

# Universidad de Granada

## Facultad de Ciencias



**Química Inorgánica**

Preparación y caracterización de catalizadores de Pt  
soportados en carbones activos. Estudio de su  
comportamiento en la reacción del  $H_2$  con  $N-C_4H_{10}$

INMACULADA RODRÍGUEZ RAMOS

Tesis Doctoral

Granada, 1984

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS  
EN CARBONES ACTIVOS. ESTUDIO DE SU COMPORTAMIENTO EN LA  
REACCION DEL  $H_2$  CON  $n-C_4H_{10}$ .

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias.  
Sección de Químicas

por

INMACULADA RODRIGUEZ RAMOS

Realizada bajo la dirección de los Catedráticos de Química Inorgánica Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y Prof. Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso y del Prof. Adjunto Dr. D. Carlos Moreno Castilla, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 26 de Abril de 1984 en dicha Facultad por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: D. Juan de Dios López González, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad Nacional de Educación a Distancia de Madrid.

VOCALES: D. Fernando Camacho Rubio, Catedrático de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de Granada.

D. Andrés Mata Arjona, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Granada.

D. Francisco Rodríguez Reinoso, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Alicante.

SECRETARIO: D. Antonio Navarrete Guijosa, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de Granada.

Calificación obtenida: SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"





A mis padres



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.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y en especial al Dr. Guerrero Ruiz, por su continuo apoyo e inestimable ayuda.

Al Dr. Rodríguez Gordillo, Jefe del Servicio de Absorción Atómica 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

	<u>Págs.</u>
I.- <u>INTRODUCCION</u> .....	1
1.1.- CATALIZADORES METALICOS SOPORTADOS .....	2
1.2.- REACCIONES DE ISOMERIZACION E HIDROGENOLISIS. ....	11
1.2.1.- REACCIONES DE ISOMERIZACION .....	12
1.2.2.- REACCIONES DE HIDROGENOLISIS .....	15
1.3.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO .....	17
II.- <u>MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES</u> .....	21
2.1.- PREPARACION DE LOS CARBONES ACTIVOS USADOS - COMO SOPORTE .....	21
2.2.- CARACTERIZACION DE LOS CARBONES USADOS COMO - SOPORTE .....	24
2.2.1.- DETERMINACION DEL CONTENIDO EN MATE-- RIA INORGANICA .....	24
2.2.2.- ADSORCION FISICA DE GASES .....	25
2.2.3.- POROSIMETRIA DE MERCURIO .....	26
2.2.4.- DETERMINACION DEL pH DE LOS CARBONES. ....	27
2.3.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES Y TRATAMIE <u>N</u> <u>T</u> O DE REDUCCION .....	27
2.3.1.- NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES PRE <u>E</u> <u>P</u> ARADOS .....	29
2.3.2.- TRATAMIENTOS DE REDUCCION .....	30
2.4.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES .....	32
2.4.1.- QUIMISORCION DE GASES .....	32
2.4.1.1.- Sistema experimental .....	33
2.4.1.2.- Obtención de las isoterms de -- quimisorción .....	35

	<u>Págs.</u>
2.4.1.3.- Datos obtenidos a partir de las isotermas de quimisorción .....	37
2.4.2.- DIFRACCION DE RAYOS X .....	38
2.4.3.- VALORACION $H_2-C_2H_4$ .....	40
2.5.- ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES EN LAS REACCIONES DE HIDROGENO- LISIS E ISOMERIZACION DE n-BUTANO .....	42
2.5.1.- DESCRIPCION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL..	42
2.5.2.- OBTENCION DE RESULTADOS .....	46
III.- <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION</u> .....	49
3.1.- CARACTERIZACION DE LOS SOPORTES .....	49
3.2.- ESTUDIO DE LA DISPERSION (D) Y TAMAÑO MEDIO DE PARTICULA METALICA ( $\bar{d}$ ) DE LOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS .....	72
3.3.- COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES EN LAS -- REACCIONES DE ISOMERIZACION E HIDROGENOLISIS -- DE n-BUTANO .....	104
IV.- <u>CONCLUSIONES</u> .....	133
V.- <u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	139
VI.- <u>APENDICE A</u> .....	157
VII.- <u>APENDICE B</u> .....	185

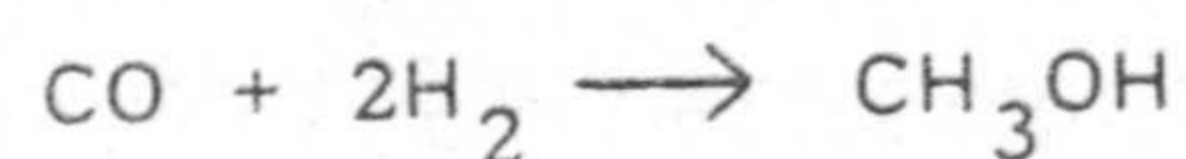
---

## 1.- INTRODUCCION



## 1.- INTRODUCCION

Es innegable el importante papel de la catálisis, y muy en especial de la catálisis heterogénea, en el establecimiento y desarrollo de muchos procesos químicos, sobre todo de la química orgánica y de la petroquímica. Así, la utilización del petróleo está principalmente controlada por la catálisis heterogénea; esta tecnología permite, al menos, cuadruplicar el aprovechamiento de una cantidad dada de crudo. Consideremos un caso particular como es la producción de metanol (1) a partir de la mezcla  $H_2$  y  $CO$ :



Esta es una reacción exotérmica, cuyo equilibrio está desplazado hacia la derecha a bajas temperaturas. Sin embargo, para que la velocidad de reacción sea suficientemente alta habría que elevar mucho la temperatura por lo que, para evitar esto se debe utilizar un catalizador adecuado. Durante muchos años se han venido utilizando catalizadores de Zn-Cr, en un intervalo de temperaturas de 573 a 673K, y a presiones superiores a las 350 atmósferas. Recientemente, se está utilizando un nuevo catalizador que contiene Cu, que es mucho más activo y permite que la reacción se lleve a cabo a una presión de 50 atmósferas. Esto conduce a un considerable ahorro de energía, y al uso de una infraestructura tecnológica más simple, con lo cual el metanol es ahora un producto químico mucho más barato y es incluso factible su utilización como combustible.

Por lo tanto, está totalmente justificado el enorme esfuerzo que están realizando los químicos y físicos de todo el

mundo, por llegar a comprender los mecanismos que tienen lugar en la catálisis heterogénea y de esta forma poder predecir la composición óptima de un catalizador, su efectividad, selectividad y las condiciones de trabajo idóneas para una reacción química determinada. Lo que está claro es que aun se está lejos de un conocimiento profundo de la catálisis heterogénea, a la que normalmente nos acercamos de una forma muy simplificada.

### 1.1.- CATALIZADORES METALICOS SOPORTADOS

La dispersión del metal activo catalíticamente en un medio poroso no metálico es una práctica común en catálisis heterogénea. Con ello se consigue un ahorro en el uso del metal, al poder estar altamente dispersado sobre la superficie del soporte; en este sentido, se entiende por grado de dispersión (2) a la relación entre el número de átomos metálicos superficiales y el número de átomos metálicos totales. Esto es especialmente importante cuando se trata de catalizadores con metales preciosos.

Pero el soporte puede también actuar: ayudando a disipar el calor de reacción (3), incrementando la resistencia del metal al envenenamiento (4), y estabilizando los pequeños cristalitas metálicos formados, con lo que aumenta su resistencia a la sinterización (5), es decir, a la pérdida de superficie metálica activa. Por todo ello, la vida del catalizador metálico se verá alargada, cuando el metal esté adecuadamente disperso en la superficie de un soporte idóneo.

