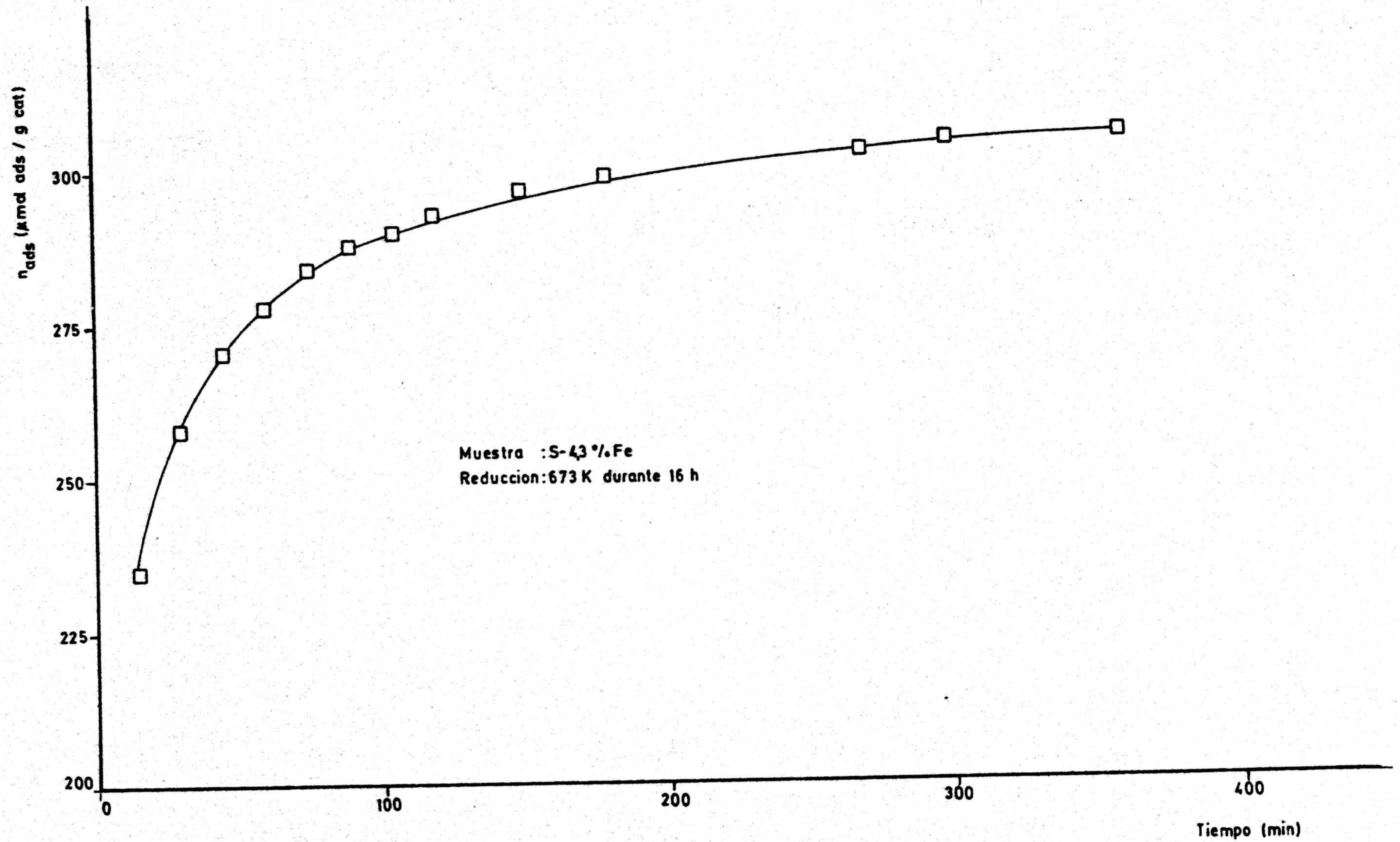


FIGURA 3.10. - Adsorción de CO en función del tiempo (presión inicial = 60,4 torr)

pués de un tratamiento de reducción a 673 K durante 16 horas. De la Figura 3.10 se deduce que en las primeras 2 horas, se adsorbía el 95% de la cantidad total. Este comportamiento anómalo no se observó en el catalizador preparado con V3G, ya que en éste el tiempo de equilibrio se alcanzaba aproximadamente en 30 minutos para cualquier presión inicial. A la vista de la cinética de adsorción tan lenta, en las experiencias previas de quimisorción resumidas en la Tabla 3.3, se tomó arbitrariamente un tiempo de contacto gas-catalizador de 30 minutos, habiéndose comprobado con varias muestras que los resultados eran reproducidos en experiencias separadas.

La muy pequeña o nula quimisorción de H_2 a 298 K sugiere que el proceso puede ser de adsorción activada sobre ciertas partículas de Fe y, por tanto, la técnica de quimisorción de H_2 a esta temperatura no sería un buen método para contabilizar los átomos de Fe superficiales. Este comportamiento de quimisorción inhibida de H_2 a 298 K ha sido observado recientemente con otros catalizadores de Fe soportados (16, 80, 81). Topsøe y col. (81) han encontrado que este comportamiento es función del tamaño de partícula, produciéndose la adsorción activada de H_2 en el caso de pequeñas partículas de Fe. Sin embargo estudios anteriores (82-84) también señalaban que se producía este fenómeno en superficies de hierro masivo en el que, lógicamente, el tamaño de partícula metálica es más grande. Por otra parte, este hecho también podría deberse a que no todo el Fe se encuentre en un estado de oxidación cero; sin embargo, esto no parece probable ya que en todos los casos se quimisorben mayores cantidades de CO y hasta la fecha, los estudios realizados han demostrado que no hay quimisorción de CO sobre óxidos de hierro tales como el FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 (81, 85).

La dependencia de la quimisorción de H_2 con el tamaño de partícula de Fe se ha estudiado previamente en catalizadores de Fe soportado en MgO (81). Para catalizadores Fe/ MgO en los que el tamaño de partícula metálica era mayor de 5 nm, la superficie de Fe parece saturarse con H_2 a 473 K. Cuando el tamaño de partícula metálica se hace de 1,5 nm la saturación no parece conseguirse incluso ni a 473 K. También recientemente (65) se ha indicado que en determinados catalizadores soportados Fe/carbón el comportamiento es similar al de los catalizadores de Fe/ MgO , encontrándose una quimisorción mucho más inhíbita de H_2 sobre hierro altamente dispersado. La naturaleza exacta de este efecto del tamaño de partícula no es conocida en este momento. Quizás la barrera de la energía de activación para la quimisorción de H_2 incrementa a causa de cambios en las propiedades electrónicas del metal, siendo también concebible que las interacciones metal-soporte puedan alterar las propiedades superficiales de las partículas de Fe muy pequeñas, lo que ocurrirá más fácilmente que en las partículas más grandes. Todo esto parecería indicar que la quimisorción de H_2 a 298 K no fuese un buen método para la determinación del tamaño de partícula del Fe y de la dispersión conseguida. Acerca de este punto se volverá más adelante en este mismo apartado.

Refiriéndonos de nuevo a la Tabla 3.3, hay que indicar que en ella puede observarse que cuando la temperatura de reducción aumenta de 673 K a 723 K hay una disminución en la cantidad de CO quimisorbido y un aumento en la de H_2 ; si la quimisorción de CO se usa para calcular la dispersión (D), resultaría una disminución de la misma, lo que estaría de acuerdo con un aumento en la quimisorción de H_2 , puesto que

el tamaño de partícula del Fe se haría mayor y la quimisorción de H_2 sería un proceso menos inhibido, según los razonamientos anteriores. Este aumento en el tamaño de partícula del Fe cuando aumenta la temperatura de reducción en 50 K sería debido a la mayor gasificación que sufre el soporte (vease Tabla 3.2), lo cual favorecería la sinterización de las partículas metálicas. Por otra parte, al comparar los efectos de los distintos tiempos de reducción (Tabla 3.3) se comprueba que cuando se realiza ésta durante un período de 16 horas parece dar lugar a una mayor quimisorción de CO. Todo esto nos ha llevado a que el tratamiento de reducción elegido para todas las muestras sea de 673 K durante 16 horas.

Los datos obtenidos en la adsorción de H_2 y CO a 298 K sobre los distintos catalizadores de Fe después de haber sido sometidos al tratamiento de reducción anterior se encuentran en el apéndice B (Tablas B.34 a B.41). A partir de ellos se han obtenido las correspondientes curvas de adsorción, que se representan en las Figuras 3.11 a 3.14, obteniéndose a partir de éstas las cantidades de H_2 y CO quimisorbidas que aparecen en la Tabla 3.4, junto con los valores de la dispersión D. Todas las isothermas de CO se han realizado tomando para cada punto un tiempo de contacto de dos horas ya que, como se ha dicho anteriormente, en este tiempo se quimisorbe alrededor del 95% de la cantidad total (Figura 3.10).

Con objeto de conocer si los soportes tenían alguna capacidad para quimisorber H_2 y CO a 298 K, dos de ellos (S y SO) fueron sometidos al mismo tratamiento de reducción que los catalizadores, es decir a

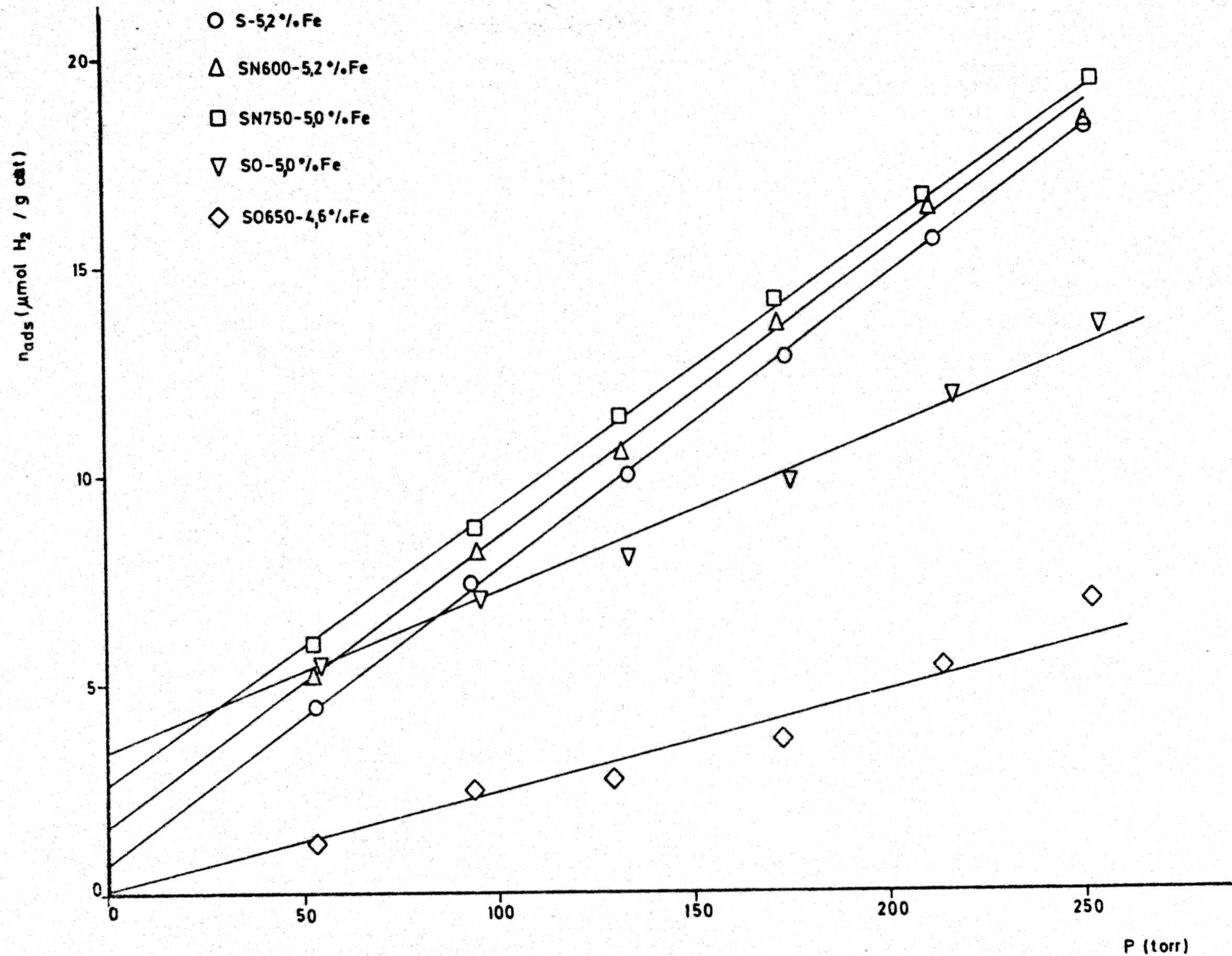


FIGURA 3.11.- Isothermas de adsorción de H_2 (298 K) sobre los catalizadores de hierro

Reducción durante 16 horas a 673 K

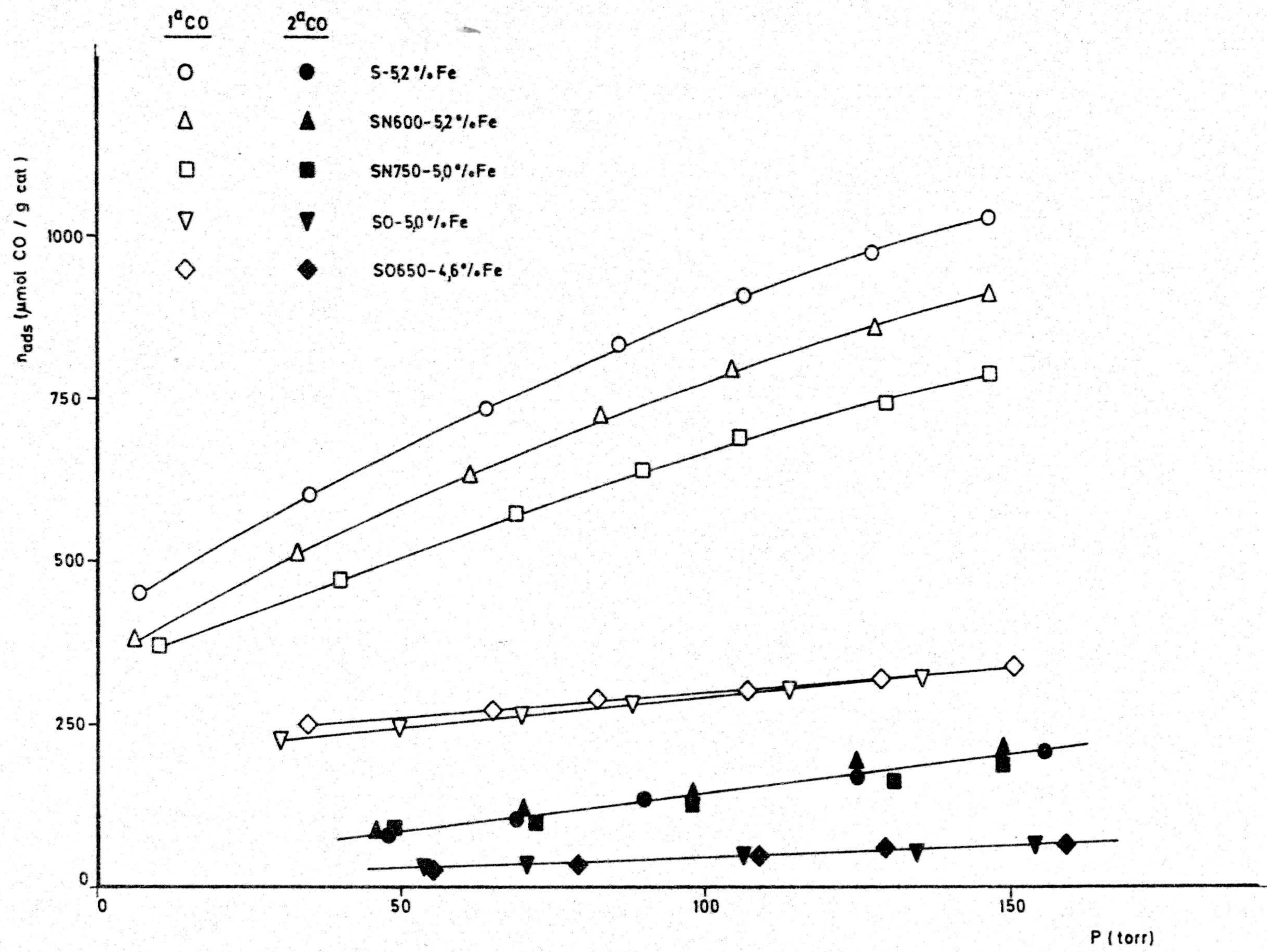


FIGURA 3.12.- Isothermas de adsorción de CO (298K) sobre los catalizadores de hierro

Reducción durante 16 horas a 673 K

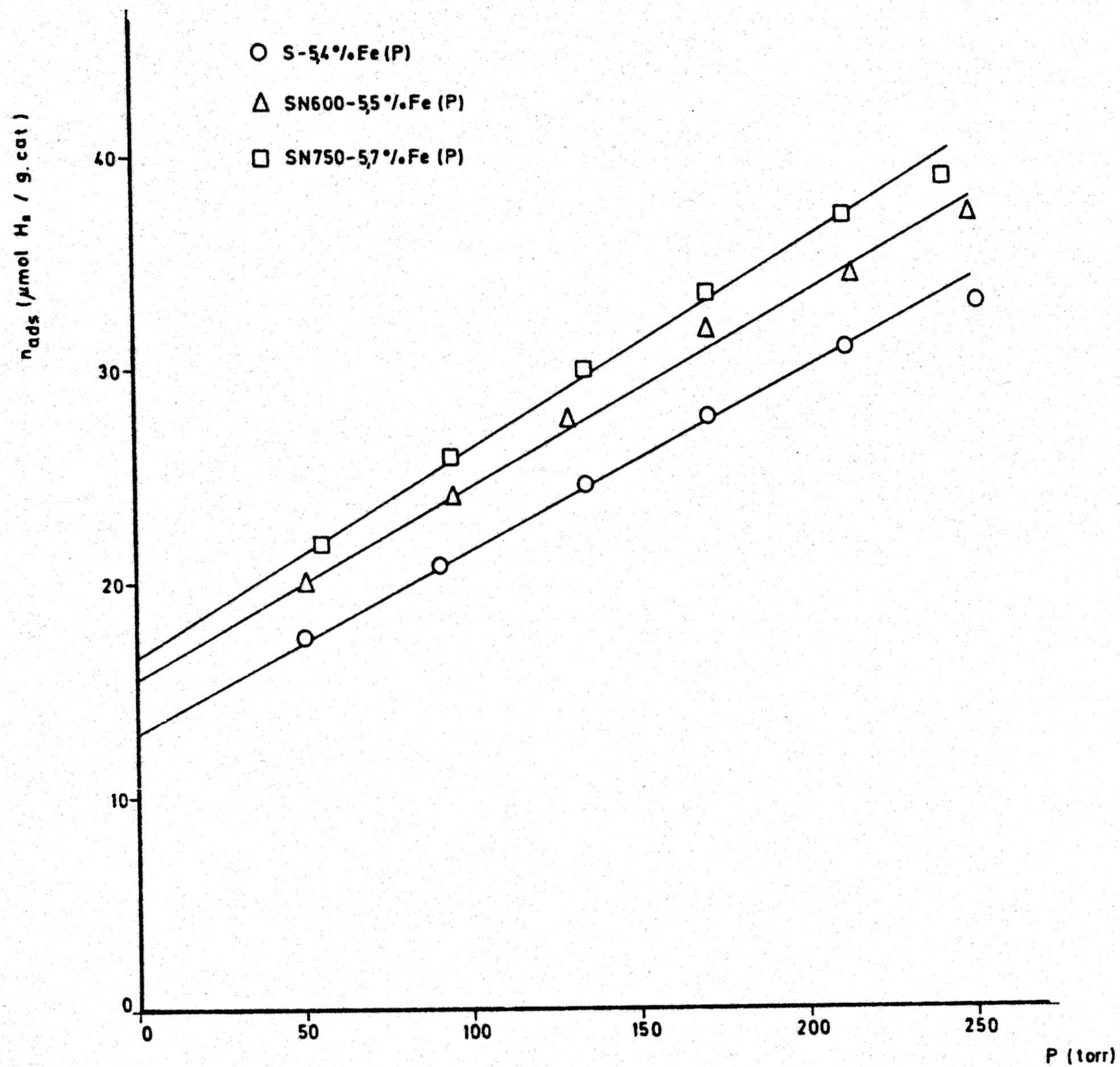


FIGURA 3.13. - Isotermas de adsorción de H₂ (298 K) sobre los catalizadores de hierro a partir de Fe(CO)₅.
 Reducción durante 16 horas a 673 K

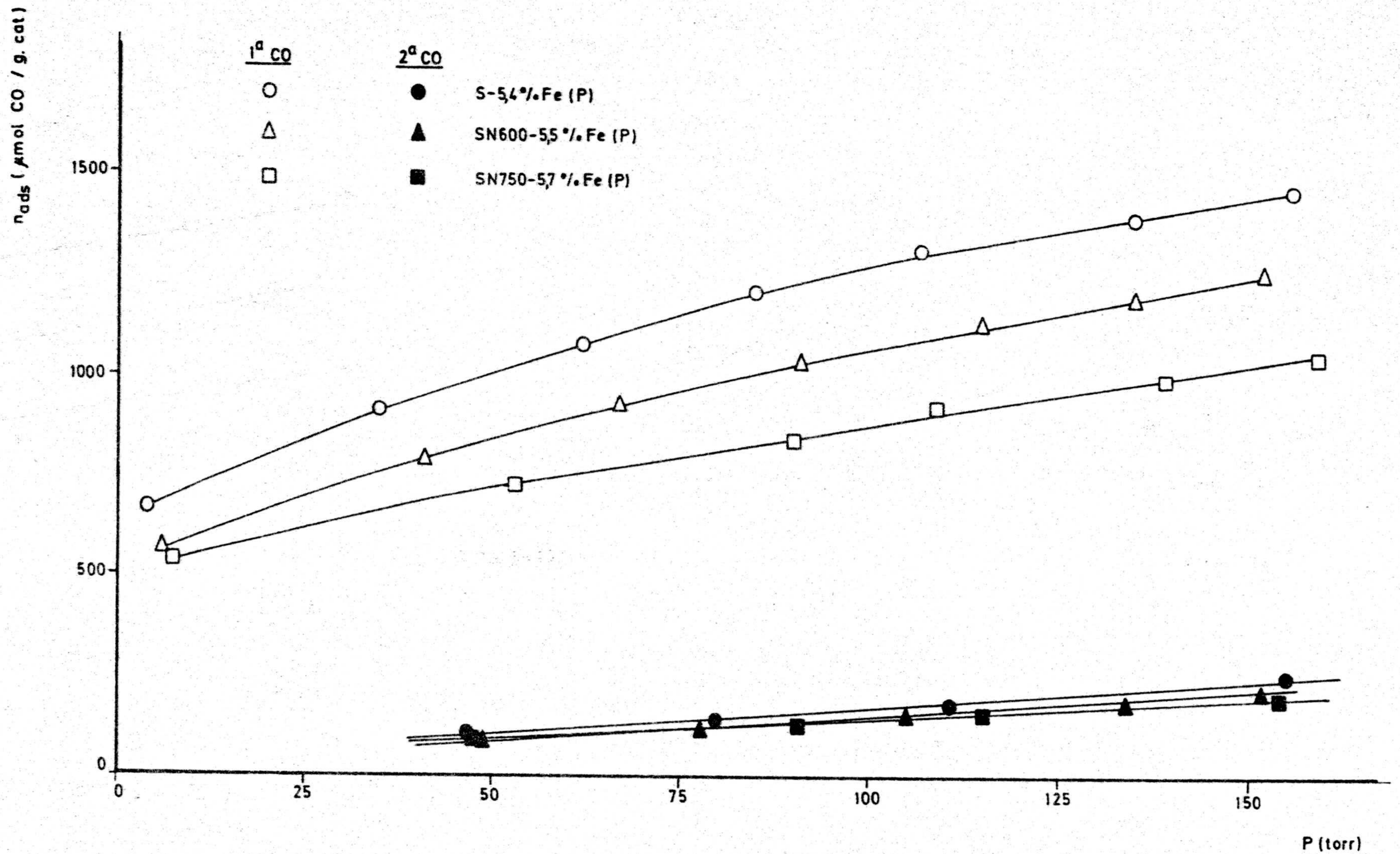


FIGURA 3.14.- Isotermas de adsorción de CO (298 K) sobre los catalizadores de hierro preparados a partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$
 Reducción durante 16 horas a 673 K

673 K durante 16 horas, determinándose posteriormente las correspondientes isothermas de adsorción de H_2 y CO como en el caso de los catalizadores (los datos de adsorción se encuentran en el apéndice B, Tablas B. 42 y B. 43 y Figuras B. 8 y B. 9). De dichas isothermas puede deducirse que la cantidad quimisorbida era nula en el caso de los dos adsorbatos a 298 K.

Como puede comprobarse en la Tabla 3.4, los valores de quimisorción de H_2 son, en todos los casos, muy pequeños si se comparan con los de CO, encontrándose también una lenta quimisorción de este último. Como ya se ha comentado anteriormente, la pequeña quimisorción de H_2 a 298 K sobre catalizadores de Fe puede suponerse debida a que se trate de un proceso activado dependiente de la temperatura de adsorción y del tamaño de partícula metálica, siendo más inhibida cuanto menor sea dicho tamaño. Por tanto, con objeto de comprobar este extremo se han realizado experiencias de quimisorción a 373 K en los catalizadores S-5, 2% Fe y V3G-4, 8% Fe después de reducirlos a 673 K durante 16 horas. Los resultados de adsorción y las correspondientes isothermas obtenidas aparecen en el apéndice B (Tablas B. 44 y B. 45 y Figuras B. 10 y B. 11), calculándose a partir de ellos las cantidades de H_2 y CO quimisorbidos, así como los valores de D que aparecen en la Tabla 3.5. En ella se puede observar que en ambos casos la cantidad de H_2 quimisorbido aumenta al hacerlo la temperatura de adsorción (comparese con los valores que aparecen en las Tablas 3.3 y 3.4). Como es conocido (86), la quimisorción de H_2 es un proceso exotérmico y, por tanto, la adsorción de H_2 debería decrecer cuando aumentase la temperatura, suponiendo que el proceso de quimisorción de H_2 sobre Fe fuese termodinamicamen

TABLA 3.4

QUIMISORCION DE H₂ Y CO (298 K) SOBRE CATALIZADORES DE Fe
REDUCCION A 673 K DURANTE 16 h.

Catalizador	Cantidad quimisorbida (n _{ads})		Dispersión (D)	
	H ₂ ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g.cat.}}$)	CO ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g.cat.}}$)	$\frac{\text{H}}{\text{Fe}_t}$	$\frac{\text{CO}}{\text{Fe}_t}$
S-5, 2% Fe	0,7	735	0,002	0,792
SN600-5, 2% Fe	1,6	620	0,003	0,668
SN750-5, 0% Fe	2,6	540	0,006	0,605
SO-5, 0% Fe	3,4	246	0,008	0,276
SO650-4, 6% Fe	0,0	250	-	0,304
S-5, 4% Fe (P)	13,0	1100	0,026	1,141
SN600-5, 5% Fe (P)	15,5	920	0,030	0,937
SN750-5, 7% Fe (P)	16,5	740	0,032	0,727

TABLA 3.5

QUIMISORCION DE H₂ Y CO A 373 K SOBRE CATALIZADORES DE Fe
REDUCCION A 673 K DURANTE 16 h.

Catalizador	Cantidad quimisorbida (n _{ads})		Dispersión (D)	
	H ₂ ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g.cat.}}$)	CO ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g.cat.}}$)	$\frac{\text{H}}{\text{Fe}_t}$	$\frac{\text{CO}}{\text{Fe}_t}$
V3G-4,8% Fe	5,8	11,2	0,014	0,013
S-5,2% Fe	9,5	20,7	0,020	0,223

te controlado. El incremento observado en nuestro caso en la quimisorción de H_2 indica que el proceso está cinéticamente controlado, al menos entre 298 y 373 K y que, por tanto, la adsorción de H_2 es activada. Este hecho ya ha sido señalado anteriormente para catalizadores de Fe. Así, Vannice (65) ha señalado recientemente que, por debajo de 373 K, el proceso de quimisorción de H_2 sobre Fe (obtenido a partir de Fe_2O_3 reducido 16 horas a 723 K) y sobre catalizadores soportados Fe/carbón, era un proceso activado. Por otra parte, puede comprobarse de los resultados expresados en las Tablas 3.3, 3.4 y 3.5 que los valores de quimisorción del CO descienden al pasar de 298 K a 373 K, lo que estaría de acuerdo con un proceso termodinámicamente controlado.