Los metales soportados con alta dispersión exhiben ciertas propiedades que son marcadamente diferentes a las que

tiene el metal masivo no soportado. Las propiedades magnéticas del Ni son un buen ejemplo de estas diferencias; así, el Ni en estado altamente dispersado sobre  $\text{SiO}_2$  presenta una magnetización mucho más baja que el Ni masivo (6).

Un factor que ha sido reconocido durante el estudio del comportamiento catalítico de las pequeñas partículas metálicas, es que su estructura superficial puede cambiarse al variar el tamaño de partícula; es decir, los tipos de sitios presentes en la superficie de un metal son una función de su grado de dispersión. En los cristales metálicos grandes, solo una pequeña fracción de los átomos superficiales se encuentran en los vértices y en las aristas. Cuando el tamaño del cristal decrece, esta fracción aumenta y se aproxima a un valor cercano a la unidad para cristalitas extremadamente pequeños ("clusters"), los cuales están constituidos por muy pocos átomos.

De acuerdo con los estudios sobre la estructura de pequeñas partículas metálicas publicados por Van Hardeveld y col. (7,8), la superficie de una partícula pierde sus características morfológicas de metal masivo cuando su tamaño es reducido a unos 10 nm, y el cambio es aún más marcado entre 1 y 5 nm, intervalo en el que particularmente se afecta el número de coordinación de los átomos superficiales. Esto tiene un fuerte efecto sobre las propiedades superficiales de los cristalitas. La observación del efecto que los cambios estructurales de un catalizador podría causar en su actividad, para determinadas reacciones, llevó a Boudart (9) a dividir las reacciones catalíticas en dos categorías: "fáciles" o insensibles a la estructura y "demandantes" o sensibles a la estructura. Reacciones "fáciles" son aquellas en que la actividad específica del catalizador metálico es independiente de los cambios



estructurales del metal, en la región crítica entre 1 y 5 nm. Por otro lado, las reacciones "demandantes" necesitan sitios especiales de coordinación o agrupaciones de átomos en la superficie del catalizador, y, por ello, la actividad depende de la morfología y estructura metálica.

Han sido numerosos los estudios que en la última década se han llevado a cabo sobre el carácter sensible o insensible a la estructura de las reacciones sobre metales soportados. El interés estaba centrado principalmente sobre el efecto del tamaño de partícula (7,9 a 27), pero algunos estudios han sido dedicados más concretamente a la estructura superficial (28 a 31) y sus posibles reordenamientos cuando se cambia su entorno o las condiciones de pretratamiento (32).

La mayor parte del trabajo experimental en este área se ha llevado a cabo para los metales del grupo del platino; algunos ejemplos de reacciones insensibles a la estructura para catalizadores de Pt soportado son las de hidrogenación, tales como la de etileno y benceno (33 a 36). Por otro lado, son reacciones sensibles a la estructura sobre catalizadores de Pt soportado la hidrogenólisis de n-pentano y de ciclopentano (37,38), así como la de n-butano (39). Recientemente Butt y col. (40 a 42) han sugerido que la interpretación del carácter demandante que presentan algunas reacciones es un hecho más complicado de lo que se indicaba en los trabajos más antiguos, en los cuales se daba una explicación desde el punto de vista geométrico y, por tanto, el parámetro de correlación es el tamaño de cristal o porcentaje de metal expuesto en la superficie metálica. Así, Butt y col. en estudios de hidrogenólisis de metil ciclopropano, hidrogenación de propeno e intercambio  $H_2 - D_2$  en ciclopentano sobre

dos series de catalizadores de  $\text{Pt/SiO}_2$  y  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ , han encontrado que las condiciones de pretratamiento tienen un efecto tan grande sobre el carácter demandante de la reacción como algunos factores geométricos.

En los catalizadores metálicos soportados, la presencia del soporte puede alterar o enmascarar la actividad intrínseca del metal. Algunos de los soportes más utilizados, como la alúmina, poseen actividad catalítica; así, Hindin y Weller (43) encontraron que la alúmina deshidratada a 773K era activa como catalizador de hidrogenación. Pero, en general, se ha visto que a las temperaturas normales de reacción, los soportes más comunes no son intrínsecamente activos. Un efecto que se produce en algunos catalizadores soportados es el fenómeno de "spill-over", por el cual, especies moleculares (por ejemplo  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) disociadas por el metal, migran desde éste hacia la superficie del soporte, donde quedan enlazadas, creando centros activos en su superficie y, por tanto, modificando las propiedades del soporte (44). De esta forma, ambas fases del catalizador, metal y soporte, participan en el mecanismo de una reacción catalítica (45). Por otra parte, cuando el tamaño de partícula metálica de un catalizador soportado es suficientemente pequeño, pueden producirse interacciones metal-soporte debidas a la influencia de la densidad electrónica del soporte sobre la del metal. Así, un cambio en las propiedades electrónicas del soporte puede producir el correspondiente cambio en las del metal en contacto con él; esto puede llevar consigo una variación de la energía de activación y de la actividad del catalizador en una reacción determinada (46). Tauster y col. encontraron que en catalizadores de los metales nobles soportados en  $\text{TiO}_2$ , la quimisorción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  era inhibida cuando se reducían a 773K, recuperando su comportamiento normal por oxidación con oxígeno

a 673K seguida de una reducción a 473K (47); este fenómeno fue atribuido a una fuerte interacción metal-soporte.

Dicho tipo de interacción no fue reconocido en un principio, debido a que su interpretación es complicada puesto que pueden darse al mismo tiempo otros efectos tales como variación del tamaño de partícula metálica, o la existencia en el soporte de alguna sustancia que pueda actuar de promotor o contaminante del catalizador. Estas, al igual que la interacción metal-soporte, pueden actuar variando el comportamiento de quimisorción y catalítico del metal soportado. Por ello, han sido numerosos los trabajos que se han realizado sobre la caracterización física de catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  (48 a 50). Bahl y col., por medidas de XPS (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) en el sistema Pt/ $\text{TiO}_2$ , han sugerido que la fuerte interacción metal-soporte era producida por una transferencia de electrones desde el soporte a las partículas de Pt (51).

Sin embargo, Haller y col. (52), basándose en sus recientes estudios sobre catalizadores de Rh soportado en  $\text{TiO}_2$ , sugieren que la fuerte interacción metal-soporte es el resultado de la combinación de dos tipos de interacciones. Por un lado, una interacción geométrica producida por la migración de especies de óxido de titanio parcialmente reducidas, desde el soporte hacia la superficie de las partículas metálicas. Y, por otro, una interacción electrónica localizada, producida por la formación de un enlace químico entre el metal y las especies migradas, habiendo una transferencia de electrones desde estas últimas hacia el metal. Santos y col. (53,54) han sugerido también, al igual que Haller, la posibilidad de que se produzca la migración de especies de óxido de titanio sobre la superficie metálica.

Se ha estudiado también el comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación del CO sobre Ni (55,56), Pd (57, 58), Ru (59), Pt (60), Rh (61), encontrándose que cuando están soportados en  $\text{TiO}_2$ , se produce un incremento en su actividad y cambios en la selectividad. Recientemente, Praliaud y Martin (62), han encontrado evidencias de fuerte interacción metal-soporte en el sistema Ni/ $\text{SiO}_2$ . En el sistema Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  se ha encontrado que el pretratamiento en  $\text{H}_2$  a 773K causa un decrecimiento drástico en la quimisorción de  $\text{H}_2$ , mientras que el tamaño de partícula metálica, determinado por métodos físicos, permanece constante (63 a 66); este comportamiento se ha interpretado como debido a interacción metal-soporte. Por ello, muchos de los estudios publicados acerca de la sinterización y redispersión en catalizadores metálicos soportados, deben ser reconsiderados, cuando el único método para determinar el tamaño de partícula metálica ha sido la quimisorción.

Sin embargo, recientes estudios de microscopía electrónica han revelado un comportamiento interesante de las partículas metálicas sobre soportes inorgánicos, durante calentamientos en atmósferas oxidantes y reductoras. Ruckenstein y Chu vieron, en el caso del sistema Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que por tratamientos alternados, con  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , se producía un incremento del área superficial metálica, por ruptura o por despliegue de las partículas de Pt sobre la superficie de la alúmina (67). También observaron en el sistema Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuando fue calentado en  $\text{O}_2$  a temperaturas entre 623-1023K, la formación de pequeñas grietas en las partículas oxidadas que, por unión de unas con otras, daban lugar a la división de las partículas, formándose otras más pequeñas, que se distribuyen sobre el soporte (68 a 70). Wang y Schmidt han observado un fenómeno similar en Pt y Pt-Rh soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  (71), y Nishiyama y col., en Ni sobre estos mismos

soportes (72,73).

La preparación de catalizadores metálicos soportados ha sido considerada durante mucho tiempo, más un arte que una ciencia y la reproducibilidad de las diferentes preparaciones, continua siendo un problema. Esto es debido, al menos en parte, a la falta de conocimientos acerca de los procesos químicos que tienen lugar durante la preparación y pretratamiento del catalizador y del efecto que las diversas variables del proceso de preparación tienen sobre el estado final del metal en el catalizador; en este sentido se están realizando hoy en día numerosos estudios (74).

Los métodos de preparación de catalizadores metálicos soportados mas generalmente usados son: adsorción en disolución, cambio iónico, impregnación, deposición, precipitación y coprecipitación (3). En general, cuando los catalizadores se preparan por los métodos de adsorción en disolución, cambio iónico y coprecipitación, se obtiene una distribución de tamaño de partícula más estrecha que por el método de impregnación (3, 75 a 77). Cualquiera que sea el método utilizado, la estructura del catalizador y su actividad catalítica son muy sensibles a pequeños cambios en los detalles del procedimiento de preparación; por ejemplo, el precursor metálico y el disolvente empleado, la concentración de la disolución del precursor metálico, el tiempo de contacto con el soporte, el pH de la disolución, la forma de eliminar el disolvente, el procedimiento de lavado, la temperatura de secado, etc., juegan un papel importante en las propiedades finales del catalizador soportado (3).

Durante muchos años se ha relacionado directamente el método de preparación de un catalizador con su actuación en una reacción determinada. Pero para mayor conocimiento de cómo puede ser preparado un buen catalizador metálico soportado, lo que realmente se necesita es información acerca de la estructura

de los catalizadores, de cómo puede variarse ésta y de la relación que existe entre la estructura del catalizador y su actividad catalítica.

Para el conocimiento de la estructura de un catalizador y de sus componentes químicos superficiales, se dispone hoy en día de numerosas técnicas experimentales (78,79); por un lado, están los métodos químicos, tales como quimisorción selectiva de gases, valoración de gases adsorbidos, y desorción térmica programada, entre otros. También se dispone de numerosas técnicas físicas que van desde las de difracción de rayos X (XRLB, SAXS, EXFAS) hasta las espectroscopías electrónicas de análisis químico (UPS, XPS) y espectroscopías de difusión de iones (ISS), pasando por los métodos de microscopía electrónica (TEM, SEM), infrarrojos (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), etc..

Normalmente, los soportes más utilizados en la preparación de catalizadores son óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo, últimamente, el carbón, y en especial el carbón activo, está empezando a ser usado en lugar de estos soportes convencionales, ya que es relativamente barato y posee una alta superficie específica, con una pequeña actividad catalítica intrínseca. Pero, aunque el carbón se está convirtiendo en un soporte comercial de creciente importancia, particularmente para los metales nobles en las reacciones de hidrogenación (80), la mayoría de los catalizadores metálicos soportados en carbón son usados aún a nivel de laboratorio y con propósitos experimentales (78). Además, todavía no han sido suficientemente exploradas las posibilidades de preparación de carbones con grandes diferencias estructurales, incluso introduciendo cambios en sus propiedades electrónicas, para ser utilizados como soportes de nuevos catalizadores.

Son numerosas las razones por las cuales el carbón se vislumbra como un buen material para soporte de catalizadores. Así, se pueden preparar carbones activos con una gran variedad de áreas superficiales y distribuciones de tamaño de poros, dependiendo del material de partida y del tratamiento de carbonización y/o de activación a que se le someta previamente (81).

Relacionando las propiedades superficiales del carbón con el grado de dispersión del metal soportado, puede llegarse a determinar las variables que controlan la dispersión del metal. De esta forma, utilizando un carbón con las propiedades de superficie y/o porosidad adecuadas, será posible obtener una alta dispersión en el metal (82). En este sentido, Walker y col. (83 a 85) han mostrado, en catalizadores de Pt sobre un negro de carbón, que al incrementar la heterogeneidad superficial del carbón aumenta la dispersión del Pt.

Además, dependiendo del tamaño de poros que presente el material, se va a poder condicionar la difusividad de los reactivos y de los productos de reacción, viéndose de esta forma alteradas la actividad y selectividad 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 (86 a 89).

Por otra parte, el carbón puede considerarse como un conductor electrónico y puede pensarse que sea fácil la transferencia de electrones hacia ó desde las pequeñas partículas metálicas en contacto con su superficie; así, una variación en el nivel de Fermi del carbón podrá afectar a la densidad electrónica del metal y, como consecuencia, cambiará la actividad y selectividad

del catalizador (90 a 92). Sagert y Pouteau encontraron, para Pt soportado sobre un negro de carbón grafitizado en la reacción de intercambio  $D_2-H_2O$ , que la actividad catalítica variaba con el grado de grafitización del carbón (93), hecho que fue interpretado como debido a una donación de electrones por parte del soporte al metal (94). Por otro lado, Sinfelt y col. (95) señalan que en la hidrogenólisis de etano, el Co soportado sobre carbón presenta una energía de activación menor que cuando se soporta sobre  $SiO_2$ .

Sin embargo, los carbones activos, que son los más frecuentemente utilizados como soporte, presentan casi todos un contenido en materia inorgánica que, tras el proceso de activación, está concentrada en la superficie (83), pudiendo ésta interaccionar con el catalizador metálico, afectando su actividad catalítica, su selectividad, dispersión, resistencia a la sinterización (96) e incluso catalizando reacciones secundarias.

## 1.2.- REACCIONES DE ISOMERIZACION E HIDROGENOLISIS DE HIDROCARBUROS

Las reacciones de reformado de hidrocarburos sobre metales tienen dos vertientes de interés; el industrial, en las refineries de petróleo, para obtener gasolinas de alto octanaje y, a nivel experimental, el estudio de catalizadores cuya actividad y selectividad en estas reacciones pueda ser relacionada con su estructura metálica.