A partir de los resultados de quimisorción de H_2 y CO puede calcularse el valor de la dispersión metálica, D; los valores obtenidos, tanto para uno como para otro adsorbato, a la temperatura de 298 K, aparecen en la Tabla 3.4, en la que se comprueba que a esta temperatura existe, lógicamente, una gran diferencia en los valores de D para H_2 y CO. Por otra parte, cuando la quimisorción se realiza a 373 K (Tabla 3.5), se puede observar que en el caso del catalizador V3G-4, 8% Fe los valores de D obtenidos con H_2 y con CO son casi coincidentes; sin embargo para el catalizador S-5, 2% Fe, la dispersión calculada a partir de la quimisorción de CO es del orden de 10 veces mayor que la de la quimisorción de H_2 . Estos resultados vienen a indicar, por una parte, que a la temperatura de 298 K el proceso de quimisorción de H_2 es activado y, por tanto, no coinciden los valores de D obtenidos, a partir de la quimisorción de H_2 y CO, y, por otra, que cuando la temperatura de adsorción aumenta hasta 373 K se encuentra que, para el caso de una disper-

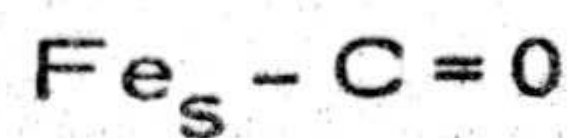
sión pequeña del catalizador y, por tanto, para un tamaño medio de partícula metálica relativamente grande, los valores de D son prácticamente coincidentes, y se conseguiría la saturación de la superficie metálica tanto con H_2 como con CO ; este sería el caso del catalizador V3G-4, 8% Fe. Sin embargo, para valores mayores de la dispersión, (lo que significa un pequeño tamaño medio de partícula metálica), como es el caso del catalizador S-5, 2% Fe, los valores obtenidos para D con H_2 y con CO no coinciden ni siquiera a 373 K, lo que indica que en las partículas de Fe pequeñas el proceso de quimisorción de H_2 está más inhibido que en el caso de partículas de Fe de mayores dimensiones. Este resultado ya se había encontrado anteriormente para algunos catalizadores de hierro (65).

Es interesante hacer notar que los catalizadores obtenidos a partir del pentacarbonilo de hierro presentan valores de quimisorción de H_2 y CO superiores a los obtenidos a partir del nitrato férrico, lo que podría ser debido a una mejor reducción de aquellos porque el metal en el compuesto estaría en estado nulivalente. El hecho de que los catalizadores preparados con pentacarbonilo de hierro en los que las partículas metálicas son muy pequeñas, quimisorban más H_2 que los demás catalizadores de hierro parece no estar de acuerdo con que dicha adsorción esté más inhibida sobre pequeñas partículas. Una explicación posible es que, aunque está demostrado que varios planos cristalográficos de bajo índice del hierro no muestran diferencias marcadas en la quimisorción de H_2 (87), la interacción con el soporte o el distinto precursor de estos catalizadores de lugar, en el caso presente, a unas estructuras superficiales tales, que la adsorción de H_2 se vea más o menos favorecida.

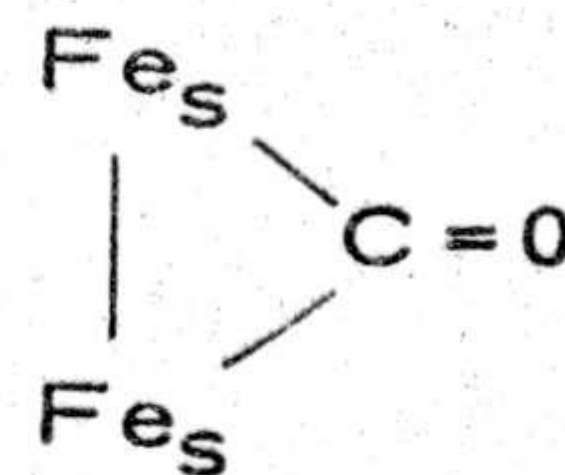
A pesar de todo, los datos de la Tabla 3.4 muestran que la dispersión calculada a partir de la quimisorción de H_2 es extraordinariamente pequeña en comparación con la obtenida a partir de la quimisorción de CO, como ocurría en los demás casos.

A partir de los datos de quimisorción de CO a temperatura ambiente se han calculado, como ya se ha dicho, los valores de D y, a partir de éstos, y utilizando la fórmula que se da en el apartado 2.4.1.3, se han calculado los tamaños medios de partícula metálica (\bar{d}), los cuales se exponen en la Tabla 3.6; en dicha Tabla también se incluyen los valores de \bar{d} obtenidos a partir de la difracción de rayos X (DRX), calculados según se indicó en el apartado 2.4.2.

Para el cálculo del tamaño medio de las partículas de metal del catalizador es necesario conocer previamente la estequiometría de la quimisorción. Durante mucho tiempo se ha prestado bastante atención (88, 89) a la forma en que las moléculas de CO se unen a los átomos de Fe superficiales. Aunque en general se acepta que el CO se quimisorbe normalmente sobre el Fe en forma lineal o puente, la naturaleza exacta de dicha quimisorción no ha sido claramente definida. Las dos formas comúnmente postuladas son:



(lineal)



(puente)

Por tanto, es apropiado calcular el tamaño medio de partícula de Fe a partir de la quimisorción de CO según ambas estequiometrías $\frac{CO}{Fe_s} = \frac{1}{1}$ ó

TABLA 3.6
TAMAÑO MEDIO DE LAS PARTICULAS DE Fe

Catalizador*	Diámetro, \bar{d} (nm)		
	$\frac{CO}{Fe_S} = 1$	$\frac{CO}{Fe_S} = \frac{1}{2}$	DRX
V3G-4,8% Fe	28,4	14,4	12
S-5,2% Fe	1,0	0,5	26
SN600-5,2% Fe	1,1	0,6	26
SN750-5,0% Fe	1,2	0,6	20
SO-5,0% Fe	2,7	1,4	41
SO650-4,6% Fe	2,5	1,3	20
S-5,4% Fe (P)	<0,75	-	8
SN600-5,5% Fe (P)	0,8	0,4	10
SN750-5,7% Fe (P)	1,0	0,5	7

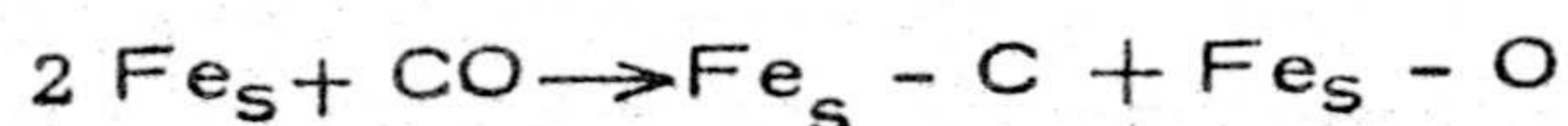
(*) Reducidos a 673 K durante 16 horas

$$\frac{\text{CO}}{\text{Fe}_s} = \frac{1}{2} \text{ y obtener así los límites superior e inferior para el valor } \bar{d}.$$

Como puede comprobarse en la Tabla 3.6, todos los catalizadores obtenidos con el soporte Saran o sus derivados presentan un tamaño medio de partícula metálica (calculado según la quimisorción de CO) muy pequeño (valores de \bar{d} iguales a 0,75 nm corresponden a una dispersión metálica del 100%, puesto que $\bar{d} = \frac{0,75}{D}$). En estos catalizadores, los valores de \bar{d} obtenidos según DRX no concuerdan con aquellos calculados según la quimisorción de CO. Esto no es de extrañar porque en los difractogramas de rayos X sólo se detectó el pico de difracción (110) del α -Fe que, además, era muy débil en intensidad, lo que indica que solo una pequeña parte del Fe se encontraba con el tamaño medio de partícula que se indica en la Tabla 3.6. Es decir, la mayor parte de las partículas de Fe eran demasiado pequeñas para ser detectadas por el método de rayos X ya que el límite de detección del mismo es de 3 a 4 nm (90, 91). Así pues, en estos catalizadores, la técnica de difracción de rayos X de ángulo pequeño hubiera sido más eficaz. Además, hay que destacar el pequeño tamaño de partícula obtenido en los catalizadores preparados a partir del pentacarbonilo de hierro, incluso usando el método DRX, si se comparan con aquellos preparados a partir del nitrato de hierro.

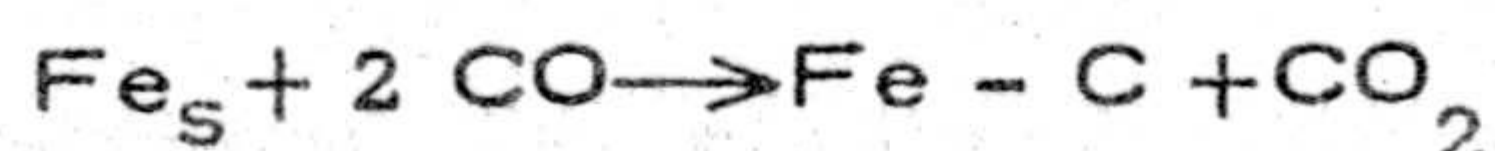
En el caso del catalizador V3G-4,8% Fe, el pico de difracción (110) del α -Fe se midió con una buena intensidad indicando que una parte apreciable del hierro depositado en el catalizador tenía ese tamaño medio de partícula; además, como puede comprobarse en la Tabla 3.6, el valor de \bar{d} obtenido según DRX para esta muestra concuerda

bastante bien con el calculado según una estequiometría $\frac{\text{CO}}{\text{Fe}_s} = \frac{1}{2}$, correspondiente a la forma puente. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el CO puede quimisorberse disociativamente sobre películas y pequeños cristales de Fe a temperatura ambiente y superiores (92-96), siendo la estequiometría de la disociación similar a aquella de la quimisorción en forma puente, es decir:



Así pues, no podría distinguirse si la quimisorción de CO en este catalizador sería en forma puente no disociativa o bien disociativa. Sin embargo, existen indicios de que en nuestro caso no sería disociativa ya que este proceso se ve activado por la temperatura, de modo que al aumentar ésta desde 298 K a 373 K la cantidad de CO quimisorbido, de acuerdo con este mecanismo, aumentaría. Según los datos de las Tablas 3.3 y 3.5, esto no ocurre, ya que el valor del CO quimisorbido pasa de 22 a $11,2 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g. cat.}}$, es decir, hay un descenso de la cantidad de CO quimisorbida cuando aumenta la temperatura.

La adsorción del CO sobre Fe puede estar, además, complicada por la posibilidad de que el CO se desproporcione, estando catalizada esta reacción por el hierro. Así, tendríamos que:



Esta reacción, a las temperaturas de quimisorción usadas, parece que no tiene lugar ya que la quimisorción de CO desciende al aumentar la temperatura de adsorción desde 298 K hasta 373 K. Este extremo, sin embargo, no se ha comprobado experimentalmente, puesto que

no se ha analizado la presencia de CO_2 en la fase gaseosa. Podemos concluir, por tanto, que en este catalizador (V3G-4, 8% Fe), en el que hay partículas relativamente grandes de Fe, la quimisorción de CO sigue una estequiometría $\frac{\text{CO}}{\text{Fe}_s} = \frac{1}{2}$; es decir, se tendría una situación en la que el CO se uniría en forma puente no disociativa a dos átomos superficiales de hierro. Sin embargo, cuando el tamaño de partícula metálica decrece, como es en el caso de los demás catalizadores soportados en Saran, no tenemos una referencia experimental que nos indique el tipo de estequiometría que se sigue en la quimisorción de CO.

Por otra parte, el que la quimisorción de CO sobre el Fe de los catalizadores preparados con soportes procedentes del Saran sea lenta y muy elevada, puede indicar que se están formando subcarbonilos sobre la superficie metálica a 298 K (65, 97). Es bien sabido (98) que la formación de carbonilos de hierro está favorecida termodinámicamente a temperaturas bajas, tales como 298 K, disminuyendo su formación al incrementar la temperatura. Estos subcarbonilos son átomos metálicos superficiales que tienen más de una molécula de CO coordinada a ellos, de tal forma que $\frac{\text{CO}}{\text{Fe}_s} > 1$. Tal adsorción múltiple requiere unos cristalitas metálicos muy pequeños y que tengan una gran proporción de sitios de alta coordinación. Estudios recientes (68, 99-101) han mostrado que estos subcarbonilos pueden formarse sobre metales altamente dispersados, tales como Ru, Ni, Rh, Pt, postulándose además su formación en ciertos catalizadores de Fe (65, 97). En la Tabla 3.4 se dieron los resultados para algunos catalizadores, sobre todo los preparados con pentacarbonilo de hierro, en los que D no tiene significado físico, ya que sus valores son próximos o mayores a la unidad. Esto podría explicarse en base a

que cada átomo superficial de Fe posee más de un centro de coordinación para el CO.

Aun cuando, de acuerdo con lo anteriormente expresado no se puede obtener en nuestros catalizadores soportados en Saran un valor cuantitativo de la dispersión y del tamaño medio de partícula, los valores de quimisorción de CO a 298 K para estos catalizadores indican que el Fe posee una alta dispersión, con lo que tendríamos un tamaño de partícula muy pequeño, pudiendo darse entonces la posibilidad de interacciones electrónicas metal-soporte que alteren el comportamiento de adsorción de estos pequeños cristalitas metálicos, haciéndolos, por tanto, diferentes de aquellos cristales metálicos más grandes y del metal masivo.

Así, en la Tabla 3.4 se puede observar que, para los catalizadores en los que se usan los soportes S, SN600 y SN750, existen diferencias en la quimisorción de H_2 y de CO, de tal forma que, en este orden, aumenta el valor de H_2 quimisorbido y disminuye el de CO. Estos tres soportes presentan una superficie y una porosidad muy similares, como se puede comprobar en la Tabla 3.1 y, además, los catalizadores reducidos a 673 K durante 16 horas preparados con estos soportes (con nitrato férrico o con pentacarbonilo de hierro) sufren una pérdida de peso similar en la reducción y presentan superficies también similares (véase Tabla 3.2). Lo que realmente diferencia a los tres soportes mencionados (S, SN600 y SN750) es el contenido en nitrógeno, el cual se puede ver en la Tabla 2.1. Es sabido que determinados complejos superficiales de nitrógeno hacen incrementar el nivel de Fermi de los carbones (50), debido al carácter de base de Lewis de algunos de estos complejos superficiales;

por tanto, si tenemos un cristalito de Fe lo suficientemente pequeño en contacto con este carbón, pueden darse transferencias electrónicas desde el soporte hasta el metal, aumentando con ello la densidad electrónica de los orbitales d vacíos del mismo. El contenido en nitrógeno de estos soportes aumenta en el sentido: $S < SN600 < SN750$ y cuando se soporta Fe en estos sólidos la cantidad de H_2 quimisorbida aumenta también en el mismo orden; por tanto, y de acuerdo con el punto de vista anterior, un aumento en el contenido en nitrógeno de los carbones haría aumentar también el nivel de Fermi de los mismos y la densidad electrónica del metal, lo que llevaría a un incremento en la cantidad de hidrógeno quimisorbido disociativamente, hecho que puede comprobarse en la Tabla 3.4. Este mecanismo puede explicar, además, el que la quimisorción de CO disminuya en el sentido en que aumenta la de H_2 si tenemos en cuenta el tipo de enlace que se establece entre el CO y un átomo metálico. Como es sabido (102), esta unión se realiza mediante un enlace σ entre el átomo de carbono y orbitales d vacíos del metal, de energía y simetría adecuada, y un enlace de retrodonación tipo π entre orbitales d llenos del metal y el orbital π^* antienlazante del CO; estos dos mecanismos de donación y retrodonación hacen aumentar la estabilidad del enlace formado de una manera sinérgica. Por tanto si aumenta la densidad electrónica del metal en el orden en que lo hace el contenido en nitrógeno del soporte, se está disminuyendo la posibilidad de enlace σ entre el CO y el metal y, por tanto, el efecto sinérgico, lo que llevaría a una disminución de la cantidad de CO quimisorbido, bien enlazado directamente a los átomos de hierro superficiales, o bien en forma de subcarbonilos.

En el caso del catalizador SO-5,0% Fe (ver Tabla 3.4) hay

una gran disminución en la quimisorción de CO y un aumento en la de H₂, si se compara con el catalizador S-5, 2% Fe. El soporte SO, como ya se comentó anteriormente, se oxidó a temperatura ambiente con HNO₃; en este proceso se fijan una serie de complejos superficiales como son grupos ácidos, carbonílicos, fenólicos, lactónicos, etc. (55, 103) que, en el proceso de reducción a que se somete el catalizador, se desorben parcialmente (fundamentalmente lo harán aquellos que se desprenden como CO₂). Como puede comprobarse en la Tabla 3.2, se produce una gran pérdida de peso en la reducción del catalizador, lo que lleva consigo una gran variación en la superficie aparente del mismo; esta mayor gasificación del soporte puede hacer que las partículas metálicas en contacto con él se sintericen más fácilmente, disminuyendo de esta forma la dispersión metálica, por lo que la cantidad de CO quimisorbido desciende y la de H₂ aumenta porque el proceso de quimisorción de este último estaría menos inhibido.

Sin embargo, en el caso del catalizador SO650-4, 6% Fe, la cantidad de CO quimisorbido es prácticamente similar a la del SO-5, 0% Fe y la de H₂ se hace nula. La explicación de este comportamiento diferente podría ser la siguiente: Es sabido (55, 104)) que ciertos complejos superficiales de oxígeno hacen descender el nivel de Fermi del carbón; esto produciría una disminución de la densidad electrónica de los pequeños cristallitos metálicos en contacto con él. Como puede comprobarse de la Tabla 3.2, el catalizador SO650-4, 6% Fe posee una superficie aparente similar al S-5, 2% Fe y experimenta una pérdida de peso parecida en la reducción (no se parece en este aspecto al SO-5, 0% Fe) por lo que, de acuerdo con lo indicado anteriormente, si hay una desactivación del

metal por parte del soporte se produciría una disminución en la cantidad de H_2 quimisorbido y, también, una disminución de la de CO, porque en este caso se estaría debilitando la formación del enlace π de retrodonación entre orbitales d llenos de Fe y el orbital π antienlazante de la molécula de CO.

3.2.3. - Quimisorción de H_2 y CO en los catalizadores de Ru, dispersión metálica y tamaño medio de partícula.

Como se comentó en el apartado 1.2, hemos elegido el rutenio como catalizador porque en este elemento sus orbitales atómicos más externos se encuentran más extendidos en el espacio que en el caso del Fe y, por tanto, serían más fáciles de detectar interacciones electrónicas entre el metal y el soporte cuando éste vea afectado su nivel de Fermi, lo que llevaría a posibles cambios en la capacidad y forma de quimisorción de los cristalitos metálicos en contacto con el soporte.

Los catalizadores de Ru preparados se caracterizaron mediante quimisorción de H_2 y CO a la temperatura de 298 K, siendo además dos de ellos caracterizados a 373 K. Los datos de estas experiencias aparecen en las Tablas B.46 a B.51 del apéndice B, obteniéndose de ellas las isotermas que se representan en las Figuras 3.15 a 3.19. A partir de las isotermas de adsorción se han calculado las cantidades de CO e H_2 quimisorbidas del mismo modo que se señaló en el apartado 2.4.1.2, las cuales se incluyen en la Tabla 3.7, junto con los valores de la dispersión metálica D . Con los resultados de quimisorción de H_2 y CO se han

TABLA 3.7

QUIMISORCION DE H₂ Y CO SOBRE CATALIZADORES DE Ru
REDUCCION A 673 K DURANTE 16 h.

Catalizador	Temperatura de adsorción (K)	Cantidad quimisorbida (n _{ads})		Dispersión (D)	
		H ₂ ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g.cat.}}$)	CO ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g.cat.}}$)	$\frac{\text{H}}{\text{Ru}_t}$	$\frac{\text{CO}}{\text{Ru}_t}$
V3G-4, 6% Ru	298	46	98	0,202	0,215
S-4, 7% Ru	298	11	24	0,047	0,052
S-4, 7% Ru	373	14	43	0,060	0,092
SN750-4, 5% Ru	298	18	75	0,082	0,168
SN750-4, 5% Ru	373	16	88	0,072	0,198
SO650-4, 6% Ru	298	4	18	0,018	0,040

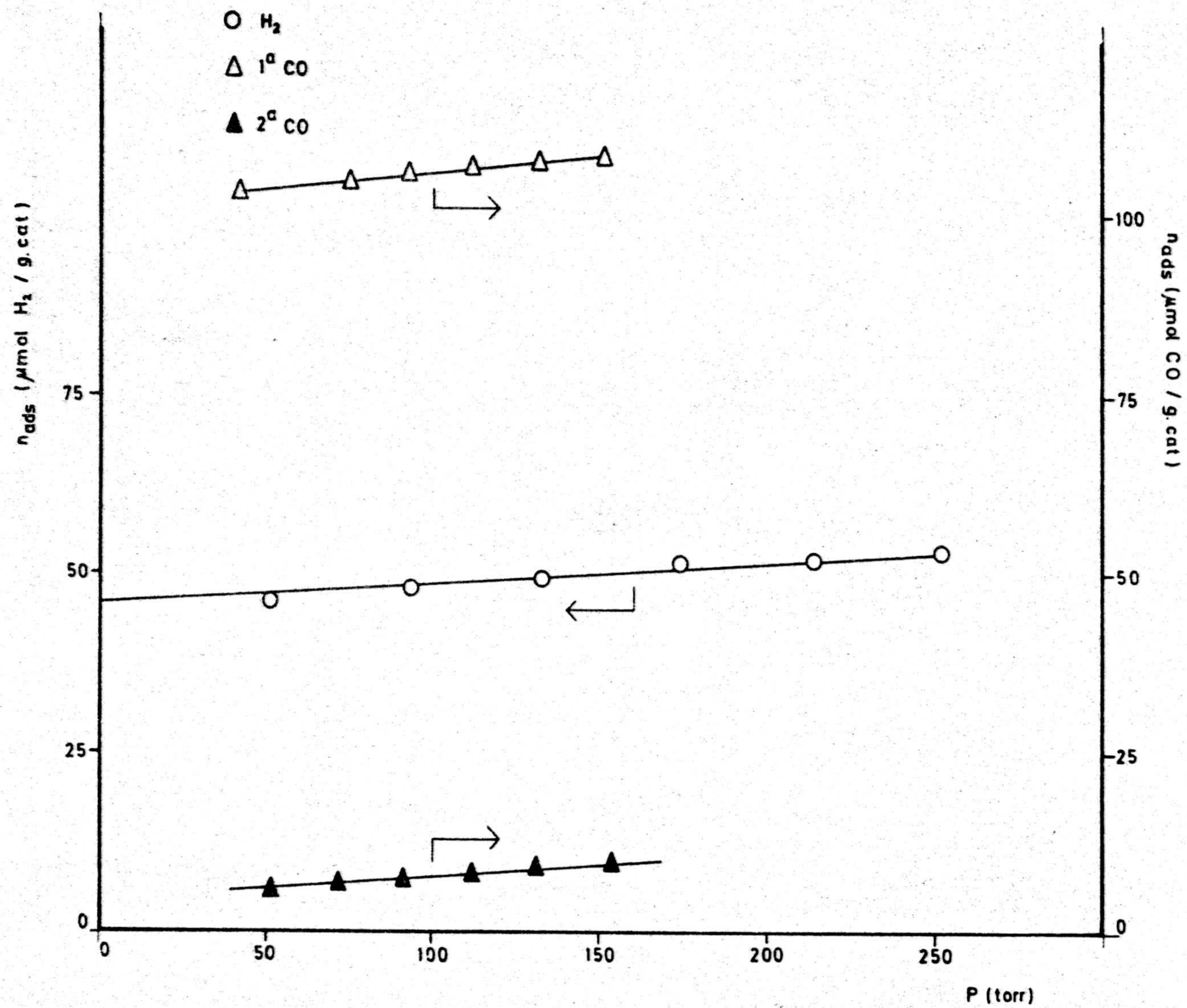


FIGURA 3.15. - Isothermas de adsorción de H_2 y CO (298 K) sobre V3G-4, 6% Ru
 Reducción durante 16 horas a 673 K

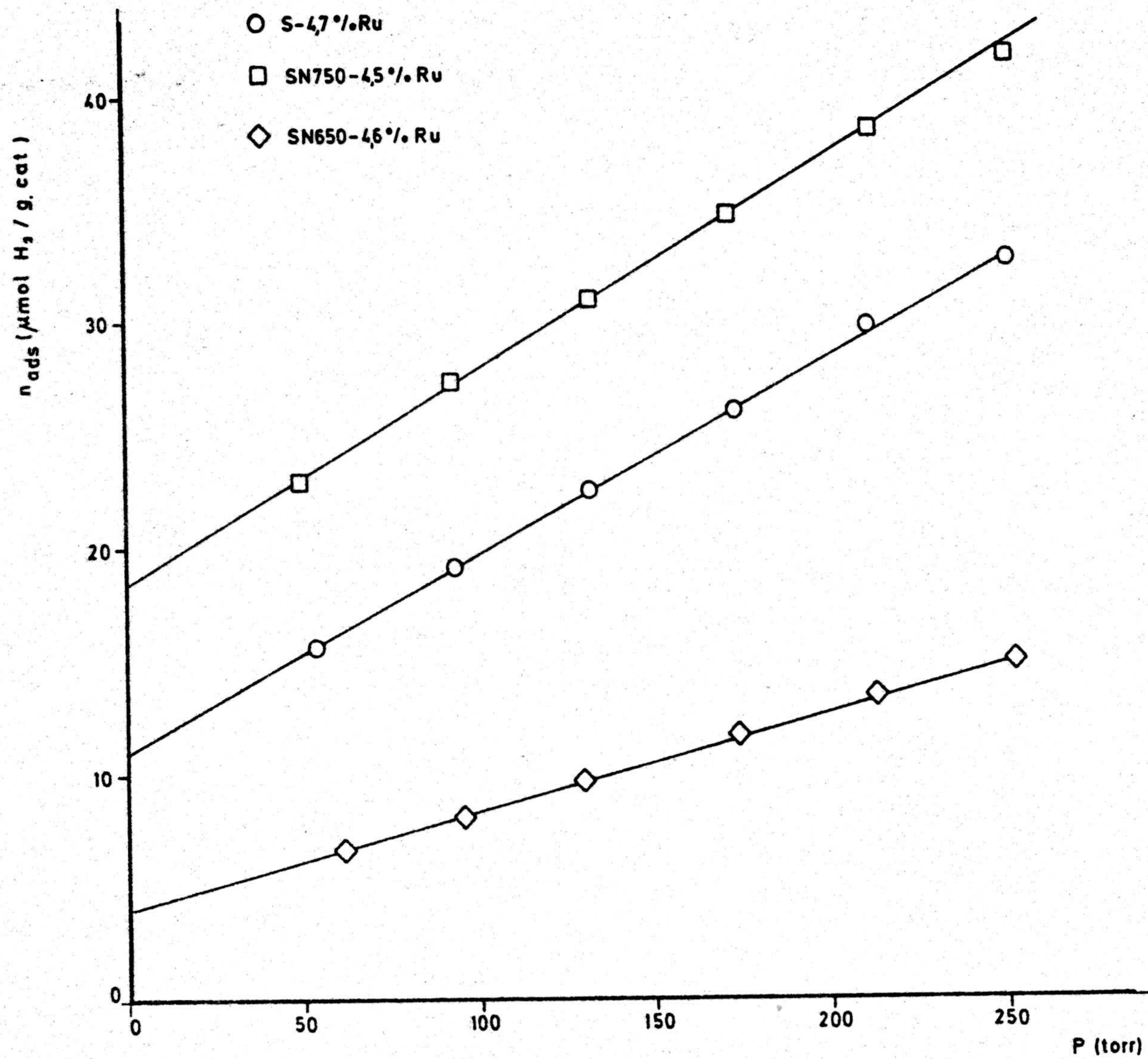


FIGURA 3.16. - Isotermas de adsorción de H₂ (298 K) sobre los catalizadores de rutenio
 Reducción durante 16 horas a 673 K

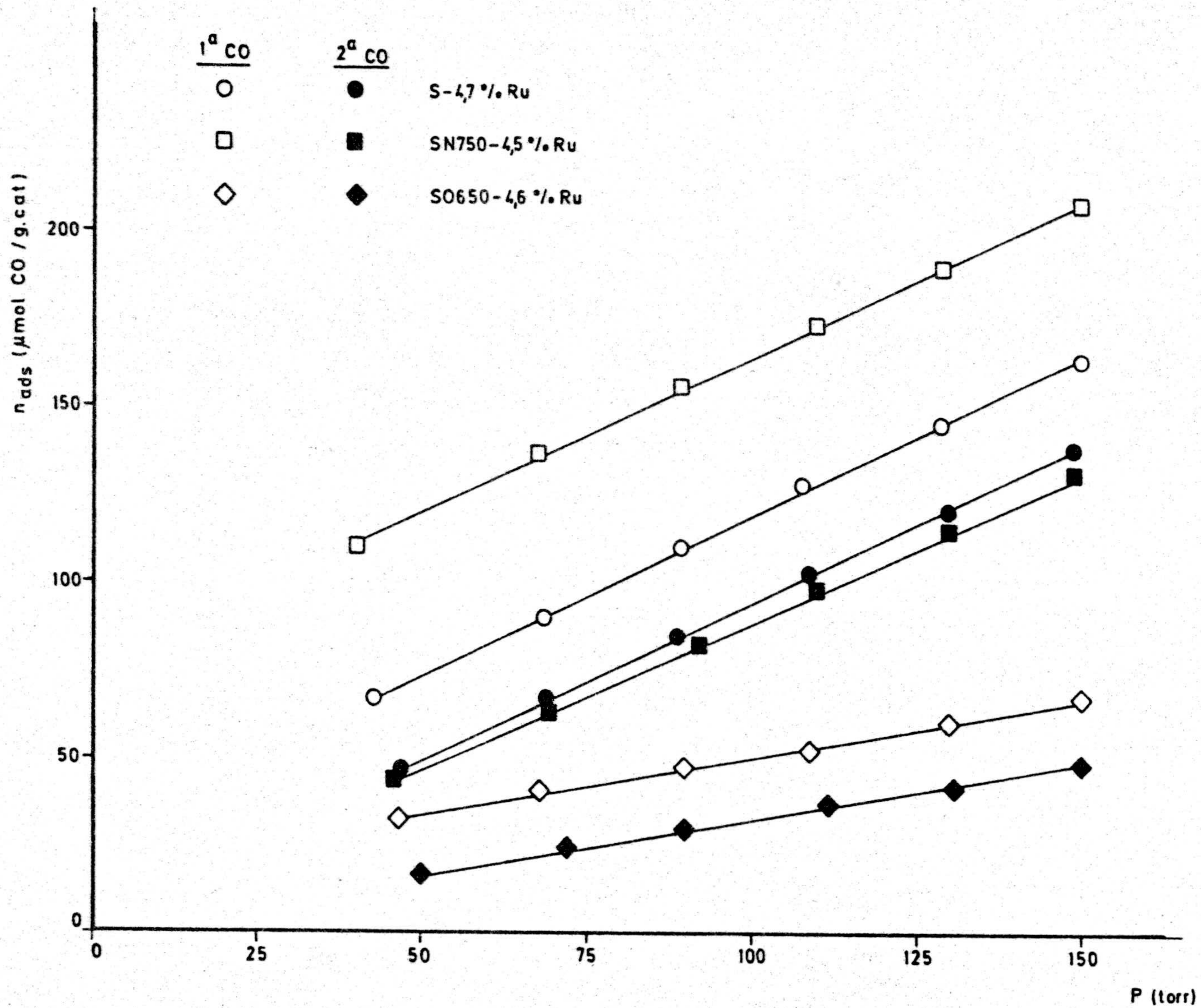


FIGURA 3.17.- Isothermas de adsorción de CO (298 K) sobre los catalizadores de rutenio.