Dentro de las reacciones de reformado de hidrocarburos están: la deshidrogenación de hidrocarburos saturados, normalmente



cíclicos, para dar aromáticos; la hidrogenólisis de hidrocarburos de cadena larga; la hidrogenación de olefinas; la isomerización de parafinas para dar hidrocarburos de cadena ramificada; la hidrodeshidrosulfuración y la hidrogenación.

En los últimos años han sido numerosos los estudios que se han llevado a cabo sobre las reacciones de hidrogenólisis e isomerización de hidrocarburos saturados catalizadas por metales nobles y, especialmente, por platino (21,24, 97 a 103). Estas investigaciones han estado dedicadas a determinar cuál es el mecanismo por el que tiene lugar el reordenamiento o ruptura de la cadena hidrocarbonada y también a relacionar la actividad del catalizador, en estas reacciones, con el tamaño de partícula metálica y, en definitiva, con su estructura metálica. El estudio de estas reacciones en diferentes formas ha llevado generalmente a sus autores a clasificarlas como reacciones "sensibles" a la estructura.

### 1.2.1.- REACCIONES DE ISOMERIZACION

Esencialmente se han distinguido dos tipos de isomerización: las de mecanismo "cambio de enlace" ("bond shift"), que representa el traslado de un enlace C-C a un átomo de carbono vecino, mientras que las del mecanismo "cíclico" conllevan la formación en la superficie del catalizador de un intermedio cíclico de cinco átomos de carbono (104 a 106).

Los hidrocarburos con cinco o menos átomos de carbono en su cadena solo pueden dar isomerización mediante el mecanismo "cambio de enlace", siendo este tipo de reacción común a diversos

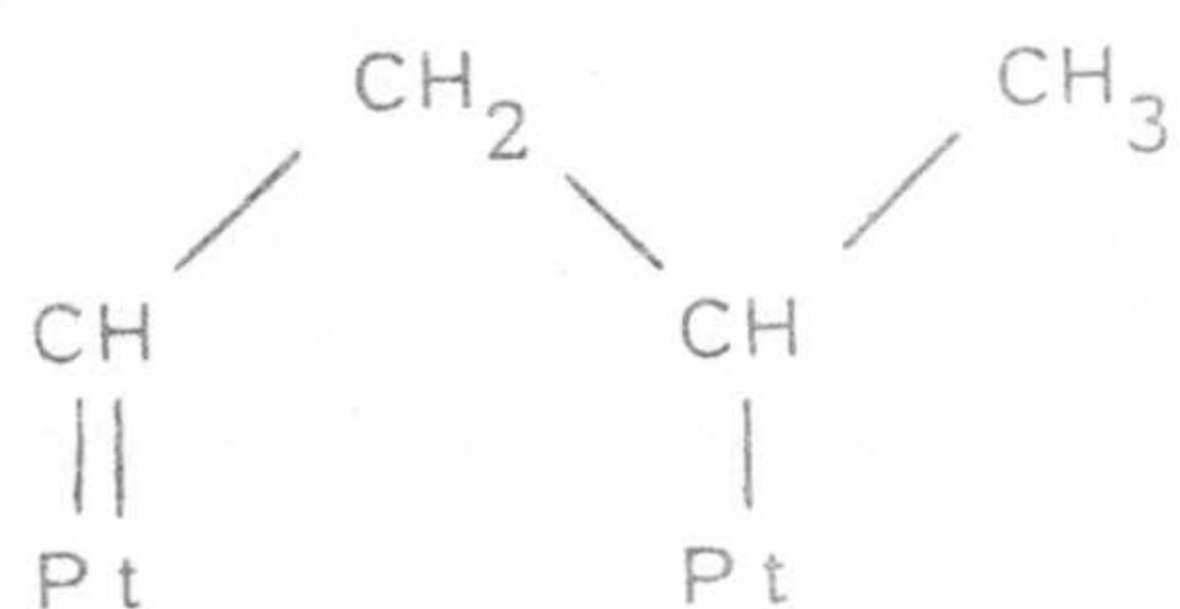
metales. Taylor y Clarke (107) encontraron que el isobutano se isomerizaba sobre películas de Ti, V, Ni, Mo, Ta, W, Re, Ir. El Rh solo era activo en la isomerización de n-pentano y no se detectaba actividad catalítica para la isomerización sobre Mn, Fe, Co, Cu, Ag y Au. Sobre negros de Rh, Ir y Ru se ha visto que se producía isomerización de hidrocarburos de 4 átomos de carbono, cuando se llevaba a cabo en un sistema de pulsos, aunque no se observaba en un reactor de flujo (108). Por otro lado, Anderson y Fogar han encontrado que el Ir soportado, si bien no es activo en la isomerización de butano, cataliza la del neopentano (109). Pero es el Pt, seguido del Pd, el metal que presenta mayor actividad en la isomerización de estos hidrocarburos con 4 y 5 átomos de carbono, como ha sido ampliamente comprobado (25,110 a 112).

Para la isomerización de hidrocarburos mediante "cambio de enlace" se han postulado diversos intermedios de reacción (113). Por un lado, está el intermedio  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  - triadsorbido (114) que requiere más de un centro activo metálico para su formación. También puede producirse un intermedio que requiera un solo centro activo, por formación de un complejo  $\pi$  de tres centros (115), de especies ciclopropano (116) o bien complejos metalociclobutano (113). En la Figura 1.1 se encuentran esquematizados dichos intermedios de reacción.

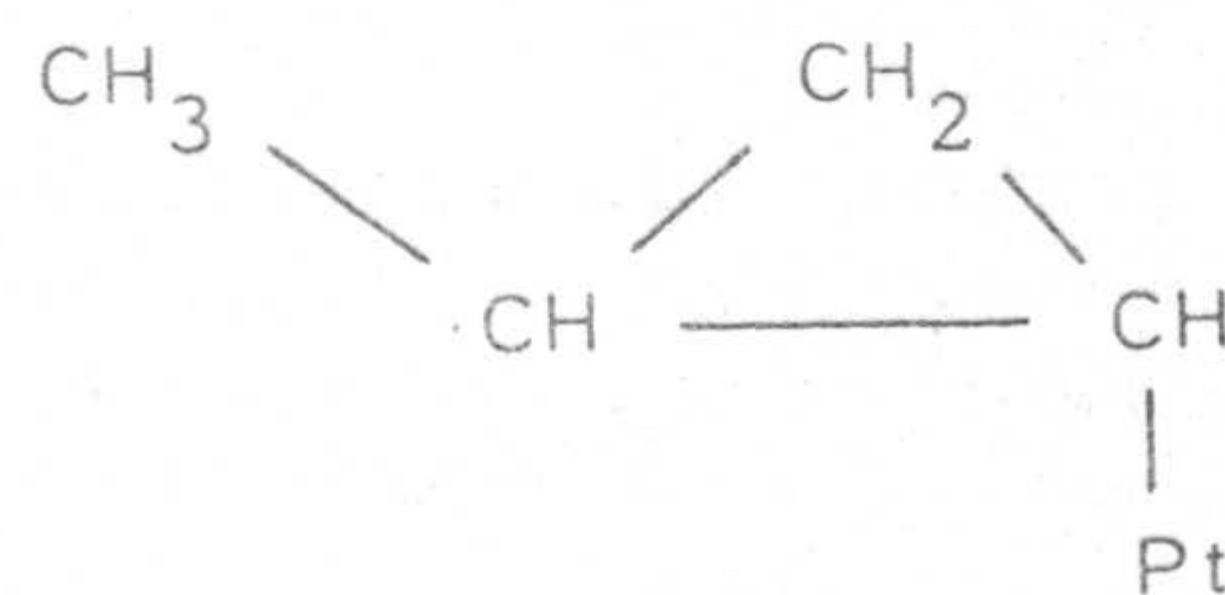
La observación del efecto del tamaño de partícula de Pt sobre su actividad en la isomerización de neopentano (25), ha llevado a Fogar y Anderson (117) a suponer que, dicha isomerización ocurre de forma paralela a través de los dos tipos de intermedios; dichos autores han observado también que, cuando transcurre a través de la formación de un intermedio que requiere

solo un centro activo, presenta una energía de activación más alta y está fuertemente dirigido hacia la hidrogenólisis (117).

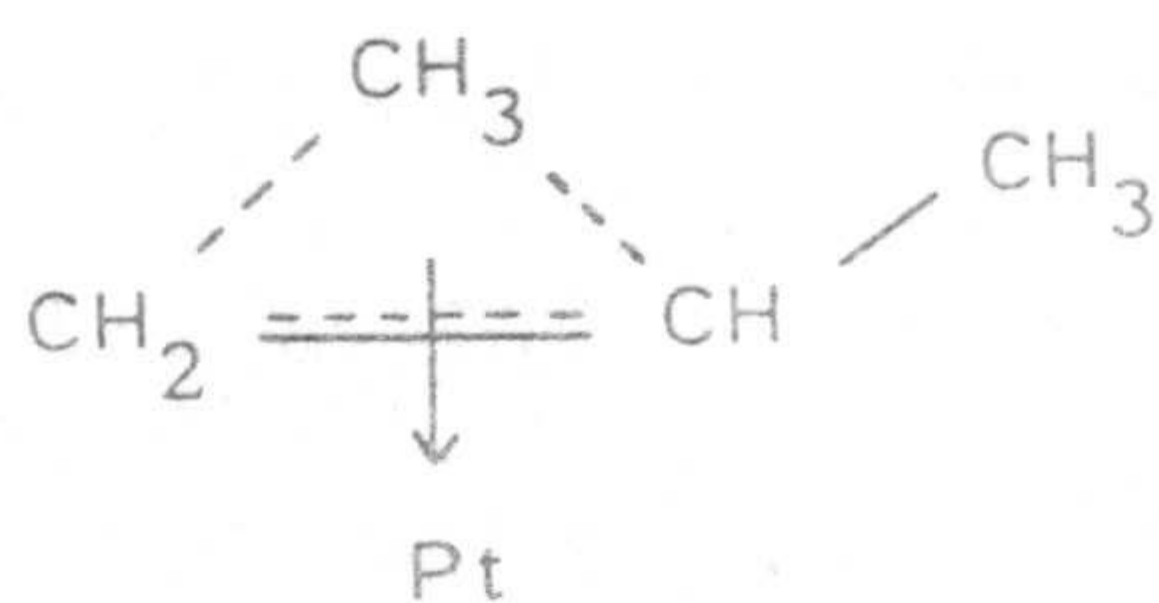
Cuando se trata de hidrocarburos de más de 5 átomos de carbono en su cadena, la isomerización puede producirse por ambos mecanismos, el de "cambio de enlace" y el de "ciclación". Los metales activos según este último mecanismo son: Pt, Pd, Ir y Rh, pudiéndose también producir reacciones de ciclación simultáneamente (104,118).



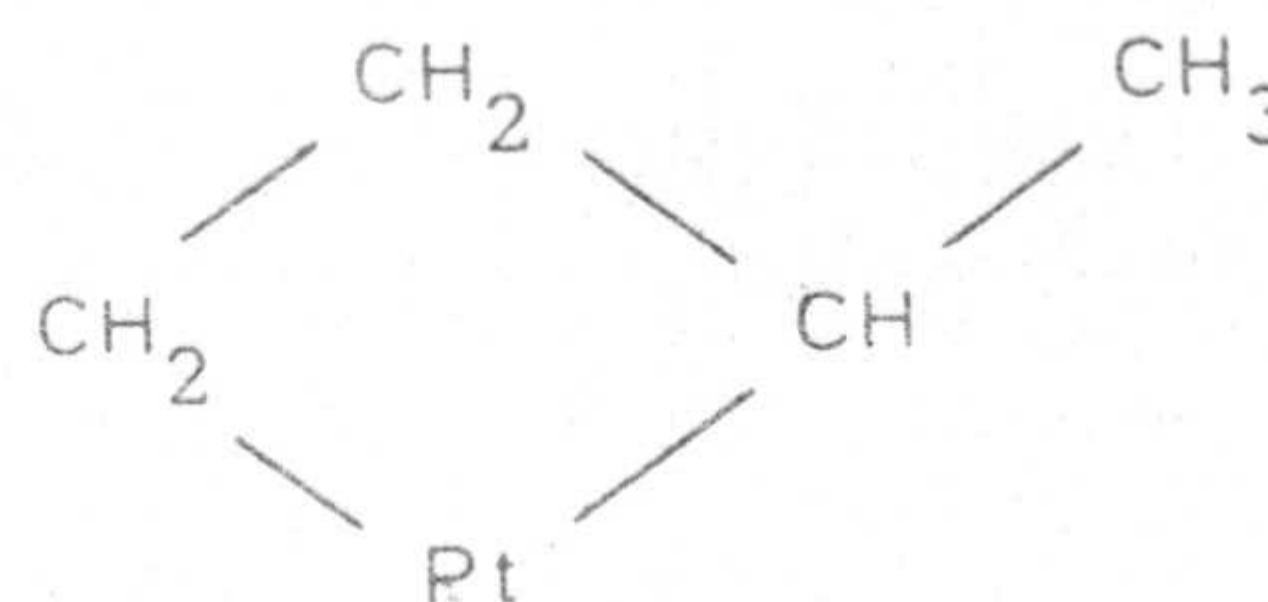
$\alpha, \alpha, \gamma$ -triadsorbido



especie ciclopropano



complejo  $\pi$  con tres centros



complejo metalociclobutano

FIGURA 1.1. Intermedios de reacción para la isomerización de n-butano.

### 1.2.2. REACCIONES DE HIDROGENOLISIS

Los aspectos generales de las reacciones de hidrogenolisis sobre catalizadores metálicos de diferente naturaleza, han sido estudiados y resumidos por diversos autores (118 a 121). Para describir una reacción de hidrogenolisis sobre un sistema catalítico han sido propuestos tres parámetros fundamentales: la actividad del metal, la "profundidad" de la hidrogenolisis (entendiéndose por ésta el número de fragmentos por molécula de hidrocarburo degradada) y el modelo de hidrogenolisis (121).

Para que la actividad catalítica sea máxima, la fortaleza de la adsorción del hidrocarburo sobre el metal catalítico debe ser la adecuada. Así, una interacción metal-hidrocarburo demasiado fuerte o excesivamente débil, no favorecen la formación de los intermedios de reacción de la hidrogenolisis (122).

En cuanto a la "profundidad" de la hidrogenolisis, se han observado (118) dos tipos de comportamiento diferentes: la ruptura de un solo enlace en el hidrocarburo sobre Pt, Pd, Rh e Ir y la ruptura múltiple (fragmentación profunda del hidrocarburo) sobre el resto de los metales del grupo VIII. En el caso del Ni, la fragmentación múltiple que se produce en el hidrocarburo se ha atribuido a una desmetilación (123). Ponec y col. (124) han definido un factor que permite distinguir entre la ruptura de enlaces carbono-carbono terminales y la fragmentación múltiple verdadera. El carácter desmetilante del Ni ha sido confirmado por estudios con n-butano, en presencia de un exceso de  $H_2$ , el cual, sin embargo, sobre Pt sufre la ruptura de un solo enlace, ya sea terminal o interno (111).