Reducción durante 16 horas a 673 K

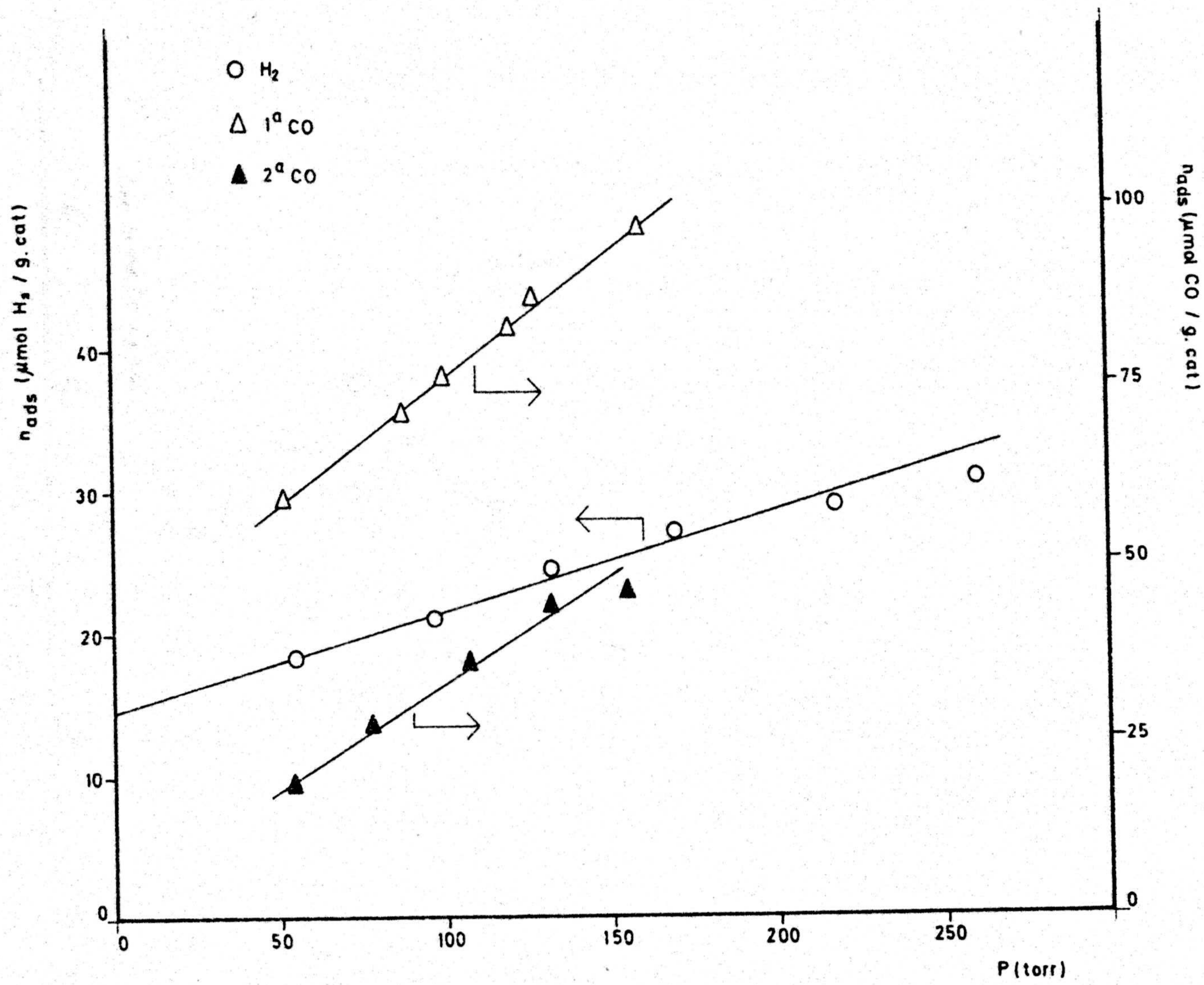


FIGURA 3.18.- Isotermas de adsorción de H₂ y CO (373 K) sobre S-4, 7% Ru
 Reducción durante 16 horas a 673 K

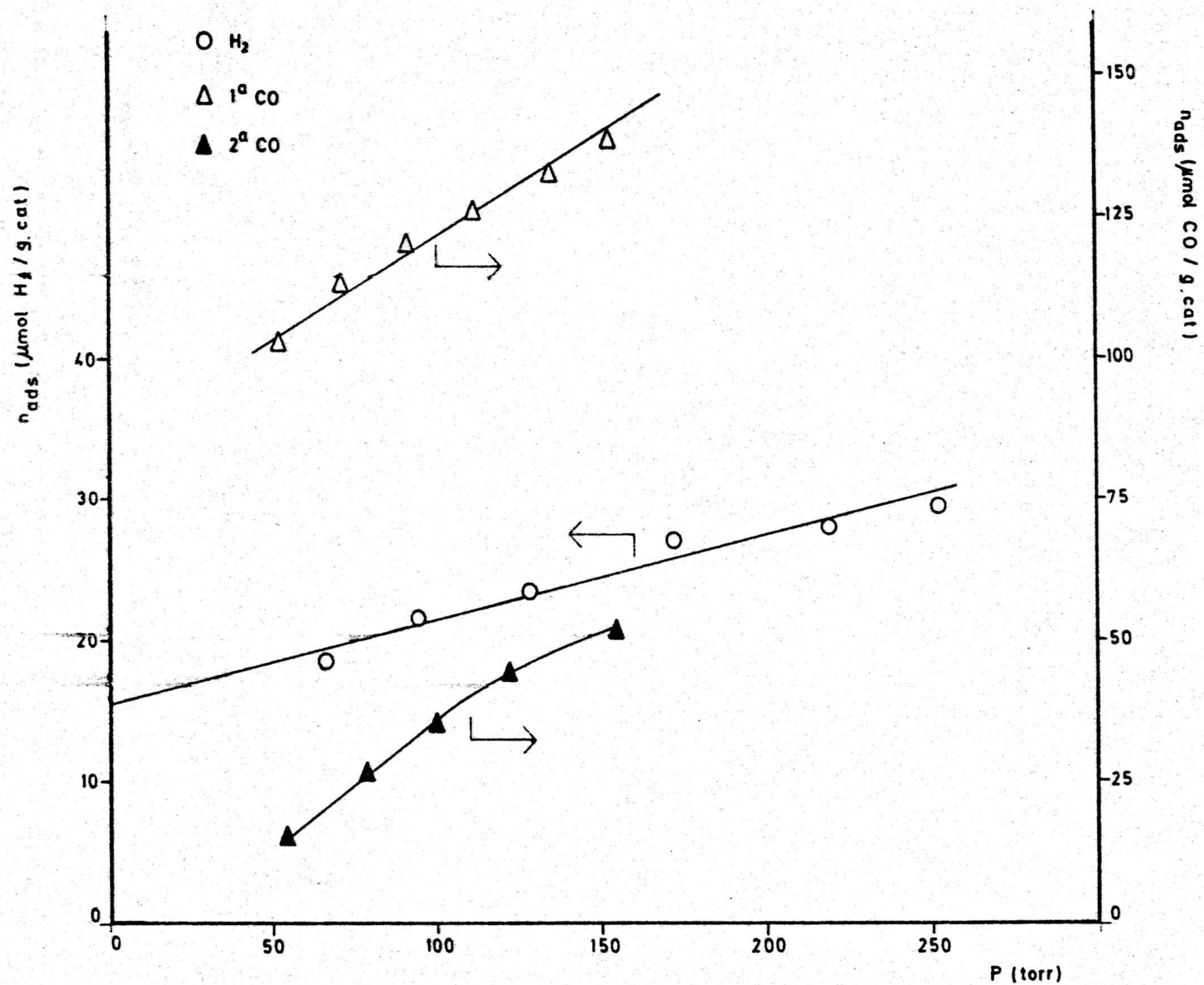


FIGURA 3.19.- Isotermas de adsorción de H₂ y CO (373 K) sobre SN750-4, 5% Ru

Reducción durante 16 horas a 673 K

calculado además los tamaños medios de los cristales metálicos, los cuales se incluyen, junto con los obtenidos a partir del método de difracción de rayos X (DRX), en la Tabla 3.8.

De acuerdo con lo discutido en el apartado anterior, la introducción de complejos superficiales de nitrógeno en el carbón, podrían aumentar la densidad electrónica del mismo produciéndose una activación de los cristallitos metálicos en íntimo contacto con él. Esto explicaría los resultados de la Tabla 3.7 para la quimisorción de H_2 a 298 K sobre los catalizadores S-4, 7% Ru y SN750-4, 5% Ru, lo que además puede comprobarse en la Figura 3.16. Estos dos catalizadores, una vez reducidos a 673 K durante 16 horas, presentan una superficie específica similar y también experimentaron una pérdida de peso semejante durante el proceso, como puede deducirse de los datos expresados en la Tabla 3.2. Además, el tamaño medio de partícula metálica \bar{d} , según DRX, es igual en ambos casos, como puede comprobarse en la Tabla 3.8. La única diferencia es el mayor contenido en nitrógeno del soporte SN750 con respecto al S. Por tanto, y según lo indicado anteriormente, un aumento en la densidad electrónica del carbón debido a los complejos superficiales de nitrógeno, haría aumentar la densidad electrónica de los orbitales d vacíos del Ru y esto produciría un incremento en la cantidad de hidrógeno quimisorbido disociativamente a 298 K, desde 11 (S-4, 7% Ru) hasta 18 (SN750-4, 5% Ru) $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g. cat.}}$. Cuando la temperatura de quimisorción aumenta a 373 K, se puede comprobar (Tabla 3.7) que la diferencia en la capacidad de quimisorción de H_2 para los dos catalizadores se acorta, pero no de manera significativa como para afirmar que se trate de un proceso activado.

TABLA 3.8
TAMAÑO MEDIO DE LAS PARTICULAS DE Ru

Catalizador*	Diámetro, \bar{d} (nm)			
	$\frac{CO}{Ru_S} = 1$	$\frac{CO}{Ru_S} = \frac{1}{2}$	$\frac{H}{Ru_S}$	DRX
V3G-4,6% Ru	4,2	2,1	4,5	~ 3
S-4,7% Ru	17,5	8,8	19,4	7
SN750-4,5% Ru	5,4	2,7	11,1	7
SO650-4,6% Ru	22,8	11,4	50,6	8

(*) Datos obtenidos de la quimisorción a 298 K

Por otra parte, en el caso del catalizador SO650-4, 6% Ru, podemos observar (Tabla 3.7) que hay una disminución drástica de la cantidad de H₂ quimisorbido con respecto al S-4, 7% Ru, pasando desde 11 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g. cat.}}$ para este último a 4 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g. cat.}}$ para el catalizador SO650-4, 6% Ru. Esta disminución de la cantidad de H₂ quimisorbido podría explicarse en base a que ciertos complejos superficiales de oxígeno disminuyen la densidad electrónica del carbón y, por tanto, desactivan a las partículas metálicas en contacto con él; esto, como en el caso de los catalizadores de Fe (Tabla 3.4), haría disminuir la cantidad de H₂ quimisorbido disociativamente. Sin embargo, en este caso el efecto de desactivación de los cristallitos metálicos puede estar enmascarado con un efecto de tamaño de partícula, ya que en la reducción de este catalizador a 673 K durante 16 horas se pierde más peso que en el caso del S-4, 7% Ru (véase Tabla 3.2), lo que produce un catalizador con una superficie aparente (disminución de microporosidad y aumento de mesoporosidad) bastante más pequeña. Es decir, el proceso de reducción llevaría consigo una mayor gasificación del soporte, lo que facilitaría la sinterización de las partículas de Ru y daría lugar a un catalizador con tamaño de partícula metálica mayor. Esto, por tanto, haría que la quimisorción de H₂ fuese menor que en el caso del S-4, 7% Ru. Esto último podría ser lo más probable ya que, según la Tabla 3.8, el valor de \bar{d} obtenido a partir de DRX es algo mayor.

Como es sabido (31), la quimisorción de CO se ve más afectada por las interacciones metal-soporte que la quimisorción de H₂; así, de los datos de la Tabla 3.7 se deduce que, al pasar del catalizador S-4, 7% Ru al SN750-4, 5% Ru, la quimisorción de CO a 298 K se hace aproximadamente tres veces mayor (de 24 a 75 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g. cat.}}$) y, como ya se ha

indicado anteriormente, lo único que diferenciaría a estos catalizadores es su contenido en nitrógeno.

El comportamiento en la quimisorción de CO que presentan es los catalizadores de Ru con estos soportes es diferente al que presentaban los de Fe sobre los mismos soportes, encontrándose las siguientes diferencias:

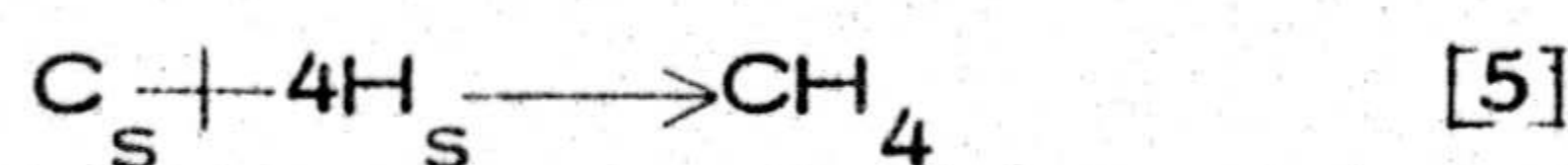
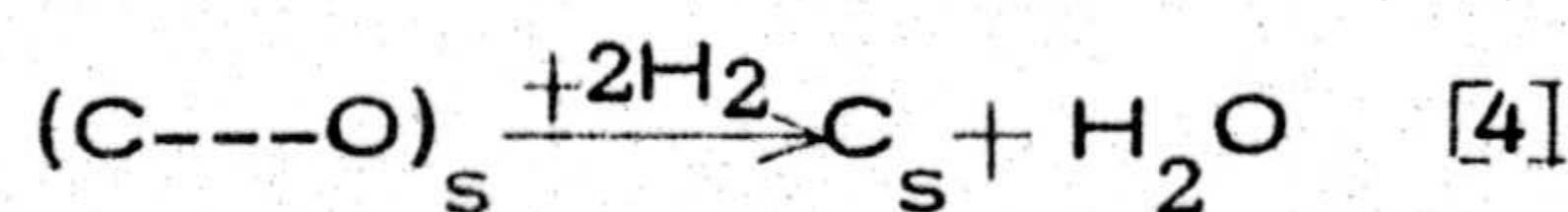
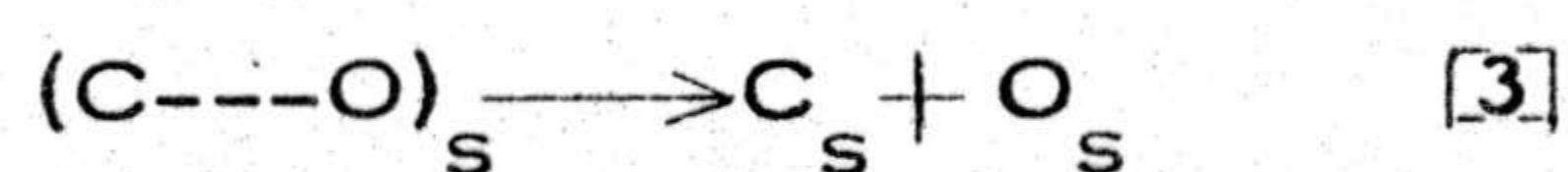
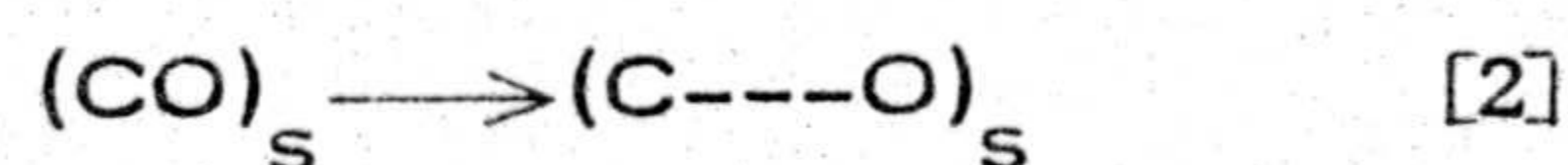
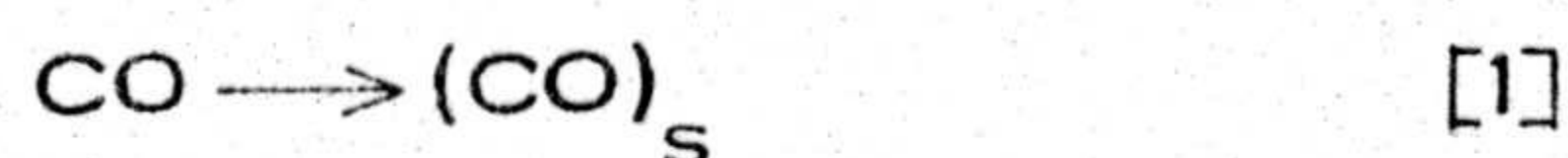
- a) la quimisorción de CO en los catalizadores de Ru no es un proceso lento, pudiendo alcanzarse el equilibrio en la realización de cada punto experimental de la isoterma (tanto a 298 K como a 373 K), en 30 minutos.
- b) como se recordará, en el caso de los catalizadores de Fe había una disminución de la cantidad de CO quimisorbido cuando aumentaba el contenido en nitrógeno del soporte; en el caso de los catalizadores de Ru ocurre lo contrario.
- c) cuando la temperatura de quimisorción aumenta de 298 K a 373 K, la cantidad de CO quimisorbido aumenta en los catalizadores de Ru, mientras que disminuye en los de Fe.

Evidentemente, estos hechos indican que el mecanismo de quimisorción de CO es distinto en los dos metales, lo mismo que su dependencia con la temperatura.

Existen en la bibliografía estudios mediante técnicas de EPR, SIMS, SAM e infrarrojos, orientados a determinar la forma en que el CO se quimisorbe en catalizadores de Ru soportados sobre SiO_2 , Al_2O_3 y MgO (105-112). En algún caso se han realizado estudios de las especies

adsorbidas en el transcurso de la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono. Parece ser que, sobre la superficie de Ru existen formas disociadas de CO. La falta de CO₂ en la fase gaseosa no es una prueba de la presencia de CO sin disociación. Se puede encontrar evidencia en la bibliografía de que el CO está en forma no disociada sobre monocristales (113) y normalmente el CO₂ se forma sobre Ru soportado sólo por encima de 570 K (114-116). La formación de CO₂ parece ser debida a una reacción secundaria del CO con el agua presente en el sistema como una especie residual o incluso con agua formada a partir de los grupos OH de los soportes Al₂O₃ o SiO₂ a altas temperaturas. Así, la formación de CO₂ ocurre sólo sobre Ru soportado en alúmina, sílice o zeolitas.

Por otra parte, algunos estudios mediante espectroscopia infrarroja han indicado que el CO también forma enlaces múltiples con los átomos de Ru superficiales (117); sin embargo, no puede ignorarse la coexistencia de especies de carbono superficial C_s (formado por la reacción $\text{CO} \rightarrow \text{C}_s + \text{O}_s$) junto con CO no disociado. La disociación completa del CO probablemente ocurre a temperaturas altas, ya que de las experiencias de desorción térmica programada se puede recuperar casi exclusivamente CO (105); por tanto, si el monóxido de carbono está en forma disociada sobre la superficie del Ru a las temperaturas de quimisorción, C_s y O_s deben estar lo suficientemente próximas como para que en la desorción se recupere el CO en forma asociativa. Existen además evidencias adicionales en la bibliografía (105) que indican la existencia de dos formas de quimisorción de CO, asociativa y disociativa. El mecanismo de quimisorción de CO se ha descrito en la siguiente forma, para una reacción de metanación (105):



Las reacciones [1] y [2] ocurren durante la adsorción de CO en presencia o en ausencia de H₂, estando la reacción [2] favorecida con el aumento de la temperatura. A la temperatura normal de reacción del CO con el H₂ tendremos fundamentalmente la reacción [3], dando especies C_s activas. Además, en presencia de H₂ se producirá la reacción [4], quedando de nuevo una especie C_s muy reactiva, que daría lugar a la formación de metano [5]. Como ya veremos en el apartado siguiente, los catalizadores de Ru soportados, producen, fundamentalmente, CH₄ en la hidrogenación del CO.

Así, si es correcto el mecanismo disociativo expuesto anteriormente, un aumento de la densidad electrónica del Ru debido a su interacción con el soporte nitrogenado, haría aumentar la cantidad de CO quimisorbido disociativamente con respecto a aquel en el que el soporte no está nitrogenado. Además, explicaría en ambos casos el aumento de CO quimisorbido cuando la temperatura aumenta. El incremento en la cantidad de CO y de H₂ quimisorbido cuando aumenta el contenido en nitrógeno del soporte es similar al encontrado por Parkash y col. (118) cuando añaden K₂O a un catalizador de Ru soportado en carbón activo; en su caso, la explicación podría deberse a una activación del metal a través

del soporte debido al K_2O presente, ya que este sería una base de Lewis y, como tal, un donante electrónico. Este efecto se ha puesto de manifiesto por Dry y col (48, 49) cuando añadian K_2O a hierro masivo.

En el caso del catalizador SO650-4, 6% Ru, hay una disminución en la cantidad de CO quimisorbido si se compara con aquella que presenta el S-4, 7% Ru (Tabla 3.7), lo que podría interpretarse como una desactivación del Ru debido a que hay una pérdida de densidad electrónica del mismo causada por ciertos grupos superficiales de oxígeno presentes en el carbón. Sin embargo, al igual que ocurre en el caso del H_2 , en este caso puede haber un efecto de tamaño de partícula, como se comentó anteriormente.

Como puede verse en la Tabla 3.8, los tamaños medios de partícula metálica calculados a partir del método DRX concuerdan en general bien con los obtenidos a partir de una estequiometría $\frac{1}{2}$ para la relación $\frac{CO}{Ru_s}$. Esto indicaría la posibilidad de que predominase un mecanismo disociativo para la quimisorción de CO. En el caso del catalizador SN750-4, 5% Ru, al darse una activación del metal por el soporte, son válidos más átomos metálicos para un mecanismo disociativo con el consiguiente aumento en quimisorción, y esto da como resultado que no concuerde el valor de DRX con el obtenido a partir de una estequiometría $\frac{1}{2}$.

Es importante señalar que el catalizador V3G-4, 6% Ru es el que presenta la mayor dispersión (D) y el menor tamaño de partícula (\bar{d}) dentro de los catalizadores de Ru, como puede comprobarse en las Tablas 3.7 y 3.8. El tamaño medio de las partículas de Ru en este catali-



zador, determinado por quimisorción de H_2 y CO está en buena concordancia con el calculado por difracción de rayos X, resultando ser próximo a los 3 nm, es decir, prácticamente la tercera parte del tamaño medio del resto de los catalizadores de Ru. Esto es completamente diferente a lo que ocurría en los catalizadores preparados con nitrato de hierro, en los que la mayor dispersión (D) la presentaban los soportados en carbones Saran, siendo el soportado en V3G el de menor dispersión.

Una posible explicación de este diferente comportamiento puede ser el hecho de que en la preparación se han utilizado dos disolventes distintos, etanol en el caso de los catalizadores de Fe y acetona en los de Ru. La acetona posee una constante dieléctrica algo menor que el alcohol etílico (119) y, por tanto, daría lugar a una interacción mayor que este último, con una superficie tal como la del V3G. Esto puede dar como resultado una mayor dispersión del Ru en este soporte en comparación a los demás. También hay que tener en cuenta que se han empleado sales diferentes de Fe, $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ y Ru, $(RuCl_3 \cdot H_2O)$ para la preparación de estos catalizadores, por lo que no serían muy comparables los resultados obtenidos para los valores de D en el caso de los dos metales.

3.3. - ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES EN LA REACCION DE HIDROGENACION DEL CO

Una vez caracterizados los catalizadores por quimisorción de gases y por difracción de rayos X, se procedió a un estudio de sus comportamientos en la reacción de hidrogenación del CO, para lo cual se

utilizó el sistema experimental descrito en el apartado 2.5.1, que ha sido diseñado y construido por nosotros.

La reacción se llevó a cabo a la temperatura de 523 K y a la presión de 101 KPa, habiéndose sometido todas las muestras al mismo tratamiento de reducción: 673 K durante 16 horas en flujo de H_2 ($\approx 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Como se ha indicado anteriormente, este tratamiento se considera el más adecuado para este tipo de catalizadores.

Los resultados obtenidos se exponen en las Tablas 3.9 a 3.20, en las que se recogen los porcentajes de conversión del CO a hidrocarburos y a CO_2 , la selectividad para la formación de hidrocarburos y las actividades, tanto para la producción de metano como para la conversión de CO, calculadas tal y como se indicó en el apartado 2.5.2. También aparece la distribución de productos hasta el pentano y, a partir de ella, la relación entre la cantidad producida de hidrocarburos olefínicos y parafínicos con dos y tres átomos de carbono, que aparece en la columna 5. Nunca se detectó la formación de productos oxigenados.

El comportamiento de los catalizadores se ha estudiado para dos relaciones diferentes de CO/H_2 en la alimentación: 1/3, más favorable para la producción de parafinas de bajo peso molecular y metanación y 1/2, más adecuada para la obtención de olefinas. Con el objeto de estudiar las variaciones de actividad y selectividad de los catalizadores durante el transcurso de la reacción, se han analizado los productos que salen del reactor a diferentes tiempos de reacción.

TABLA 3.9

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 K)

CATALIZADOR: V3G-4, 8% Fe

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)olef}{(C_2+C_3)paraf.}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu mol CH_4 prod.}{g Fe.s}$	$\frac{\mu mol CO conv.}{g Fe.s}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
					0	1/3	3,3	77	0,47	3,5	10,2	70	2	11	6
3	1/3	3,1	79	0,47	3,8	9,8	72	2	10	6	6	tr	3	tr	1
7	1/3	2,9	80	0,50	3,5	8,8	73	2	9	5	5	tr	3	tr	1
12	1/3	2,6	81	0,54	3,1	7,9	74	3	9	5	5	tr	3	tr	1

TABLA 3.10

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 K)

CATALIZADOR: S-5, 2% Fe

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)olef}{(C_2+C_3)paraf.}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu mol CH_4 prod.}{g Fe.s}$	$\frac{\mu mol CO conv.}{g Fe.s}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
					0	1/3	3,1	44	0,24	1,2	8,1	58	2	20	5
3	1/3	1,6	49	0,48	0,8	4,2	58	6	20	6	6	-	4	-	-
7	1/3	1,5	52	0,53	0,7	3,9	58	6	19	7	6	-	4	-	-
12	1/3	1,3	51	0,40	0,7	3,5	60	4	19	6	6	-	3	-	-
1	1/2	2,4	42	0,43	0,8	6,3	53	4	20	8	8	tr	5	tr	2
4	1/2	1,6	43	0,65	0,6	4,0	49	7	21	10	7	tr	4	tr	tr
8	1/2	1,5	47	0,50	0,5	3,8	52	6	24	9	6	-	3	-	tr
13	1/2	1,4	48	0,63	0,5	3,6	54	7	20	9	5	-	4	1	-

TABLA 3.11

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 k)

CATALIZADOR: SN600-5, 2% Fe

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)olef}{(C_2+C_3)paraf.}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu mol CH_4 prod.}{g Fe.s}$	$\frac{\mu mol CO conv.}{g Fe.s}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
					0	1/3	3,4	46	0,17	1,4	9,2	58	2	20	4
3	1/3	1,7	51	0,38	0,8	4,6	59	4	19	6	8	-	4	-	tr
7	1/3	1,6	51	0,39	0,8	4,3	59	4	19	7	8	-	3	tr	-
1	1/2	2,3	45	0,31	0,8	6,2	52	3	20	6	10	1	5	tr	3
4	1/2	1,6	46	0,54	0,6	4,3	53	6	19	9	8	tr	4	1	-
8	1/2	1,5	47	0,54	0,6	3,9	54	6	19	9	7	tr	5	tr	tr
regene rado	1/3	2,4	58	0,13	1,0	4,1	51	1	18	20	20	-	4	-	2

TABLA 3.12

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 K)

CATALIZADOR: SN750-5,0% Fe

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)_{olef}}{(C_2+C_3)_{paraf.}}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu\text{mol CH}_4 \text{ prod.}}{\text{gFe.s}}$	$\frac{\mu\text{mol CO conv.}}{\text{gFe.s}}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
0	1/3	3,2	45	0,15	1,3	7,7	60	2	18	3	10	tr	5	-	2
3	1/3	1,7	52	0,31	0,8	4,2	62	3	18	5	8	-	4	-	tr
7	1/3	1,3	51	0,46	0,7	3,1	63	4	17	6	6	-	4	-	-
1	1/2	2,6	45	0,25	0,9	6,5	55	2	19	5	11	1	5	tr	2
4	1/2	1,2	48	0,50	0,6	3,6	58	5	19	9	10	tr	4	-	tr
8	1/2	1,2	54	0,67	0,5	3,0	57	6	17	10	6	-	4	tr	tr
regene- rado	1/3	1,8	54	0,17	0,9	4,4	61	2	19	3	9	-	4	tr	2

TABLA 3.13

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 k)

CATALIZADOR: SO650-4,6% Fe

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)olef}{(C_2+C_3)paraf.}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu mol CH_4 prod.}{g Fe.s}$	$\frac{\mu mol CO conv.}{g Fe.s}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
0	1/3	1,5	46	0,07	0,9	4,5	64	-	20	2	10	-	4	-	-
3	1/3	0,9	48	0,10	0,7	3,1	66	-	19	3	9	-	3	-	-
7	1/3	0,8	44	0,26	0,5	2,6	66	1	18	5	7	-	3	-	-
1	1/2	1,2	44	0,16	0,6	3,9	60	1	20	4	10	-	5	-	-
4	1/2	0,7	48	0,26	0,4	2,3	58	3	21	6	9	-	3	-	-
8	1/2	0,9	39	0,42	0,6	2,2	59	4	19	7	8	-	3	-	-
regene rado	1/3	0,9	46	0,10	0,6	2,8	63	-	21	3	10	-	3	-	-

TABLA 3.14

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 K)

CATALIZADOR: S-5, 4% Fe (P)

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)_{olef}}{(C_2+C_3)_{paraf.}}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu\text{mol CH}_4 \text{ prod.}}{\text{gFe.s}}$	$\frac{\mu\text{mol CO conv.}}{\text{gFe.s}}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
0	1/3	7,6	44	0,66	2,3	20,1	50	6	16	9	7	2	5	1	4
3	1/3	3,0	47	2,60	1,0	8,6	50	15	9	15	2	2	3	2	2
7	1/3	2,5	52	2,93	0,8	6,6	50	16	9	1,6	2	3	3	1	tr
1	1/2	4,4	43	1,95	1,0	11,5	43	13	11	15	4	2	5	2	5
4	1/2	2,7	44	3,44	0,7	7,1	43	17	8	17	2	3	4	2	2
8	1/2	2,3	46	3,60	0,6	6,0	44	18	8	17	2	3	4	3	1
regene- rado	1/3	3,4	48	2,00	1,1	0,0	48	13	11	15	3	2	4	2	2
11*	1/3	1,8	50	3,05	0,7	4,8	50	17	9	16	2	2	3	1	tr

(*)Después de regenerado el catalizador se mantuvo la reacción 11 h. más.

TABLA 3.15

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 K)

CATALIZADOR: SN750-5,7% Fe (P)

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)olef}{(C_2+C_3)paraf.}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu mol CH_4 prod.}{gFe.s}$	$\frac{\mu mol CO conv.}{gFe.s}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
					0	1/3	8,7	44	0,83	2,9	22,9	52	5	14	10
3	1/3	3,4	54	2,82	1,3	8,9	50	14	8	15	2	2	4	3	2
7	1/3	3,1	56	2,95	1,2	8,2	51	15	8	14	2	2	4	2	2
1	1/2	5,4	46	2,13	1,4	13,9	46	13	10	15	3	2	6	2	3
4	1/2	3,2	48	3,36	1,0	8,4	47	16	8	16	2	2	5	2	2
8	1/2	2,6	49	3,71	0,8	6,8	46	17	7	16	2	2	5	3	2
regene rado	1/3	5,2	50	1,58	1,8	13,3	51	10	11	13	4	2	5	2	2

TABLA 3.16

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 K)*
 CATALIZADOR: V3G-4, 6% Ru
 REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)olef}{(C_2+C_3)paraf.}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu mol CH_4 prod.}{g Ru.s}$	$\frac{\mu mol CO conv.}{g Ru.s}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
					0	1/3	26,6	98	0	78,4	82,4	99	-	1	-
1	1/3	20,7	99	0	100,0	103,8	99	-	1	-	tr	-	-	-	-
3	1/3	14,3	98	0	68,7	72,3	99	-	1	-	tr	-	-	-	-
7	1/3	15,7	99	0	74,8	90,8	99	-	1	-	-	-	-	-	-
4	1/2	10,5	97	0	49,4	52,7	98	-	2	-	tr	-	-	-	-
regene- rado	1/3	15,6	99	0	75,0	78,2	99	-	1	-	tr	-	-	-	-

121

(*) Dado que las conversiones obtenidas son excesivamente altas, se repitió esta experiencia con menor cantidad de catalizador. Los resultados se encuentran en la Tabla 3.17.

TABLA 3.17

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 K)

CATALIZADOR: V3G-4, 6% Ru

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)_{olef}}{(C_2+C_3)_{paraf.}}$	Actividad		Distribución de productos (%)									
					$\frac{\mu\text{mol CH}_4 \text{ prod.}}{\text{g Ru.s}}$	$\frac{\mu\text{mol CO conv.}}{\text{g Ru.s}}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂	
					0	1/3	6,4	95	0	74,1	80,4	99	-	1	-	tr
3	1/3	5,2	95	0	59,4	65,0	99	-	1	-	tr	-	-	-	-	-
7	1/3	5,0	95	0	56,4	60,5	99	-	1	-	-	-	-	-	-	-
1	1/2	4,5	93	0	49,3	55,7	98	-	2	-	tr	-	-	-	-	-
4	1/2	4,1	93	0	46,5	51,6	98	-	2	-	tr	-	-	-	-	-
8	1/2	4,3	88	0	44,7	52,9	99	-	1	-	tr	-	-	-	-	-
regene- rado	1/3	5,4	91	0	60,5	67,9	99	-	1	-	-	-	-	-	-	-

TABLA 3.18

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 K)

CATALIZADOR: S-4, 7% Ru

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hydroc.	$\frac{(C_2+C_3)olef}{(C_2+C_3)paraf.}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu mol CH_4 prod.}{g Ru.s}$	$\frac{\mu mol CO conv.}{g Ru.s}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
					3	1/3	4,0	83	0,09	8,5	11,1	97	-	2	tr
7	1/3	3,8	84	0,09	8,1	10,6	97	-	2	tr	tr	-	tr	-	-
1	1/2	3,6	73	0,16	6,6	9,9	97	-	2	tr	tr	-	tr	-	-
4	1/2	3,0	78	0,18	6,2	8,5	97	-	2	tr	tr	-	tr	-	-
8	1/2	2,9	79	0,15	6,0	8,3	97	-	2	tr	tr	-	tr	-	-
regene- rado	1/3	4,2	87	0,07	9,4	11,8	97	-	2	tr	tr	-	tr	-	-

TABLA 3.19

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 K)

CATALIZADOR: SN750-4, 5% Ru

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)olef}{(C_2+C_3)paraf.}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu mol CH_4 prod.}{g Ru.s}$	$\frac{\mu mol CO conv.}{g Ru.s}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
0	1/3	4,1	82	0	11,4	13,1	97	-	2	-	tr	-	tr	-	-
3	1/3	4,0	87	0,08	10,6	12,9	97	-	2	tr	tr	-	tr	-	-
7	1/3	4,1	88	0	10,8	13,1	97	-	2	-	tr	-	tr	-	-
1	1/2	2,9	86	0	7,3	9,2	97	-	2	-	tr	-	tr	-	-
4	1/2	3,1	83	0,10	7,5	9,7	97	-	2	tr	tr	-	tr	-	-
8	1/2	3,0	83	0	7,3	9,4	97	-	2	-	tr	-	tr	-	-
regene rado	1/3	4,5	83	0,07	12,2	13,9	97	-	2	tr	tr	-	tr	-	-

124

TABLA 3.20

REACCION DE HIDROGENACION DEL CO (523 K)

CATALIZADOR: SO650-4, 6% Ru

REDUCCION: 673 K - 16 h.

Tiempo reacción (h)	Razón CO/H ₂	%Conv.	Select. Hidroc.	$\frac{(C_2+C_3)_{olef}}{(C_2+C_3)_{paraf.}}$	Actividad		Distribución de productos (%)								
					$\frac{\mu\text{mol CH}_4 \text{ prod.}}{\text{g Ru.s}}$	$\frac{\mu\text{mol CO conv.}}{\text{g Ru.s}}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ ⁺	C ₅ H ₁₂
0	1/3	1,7	79	0,60	3,8	5,3	95	-	3	2	tr	-	-	-	-
3	1/3	1,4	82	0,14	3,6	4,8	97	-	3	tr	tr	-	-	-	-
7	1/3	1,4	84	0,15	3,6	4,7	96	-	3	tr	tr	-	-	-	-
1	1/2	1,2	73	0,31	2,5	3,8	96	-	3	1	tr	-	-	-	-
4	1/2	1,1	78	0,15	2,4	3,5	95	-	3	1	tr	-	-	-	-
8	1/2	1,1	79	0,13	2,6	3,5	96	-	3	tr	tr	-	-	-	-
regene- rado	1/3	1,1	77	0,00	3,3	3,6	97	-	3	-	-	-	-	-	-

El tiempo 0 se tomó arbitrariamente a los 30 minutos de comenzar la reacción, y es aquel en el que se realiza el primer análisis de productos. En algunos casos, después de varias horas de reacción, se regeneraba el catalizador cortando la corriente de CO de la mezcla de alimentación y pasando H_2 durante 3 horas a la temperatura de reacción, con el fin de limpiar la superficie metálica. Al cabo de este tiempo, se volvieron a ajustar los flujos de CO e H_2 y se analizó el gas afluyente del reactor una vez transcurridos los 30 minutos de iniciada la segunda reacción.

Para que el reactor trabaje en condiciones diferenciales con las ventajas que ello conlleva (véase apartado 2.5.1) las conversiones se han mantenido siempre menores del 10%. En el caso del catalizador V3G-4, 6% Ru, dado que la conversión fue superior (Tabla 3.16) se repitió otra experiencia con menor cantidad de muestra, obteniéndose los resultados que aparecen en la Tabla 3.17. Se puede apreciar que no existen diferencias notables en actividad y selectividad, aún cuando en uno de los casos la conversión excede el 20% al principio de la reacción.

Como se puso de manifiesto en el apartado 3.2.1, se producía una gasificación del soporte carbonoso durante la reducción del catalizador. Los catalizadores, una vez estudiados en la reacción de hidrogenación de CO, se pesaron, comprobándose que existen unas pérdidas de peso semejantes a las que aparecen en la columna 11 de la Tabla 3.2 (para el caso del V3G-4, 8% Fe, de un 5%, y en el del V3G-4, 6% Ru de un 7%). El análisis mediante cromatografía de gases del H_2 que sale del reactor durante la reducción de los catalizadores a 673 K, confirmó que, en todos los casos, éste contenía una pequeña cantidad de metano. Este

hecho implica que las disminuciones en peso de los catalizadores se deben, al menos en parte, a una gasificación del soporte por reacción del mismo con el H_2 . El hecho de que los catalizadores soportados en V3G presenten pérdidas de peso inferiores a las de los demás catalizadores, se puede atribuir a que aquél posee una estructura más graffítica y, por tanto, menos reactiva que la de los carbones más desordenados (120).

A continuación se analizarán los resultados obtenidos con los catalizadores de Fe y Ru en las reacciones de metanación y de Fischer-Tropsch.

3.3.1. - Catalizadores de hierro

Los resultados descritos en las Tablas 3.9 a 3.15 muestran que en el transcurso de la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono se produce una disminución de la actividad de los catalizadores de Fe, tanto para la formación de CH_4 como para la conversión de CO. Con objeto de estudiar las variaciones de actividad, en la Figura 3.20 se han representado estas en función del tiempo de reacción, para algunos catalizadores y para las estequiometrías CO/H_2 de 1/3 y 1/2. Como puede observarse, y dentro del tiempo de reacción que se ha estudiado, los catalizadores soportados sobre carbones Saran presentan una rápida disminución de la actividad al principio de la reacción, tendiendo a un valor constante después de varias horas; esta disminución es mucho menos acusada en el caso del catalizador V3G-4, 8% Fe. Una posible explicación de la disminución de la actividad catalítica sería la deposición de

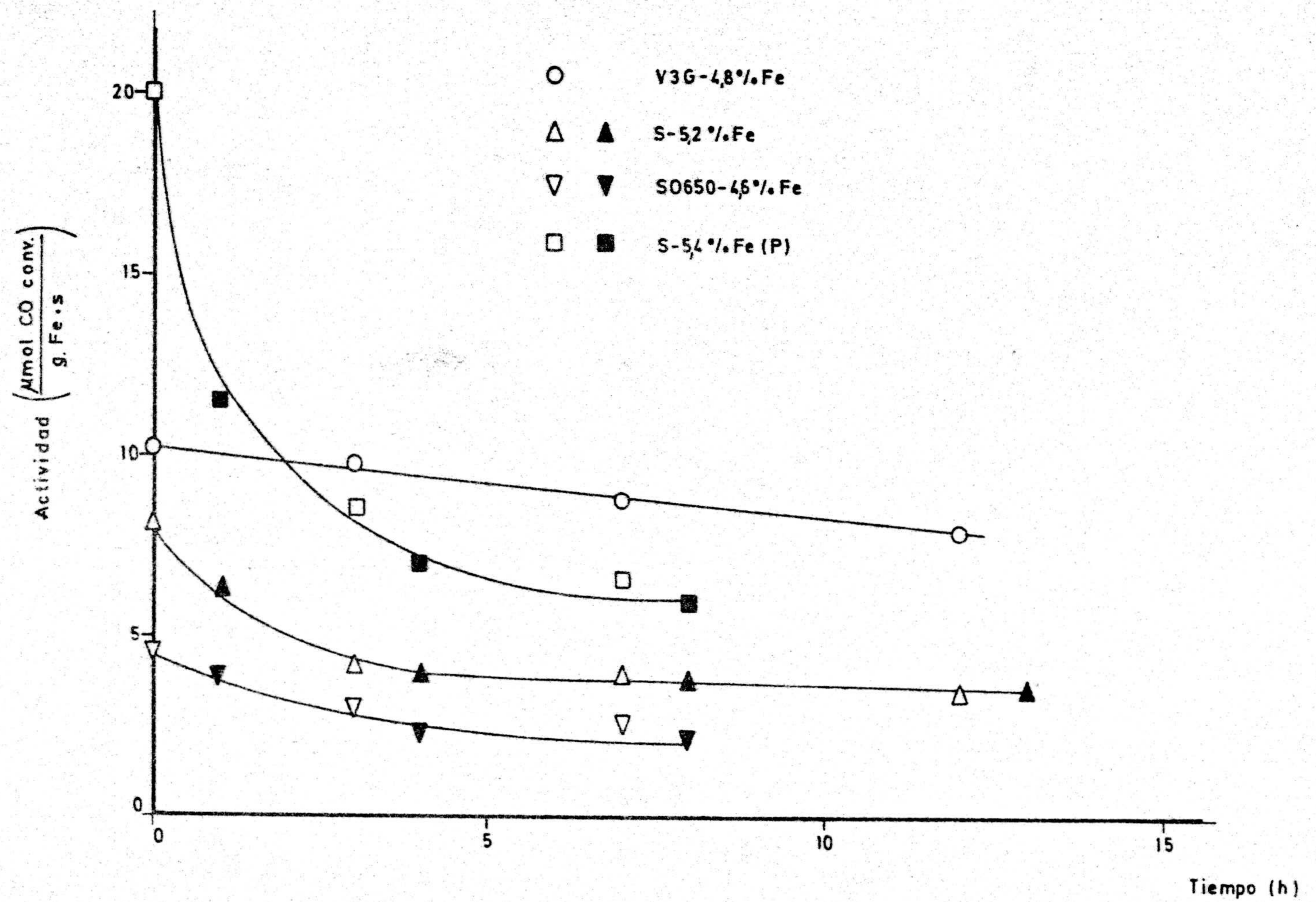


FIGURA 3.20.- Variación de la actividad en el transcurso de la reacción en algunos catalizadores de Fe. Los símbolos abiertos corresponden a relaciones CO/H₂ de 1/3 y los cerrados a 1/2

carbono, mediante la reacción de desproporción del CO ($2\text{CO} \longrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$), produciendo de esta forma carbono sobre los centros activos superficiales; esto haría disminuir la actividad catalítica. La extensión de la deposición de carbono mediante este mecanismo parece ser menor en el caso del V3G-4, 8% Fe que en los demás catalizadores de Fe, puesto que se produce una menor cantidad de CO_2 y, al mismo tiempo, la actividad disminuye más paulatinamente. Esto podría confirmarse por los datos de selectividad para la formación de hidrocarburos (Tablas 3.9 a 3.15), que indican que el V3G-4, 8% Fe produce un 80% de ellos y, por tanto, solo un 20% de CO_2 , mientras que en los demás catalizadores es cercano al 50% de CO_2 . Según el mecanismo de desproporción antes expuesto, cuanto más CO_2 se produzca en la reacción de hidrogenación del CO, más carbono será depositado en la superficie metálica y, por tanto, mayor reducción habrá en la actividad del catalizador.

En la bibliografía existen evidencias experimentales que parecen indicar que el Fe metálico se transforma en carburo de hierro durante la reacción de hidrogenación del CO (121, 122). La formación de carburos y su efecto sobre la reacción se ha demostrado claramente por Raupp y Delgass (122) en catalizadores de hierro soportados en SiO_2 y MgO , mediante estudios espectroscópicos y cinéticos. De acuerdo con ellos, la incorporación de carbono sobre la superficie de las partículas de hierro o en el seno de las mismas, controla el número de centros activos superficiales hasta que el proceso de carburización se completa. Bonzel y Kerbs han mostrado, además, que el carbono se puede depositar sobre el hierro durante la reacción en dos formas: como carbono en forma de carburo o como carbono grafitico, de los que solo el primero puede ser hidrogenado

(120, 123). Por tanto, la desactivación de la superficie del hierro se atribuye a la formación de carbono graffítico, lo cual está de acuerdo con lo indicado por Dwyer y Somorjai (124). Así pues, la disminución inicial de actividad en los catalizadores soportados en carbones procedentes del Saran se puede explicar como debida a una formación preferencial de carbono graffítico en algunas partículas de hierro. Las diferencias existentes entre unos catalizadores y otros pueden ser debidas, entonces, a que la proporción de las dos formas de deposición de carbono sea distinta, dependiendo del tamaño de partícula metálica, lo cual estaría de acuerdo con lo expuesto por Raupp y Delgass (122).

Los resultados obtenidos en los catalizadores después de regenerados (pasando H_2 puro a la temperatura de reacción), en los que la actividad se recupera después de la regeneración, pero sin llegar a los valores iniciales, parecen indicar que se produce una eliminación de parte del carbono depositado en forma graffítica, pero sin llegar este tratamiento a retirar todo el carbón no reactivo depositado durante la reacción.

El CO_2 producido durante la hidrogenación del CO puede provenir también de la reacción del gas de agua ($CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$), según la cual parte del CO reacciona con el H_2O (que se producirá en las reacciones de síntesis de hidrocarburos), dando CO_2 e H_2 . Se ha obtenido evidencia experimental de que, al menos en parte, el CO_2 se produce por la reacción del gas de agua ya que, aunque la estimación es solo semicuantitativa, el área del pico cromatográfico del H_2O cuando se determinan los productos de la reacción, es muy inferior a la que correspondería a la cantidad de H_2O que se forma durante las diversas reacciones

de hidrogenación del CO. Esto indica que parte de este H_2O , que sería un producto secundario de las reacciones de metanación y Fischer-Tropsch, reacciona con el CO sobre estos catalizadores de Fe dando H_2 y CO_2 . Además, la cantidad de agua obtenida para el caso del catalizador V3G-4,8% Fe es bastante mayor que la obtenida en el caso de los otros catalizadores, lo que estaría también de acuerdo con la menor cantidad de CO_2 producido en el primero.

Así pues, la menor proporción de CO_2 producida durante la reacción con el catalizador V3G-4,8% Fe puede ser debida a cualquiera de los dos efectos mencionados anteriormente, o a ambos: deposición de carbono en algunas de las partículas metálicas y reacción del gas de agua. En estos momentos no es posible establecer cuantitativamente cual de los dos efectos es el más importante en estos catalizadores.

A partir de los resultados de actividad catalítica obtenidos en la reacción de hidrogenación del CO para los catalizadores metálicos, se han calculado las actividades específicas de los mismos (N), conocidas normalmente como "turnover number". La actividad específica (N) de un metal se define como la actividad catalítica por centro metálico superficial, y puede ser el parámetro más característico de las propiedades catalíticas de un catalizador. Los valores de N para la formación de CH_4 y conversión de CO (N_{CH_4} y N_{CO} , respectivamente) se han calculado a partir de los datos de actividad a tiempo cero, y basados en la cantidad de CO quimisorbido a 298 K en los catalizadores reducidos (Tablas 3.3 y 3.4).

El cálculo de la actividad específica es habitual en los estudios de catalizadores. Sin embargo, en el caso de los catalizadores con soporte Saran y sus derivados preparados por nosotros se presenta cierta indeterminación al calcular el número de átomos metálicos superficiales, debido a que en la quimisorción de CO sobre Fe a 298 K se pueden formar subcarbonilos y, además, dicha quimisorción se ve afectada por las interacciones electrónicas metal-soporte (aumentando o disminuyendo). Por tanto, los valores de N se verán afectados de una gran incertidumbre.

Los valores de la actividad específica (N) se expresan en la Tabla 3.21, en la que se observa que existe una gran diferencia (tanto en N_{CH_4} como en N_{CO}) entre el catalizador V3G-4,8% Fe y los obtenidos con los distintos soportes Saran; es decir, la actividad específica es mayor en el catalizador con mayor tamaño de partícula. Este resultado es similar al encontrado por otros investigadores (65, 125) y lleva a la conclusión de que la reacción de hidrogenación del CO sobre catalizadores de Fe es sensible a la estructura, es decir, la actividad específica depende del tamaño de partícula metálica.

Sin embargo, es importante señalar que en los catalizadores preparados a partir de nitrato de hierro con el Saran original, los nitrogenados y el oxigenado no se obtienen diferencias apreciables en los valores de N, con lo que las interacciones metal-soporte que se ponían de manifiesto en el comportamiento de quimisorción de estos catalizadores no afectaría a la actividad específica de los mismos. No obstante, el catalizador SO650-4,6% Fe presenta menor actividad catalítica que los demás,

TABLA 3.21

ACTIVIDADES ESPECIFICAS DE LOS CATALIZADORES de Fe

Catalizador	Actividad específica	
	$N_{CH_4} (s^{-1})$	$N_{CO} (s^{-1})$
V3G - 4,8% Fe	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
S - 5,2% Fe	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
SN600 - 5,2% Fe	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$
SN750 - 5,0% Fe	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$
SO650 - 4,6% Fe	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$
S - 5,4% Fe (P)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
SN750 - 5,7% Fe (P)	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$17,7 \cdot 10^{-4}$

lo que podría deberse a que las partículas metálicas estén desactivadas en él, como se indicó en el apartado 3.2.2. En cualquier caso, las diferencias en actividad específica entre los distintos catalizadores preparados con nitrato de hierro no son lo suficientemente notables (además, de la incertidumbre por los datos de quimisorción de CO) como para que se aprecien diferencias debidas a las interacciones metal-soporte.

En los catalizadores preparados con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ los valores de la actividad específica se duplican para el SN750-5, 7% Fe (P) en relación al S-5, 4% Fe (P). Esto indica que el primero posee las partículas de hierro activadas por el soporte nitrogenado. El que en este caso el efecto sea más patente que en los catalizadores preparados con nitrato férrico podría deberse a que al ser las partículas metálicas más pequeñas, se den interacciones metal-soporte más fuertes, afectando más a la actividad del catalizador.

En las Tablas 3.9 a 3.15 se da también la distribución de productos obtenidos con los catalizadores de Fe, así como la relación olefinas/parafinas para hidrocarburos con 2 y 3 átomos de carbono, todo ello en función del tiempo de reacción. Como puede observarse en las Tablas anteriores, al pasar de la relación CO/H_2 1/3 a 1/2 en la mezcla de alimentación del reactor, disminuye la proporción de metano y aumenta la relación olefinas/parafinas, como era de esperar según la estequiometría de las distintas reacciones de síntesis (Tabla 1.1).