Leclercq y col. (125,126) han estudiado extensamente la hidrogenolisis de varios hidrocarburos sobre catalizadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , así como en Pd, Rh e Ir, encontrando que la ruptura de un enlace interno del hidrocarburo es fundamentalmente característico de los metales Pt e Ir. Así, mientras el Ni rompe enlaces carbono-carbono terminales, al bajar en la Tabla Periódica se ve exaltada la ruptura de enlaces carbono-carbono internos (127).

En lo que respecta al modelo de hidrogenolisis, éste va a depender de la estructura del hidrocarburo que experimente la reacción de hidrogenolisis (125 a 127). En este sentido, Fogar y Anderson (109) han estudiado la hidrogenolisis de hidrocarburos arquetipo sobre Ir y han distinguido dos modelos: la hidrogenolisis de "unidades  $\text{C}_2$ ", la cual transcurre a través de un intermedio 1,2 diadsorbido y cuyo modelo es el etano, y la hidrogenolisis de "unidades iso", que supone una interacción 1,3 del hidrocarburo con el metal, y está representada por el neopentano.

Por otro lado, Tetenyi (128) ha encontrado que la hidrogenolisis de hidrocarburos con tres a cinco átomos de carbono se produce sobre algunos metales con una mayor actividad y menor energía de activación que la de etano; y que la del neopentano tiene una energía de activación más alta y cercana a la del etano. Este hecho se ha atribuido a la posibilidad de una interacción 1,2,3 del hidrocarburo con el catalizador, la cual sería energéticamente más favorable.

Este tipo de interacción podría ocurrir a través de la formación de un complejo  $\pi$  adsorbido sobre un solo átomo metálico, o bien mediante múltiples enlaces carbono-metal. Es sobre Pt y Pd donde se forman más fácilmente estas especies

$\pi$  adsorbidas, ya que son las que presentan mayor diferencia de energía de activación entre la hidrogenólisis de etano y de propano (129).

Tetenyi (130) propone que sobre Pt y Pd se produce la adsorción del hidrocarburo mediante la formación de un complejo  $\pi$ , que con la consiguiente pérdida de los átomos de hidrógeno en posición  $\beta$ , facilita la ruptura de los enlaces internos. Sin embargo, sobre el Ni se produce una adsorción del hidrocarburo mediante múltiples enlaces, con lo que la desmetilación es favorecida.

### 1.3.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

Como ya se ha señalado en los apartados precedentes, la importancia del carbón activo como soporte de catalizadores metálicos ha aumentado recientemente debido a sus propiedades específicas.

Desde hace varios años se vienen preparando en este Departamento carbones activos procedentes de subproductos agrícolas como son la cáscara de almendra y el hueso de aceituna. Por esta razón, nos parece importante el conocer la potencialidad de estos carbones para su uso como soportes de catalizadores, ya que los mismos presentan una serie de ventajas sobre los actualmente existentes en el mercado, tales como: bajo contenido en cenizas, contenido nulo en azufre, materia prima barata y el poder ser obtenidos con una amplia variación en superficie y porosidad, dependiendo del tratamiento de activación.

Dado que la tendencia actual de la tecnología es utilizar los metales soportados (especialmente los de la mena del platino) para conseguir una mayor dispersión aún en el caso de porcentajes de peso relativamente bajos (alrededor del 1%), lo que conlleva una reducción del coste del metal utilizado, se ha seleccionado el platino para este trabajo debido al gran número de reacciones de interés actual en el que éste viene siendo utilizado. Además, dado que el Pt es probablemente el metal más estudiado como catalizador, nuestros resultados podrían ser mas fácilmente comparados con otros descritos en la bibliografía. En efecto, los catalizadores de platino soportados son muy usados comercialmente en reacciones que implican hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, hidrogenolisis de enlaces C-C, C-N y C-S, deshidrogenación, deshidrociclación, reacción del gas de agua e isomerización estructural y de dobles enlaces.

Los catalizadores preparados por nosotros se han soportado sobre carbones activos procedentes de cáscara de almendra y hueso de aceituna; para ello se ha partido de  $H_2(Cl_6 Pt)$  o de  $(Pt(NH_3)_4)Cl_2$  y se ha estudiado la influencia de la porosidad y superficie aparente del soporte, del método de preparación del catalizador y del tratamiento de reducción, sobre la dispersión metálica conseguida. En la caracterización de los catalizadores se han utilizado las técnicas de quimisorción de  $H_2$  y CO a 298K, la difracción de rayos X y la valoración  $H_2-C_2H_4$ .

Una vez caracterizados adecuadamente los catalizadores que hemos preparado, se ha estudiado su comportamiento frente a la reacción del  $H_2$  con  $n-C_4H_{10}$ . Esta reacción es de gran interés para determinar la actividad de un catalizador en los procesos de isomerización e hidrogenolisis.

En los siguientes capítulos de esta Memoria se describen los materiales utilizados y los métodos experimentales que se han seguido en este trabajo, así como los resultados obtenidos y su discusión. Finalmente se exponen las conclusiones a las que se ha llegado como consecuencia de las investigaciones que han sido llevadas a cabo.





## II.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES





## II.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

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

### 2.1.- PREPARACION DE LOS CARBONES ACTIVOS USADOS COMO SOPORTE

Como materia prima para la preparación de los carbones activos utilizados como soporte se han empleado la cáscara de almendra y el hueso de aceituna. La cáscara de almendra, procede de Gérgal (Almería) y es de la variedad denominada marcona, por presentar mayor dureza respecto de la mayoría de las otras variedades, siendo ésta una característica fundamental para la preparación de un buen carbón activo granular.

El hueso de aceituna nos fue suministrado por una industria de la localidad de Peligros (Granada), en la que los huesos son extraídos de las aceitunas sin que éstos sufran fractura. El hueso fue partido, procediéndose seguidamente a la separación de la semilla por flotación.

Una vez separadas las semillas, tanto el hueso como la cáscara fueron sometidos al mismo tratamiento, es decir, fueron molturados y tamizados hasta un tamaño de partícula comprendido entre 2 y 1'4 mm de diámetro, con el objeto de obtener a partir de ellos un carbón activo granular de un diámetro aproximado de 1 mm. Una vez homogeneizado el tamaño de partícula, se procedió a un lavado externo del material con una disolución

de ácido sulfúrico al 10%, con agitación intermitente y tiempo de contacto de 15 horas. Transcurrido dicho tiempo, se realizaron una serie de lavados con agua destilada, hasta la eliminación de los iones de sulfato en las aguas de lavado, lo cual fue comprobado por ausencia de precipitación con agua de barita. Ambos materiales, una vez lavados, fueron secados al aire a temperatura ambiente, quedando así en condiciones para ser usados como materia prima.

Los carbones activos, preparados a partir del hueso de aceituna y cáscara de almendra, se obtuvieron por activación directa en flujo de  $\text{CO}_2$ , es decir, sin carbonización previa de la materia prima (131). Este método consiste en el calentamiento a altas temperaturas, en un horno cilíndrico horizontal, estando la muestra bajo un flujo de dióxido de carbono de  $75 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . La velocidad de calentamiento, hasta alcanzar la temperatura de activación, ha sido de  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , habiéndose mantenido dicha activación durante distintos períodos de tiempo. En la Tabla 2.1 se recogen las condiciones de preparación de los carbones activos, así como la nomenclatura empleada para cada muestra obtenida.