Es importante señalar que la relación olefinas/parafinas aumenta con el tiempo de reacción tal y como puede observarse en la Figu-

ra 3.21, siendo este aumento más pronunciado en el caso de los catalizadores preparados con $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Además, esta relación llega a hacerse casi seis veces mayor en los catalizadores preparados a partir del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en comparación con los demás. Esta alta selectividad para la producción de olefinas se ha observado también en catalizadores de hierro con pequeños tamaños de partícula, preparados con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ utilizando SiO_2 ó Al_2O_3 como soportes (74, 126). Como puede comprobarse en la Figura 3.21, esta alta selectividad para la producción de olefinas en los catalizadores preparados con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ no decrece durante el transcurso de la reacción, sino que aumenta al principio y después permanece constante. Este hecho puede tener gran interés, puesto que en los catalizadores descritos en la bibliografía (97, 126), a los que anteriormente hemos hecho referencia y que tienen como precursor $\text{Fe}(\text{CO})_5$, decrece la razón olefinas/parafinas como consecuencia de la sinterización de partículas. Esta sinterización tiene lugar a la temperatura de reacción, ya que estos catalizadores no se someten a una reducción previa a altas temperaturas, sino que se descompone el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ soportado, dando hierro elemental en una atmósfera no oxidante. Sin embargo, en nuestro caso los catalizadores se sometieron a una reducción prolongada en H_2 a la temperatura de 673 K antes de llevar a cabo la reacción. Este tratamiento previo a una temperatura superior a la de reacción, puede ser el responsable de este diferente comportamiento.

Con objeto de comparar mejor todos los catalizadores de Fe empleados, en la Tabla 3.22 se recogen las distribuciones de productos obtenidas y las relaciones olefinas/parafinas al cabo de 7 horas de reacción. En dicha Tabla puede observarse que los catalizadores que se pre

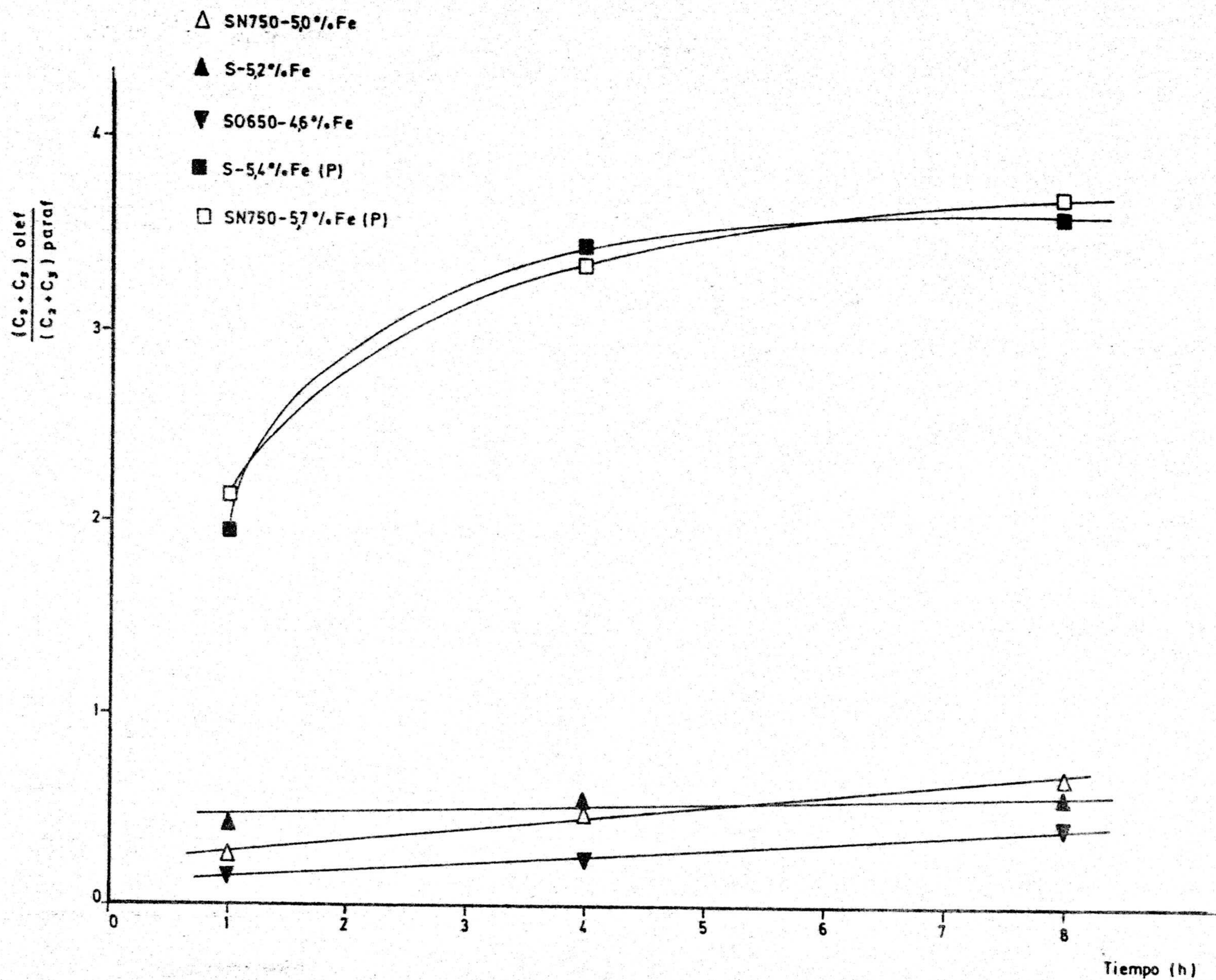


FIGURA 3.21.- Variación de la relación olefinas/parafinas durante el transcurso de la reacción en algunos catalizadores de Fe. La razón CO/H_2 en la alimentación es $1/2$

TABLA 3.22

DISTRIBUCION DE PRODUCTOS PARA LOS CATALIZADORES DE Fe
 DESPUES DE 7 h. DE REACCION ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/3$)

Catalizador	$\frac{(\text{C}_2+\text{C}_3) \text{ olef.}}{(\text{C}_2+\text{C}_3) \text{ paraf.}}$	Distribución de productos (%)								
		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_8	C_4H_{10}	C_4^+	C_5H_{12}
V3G-4,8% Fe	0,50	73	2	9	5	5	tr	3	tr	1
S-5,2% Fe	0,53	58	6	19	7	6	-	4	-	-
SN600-5,2% Fe	0,39	59	4	19	7	8	-	3	tr	-
SN750-5,0% Fe	0,46	63	4	17	6	6	-	4	-	-
SO650-4,6% Fe	0,26	66	1	18	5	7	-	3	-	-
S-5,4% Fe (P)	2,93	50	16	9	16	2	3	3	1	tr
SN750-5,7% Fe (P)	2,95	51	15	8	14	2	2	4	2	2

pararon a partir del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ presentan la mayor disminución en la producción de metano a costa de un incremento en la de hidrocarburos olefínicos con 2 y 3 átomos de carbono. Como puede observarse, se da una disminución en la producción de CH_4 conforme disminuye el tamaño de partícula metálica. Por otra parte, el catalizador SO650-4, 6% Fe (Tabla 3.13) presenta, en relación a los de su serie, una mayor proporción de metano y una menor razón olefinas/parafinas, lo cual puede explicarse (48) en base a que las partículas de hierro de este catalizador tienen una deficiencia electrónica producida por los complejos superficiales de oxígeno presentes en el carbón. Estos resultados indican que la reacción de hidrogenación de CO sobre Fe soportado es sensible a la estructura del catalizador metálico, siendo la producción de metano y de productos olefínicos dependiente del tamaño de partícula.

3.3.2. - Catalizadores de rutenio

Los resultados correspondientes a estos catalizadores de Ru soportado aparecen en las Tablas 3.16 a 3.20, a partir de ellos se ha representado en la Figura 3.22 la actividad de los catalizadores en función del tiempo de reacción. Como puede observarse, existe una variación apreciable en la actividad cuando se pasa de una relación CO/H_2 1/3 a 1/2, siendo menor la actividad para esta última relación. Este hecho no ocurría en los catalizadores de Fe (Figura 3.20), en los que no había diferencias para las dos relaciones empleadas, lo que puede ser debido a que, al ser los catalizadores de Ru fundamentalmente de metanación, es lógico que la actividad sea mayor cuando la relación CO/H_2 es más favorable para la formación de metano, o sea, con relación 1/3. Puede com-

probarse también en la Figura 3.22 que el catalizador SN750-4, 5% Ru presenta una actividad algo mayor que el S-4, 7% Ru, lo que estaría de acuerdo con que, en el primer caso, las partículas de Ru se encuentren activadas por los complejos superficiales de nitrógeno presentes en este soporte, como se comentó en el apartado 3.2.3.

Por otra parte, de la Figura 3.22 puede deducirse que, en el caso del catalizador V3G-4, 6% Ru, la actividad es bastante mayor que la encontrada en los demás que provienen del carbón Saran y sus derivados. Además, como ya se comentó anteriormente, al usar una cantidad de muestra similar para todos los catalizadores, el que estaba soportado sobre V3G daba una conversión bastante mayor del 10%, con lo que tuvo que reducirse la cantidad de catalizador en el reactor para disminuir la conversión. La alta actividad de este catalizador decrece con el tiempo de reacción, tal y como puede verse en la Figura 3.22; sin embargo, en el caso de los demás catalizadores la actividad permanece constante durante el período de tiempo que se ha estudiado. De todas formas, la actividad del V3G-4, 6% Ru al cabo de 7 horas de reacción es entre 6 y 12 veces mayor que la de los demás catalizadores. La pérdida de actividad de este catalizador no produce variación en la selectividad hacia hidrocarburos ni en la distribución de productos obtenida, como puede verse en las Tablas 3.17 a 3.20, siendo además el que posee la mayor selectividad hacia hidrocarburos (produce menos CO_2) y la más alta proporción de CH_4 . El comportamiento observado para este catalizador en la reacción de hidrogenación del CO puede ser debido a que presenta el menor tamaño de partículas metálicas y a posibles interacciones de éstas con la estructura más gráfica del soporte.

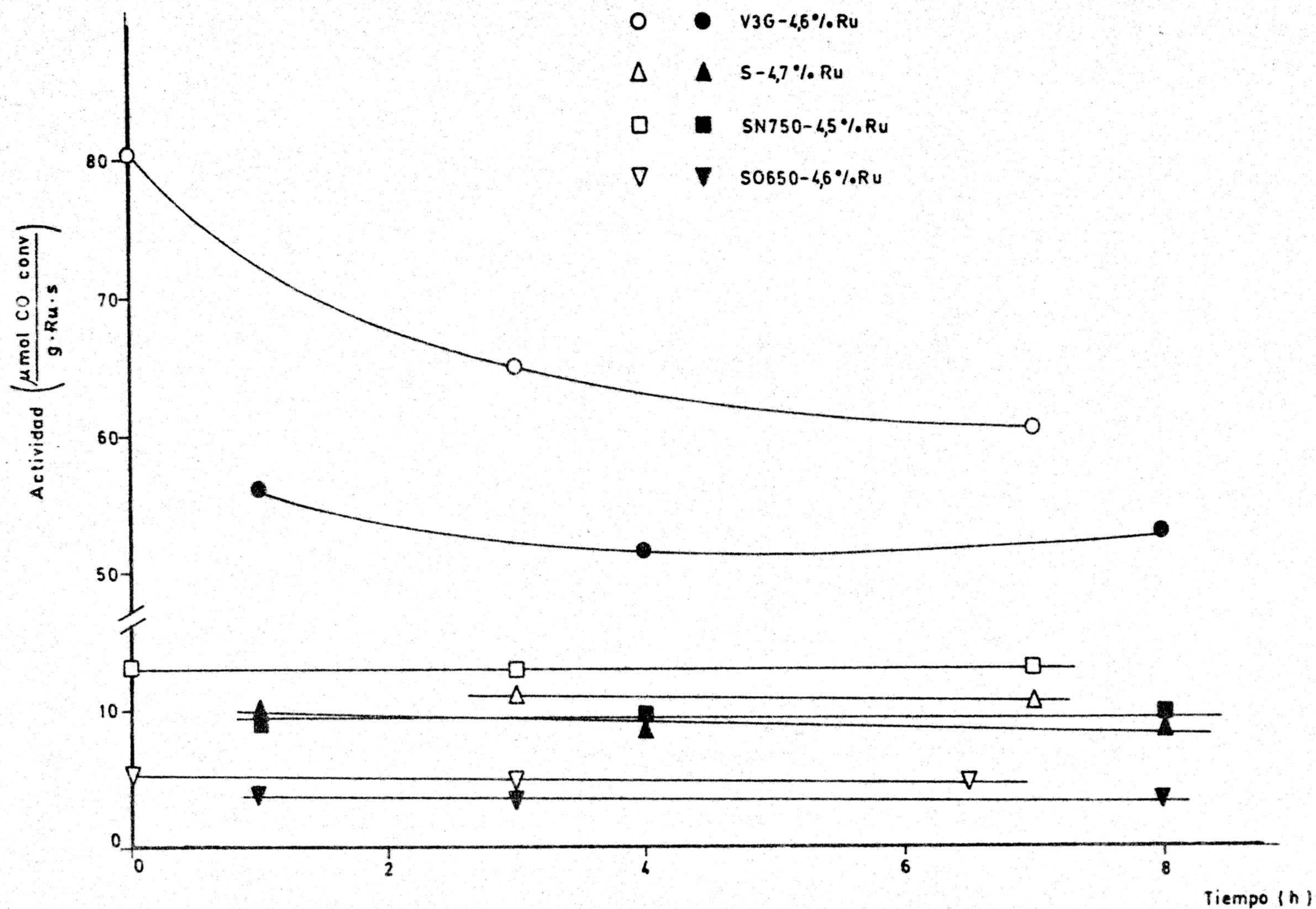


FIGURA 3.22. - Variación de la actividad en el transcurso de la reacción de algunos catalizadores de Ru. Los símbolos abiertos corresponden a relaciones CO/H₂ de 1/3 y los cerrados a 1/2

De los resultados de actividad a tiempo cero y siguiendo el método descrito en los catalizadores de Fe, se han determinado las actividades específicas o "turnover number" de los catalizadores de Ru, que se exponen en la Tabla 3.23. En el cálculo de los valores de N para los catalizadores de Ru, habría que hacer la misma salvedad que en el caso de los del Fe, ya que se está suponiendo que una molécula de CO quimisorbido define un sitio metálico superficial, con lo que la activación o desactivación del metal por el soporte y su influencia en la quimisorción de CO no se tiene en cuenta.

Como puede observarse en la Tabla 3.23, no existen diferencias apreciables en los valores de N entre los catalizadores que tienen como soporte los distintos carbones procedentes del Saran (sí las había en la actividad catalítica). Sin embargo, el catalizador V3G-4,6% Ru presenta una actividad específica algo mayor, aunque esto no permite afirmar categóricamente que en los catalizadores estudiados la reacción sea sensible al tamaño de partícula metálica.

En lo que respecta a la selectividad para la formación de hidrocarburos, es muy alta en los catalizadores de Ru si la comparamos con los de Fe, siendo del 95% en el catalizador V3G-4,6% Ru y alrededor del 80% en los que utilizan como soportes carbones Saran. Esto confirma que la reacción de desproporción del CO y la del gas de agua se dan en menor extensión que en los catalizadores de hierro. Así, el agua que se produce durante las reacciones de hidrogenación del CO con estos catalizadores aparece como un gran pico en el cromatograma; este agua satura la columna de separación del cromatógrafo y solapa con picos

TABLA 3.23

ACTIVIDADES ESPECIFICAS DE LOS CATALIZADORES DE Ru

Catalizador	Actividades específicas	
	$N_{CH_4} (s^{-1})$	$N_{CO} (s^{-1})$
V3G-4, 5% Ru	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
S-4, 7% Ru*	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
SN750-4, 5% Ru	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$
SO650-4, 6% Ru	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$

(*) Tomada a las 3 horas de reacción

de otros productos, siendo necesario utilizar un deshidratante (drierita) colocado en la línea de salida de gases del reactor antes de la entrada al cromatógrafo, con lo que se consigue la separación y determinación de todos los productos.

Todos los catalizadores de rutenio presentan una distribución de productos en la que predomina el metano, siendo más del 95% la proporción de éste en los hidrocarburos. Esto está de acuerdo con los resultados existentes en la bibliografía de catalizadores de Ru con soporte carbonoso (30), que indican que éstos son esencialmente de metanación, a presiones próximas a la atmosférica. Estos resultados confirman, por otra parte, el mecanismo que para la quimisorción de CO se describió en el apartado 3.2.3. Según se comentó entonces, el carbono producido por disociación del CO es una especie muy reactiva, convirtiéndose fácilmente en metano, en pocos segundos, por reacción con el H_2 a 523 K. Esto concuerda con los trabajos de otros investigadores (114) que explican la gran facilidad del Ru como catalizador de metanación, debido a la especie C_s muy reactiva que proviene de la quimisorción disociativa del CO a las temperaturas típicas de la reacción de hidrogenación del CO.

IV. - CONCLUSIONES

IV. - CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en la preparación, caracterización y estudio de la actividad y selectividad de los catalizadores de Fe y Ru soportados en carbones frente a la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono, y de la discusión de los mismos se ha llegado, entre otras, a las siguientes conclusiones:

- 1ª. - Se han utilizado como soportes de los catalizadores un carbón procedente del copolímero Saran y los productos resultantes de su reacción con NH_3 y HNO_3 , con los que se introducen complejos superficiales de nitrógeno y oxígeno, respectivamente. Los estudios de adsorción física de gases y porosimetría de mercurio han permitido conocer la evolución de la superficie aparente y de la porosidad del carbón original durante las reacciones con NH_3 y HNO_3 y los consiguientes tratamientos térmicos, los cuales producen una gasificación del soporte, que es pequeña con NH_3 y bastante notable con el HNO_3 . Además, se ha utilizado un negro de carbón grafitizado, V3G, no poroso.
- 2ª. - La preparación de los catalizadores de hierro se ha llevado a cabo con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{CO})_5$, realizándose posteriormente una reducción en corriente de H_2 a 673 K, durante 16 horas, para obtener el metal en estado de oxidación cero. Dicha reducción lleva consigo una cierta gasificación del soporte, que afecta a la superficie y porosidad de los catalizadores, en mayor o menor medida, para cada caso particular. La evolución de dicha gasificación se ha estudia-

do mediante adsorción física de gases, pérdida de peso experimentada y análisis de los gases resultantes (entre los que siempre había CH_4). El aumento de la temperatura de reducción hasta 723 K (usando el mismo período de tiempo) produce un incremento en la gasificación del soporte, con la consiguiente disminución de la microporosidad y aumento de la mesoporosidad del mismo. Este incremento en la gasificación también produce una sinterización de las partículas metálicas del catalizador. Por ello, las condiciones de reducción seleccionadas han sido las de 673 K, durante 16 horas.

3a. - La caracterización de los catalizadores de hierro se ha llevado a cabo mediante la quimisorción de H_2 y CO . En términos generales, los resultados obtenidos pueden resumirse en los siguientes puntos:

A) La quimisorción de H_2 es nula o muy pequeña a 298 K, en comparación con la de CO .

B) La quimisorción de H_2 es un proceso activado a 298 K, en el sentido de que el aumento de la temperatura de quimisorción a 373 K lleva consigo un aumento de la cantidad de H_2 quimisorbida.

C) La quimisorción de H_2 es un proceso que viene condicionado por el tamaño de las partículas de hierro del catalizador, estando más inhibido en las partículas de menor tamaño. Así, mientras que en el catalizador V3G-4, 8% Fe las dispersiones obtenidas con H_2 y CO a 373 K son coincidentes, no ocurre lo mismo en el catalizador S-4, 3% Fe, en el que las partículas metálicas son más pequeñas.

D) Al aumentar el contenido en nitrógeno del soporte aumenta la cantidad de H_2 quimisorbido a 298 K, lo que se ha interpretado

como debido a una activación del metal por el soporte que hace aumentar la densidad electrónica de los cristalitas metálicos. La disminución de la cantidad de H_2 quimisorbido en el catalizador SO650-4,6% Fe se debe, por el contrario, a una desactivación del metal ejercida por los complejos de oxígeno del soporte.

E) La quimisorción de CO a 298 K en los catalizadores soportados en Saran o sus derivados es muy alta, pero es un proceso cinéticamente lento (aunque el 95% de la cantidad total se adsorbe en 2 horas).

F) En el catalizador V3G-4,8% Fe con un tamaño de partícula metálica relativamente grande, el equilibrio de adsorción de CO se alcanza en treinta minutos aproximadamente. Con la aplicación de una estequiometría correspondiente a la forma puente $\begin{matrix} Fe \\ Fe \end{matrix} \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} C=O$ se obtiene un tamaño de partícula metálica similar al obtenido mediante difracción de rayos X.

G) La cantidad de CO quimisorbido en los catalizadores de Fe disminuye al aumentar la temperatura de quimisorción desde 298 a 373 K, lo que indica que, fundamentalmente, el CO no se quimisorbe disociativamente y que no hay deposición de carbono, al menos a las temperaturas estudiadas.

H) La quimisorción de CO a 298 K sobre los catalizadores de Fe soportados en los carbones Saran y sus derivados indica que el tamaño medio de partícula metálica es muy pequeño, no coincidiendo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X debido al límite de detectabilidad de este método. Además, la lenta y elevada quimisorción de CO parece indicar que se forman subcarbónilos sobre pequeñas partículas de Fe.

1) La presencia de complejos superficiales de oxígeno y el aumento del contenido en nitrógeno del soporte produce una disminución del CO quimisorbido, lo que se ha explicado en base a una desactivación o activación, respectivamente, del metal por parte del soporte.

4ª. - La preparación de los catalizadores de rutenio se ha llevado a cabo con soportes comunes a los de hierro y utilizando $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; la reducción en hidrógeno se ha realizado también a 673 K durante 16 horas. Al igual que en el caso de los catalizadores de hierro, se ha estudiado el efecto de la reacción de reducción en los catalizadores.

5ª. - La caracterización de los catalizadores de rutenio se ha llevado a cabo también mediante la quimisorción de H_2 y CO, cuyos resultados pueden resumirse de la siguiente forma:

A) Al contrario de lo que ocurría en el caso del hierro, el catalizador V3G-4, 6% Ru presenta mayor dispersión metálica (y, por lo tanto, menor tamaño de partícula) que los demás, tanto si se calcula a partir de la quimisorción de H_2 y de CO como por difracción de rayos X. Este diferente comportamiento parece ser debido a la naturaleza del disolvente y de la sal usados en la preparación del mismo.

B) La quimisorción de H_2 no se modifica apreciablemente al aumentar la temperatura de quimisorción desde 298 a 373 K, mientras que la de CO aumenta con la temperatura, probablemente porque el CO se quimisorbe, fundamentalmente, en forma disociativa. Esto concuerda, además, con el hecho de que se produzca casi exclusivamente metano en la reacción de hidrogenación del CO.

C) Al aumentar el contenido en nitrógeno del soporte aumenta la cantidad de H_2 y CO quimisorbidos, lo que se ha explicado en base a una activación del metal por el soporte que hace incrementar la cantidad quimisorbida disociativamente de estas moléculas. El contenido de oxígeno del soporte hace disminuir la cantidad de H_2 y CO quimisorbidos, lo que parece ser debido a una desactivación del metal, o bien, a un mayor tamaño de partícula metálica producido en la sinterización durante la reducción.

D) El tamaño de partícula metálica calculado al emplear la estequiometría $CO/Ru_s = 1/2$ coincide satisfactoriamente con el obtenido por difracción de rayos X. En el caso del catalizador SN750-4, 5% Ru no se da esta coincidencia, debido a la mayor activación del metal.

6a. - Los catalizadores de hierro y rutenio, una vez reducidos a 673 K durante 16 horas, se usaron en la reacción de hidrogenación del CO a 523 K y a 101 KPa con relaciones CO/H_2 de 1/3 y 1/2 en un micro reactor de flujo diferencial y manteniendo la conversión por debajo del 10%. La actividad específica, distribución de productos, selectividad hacia hidrocarburos y relación olefinas/parafinas para los catalizadores de hierro indican que esta reacción es sensible a la estructura. Los catalizadores de hierro con pequeño tamaño de partícula se desactivan antes debido a mayor deposición de carbono no reactivo. Al disminuir el tamaño de partícula de hierro aumenta la relación olefinas/parafinas y disminuye la cantidad de metano producido en los productos obtenidos, siendo además más activos para la producción de CO_2 .

Los catalizadores de rutenio son esencialmente de metanación, siendo la selectividad hacia hidrocarburos muy alta. La desactivación del catalizador V3G-4, 6% Ru es mayor que en los demás casos, en los que se mantiene la actividad durante todo el período de tiempo estudiado. Por otra parte, los resultados que se han obtenido no permiten afirmar rotundamente que la reacción de hidrogenación de CO sobre catalizadores de rutenio sea sensible a la estructura.

V. - BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1). - MILLS, G.A. y STEFFGEN, F.W.; Catal. Rev.-Sci. Eng., 8
159 (1973).
- (2). - PICHLER, H.; Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem. Brennst-Chem.,
26, 625 (1973).
- (3). - PICHLER, H. y SCHULZ, H.; Chem. Ing. Tech., 42, 1162 (1970).
- (4). - VLASENKO, V.M. y YUZEFOVICH, G.E.; Russ. Chem. Rev., 34,
728 (1969).
- (5). - EIDUS, Ya.T.; Russ. Chem. Rev., 36, 338 (1967).
- (6). - NEFEDOV, B.K. y EIDUS, Ya.T.; Russ. Chem. Rev., 34, 272
(1965).
- (7). - EMMETT, P.H.; "Catalysis Then and Now", Chap. 10 (1965).
- (8). - PICHLER, H. y HECTOR, A.; "Kirk-Othmer Encyclopedia of Che-
mical Technology", Vol. 4, 446 (1964).
- (9). - ANDERSON, R.B.; "Catalysis", Vol. 4 (P.H. Emmett, ed.), (1956).
- (10). - COHN, E.M.; "Catalysis", Vol. 4 (P.H. Emmett, ed.), (1956).

- (11). - GREYSON, M.; "Catalysis", Vol. 4 (P.H. Emmett, ed.), (1956).
- (12). - PICHLER, H.; Adv. Catal., 4, 271 (1952).
- (13). - NATTA, G.; "Catalysis", Vol. 3 (P.H. Emmett, ed.), (1955).
- (14). - NATTA, G., COLOMBO, U. y PASQUON, I.; "Catalysis", Vol. 5, (P.H. Emmett, ed.), (1957).
- (15). - STORCH, H.H., GOLUMBIC, H. y ANDERSON, R.B.; "The Fischer-Tropsch and Related Synthesis", (1951).
- (16). - VANNICE, M.A.; J. Catal., 37, 449 (1975).
- (17). - VANNICE, M.A.; J. Catal., 37, 462 (1975).
- (18). - CUSUMANO, J.A., DALLA BETTA, R.A. y LEVY, R.B.; "Catalysis in coal conversion", 245 (1978).
- (19). - POLTORAK, O.M.; "Lektsii po teorii geterogennogo Kataliza", Cap. 8. Moscow Univ. Press (1968).
- (20). - BOUDART, M.; Adv. Cat., 20, 153 (1969).
- (21). - VAN HARDEVELD, R. y HARTOG, F.; J. Catal., 22, 75 (1972).
- (22). - PRIMET, M., BASSET, J.M., GARBOWSKI, E. y MATHIEU, M.V.; J. Am. Chem. Soc., 97, 3655 (1975).

- (23). - PUSATERI, R. J., KATZER, J.R. y MANOGUE, W.H.; *AI ChE. J.*, 20, 219 (1974).
- (24). - FREEL, J.; *J. Catal.*, 25, 139 (1972).
- (25). - VANNICE, M.A.; *J. Catal.*, 40, 129 (1975).
- (26). - WANG, S., MOON, S.H. y VANNICE, M.A.; *J. Catal.*, 71, 167 (1981).
- (27). - KUNIMORI, K., OCHOUCHI, T. y UCHIJIMA, T.; *Chem. Letters*, 1513 (1980).
- (28). - TAUSTER, S. J., FUNG, S. C. y GARTEN, R. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 170 (1978).
- (29). - VANNICE, M.A. y GARTEN, R.L.; *J. Catal.*, 56, 236 (1979).
- (30). - VANNICE, M.A. y GARTEN, R.L.; *J. Catal.*, 63, 255 (1980).
- (31). - BOSSI, A., GARBASSI, F. y PETRINI, G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, 78, 1029 (1982).
- (32). - SMISEK, M. y CERNY, S.; "Active Carbon; Manufacture, Properties and Applications". Elsevier Publishing Company, London (1970).