Una porción de la muestra C1 fue reactivada para modificar su microporosidad, obteniéndose el carbón C1.1. El proceso de reactivación (132) consistió en calentamiento en flujo de  $\text{N}_2$  a 473K, temperatura a la cual el  $\text{N}_2$  es reemplazado por aire seco y dejando que la reacción con aire se mantenga durante una hora. Terminada ésta, el aire se reemplazó por  $\text{N}_2$  y la muestra se calentó a 1048K durante 1 hora, transcurrida la cual se enfrió a 473K en el flujo de nitrógeno. A esta temperatura es de nuevo reemplazado el nitrógeno por aire seco, repitiéndose

este ciclo 13 veces hasta que la pérdida de peso en la activación resultó ser de un 11%.

TABLA 2.1

CONDICIONES DE ACTIVACION DE LOS CARBONES

Nomenclatura	Material de partida	Temperatura activación (K)	Tiempo (h)
C1	cáscara	1073	8
C2	"	1123	8
C3	"	1123	16
C4	"	1123	24
H1	hueso	1073	0'5
H2	"	1073	8
H3	"	1123	8
H4	"	1123	16
H5	"	1123	24

Por otra parte, y con objeto de introducir complejos superficiales de oxígeno, el carbón C3 se trató con ácido nítrico del 65% (R.A., Carlo Erba) en la proporción de 10 cm<sup>3</sup> de ácido por 1 gramo de carbón, calentando a 343K hasta casi sequedad. A continuación se lavó el carbón obtenido, C3ox, con agua destilada caliente hasta ausencia de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, comprobándose esto con brucina; posteriormente se secó en estufa a 383K durante 16 horas. Una porción de este carbón (C3ox) fue tratada en corriente de N<sub>2</sub> a la temperatura de 773K durante 1 hora y enfriada posteriormente

en el mismo gas hasta la temperatura ambiente. A esta nueva muestra se la denomina C3ox500. Es conocido que estos tratamientos (133) introducen diferentes complejos superficiales de oxígeno.

Todos los carbones, una vez preparados, fueron tamizados con objeto de separar la fracción de tamaño de partícula comprendida entre 0'8-1'4 mm, con la cual se ha trabajado. Una vez homogeneizado su tamaño de partícula, las muestras se han mantenido en un desecador de vacío con  $P_2O_5$ , hasta su posterior utilización.

## 2.2.- CARACTERIZACION DE LOS CARBONES USADOS COMO SOPORTE

Se ha determinado la superficie aparente y porosidad de los carbones mediante las técnicas de adsorción física de gases y porosimetría de mercurio. Para completar la caracterización de los carbones se ha determinado el contenido en materia inorgánica y con objeto de conocer la naturaleza ácido-base de la superficie del carbón se ha medido el pH. A continuación pasamos a describir los métodos y técnicas empleados.

### 2.2.1.- DETERMINACION DEL CONTENIDO EN MATERIA INORGANICA

El análisis del contenido en cenizas de todas las muestras se ha llevado a cabo según el procedimiento descrito en la bibliografía (134). Para ello, una cantidad aproximada de 0'8 g. de muestra se quemó en un horno de aire a la temperatura de 973K, durante 3 horas, comprobándose que después de este tiempo no había variación en el peso de las cenizas. Los residuos obtenidos se enfriaron a temperatura ambiente y se pesaron.

Este tipo de análisis se repitió dos veces con objeto de ver su reproducibilidad, estando ésta dentro del margen de error permisible (aproximadamente del 10%).

### 2.2.2.- ADSORCION FISICA DE GASES

La adsorción física de gases se ha llevado a cabo en un aparato gravimétrico convencional, que ha sido descrito en publicaciones anteriores (135). Este aparato usa espirales de cuarzo de alrededor de  $30 \text{ cm.g}^{-1}$  de sensibilidad. El peso de muestra utilizado estaba comprendido entre 0'15 y 0'20 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 400K 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  $\text{N}_2$  a 77K y  $\text{CO}_2$  a 273 y 298K, suministrados por la Sociedad Española del Oxígeno y ambos con una pureza en volumen del 99'998%.

Para las lecturas de las presiones y de la elongación de la espiral se utilizó un catetómetro "The Precision Tool Instruments, C<sup>o</sup> Ltd. Surrey (England)" que aprecia 1/100 mm.

El análisis de los datos de adsorción de gases permite calcular la superficie aparente 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,  $A_m$  (136). En este trabajo se han empleado los valores de  $A_m$  más generalmente aceptados:  $0'162 \text{ nm}^2$  para el  $N_2$  a 77K,  $0'253 \text{ nm}^2$  para el  $CO_2$  a 298K y  $0'187$  para el  $CO_2$  a 273K (137).

Para el cálculo de  $V_m$  se han seguido los métodos de BET para  $N_2$  a 77K y de Dubinin-Radushkevich para  $CO_2$  a 273 y 298K.

### 2.2.3.- POROSIMETRIA 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 está relacionada con el tamaño de poro, mediante la ecuación desarrollada por Washburn (138), 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  $2000 \text{ Kg.cm}^{-2}$ , lo que permite conocer el volumen de mercurio penetrado en los poros cuyo diámetro sea superior a  $7'5 \text{ nm}$ . 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 se colocan aproximadamente  $0'3 \text{ g}$  de muestra 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.

#### 2.2.4.- DETERMINACION DEL pH DE LOS CARBONES

En algunos de los carbones activos utilizados como soporte se ha determinado el pH, según se describe en (139). Este método consiste en medir el pH de una suspensión de 1 g de carbón en  $50 \text{ cm}^3$  de agua destilada exenta de  $\text{CO}_2$ , después de permanecer en contacto durante 24 horas a 298K. Se ha utilizado un medidor de pH Orion Reseach, modelo 811.

#### 2.3.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES Y TRATAMIENTO DE REDUCCION

Para la preparación de los catalizadores de platino se han empleado como compuestos precursores  $\text{H}_2 (\text{Pt Cl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (J.T. Baker Chemicals B.V., reactivo análisis) y  $(\text{Pt} (\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$  (Alfa Ventron, reactivo análisis). El compuesto del metal era depositado sobre el soporte siguiendo el método de impregnación incipiente o bien un método de impregnación, que requería más tiempo de contacto entre el soporte y la disolución que contenía el compuesto de platino y al que llamaremos de "adsorción". En todos los casos los catalizadores soportados se prepararon de tal forma que contuviesen aproximadamente un 1% de Pt metálico.

El método de impregnación incipiente ya ha sido descrito en la bibliografía (140) y, básicamente, consiste en determinar previamente la cantidad mínima de disolvente que moja a una cantidad determinada de soporte. Posteriormente se disuelve en este volumen de disolvente la cantidad adecuada del compuesto de platino y se impregna con la disolución el soporte. Como disolventes se emplearon una mezcla benceno-etanol (4:1) o agua destilada.

El método al que se ha denominado de "adsorción" consistía en lo siguiente (140,141): una cantidad pesada de carbón se ponía en suspensión en una disolución del compuesto de platino adecuado. La suspensión se mantenía con agitación y se evaporaba el disolvente haciendo pasar a su través una corriente de nitrógeno. Como disolvente se ha empleado una mezcla benceno-etanol (4:1), con una relación de 1 g de carbón por 50 cm<sup>3</sup> de disolvente, o bien agua destilada, con una relación de 1 g de carbón por 10 cm<sup>3</sup> de disolvente.