- (33). - SCHMITT, J.L. y WALKER, P.L., Jr.; Carbon, 9, 791 (1971).
- (34). - SCHMITT, J.L. y WALKER, P.L., Jr.; Carbon, 10, 87 (1972).
- (35). - KAMMERECK, R., NAKAMIZO, M. y WALKER, P.L., Jr.; Carbon, 12, 281 (1974).
- (36). - MEISEL, S.L., McCULLOUGH, J.P., LECHTHALER, C.H. y WEISZ, P.B.; Chemtech., 6, 86 (1976).
- (37). - AIKA, K., HORI, H. y OZAKI, A.; J. Catal., 27, 424 (1972).
- (38). - AIKA, K. y OZAKI, A.; J. Catal., 35, 61 (1974).
- (39). - ISHIZUKA, M., AIKA, K. y OZAKI, A.; J. Catal., 38, 189 (1975).
- (40). - BAETZOLD, R.C.; J. Phys. Chem., 80, 1504 (1976).
- (41). - BAETZOLD, R.C.; Surface Sci., 36, 123 (1972).
- (42). - BAETZOLD, R.C. y MASON, M.G.; J. Chem. Phys., 64, 271 (1976).
- (43). - YATES, D.J.C., SINFELT, J.H. y TAYLOR, W.F.; Tr. Faraday Soc., 61, 2044 (1965).
- (44). - MORENO CASTILLA, C., MAHAJAN, O.P., JUNG, H.J., VAN-NICE, M.A. y WALKER, P.L., Jr.; Absts 14th Amer. Carbon conf., Pennsylvania State University (1979).

- (45). - VANNICE, M. A., WALKER, P. L., Jr., JUNG, H.-J., MORENO CASTILLA, C. y MAHAJAN, O. P.; Proceed VII International Cong. on Catalysis, Tokyo, A-31 (1980).
- (46). - MORENO CASTILLA, C., MAHAJAN, O. P., WALKER, P. L., Jr., JUNG, H.-J. y VANNICE, M. A.; Carbon, 18, 271 (1980).
- (47). - ROSYNEK, M. P. y WINDER, J. B.; J. Catal., 56, 258 (1979).
- (48). - DRY, M. E. y OOSTHUIZEN, G. J.; J. Catal., 11, 18 (1968).
- (49). - DRY, M. E., SHINGLES, T., BOSHOFF, L. J. y OOSTHUIZEN, G. J.; J. Catal., 15, 190 (1969).
- (50). - TERCZKI, B.; Ph.D. Thesis Munich University (Germany) (1979).
- (51). - WALKER, P. L., Jr., AUSTIN, L. G. y TIETJEN, J. J.; "Chemistry and Physics of Carbon". P. L. Walker, Jr., ed., 1, 328 (1965).
- (52). - EHRBURGER, P., MAHAJAN, O. P. y WALKER, P. L., Jr.; J. Catal., 43, 61 (1976).
- (53). - VANNICE, M. A.; Catal. Rev.-Sci. Eng., 14, 153 (1976).
- (54). - SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C., LINARES SOLANO, A., LOPEZ GONZALEZ, J. D. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; Carbon, 19, 65 (1981).

- (55). - PURI, B.R. ; Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 6 (P.L. Walker, Jr. ed.) Dekker, New York, 192 (1970).
- (56). - MAHAJAN, O.P., MORENO CASTILLA, C. y WALKER, P.L., Jr. ; Sep. Sci. Technol., 15, 1733 (1980).
- (57). - KUZIN, I.A. y LOSKUTOV, A.I. ; Zhurnal Prikladnoi, 39, 100 (1966).
- (58). - MARTINEZ VILCHEZ, F. ; Tesis Doctoral, Univ. de Granada (1978).
- (59). - GREGG, S.J. y SING, K.S.W. , "Adsorption, Surface Area and Porosity". Academic Press (1967).
- (60). - McCLELLAN, A.L. y HARNBERGER, H.F. ; J. Colloid and Interface Science, 23, 577 (1967).
- (61). - WASHBURN, E.W. ; Proc. National Acad. Sci., 7, 115 (1959).
- (62). - MAHAJAN, O.P. y WALKER, P.L., Jr. ; "Analytical Methods for Coal and Coal products", Vol. 1, Cap. 4. Academic Press (1978).
- (63). - MULAY, L.N., COLLINS, D.W., THOMPSON, A.W. y WALKER, P.L., Jr. ; J. Organom Chem., 178, 217 (1979).

- (64). - KOOPMAN, P. G. J., KIEBOON, A. P. G., VAN BEKKUM, H. y
COENEN, J. W. E.; Carbon, 17, 399 (1979).
- (65). - JUNG, H. -J.; Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University (1981).
- (66). - BENSON, J. E. y BOUDART, M.; J. Catal., 4, 704 (1965).
- (67). - WILSON, G. R. y HALL, W. K.; J. Catal., 17, 190 (1970).
- (68). - YATES, D. J. C. y SINFELT, J. H.; J. Catal., 8, 348 (1967).
- (69). - EMMETT, P. H. y TAKAZAWA, N.; J. of the Res. Inst. for Ca-
talysis, Hokkaido Univ., 26-1, 37 (1978).
- (70). - KUBICKA, H.; J. Catal., 12, 223 (1968).
- (71). - SCHERRER, P.; Göttinger Nachrichten, 2, 98 (1918).
- (72). - WARREN, B. E.; J. Appl. Phys., 12, 875 (1941).
- (73). - Inorganic index of Power diffraction file (J. C. P. D. S.) Ed. Leonard
G. Berry. Philladelphia (1974).
- (74). - COMMEREUC, D., CHAUVIN, Y., HUGUES, F., BASSET, J. M.
y OLIVIER, D.; J. C. S. Chem. Comm., 154 (1980).
- (75). - SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C.; Tesis Doctoral Univ. Gra
nada (1979).

- (76). - BARTON, S.S., GILLESPIE, D. y HARRISON, B.H.; Carbon, 11, 649 (1973).
- (77). - EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S.; J. Amer. Chem. Soc., 59, 1553 (1937).
- (78). - DUBININ, M.M.; ZAVERINA, E.D. y RADUSHKEVICH, L.V.; Zh. Fiz. Khim., 21, 1351 (1947).
- (79). - JOHNSON, J.L.; Catal. Rev.-Sci. Eng., 14, 131 (1976).
- (80). - VANNICE, M.A.; J. Catal., 50, 228 (1977).
- (81). - TOPSØE, H., TOPSØE, N., BOHLBRO, H. y DUMESIC, J.A.; Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis, A15 (1980).
- (82). - EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S.; J. Am. Chem. Soc., 62, 1732 (1940).
- (83). - PODGURSKI, H.H. y EMMETT, P.H.; J. Phys. Chem., 57, 159 (1953).
- (84). - EMMETT, P.H. y TAKEZAWA, N.; J. of the Res. Inst. for Catalysis, Hokkaido Univ., 26-1, 37 (1978).
- (85). - BOUDART, M., DELBOUILLE, A., DUMESIC, J.A., KHAMMOUMA, S. y TOPSØE, H.; J. Catal., 37, 486 (1975).

- (86). - WEDLER, G. GEUSS, K.P., COLB, K.G. y McELHINEY, G.;
Appl. Surf. Sci., 1, 471 (1978).
- (87). - BOZSO, F., ERTL, G., GRUNZE, M. y WEISS, M.; Appl. Surf.
Sci., 1, 103 (1977).
- (88). - TRAPNELL, B.M.W.; "Chemisorption", Academic Press (1955).
- (89). - THOMAS, J.M. y THOMAS, W.J.; "Introduction to the principles
of heterogeneous catalysis", Academic Press (1967).
- (90). - WHYTE, T.E., Jr.; Catal. Rev., 8, 117 (1973).
- (91). - WANKE, S.E. y FLYNN, P.C.; Catal. Rev.-Sci. Eng., 12, 93
(1975).
- (92). - JAGANNATHAN, K., SPINIVASAN, A., HEGDE, M.S. y RAO,
C.N.R.; Surf. Sci., 99, 309 (1980).
- (93). - RHOBIN, T.N. y BRUCKER, C.F.; Solid. State Commun, 23,
275 (1977).
- (94). - GAFNER, G.B. y BONZEL, H.P.; Apply Phys., 13, 333 (1977).
- (95). - YU, K.Y., SPICER, W.E., LINDAU, I., PLANATTA, P. y LIN,
S.F.; Surf. Sci., 57, 157 (1976).

- (96). - TEXTOR, M., GAY, I. D. y MASON, R. F. R. S.; Proc. R. Soc., London, A-356, 37 (1977).
- (97). - BRENNER, A.; J. C. S. Chem. Comm., 251 (1979).
- (98). - VANNICE, M. A. y GARTEN, R. L.; Scientific Problems of Coal Utilization, Proceedings of a Conference at West Virginia University, 248 (1977).
- (99). - YATES, D. J. C., MURRELL, L. L. y PRESTRIDGE, E. B.; J. Catal., 57, 41 (1979).
- (100). - YAO, H. C., JAPAR, S. y SHELEF, M.; J. Catal., 50, 407 (1977).
- (101). - GRILL, C. M. y GONZALEZ, R. D.; J. Phys. Chem., 84, 878 (1980).
- (102). - FORD, R. R.; Advances in Catalysis, 21, 51 (1970).
- (103). - MATTSON, J. S. y MARK, H. B., Jr.; J. of Colloid and Interface Sci., 31, 131 (1969).
- (104). - WALKER, P. L., Jr., AUSTIN, L. G. y TIETJEN, J. J.; Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 1 (P. L. Walker, Jr. ed.) Dekker, New York, 327 (1965).
- (105). - SCHAY, Z. y GUCZI, L.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 78, 1911 (1982).

- (106). - DALLA BETTA, R.A.; J. Phys. Chem., 79, 2519 (1975).
- (107). - BROWN, M.F. y GONZALEZ, R.D.; J. Phys. Chem., 84, 1731 (1976).
- (108). - BLACKMOND, D.G. y GOODWIN, J.G., Jr.; J. C. S. Chem. Comm., 125 (1981).
- (109). - KOBAYASHI, M. y SHIRASAKI, T.; J. Catal., 28, 289 (1973).
- (110). - KOBAYASHI, M. y SHIRASAKI, T.; J. Catal., 29, 254 (1974).
- (111). - YAMASAKI, H., KOBORI, Y., SHUICHI, N., ONISHI, T. y TAMARU, K.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 77, 2913 (1981).
- (112). - KOBORI, Y., YAMASAKI, H., NAITO, S., ONISHI, T. y TAMARU, K.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 78, 1473 (1982).
- (113). - FUGGLE, J.C. UMBACH, E., FEULNER, P. y MENZEL, D.; Surf. Sci., 64, 69 (1977).
- (114). - RABO, J.A., RISCH, A.P. y POUTSMA, M.L.; J. Catal., 53, 295 (1978).
- (115). - LOW, G.G. y BELL, A.T.; J. Catal., 57, 394 (1979).

- (116). - GUPTA, N.M., KAMBLE, V.S., RAO, K.A. y IYER, R.M.; J. Catal., 60, 57 (1979).
- (117). - EKERDT, J.G. y BELL, A.T.; J. Catal., 58, 170 (1979).
- (118). - PARKASH, S., GADALLAH, F.F. y CHAKRABARTTY, S.K.; Carbon, 17, 403 (1979).
- (119). - Handbook of Chemistry and Physics, 59th Edition, (1978-1979).
- (120). - BONZEL, H.D., KREBS, H.J. y GAFNER, G.; Surf. Sci., 88, 269 (1979).
- (121). - HOFER, L.J.E.; Catalysis (Emmett, P.H., ed.), Vol. IV, Cap. 4 (1956).
- (122). - DELGASS, W.N. y RAUPP., G.B.; J. Catal., 58, 361 (1979).
- (123). - BONZEL, H.P. y KREBS, H.J.; Surf. Sci., 91, 499 (1980).
- (124). - DWYER, D.J. y SOMORJAI, G.A.; J. Catal., 52, 291 (1978).
- (125). - STORM, D. y BOUDART, M.; 6th North Amer. Catal. Soc. Meeting, Chicago (1979).
- (126). - HUGUES, F., BUSSIÈRE, P., BASSET, J.M., COMMEREUC, D., CHAUVIN, Y., BONNEVIOT, L. y OLIVIER, D.; Proceedings of the 7th Internat. Congr. on Catalysis, A 28 (1980).

VI. - APENDICE A

TABLA A-1

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL SOPORTE S

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
119,75	0,2	0,003
289,32	9,9	0,014
319,03	31,1	0,043
326,10	41,4	0,058
335,16	59,6	0,083
347,11	86,8	0,121
353,64	129,8	0,180
357,44	175,8	0,244
361,06	250,2	0,348
366,32	346,9	0,482
367,41	449,4	0,625
371,75	584,3	0,812
372,12	719,4	1,000

TABLA A-2

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL SOPORTE SN600

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
115,62	0,2	0,003
292,15	9,9	0,014
322,15	31,1	0,043
322,34	41,4	0,058
339,39	59,6	0,083
352,17	86,8	0,121
359,10	129,8	0,180
363,54	175,8	0,244
367,80	250,2	0,348
372,60	346,9	0,482
374,02	449,4	0,625
377,21	584,3	0,812
379,35	719,4	1,000

TABLA A-3

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL SOPORTE SN750

V(cm ³ .g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
118,28	0,2	0,003
309,06	9,9	0,014
344,38	31,1	0,043
353,21	41,4	0,058
368,78	59,6	0,083
379,23	86,8	0,121
386,90	129,8	0,180
395,73	175,8	0,244
406,65	250,2	0,348
409,67	346,9	0,482
409,21	449,4	0,625
410,60	584,3	0,812
411,77	719,4	1,000

TABLA A-4

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL SOPORTE SO

V(cm ³ .g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
155,93	8,4	0,012
186,39	38,5	0,054
190,58	54,3	0,076
194,78	72,0	0,101
197,88	88,3	0,124
202,44	108,8	0,153
210,46	171,1	0,240
211,74	287,2	0,403
216,66	368,6	0,517
219,40	492,3	0,691
221,59	603,2	0,847
224,69	712,4	1,000

TABLA A-5

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL SOPORTE SO650

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
212,77	8,4	0,012
255,78	38,5	0,054
267,83	54,3	0,076
275,52	72,0	0,101
287,57	88,2	0,124
296,09	108,8	0,153
312,71	171,1	0,240
323,10	287,2	0,403
331,21	368,6	0,517
334,52	492,3	0,691
337,65	603,2	0,847
340,97	712,4	1,000

TABLA A-6

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL SOPORTE S

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0 \times 10^3$
2,87	17,2	0,36
5,98	37,4	0,77
10,92	58,0	1,20
12,99	84,5	1,75
17,93	113,6	2,35
19,31	139,4	2,89
23,34	171,4	3,55
28,17	209,4	4,33
34,72	288,1	5,96
40,81	366,3	7,58
51,16	502,4	10,40
59,43	624,4	12,93

TABLA A-7

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL SOPORTE SN600

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0 \times 10^3$
2,14	17,2	0,36
7,11	37,4	0,77
11,17	58,0	1,20
14,67	84,5	1,75
19,18	113,6	2,35
22,45	139,4	2,89
26,17	171,4	3,55
30,01	209,4	4,33
38,36	288,1	5,96
44,11	366,3	7,58
53,59	502,4	10,40
61,94	624,4	12,93

TABLA A-8

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL SOPORTE SN750

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0 \times 10^3$
4,00	17,2	0,36
8,59	37,4	0,77
13,18	58,0	1,20
16,14	84,5	1,75
18,81	113,6	2,35
22,66	139,4	2,89
25,48	171,4	3,55
30,96	209,4	4,33
35,99	288,1	5,96
42,51	366,3	7,58
53,47	502,4	10,40
62,80	624,4	12,93

TABLA A-9

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL SOPORTE SO

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0 \times 10^3$
4,31	22,6	0,47
8,37	42,1	0,87
11,17	62,0	1,28
14,08	83,1	1,67
15,13	102,6	2,12
22,58	174,3	3,61
27,93	250,5	5,19
38,52	355,9	7,37
40,27	448,4	9,28
42,36	551,7	11,42
47,71	652,0	13,50

TABLA A-10

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL SOPORTE SO650

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
2, 10	22, 6	0, 47
3, 41	42, 1	0, 87
6, 69	62, 0	1, 28
7, 35	83, 1	1, 72
10, 10	102, 6	2, 12
14, 70	174, 3	3, 61
19, 94	250, 5	5, 19
25, 85	355, 9	7, 37
30, 97	448, 4	9, 28
33, 98	551, 7	11, 42
37, 53	652, 0	13, 50

TABLA A-11

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL
SOPORTE S

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g ⁻¹)
1	7500,0	-
2	3750,0	-
3	2500,0	-
4	1875,0	0,000
5	1500,0	0,000
10	750,0	0,012
15	500,0	0,012
20	375,0	0,012
25	300,0	0,012
30	250,0	0,018
35	214,2	0,024
40	187,5	0,027
45	166,6	0,031
50	150,0	0,031
100	75,0	0,031
150	50,0	0,031
200	37,5	0,037
250	30,0	0,037
300	25,0	0,037
350	21,4	0,037
400	18,7	0,037
450	16,5	0,037
500	15,0	0,037
600	12,5	0,037
700	10,7	0,037
800	9,4	0,037
900	8,3	0,043
1000	7,5	0,049
1100	6,8	0,049
1200	6,3	0,049
1300	5,8	0,049
1400	5,4	0,049
1500	5,0	0,049
1600	4,7	0,049
1700	4,4	0,049
1800	4,2	0,049
1900	3,9	0,049
2000	3,7	0,049

TABLA A-12

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL
SOPORTE SN750

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g ⁻¹)
1	7500,0	-
2	3750,0	-
3	2500,0	-
4	1875,0	0,000
5	1500,0	0,000
10	750,0	0,024
15	500,0	0,024
20	375,0	0,030
25	300,0	0,030
30	250,0	0,036
35	214,2	0,036
40	187,5	0,036
45	166,6	0,036
50	150,0	0,036
100	75,0	0,036
150	50,0	0,036
200	37,5	0,036
250	30,0	0,042
300	25,0	0,042
350	21,4	0,042
400	18,7	0,042
450	16,5	0,042
500	15,0	0,048
600	12,5	0,048
700	10,7	0,048
800	9,4	0,048
900	8,3	0,048
1000	7,5	0,048
1100	6,8	0,048
1200	6,3	0,054
1300	5,8	0,054
1400	5,4	0,060
1500	5,0	0,060
1600	4,7	0,060
1700	4,4	0,060
1800	4,2	0,060
1900	3,9	0,073
2000	3,7	0,073

TABLA A-13

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL
SOPORTE SO

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g ⁻¹)
1	7500,0	-
2	3750,0	-
3	2500,0	-
4	1875,0	0,000
5	1500,0	0,005
10	750,0	0,010
15	500,0	0,015
20	375,0	0,015
25	300,0	0,020
30	250,0	0,020
35	214,2	0,020
40	187,5	0,020
45	166,6	0,020
50	150,0	0,020
100	75,0	0,025
150	50,0	0,025
200	37,5	0,025
250	30,0	0,030
300	25,0	0,030
350	21,4	0,030
400	18,7	0,030
450	16,5	0,030
500	15,0	0,030
600	12,5	0,030
700	10,7	0,030
800	9,4	0,030
900	8,3	0,030
1000	7,5	0,030
1100	6,8	0,041
1200	6,3	0,046
1300	5,8	0,046
1400	5,4	0,046
1500	5,0	0,046
1600	4,7	0,051
1700	4,4	0,056
1800	4,2	0,066
1900	3,9	0,066
2000	3,7	0,071

TABLA A-14

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL
SOPORTE SO650

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g ⁻¹)
1	7500,0	-
2	3750,0	-
3	2500,0	-
4	1875,0	0,000
5	1500,0	0,006
10	750,0	0,011
15	500,0	0,017
20	375,0	0,017
25	300,0	0,023
30	250,0	0,023
35	214,2	0,023
40	187,5	0,023
45	166,6	0,023
50	150,0	0,028
100	75,0	0,034
150	50,0	0,034
200	37,5	0,034
250	30,0	0,040
300	25,0	0,040
350	21,4	0,040
400	18,7	0,040
450	16,5	0,040
500	15,0	0,040
600	12,5	0,045
700	10,7	0,045
800	9,4	0,045
900	8,3	0,051
1000	7,5	0,051
1100	6,8	0,057
1200	6,3	0,062
1300	5,8	0,062
1400	5,4	0,062
1500	5,0	0,062
1600	4,7	0,062
1700	4,4	0,068
1800	4,2	0,079
1900	3,9	0,090
2000	3,7	0,090

VII. - APENDICE B

TABLA B-1

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR

S-5, 2% Fe

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
244, 16	2, 5	0, 004
288, 68	18, 7	0, 026
304, 82	34, 5	0, 049
316, 45	55, 2	0, 078
321, 88	69, 6	0, 098
325, 14	90, 4	0, 127
333, 05	141, 4	0, 199
340, 96	248, 9	0, 351
342, 35	348, 2	0, 491
347, 01	475, 5	0, 670
347, 78	589, 2	0, 830
348, 25	707, 4	0, 997

TABLA B-2

DATOS DE ADSORCION EN N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR

SN600-5, 2% Fe

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
250, 09	2, 5	0, 004
294, 40	18, 7	0, 026
311, 79	34, 5	0, 049
324, 76	55, 2	0, 078
330, 15	69, 6	0, 098
335, 66	90, 4	0, 127
342, 39	141, 4	0, 199
350, 35	248, 9	0, 351
355, 12	348, 2	0, 491
357, 81	475, 5	0, 670
359, 16	589, 2	0, 830
361, 36	707, 4	0, 997

TABLA B -3

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR
 SN750-5, 0% Fe
 REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
257,66	2,5	0,004
307,32	18,7	0,026
333,09	34,5	0,049
344,01	55,2	0,078
353,14	69,6	0,098
359,40	90,4	0,127
371,04	141,4	0,199
377,66	248,9	0,351
382,14	348,2	0,491
384,46	475,5	0,670
387,51	589,2	0,830
390,73	707,4	0,997

TABLA B-4

DATOS DE ADSORCION EN N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR
 SO-5, 0% Fe
 REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
162,06	7,2	0,010
179,53	18,8	0,026
194,38	34,1	0,047
211,42	55,1	0,077
223,21	78,3	0,109
235,44	102,6	0,143
262,09	196,4	0,273
278,69	296,2	0,412
284,37	400,7	0,558
286,33	501,5	0,698
289,61	616,2	0,858
292,89	718,1	1,000

TABLA B-5

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR

SO650-4, 6% Fe

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
196,50	8,4	0,012
234,50	38,5	0,054
247,47	54,3	0,076
259,35	72,0	0,101
268,54	88,3	0,124
279,53	108,8	0,153
295,55	171,1	0,240
302,76	287,2	0,403
313,20	368,6	0,515
315,91	492,3	0,691
317,89	603,2	0,847
320,05	712,4	1,000

TABLA B-6

DATOS DE ADSORCION EN N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR

S-5, 2% Fe

REDUCCION EN H₂ A 723 K DURANTE 16h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
269,24	7,2	0,010
303,27	18,8	0,026
327,76	34,1	0,047
351,13	55,1	0,077
370,63	78,3	0,109
423,94	196,4	0,273
453,20	296,2	0,412
477,47	400,7	0,558
501,29	501,5	0,698
525,78	616,2	0,858
555,27	718,1	1,000

TABLA B-7

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR
SN750-5, 0% Fe

REDUCCION EN H₂ A 723 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
282,44	7,2	0,010
315,60	18,8	0,026
345,37	34,1	0,047
369,83	55,1	0,077
389,79	78,3	0,109
404,92	102,6	0,143
445,47	196,4	0,273
472,83	296,2	0,412
492,79	400,7	0,558
510,33	501,5	0,698
526,43	616,2	0,858
536,24	718,1	1,000

TABLA B-8

DATOS DE ADSORCION EN N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR
S-5, 4% Fe (P)

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
276,48	17,6	0,025
299,88	40,9	0,058
314,65	58,9	0,083
322,04	75,7	0,107
324,20	99,4	0,140
330,05	133,8	0,189
342,06	228,8	0,322
347,29	312,9	0,442
355,29	441,2	0,627
358,06	553,5	0,781
364,53	691,6	0,976

TABLA B-9

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR

SN600-5, 5% Fe (P)

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
248,36	14,3	0,020
286,63	40,4	0,057
301,71	62,1	0,088
312,61	83,3	0,118
324,34	114,8	0,163
337,75	186,3	0,264
345,85	269,9	0,382
354,79	389,9	0,552
357,87	520,1	0,736
361,50	686,6	0,971

TABLA B-10

DATOS DE ADSORCION EN N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR

SN750-5, 7% Fe (P)

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
278,64	17,6	0,025
307,18	40,9	0,058
321,91	58,9	0,083
335,95	75,7	0,107
342,97	99,4	0,140
354,07	133,8	0,189
370,04	228,8	0,323
383,52	312,9	0,442
392,13	441,2	0,627
393,04	553,5	0,781
396,89	691,6	0,976

TABLA B-11

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR

S-4, 7% Ru

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
289, 13	12, 3	0, 017
320, 76	52, 5	0, 074
330, 33	76, 6	0, 108
334, 74	97, 5	0, 137
340, 99	130, 8	0, 184
347, 98	222, 6	0, 313
356, 44	304, 5	0, 428
361, 96	412, 2	0, 580
363, 43	529, 5	0, 745
366, 38	690, 0	0, 971

TABLA B-12

DATOS DE ADSORCION EN N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR

SN750-4, 5% Ru

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
287, 71	14, 3	0, 020
322, 74	40, 4	0, 057
336, 16	62, 1	0, 087
349, 90	83, 3	0, 118
357, 43	114, 8	0, 163
369, 87	186, 3	0, 264
376, 74	269, 9	0, 382
378, 71	389, 9	0, 552
383, 94	520, 1	0, 736
388, 20	686, 6	0, 971

TABLA B - 13

DATOS DE ADSORCION DE N₂ (77K) SOBRE EL CATALIZADOR

SO650-4, 6% Ru

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀
188,30	12,3	0,017
233,99	52,5	0,074
239,50	76,6	0,108
248,86	97,5	0,137
259,87	130,8	0,184
287,40	222,6	0,313
306,12	304,5	0,428
313,28	412,2	0,580
319,89	529,5	0,745
321,54	690,0	0,971

TABLA B-14

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

S-5, 2% Fe

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
3,47	14,0	0,29
7,93	35,2	0,73
11,21	55,3	1,15
11,70	75,4	1,56
16,37	97,4	2,02
26,78	194,4	4,02
37,09	295,2	6,11
43,36	400,0	8,28
50,97	502,2	10,40
57,72	600,3	12,45
61,49	701,1	14,51

TABLA B-15

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

SN600-5, 2% Fe

REDUCCION EN H₂ 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
3,65	14,0	0,29
7,63	35,2	0,73
11,92	55,3	1,15
14,14	75,4	1,56
17,00	97,4	2,02
27,17	194,4	4,02
37,66	295,2	6,11
45,28	400,0	8,28
52,59	502,2	10,40
57,99	600,3	12,43
63,16	701,1	14,51

TABLA B-16

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

SN750-5,0% Fe

REDUCCION EN H₂ A 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
2,27	14,0	0,29
6,12	35,2	0,73
8,28	55,3	1,15
11,90	75,4	1,56
14,40	97,4	2,02
24,71	194,4	4,02
34,12	295,2	6,11
41,72	400,0	8,28
47,84	502,2	10,40
55,10	600,3	12,43
60,77	701,1	14,51

TABLA B-17

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

SO-5,0% Fe

REDUCCION EN H₂ 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
9,01	21,7	0,45
6,76	41,4	0,86
7,39	66,9	1,39
8,64	83,8	1,74
10,77	118,6	2,46
16,65	210,6	4,36
19,15	308,9	6,40
20,41	410,5	8,50
23,66	505,5	10,47
27,67	589,5	12,20
29,92	670,9	13,89

TABLA B-18

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

SO650-4, 6% Fe

REDUCCION EN H₂ 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
3,08	22,6	0,47
4,91	42,1	0,87
9,02	62,0	1,28
10,51	83,1	1,72
12,11	102,6	2,12
16,90	174,3	3,61
22,27	250,5	5,19
26,73	355,9	7,37
31,52	448,4	9,28
34,84	551,7	11,42
38,15	652,0	13,50

TABLA B-19

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

S-5, 2% Fe

REDUCCION EN H₂ 723 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
6,55	21,7	0,45
9,82	41,4	0,86
11,25	66,9	1,39
13,95	83,8	1,74
15,66	118,6	2,46
22,49	210,6	4,36
30,18	308,9	6,40
37,30	410,5	8,50
43,99	505,5	10,47
45,98	589,5	12,20
51,67	670,9	13,89

TABLA B-20

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

SN750-5, 0% Fe

REDUCCION EN H₂ 723 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
4,89	31,7	0,45
8,54	41,4	0,86
9,78	66,9	1,39
12,18	83,8	1,74
14,99	118,6	2,46
23,73	210,6	4,36
30,29	308,9	6,40
36,33	410,5	8,50
42,36	505,5	10,47
48,92	589,5	12,20
52,77	670,9	13,89

TABLA B-21

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

S-5, 4% Fe (P)

REDUCCION EN H₂ 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
10,17	44,5	0,92
12,91	67,7	1,40
18,20	104,8	2,17
25,44	150,5	3,12
29,74	205,3	4,25
35,81	268,7	5,56
38,94	327,3	6,78
43,63	391,6	8,11
48,92	471,0	9,75
61,44	646,6	13,39

TABLA B-22

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR
SN600-5, 5% Fe (P)
REDUCCION EN H₂ 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
9,76	40,9	0,85
15,71	76,4	1,58
21,30	116,4	2,41
27,62	160,1	3,31
31,59	209,0	4,33
35,57	261,4	5,41
42,25	348,6	7,22
49,11	445,8	9,23
56,15	551,1	11,41
61,56	646,1	13,38

TABLA B-23

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR
SN750-5, 7% Fe (P)
REDUCCION EN H₂ A 673K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
7,62	44,5	0,92
11,65	67,7	1,40
15,67	104,8	2,17
19,55	150,5	3,12
26,74	205,3	4,25
32,64	268,7	5,56
35,80	327,3	6,78
39,40	391,6	8,11
44,29	471,0	9,75
53,63	646,6	13,59

TABLA B - 24

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

S-4, 7% Ru

REDUCCION EN H₂ 673 K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
5,87	31,8	0,66
12,67	73,0	1,51
18,77	109,4	2,26
22,29	147,5	3,05
28,62	199,5	4,13
34,02	252,1	5,22
37,07	306,7	6,35
44,34	413,6	8,56
51,62	509,3	10,54
58,42	645,9	13,37

TABLA B - 25

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

SN750-4, 5% Ru

REDUCCION EN H₂ 673K DURANTE 16 h.

V(cm ³ . g ⁻¹)	P (torr)	P/P ₀ × 10 ³
6,75	40,9	0,85
11,39	76,4	1,58
18,56	116,4	2,41
23,83	160,1	3,31
28,05	209,0	4,33
31,42	261,4	5,41
39,44	348,6	7,22
45,34	445,8	9,23
52,93	551,1	11,41
60,53	646,1	13,38



TABLA B-26

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ (298K) SOBRE EL CATALIZADOR

SO650-4, 6% Ru

REDUCCION EN H₂ 673 K DURANTE 16 h.

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0 \times 10^3$
6,30	31,8	0,66
10,50	73,0	1,51
12,95	109,4	2,26
16,45	147,5	3,05
19,60	199,5	4,13
23,45	252,1	5,22
25,90	306,7	6,35
29,05	413,6	8,56
31,85	509,3	10,54
35,00	645,9	13,37

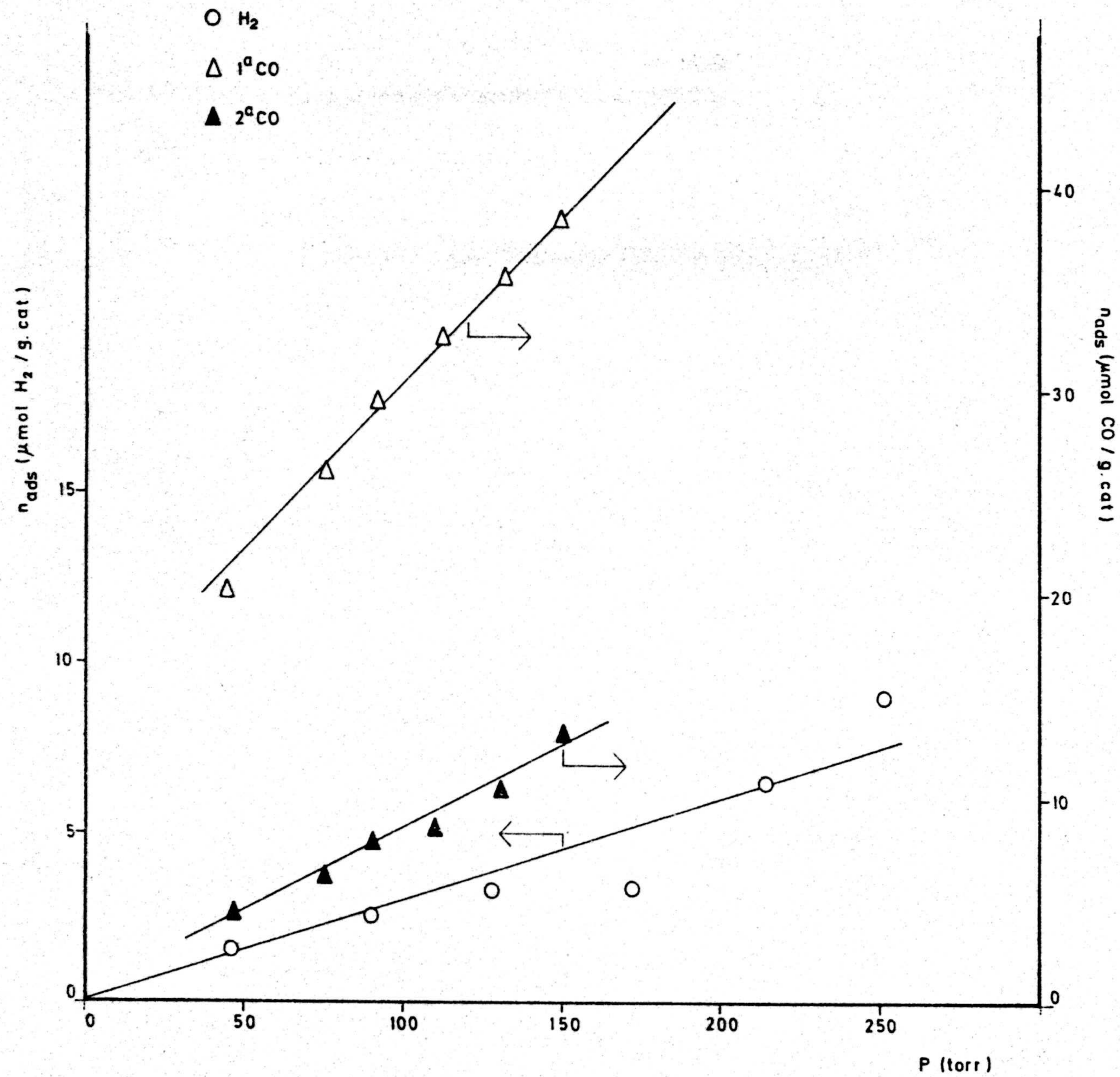


FIGURA B-1.- Isotermas de adsorción de H_2 y CO (298 K) sobre V3G-4, 8% Fe
 Reducción durante 16 horas a 673 K

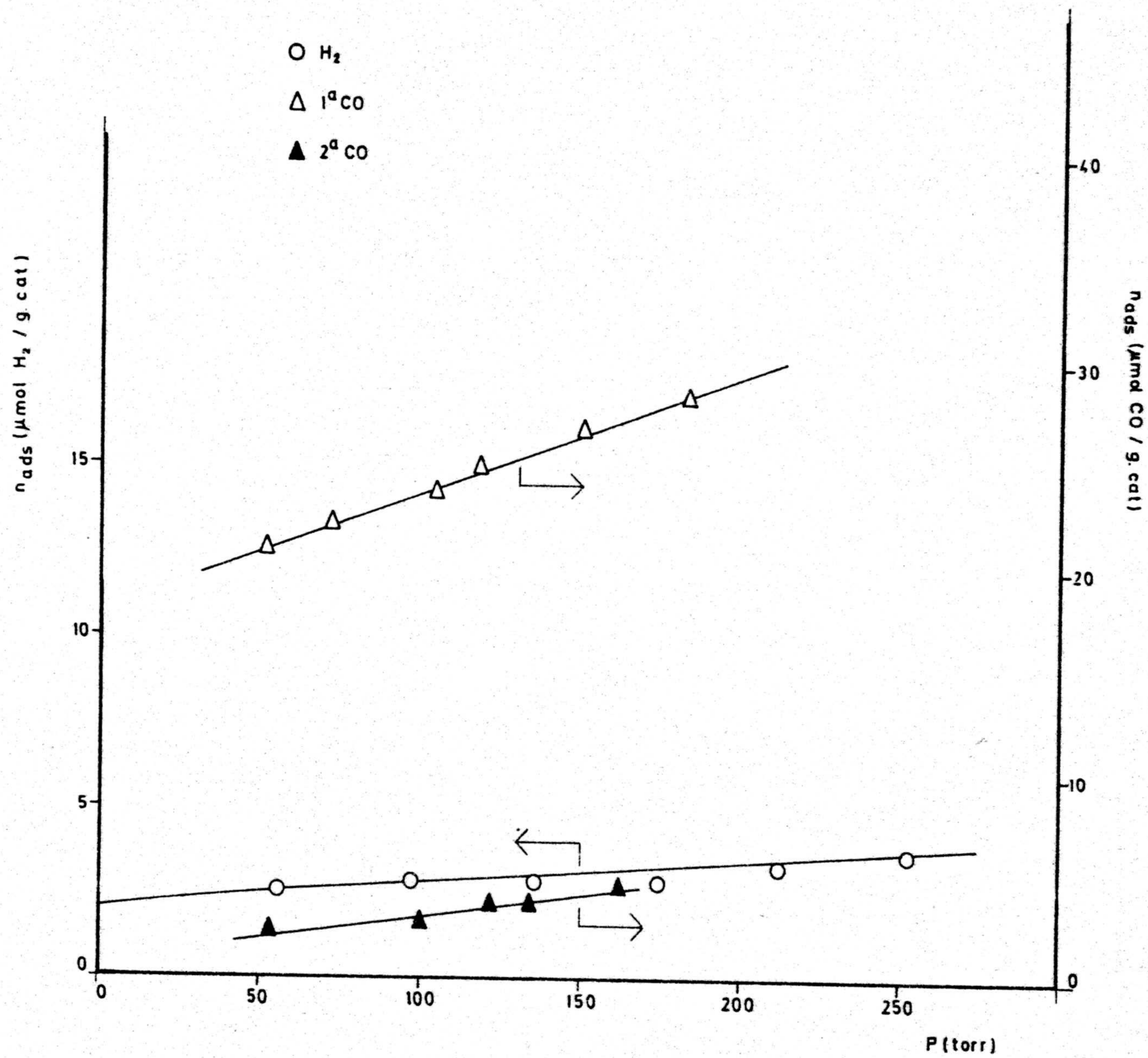


FIGURA B-2. - Isotermas de adsorción de H₂ y CO (298 K) sobre V3G-4, 8% Fe
 Reducción durante 16 horas a 723 K

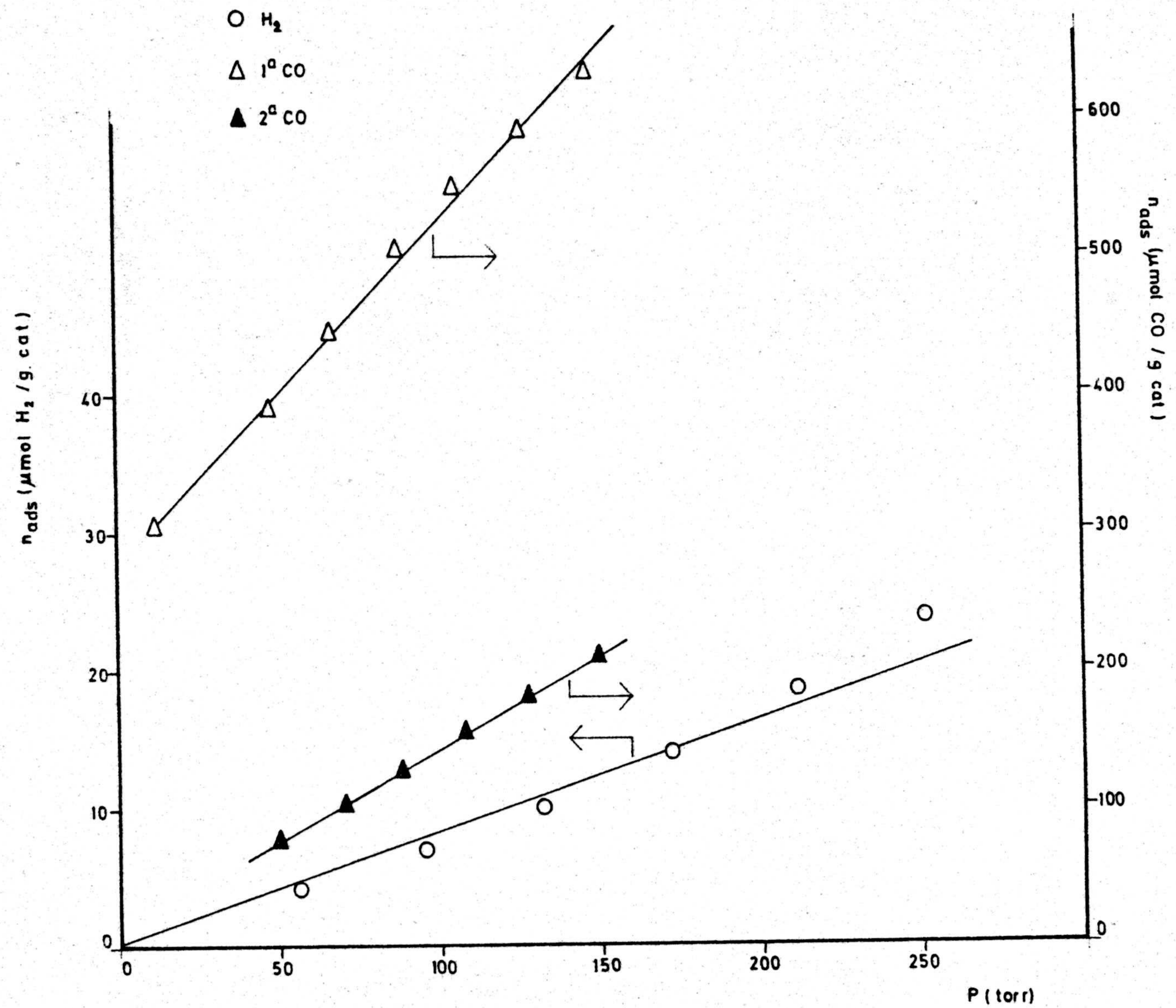


FIGURA B-3. - Isotermas de adsorción de H₂ y CO (298 K) sobre S-4, 3% Fe
Reducción durante 8 horas a 673 K

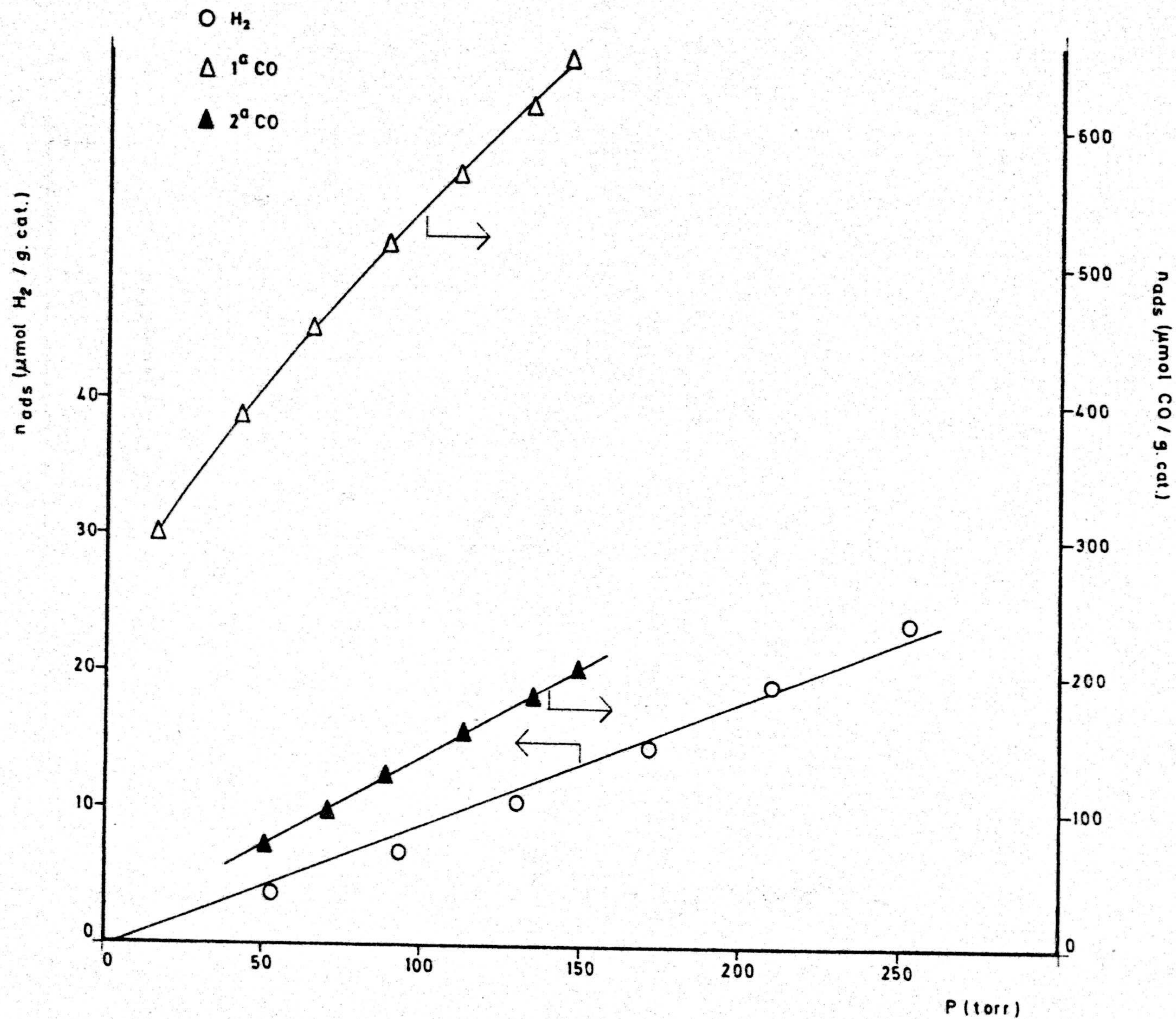


FIGURA B-4. - Isotermas de adsorción de H₂ y CO (298 K) sobre S-4, 3% Fe
 Reducción durante 16 horas a 673 K

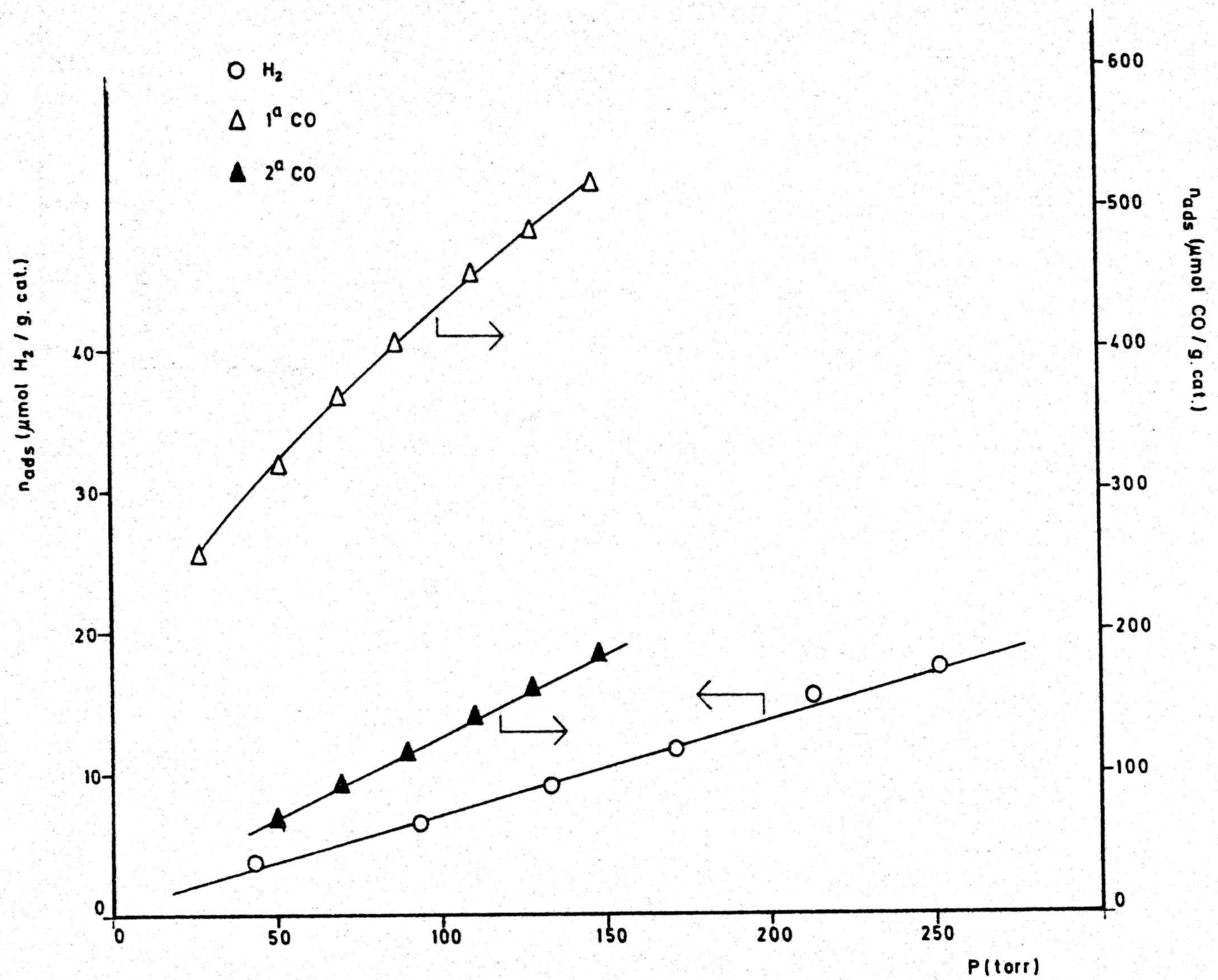


FIGURA B-5.- Isotermas de adsorción de H₂ y CO (298 K) sobre S-4, 3% Fe
 Reducción durante 4 horas a 723 K

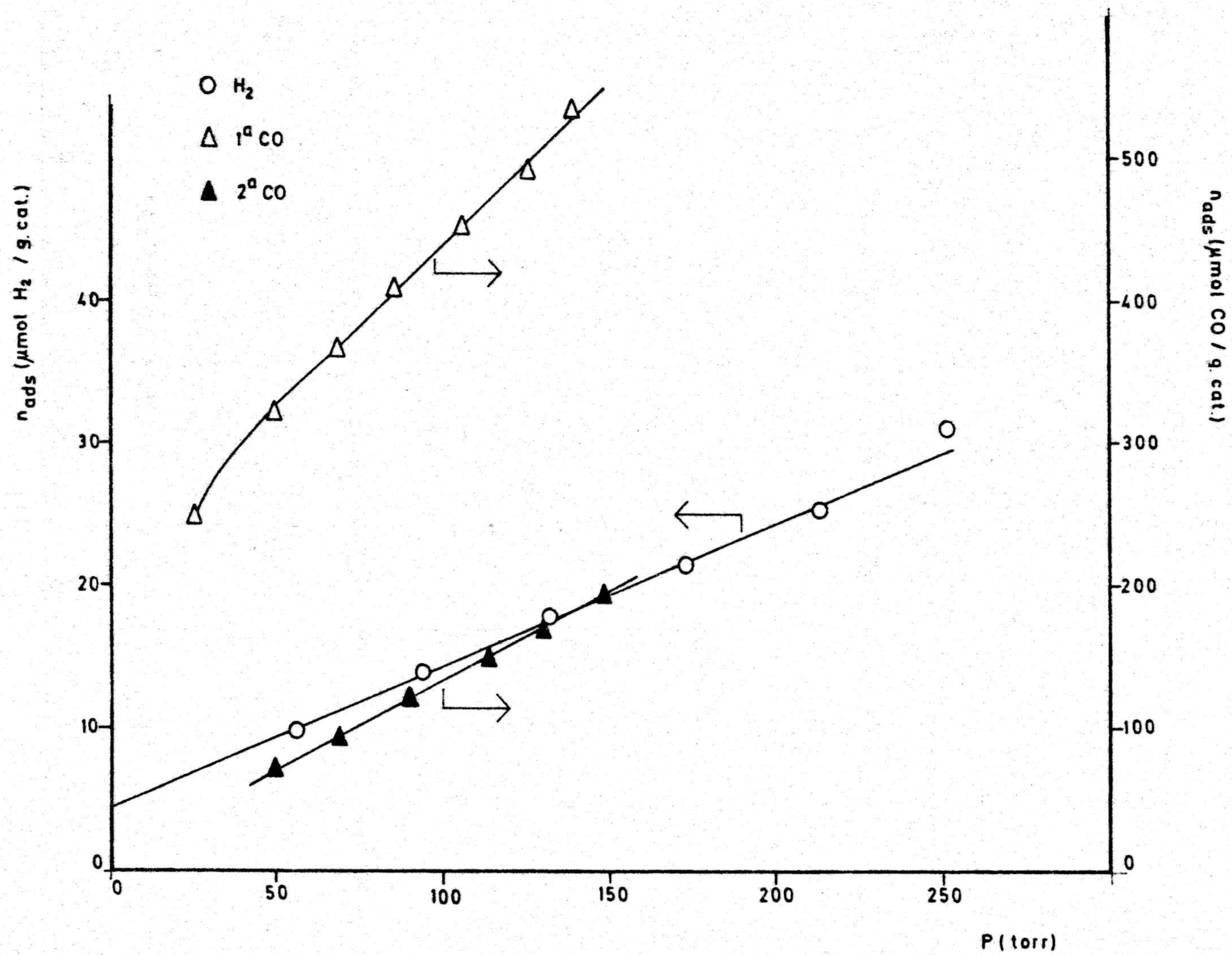


FIGURA B-6.- Isotermas de adsorción de H_2 y CO (298 K) sobre S-4, 3% Fe
 Reducción durante 8 horas a 723 K

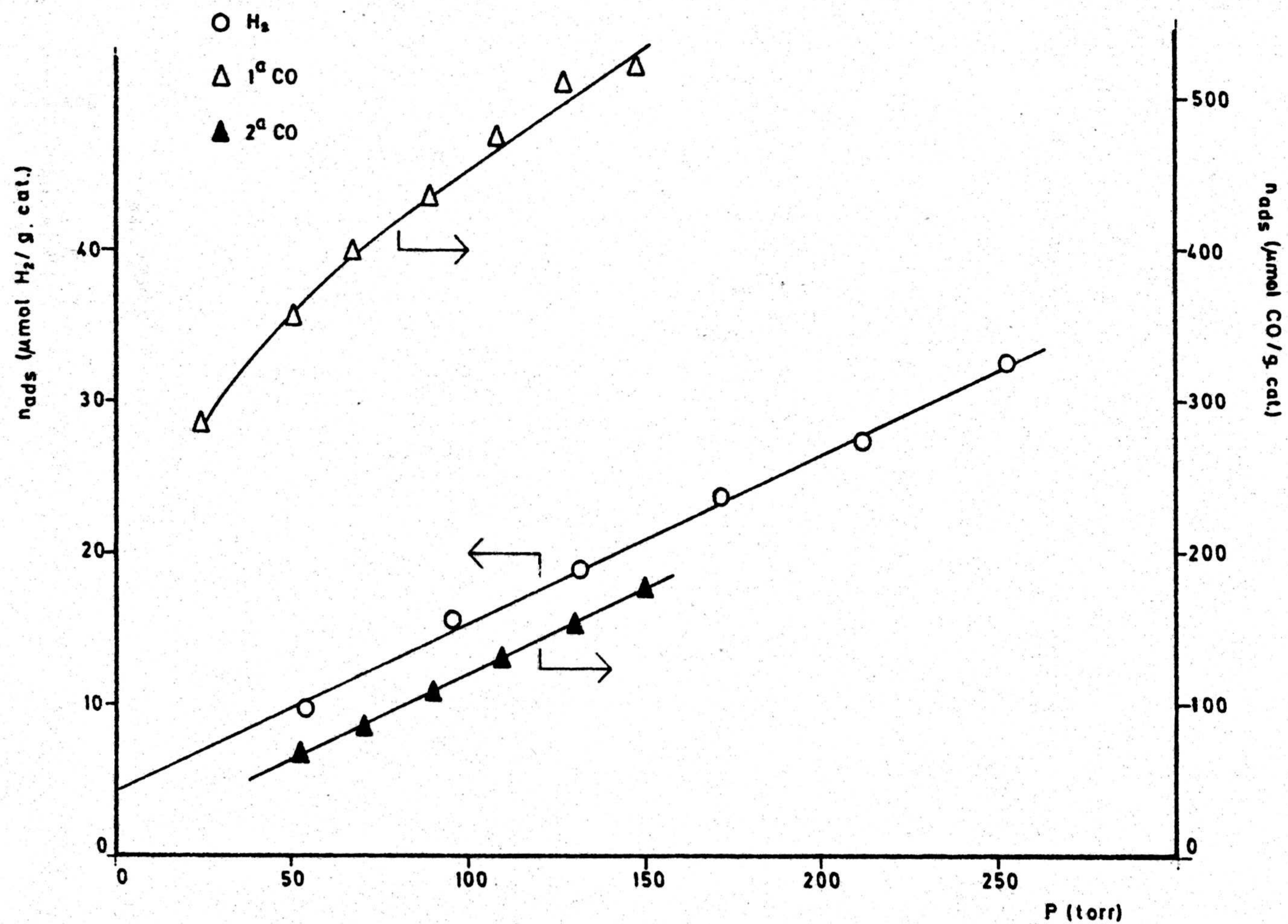


FIGURA B-7.- Isotermas de adsorción de H₂ y CO (298 K) sobre S-4, 3% Fe
 Reducción durante 16 horas a 723 K

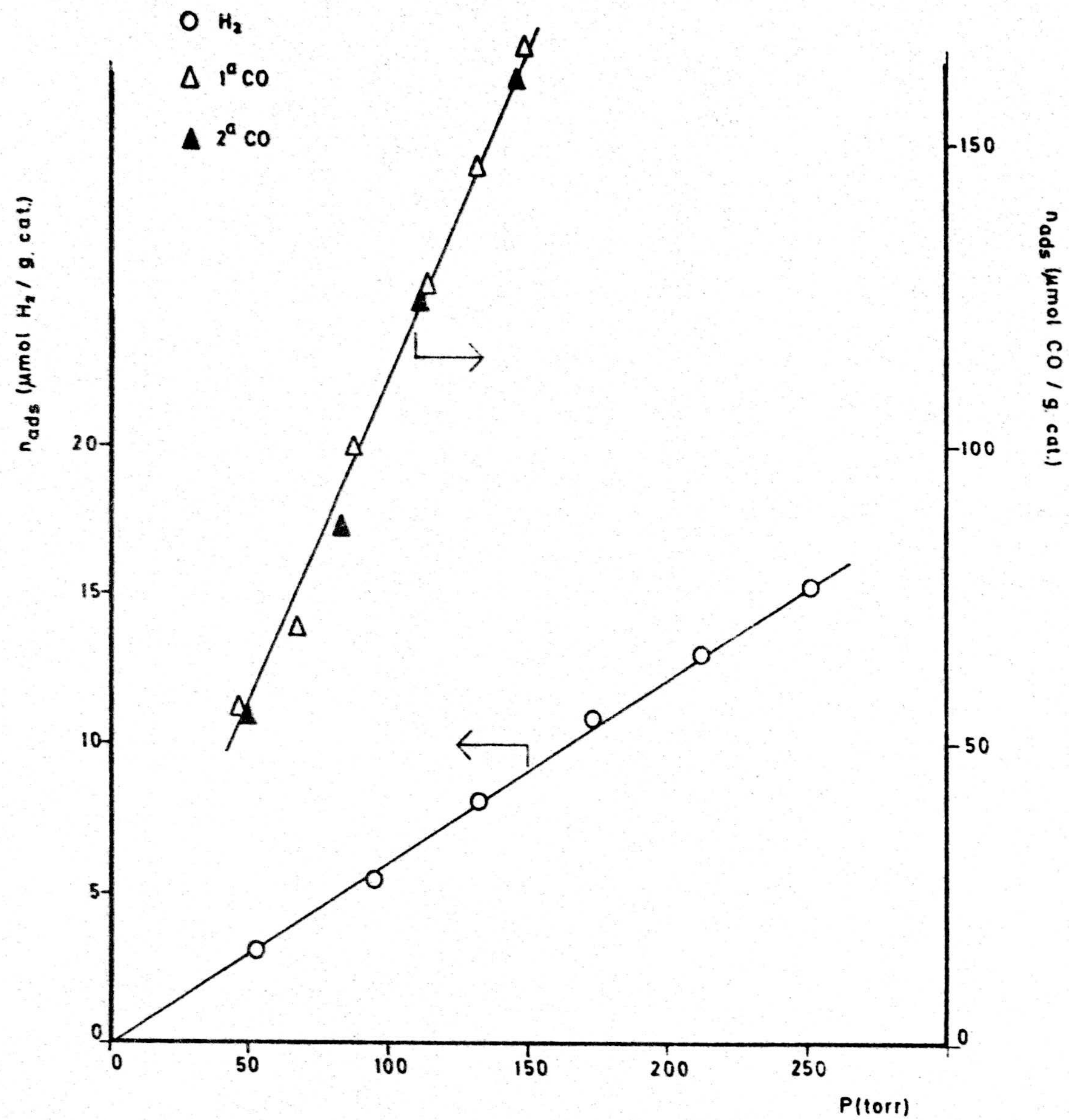


FIGURA B-8.- Isotermas de adsorción de H₂ y CO (298 K) sobre S
 Tratado durante 16 horas a 673 K

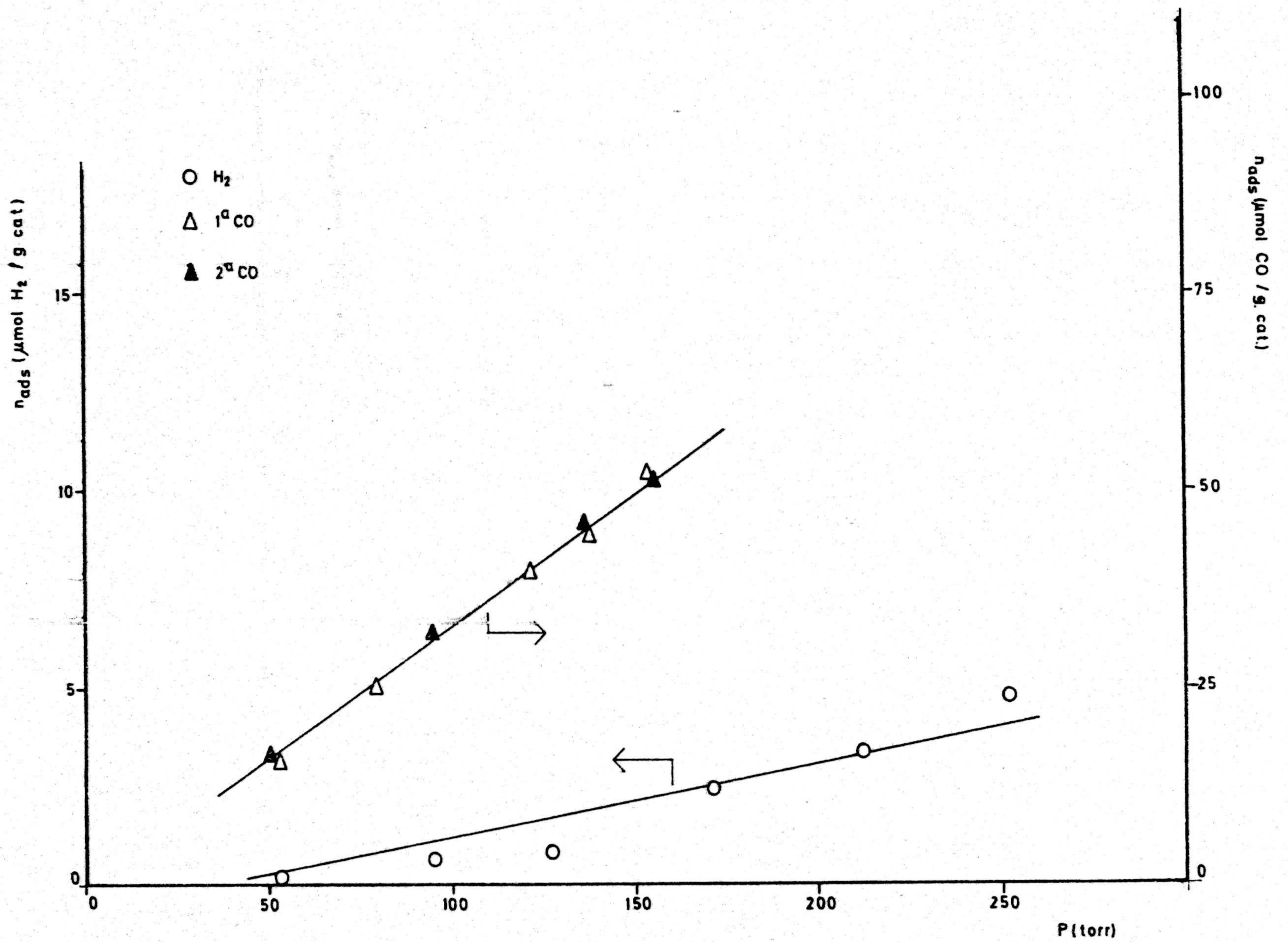


FIGURA B-9.- Isotermas de adsorción de H₂ y CO (298 K) sobre SO
 Tratado durante 16 horas a 673 K

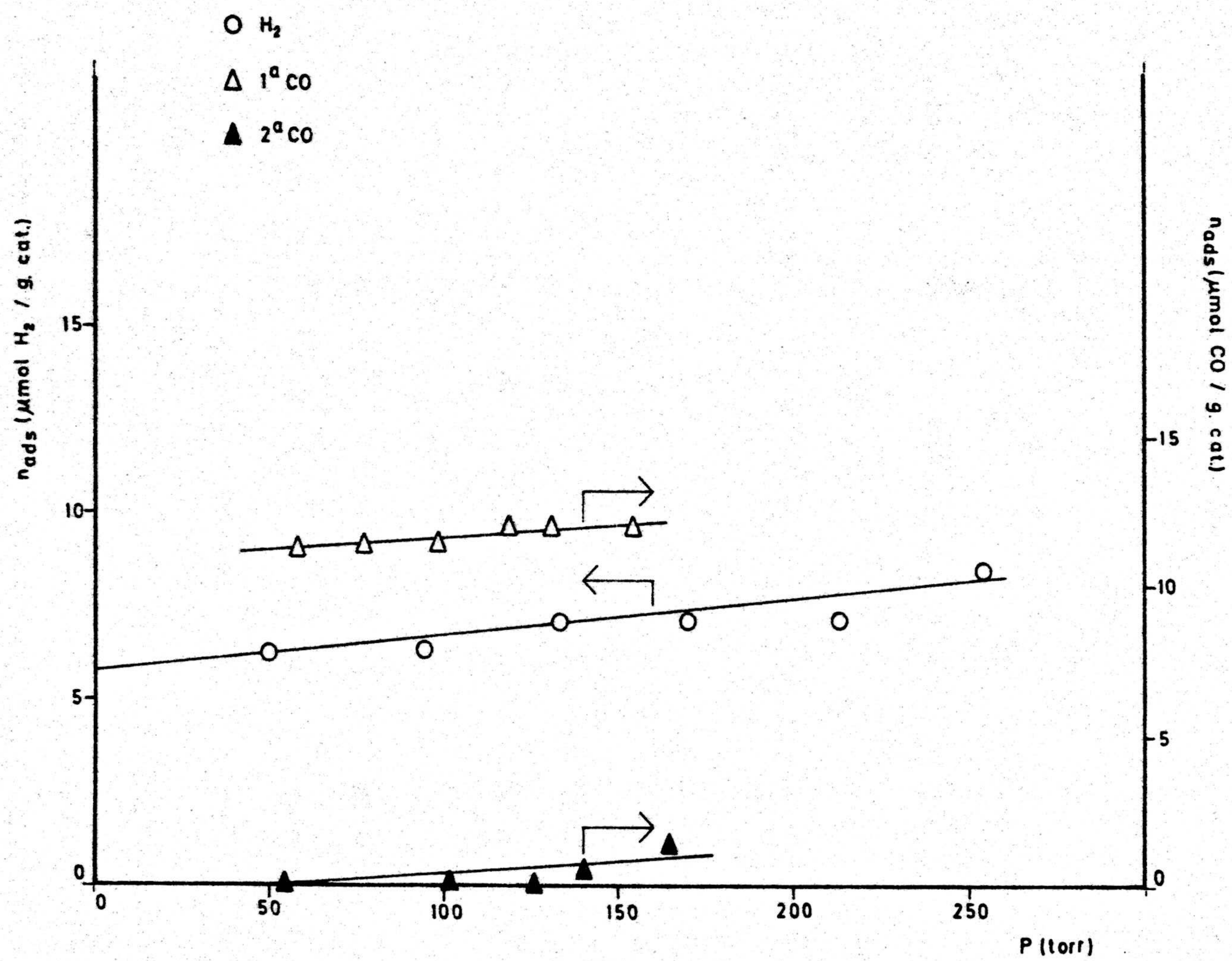


FIGURA B-10. - Isotermas de adsorción de H₂ y CO (373 K) sobre V3G-4, 8% Fe
 Reducción durante 16 horas a 673 K

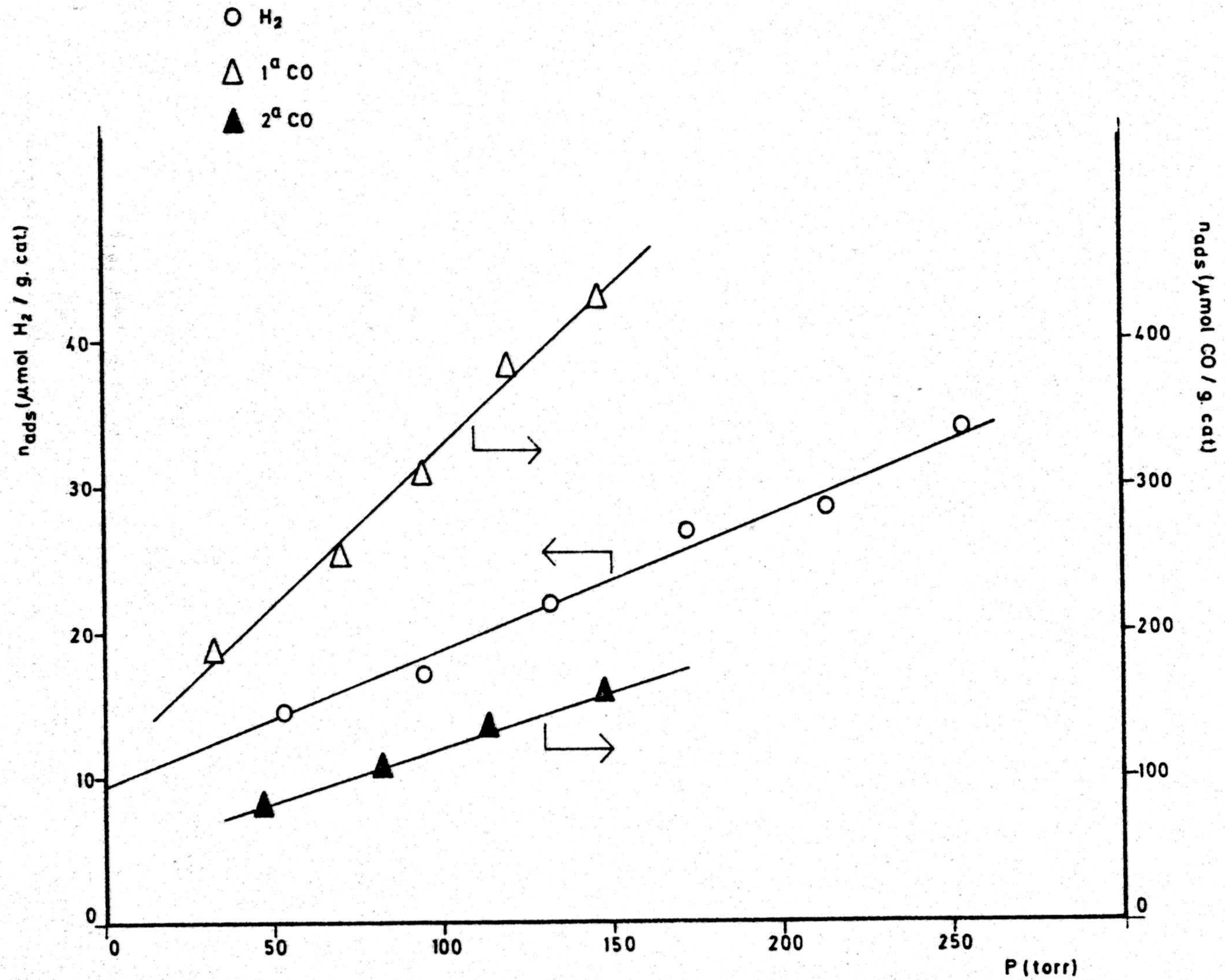


FIGURA B-11.- Isotermas de adsorción de H₂ y CO (373 K) sobre S-5, 2% Fe
Reducción durante 16 horas a 673 K

TABLA B - 27

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: V3G-4, 8% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
47,20	1,6
89,71	2,4
127,97	3,3
172,39	3,4
214,20	6,5
251,42	9,0

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43,98	20,2
76,16	26,2
92,02	29,5
111,53	32,7
132,02	35,6
149,84	38,4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
47,41	4,5
75,18	6,1
90,62	7,9
110,24	8,5
131,52	10,5
150,24	13,2

TABLA B -28

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: V3G-4, 8% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 723 k - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
56,16	2,6
97,09	2,8
135,52	2,8
174,17	2,8
211,94	3,3
252,26	3,7

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
51,75	21,0
71,89	22,1
103,57	23,6
118,20	25,0
149,51	26,7
183,42	28,5

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
52,58	2,1
99,56	2,8
122,28	3,4
134,07	3,6
162,66	4,6

TABLA B -29

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: S-4, 3% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 k - 8 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
55,86	4,2
95,24	7,0
131,54	10,0
171,92	13,9
211,10	18,5
251,04	23,7

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
22,02	303,2
47,60	390,0
66,65	445,0
87,58	505,8
106,57	550,1
126,63	592,9
147,62	631,5

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
50,50	79,0
69,31	103,5
88,46	127,7
108,58	154,7
128,49	181,9
149,40	210,6

TABLA B-30

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: S-4, 3% Fe

TRATAMIENTO REDUCCION: 673 k - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53,50	3,6
92,95	6,6
130,79	10,6
171,06	14,6
210,58	19,2
253,52	23,8

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
16,75	299,4
42,35	387,9
64,61	450,8
88,54	512,4
110,81	564,4
133,99	612,1
146,18	647,5

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
50,38	74,2
69,83	98,2
89,12	124,0
112,53	152,8
135,04	182,8
148,92	203,2

TABLA B - 31

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: S-4, 3% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 723 K - 4h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53,49	3,9
93,33	6,5
133,24	9,0
171,02	11,6
212,82	15,5
251,86	17,4

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
27,03	254,9
51,82	318,0
68,90	366,9
87,16	405,3
109,77	453,2
127,80	485,3
147,12	517,1

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
50,01	69,1
69,67	92,1
89,40	115,0
109,56	137,9
127,76	160,5
147,52	184,3

TABLA B -32

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: S-4, 3% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 723 K - 8 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
56,33	9,9
94,29	13,9
132,02	17,8
173,23	21,3
213,86	25,3
251,31	31,2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
25,07	249,4
50,30	320,9
67,98	366,2
85,30	408,1
106,31	451,1
126,30	492,0
148,63	534,3

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
50,24	71,3
68,84	94,8
89,66	120,6
114,24	150,2
130,43	172,2
148,43	195,7

TABLA B - 33

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: S-4, 3% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 723 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53, 11	9, 7
94, 71	15, 8
131, 51	19, 0
171, 87	23, 9
212, 42	27, 4
252, 25	32, 5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
24, 11	282, 9
49, 96	355, 3
66, 97	399, 4
88, 72	434, 0
107, 59	473, 0
126, 77	510, 3
148, 04	545, 1

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
52, 24	66, 3
70, 11	84, 9
89, 83	107, 4
109, 72	129, 7
129, 52	152, 2
149, 50	176, 9

TABLA B -34

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: S-5, 2% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53,68	4,5
94,12	7,4
134,25	10,0
173,52	12,8
212,83	15,6
252,65	18,3

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
7,06	451,8
35,01	601,3
64,20	735,4
86,46	834,3
107,29	910,9
128,80	974,9
147,29	1031,4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
48,26	82,0
68,68	106,2
90,38	133,2
125,54	170,4
156,80	207,7

TABLA B -35

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: SN600-5, 2% Fe

TRATAMIENTO REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53,17	5,2
95,37	8,1
132,10	10,5
171,97	13,5
212,33	16,3
251,73	18,2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
6,29	377,4
33,08	508,6
61,57	636,0
83,15	721,4
105,63	794,3
128,54	856,5
147,56	908,9

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
46,03	84,9
70,07	113,7
98,38	147,4
124,66	180,4
148,53	211,7

TABLA B -36

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: SN750-5, 0% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53,35	6,0
95,18	8,7
132,16	11,4
172,70	14,2
212,10	16,5
253,92	19,4

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
10,38	372,2
40,40	475,2
69,14	572,3
90,50	642,1
106,22	693,3
129,85	746,4
147,17	788,1

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
47,88	78,4
71,78	103,4
98,17	130,3
130,83	164,4
149,26	187,4

TABLA B-37

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: SO-5,0% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
54,36	5,4
96,35	7,0
133,63	8,0
176,08	9,8
218,45	11,9
255,48	13,5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
29,51	228,0
49,58	244,9
70,03	264,0
88,28	283,3
113,98	304,1
136,20	322,3
149,20	337,0

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
53,90	30,7
70,53	34,3
106,52	44,1
135,01	53,5
154,04	61,5

TABLA B -38

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: SO650-4, 6% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53,32	1,2
93,89	2,5
130,14	2,7
172,94	3,7
215,08	5,4
252,79	7,0

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
35,53	243,0
64,38	269,0
82,01	283,5
106,69	300,2
129,20	320,0
151,33	337,8

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
55,39	27,4
79,46	37,7
108,67	51,1
129,90	61,5
159,05	69,1

TABLA B -39

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298K

CATALIZADOR: S-5, 4% Fe (P)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
51,25	17,5
91,51	20,9
135,09	24,5
172,47	27,7
211,30	30,8
252,64	32,8

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
4,11	665,5
35,22	907,9
62,48	1078,9
85,12	1203,2
107,83	1203,2
135,14	1395,9
155,75	1457,9

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
46,57	101,3
80,13	139,8
110,90	176,9
155,12	224,3

TABLA B -40

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: SN600-5, 5% Fe (P)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
51,15	20,0
94,50	24,2
129,63	27,5
172,26	31,7
214,53	34,2
250,65	36,9

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
5,89	561,1
41,47	789,7
66,51	923,7
91,11	1031,5
115,19	1121,5
135,18	1192,8
152,41	1253,1

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
48,84	90,1
78,08	120,0
105,02	149,5
134,96	184,1
151,78	211,8

TABLA B-41

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: SN750-5, 7% Fe (P)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
55,66	21,7
94,66	25,8
134,96	29,9
171,94	33,4
213,35	37,1
243,38	38,8

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
7,51	539,1
52,61	728,7
90,00	840,8
108,69	920,6
139,02	995,8
157,80	1053,0

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
48,16	86,4
90,52	125,0
114,92	153,8
154,13	194,6

TABLA B - 42

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

SOPORTE S

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53, 32	3, 1
92, 82	5, 5
132, 84	8, 1
173, 14	10, 9
212, 10	13, 1
250, 80	15, 3

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
47, 10	55, 8
67, 51	78, 7
88, 39	101, 3
112, 66	126, 8
131, 30	146, 6
150, 64	166, 4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
47, 28	54, 83
84, 58	95, 93
111, 30	124, 07
147, 08	161, 03

TABLA B-43

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

SOPORTE SO

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
52,89	0,0
94,95	0,6
127,01	0,9
170,97	2,5
212,47	3,4
254,75	4,8

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
52,65	16,4
79,30	25,0
121,88	39,3
137,77	44,1
153,87	51,5

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
51,45	17,2
94,84	31,7
136,61	45,6
154,33	51,2

TABLA B-44

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 373K

CATALIZADOR: V3G-4, 8% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
50,73	6,3
93,37	6,3
132,73	7,1
169,69	7,1
213,07	7,1
254,08	8,5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
58,19	11,3
77,07	11,3
97,47	11,3
118,76	12,0
131,17	12,0
154,22	12,0

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
55,34	0,0
101,47	0,0
126,33	0,0
139,73	0,4
163,51	1,4

TABLA B-45

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: S-5, 2% Fe

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
52,71	14,6
93,94	17,1
132,30	21,9
171,64	27,3
213,12	28,4
252,82	34,3

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
33,47	185,9
68,79	253,1
93,50	307,1
119,45	382,8
146,85	429,9

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
48,07	82,3
82,07	105,8
113,69	135,5
148,28	157,9

TABLA B.-46

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: V3G-4, 6% Ru

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
51, 15	46, 3
94, 11	47, 9
132, 99	49, 3
173, 79	51, 2
213, 84	51, 8
252, 43	52, 8

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
41, 93	102, 7
75, 17	104, 5
93, 20	105, 5
112, 26	106, 3
132, 15	107, 4
151, 36	108, 0

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
51, 52	6, 1
71, 58	6, 7
92, 28	7, 5
111, 57	7, 9
132, 54	8, 9
153, 54	9, 4

TABLA B-47

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: S-4, 7% Ru

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53, 54	15, 6
93, 83	19, 2
133, 15	22, 5
174, 06	26, 1
212, 68	29, 8
252, 07	32, 6

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42, 91	67, 1
66, 93	90, 0
89, 17	110, 8
107, 96	127, 8
128, 62	145, 5
149, 71	163, 8

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
47, 39	47, 4
68, 55	66, 7
89, 34	85, 1
108, 93	103, 3
129, 63	121, 0
149, 36	138, 3

TABLA B-48

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: SN750-4, 5% Ru

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
50,40	23,0
93,33	27,3
133,36	31,0
171,93	34,8
212,87	38,4
251,88	41,7

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40,26	110,7
68,28	136,5
89,26	156,0
110,24	174,1
128,59	190,0
149,69	208,0

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
46,94	44,4
69,37	64,1
92,20	83,2
109,92	97,7
129,67	115,1
149,03	130,7

TABLA B -49

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 298 K

CATALIZADOR: SO650-4, 6% Ru

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
60,83	6,7
95,89	8,1
130,00	9,7
174,94	11,7
213,58	13,2
252,96	15,0

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
46,81	32,4
67,63	39,6
89,63	47,1
109,40	53,5
130,05	60,1
149,96	66,5

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
50,10	17,4
71,86	24,4
90,23	29,9
111,52	36,4
131,41	42,5
150,39	48,6

TABLA B-50

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 373 K

CATALIZADOR: S-4, 7% Ru

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
55,02	18,3
95,02	21,3
132,16	24,5
174,85	27,0
217,48	28,9
260,27	30,7

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
51,91	59,3
86,70	70,9
99,91	76,4
119,70	82,6
133,97	87,0
159,90	96,8

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
54,28	19,2
77,56	26,7
106,65	36,0
131,00	44,0
155,31	46,1

TABLA B-51

DATOS DE ADSORCION DE H₂ Y CO A 373 K

CATALIZADOR: SN750-4, 5% Ru

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673 K - 16 h.

Isoterma de H₂

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
66, 11	18, 5
94, 21	21, 5
128, 67	23, 5
171, 86	27, 0
219, 47	28, 1
251, 56	29, 4

Primera Isoterma de CO

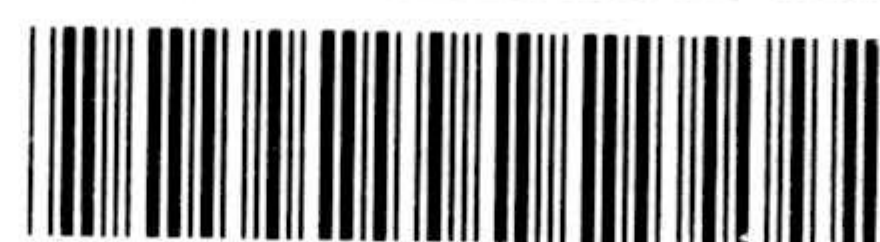
P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
51, 26	102, 7
71, 61	113, 5
91, 28	119, 6
111, 31	125, 4
134, 80	132, 6
152, 32	138, 4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
54, 53	15, 2
77, 95	26, 9
99, 47	35, 4
122, 23	44, 3
154, 16	51, 8



Biblioteca Universitaria de Granada



01080012