Cuando se utilizó el segundo método, a veces se cambió el pH de la disolución, haciéndolo básico, mediante la adición de NH<sub>4</sub>OH.

Los catalizadores, una vez preparados, se secaron en una estufa a 383K durante la noche y se mantuvieron posteriormente en un desecador con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hasta su utilización.

El análisis del contenido en Pt de los catalizadores se realizó mediante absorción atómica (142). Para ello, se quemaba una cierta cantidad de catalizador (aproximadamente 0'6 g, en dos porciones diferentes, con objeto de hacer dos análisis de cada catalizador); el residuo se disolvía en agua regia, se llevaba

a sequedad y se redisolvió en HCl y NaCl llevando a sequedad de nuevo; se redisolvió el residuo en HCl al 50% diluyendo a 50 cm<sup>3</sup>. Así resultaba una disolución de aproximadamente 60 ppm en Pt. Para la curva de calibrado se han utilizado patrones preparados en las mismas condiciones, a partir de Pt elemental puro, en un intervalo de concentraciones comprendidas entre 40 y 80 ppm. Se ha utilizado una lámpara Cathodeon de Pt, suministrada por Chemicontrol, S.L., y un equipo de absorción atómica Pye Unicam de Philips, modelo SP1900.

Los productos utilizados son todos de la calidad reactivo análisis y han sido suministrados por las siguientes casas comerciales: HCl y HNO<sub>3</sub> (Carlo Erba); etanol, cloruro sódico e hidróxido amónico (Panreac); benceno (Probus).

### 2.3.1.- NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS

Para establecer la terminología de los catalizadores se ha seguido el siguiente orden:

- Símbolo del soporte: de acuerdo con la nomenclatura expuesta en el Apartado 2.1.

- Método de preparación del catalizador: cuando se trata de impregnación incipiente, que es la técnica más generalmente usada, no se especifica. Pero cuando se preparan por "adsorción" se significa con una A y, si el medio era básico, mediante una b.

- Disolvente: En el caso en que se utilizó el compuesto  $(\text{Pt} (\text{NH}_3)_4) \text{Cl}_2$ , como únicamente es soluble en agua, no se pone ninguna indicación. Para el compuesto  $\text{H}_2 (\text{Pt} \text{Cl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  el uso de agua destilada se especifica por  $\text{H}_2\text{O}$  entre paréntesis.

- Contenido de Pt en el catalizador: separado por un guión de todo lo anterior, se indica el contenido porcentual exacto de platino en el catalizador.

- Compuesto de platino empleado: el uso del compuesto  $(\text{Pt} (\text{NH}_3)_4) \text{Cl}_2$  se indica por una N entre paréntesis, al final; en los demás casos se trata de  $\text{H}_2 (\text{Pt} \text{Cl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

En la Tabla 2.2 se recogen las denominaciones de los catalizadores empleados en este trabajo.

### 2.3.2.- TRATAMIENTOS DE REDUCCION

Los catalizadores preparados, antes de ser usados en las experiencias de quimisorción, difracción de rayos X y actividad, se sometieron a un tratamiento de reducción con objeto de que el metal pase a su estado elemental. Los catalizadores se redujeron en corriente de  $\text{H}_2$  ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), a 673K o 773K, durante 1 o 12 horas. Para llegar a la temperatura máxima de reducción se siguió el siguiente ciclo (143):

- Purga del sistema con la muestra en corriente de  $\text{H}_2$ , durante 15 minutos, a temperatura ambiente.

TABLA 2.2

DESCRIPCION DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS

Catalizador	Soporte	Método preparación	Disolvente	compuesto precursor	% Pt
C1-Pt	C1	Impregnación	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'94 y 0'86
C1.1-Pt	C1.1	Impregnación	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'79
C2-Pt	C2	Impregnación	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'83, 0'87 y 0'86
C2A-Pt	C2	Adsorción	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'92
C3-Pt	C3	Impregnación	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'89 y 0'83
C3(H <sub>2</sub> O)-Pt	C3	Impregnación	agua	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'91
C3-Pt (N)	C3	Impregnación	agua	$Pt(NH_3)_4Cl_2$	1'32
C3A-Pt (N)	C3	Adsorción	agua	$Pt(NH_3)_4Cl_2$	0'68
C3Ab-Pt (N)	C3	Adsorción	agua (NH <sub>4</sub> OH)	$Pt(NH_3)_4Cl_2$	1'18
C3oxA-Pt(N)	C3ox	Adsorción	agua	$Pt(NH_3)_4Cl_2$	1'26
C3ox500A-Pt(N)	C3ox500	Adsorción	agua	$Pt(NH_3)_4Cl_2$	0'73
C4-Pt	C4	Impregnación	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'96 y 0'90
H1-Pt	H1	Impregnación	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'91
H2-Pt	H2	Impregnación	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'93
H3-Pt	H3	Impregnación	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'88
H4-Pt	H4	Impregnación	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'80
H5-Pt	H5	Impregnación	benceno-etanol	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0'86
H5A-Pt (N)	H5	Adsorción	agua	$Pt(NH_3)_4Cl_2$	0'79

- Calentamiento en flujo de  $H_2$  hasta 393K en 20 min. y mantenimiento de dicha temperatura durante 30 min.

- Calentamiento a 533K en 20 min., manteniéndose esta temperatura durante 30 min.

- Calentamiento de la muestra hasta la temperatura de reducción en 20 min. manteniéndola 1 o 12 horas, como ya se ha indicado.

Una vez pasado el tiempo de reducción, si la experiencia era de quimisorción se desgasificaba a alto vacío ( $10^{-6}$  torr) durante 1 o 5 horas a una temperatura 50K inferior a la reducción, enfriándose posteriormente a 298K en vacío. Si la experiencia era de actividad catalítica se enfriaba a la temperatura de reacción en corriente de hidrógeno.

#### 2.4.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores de Pt soportados han sido caracterizados mediante quimisorción de  $H_2$  y CO a temperatura ambiente. Además, algunos de los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y por valoración del hidrógeno quimisorbido con  $C_2H_4$ .

##### 2.4.1.- QUIMISORCION DE GASES

En este apartado describiremos brevemente el sistema experimental utilizado, así como la forma de obtención de las

isotermas y los datos que se han deducido a partir de ellas.

#### 2.4.1.1.- Sistema Experimental

Las medidas de quimisorción se han llevado a cabo en un aparato volumétrico, libre de grasa y de mercurio, construido en vidrio Pyrex y con llaves de vitón de la casa Young Acton. Este aparato ha sido ampliamente descrito con anterioridad (144) y se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1.

Fundamentalmente, dicho aparato consta de:

- Sistema de alto vacío: compuesto por una bomba rotatoria de aceite y una difusora de aceite, que permiten conseguir vacíos dinámicos del orden de  $10^{-6}$  torr.

- Sistema de medida de presión: para las medidas de presión se utiliza un sensor Baratron (modelo 310 BHS-1000), de la casa MKS, que permite obtener directamente las lecturas de las presiones desde 1 a 1000 torr con una precisión de 0'01 torr. El vacío obtenido en el aparato era medido por 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.

- Sistema de adsorción: consta de un bulbo construido en vidrio Pyrex y con una placa porosa donde se sitúa la muestra. Todos los volúmenes de esta zona son perfectamente conocidos.



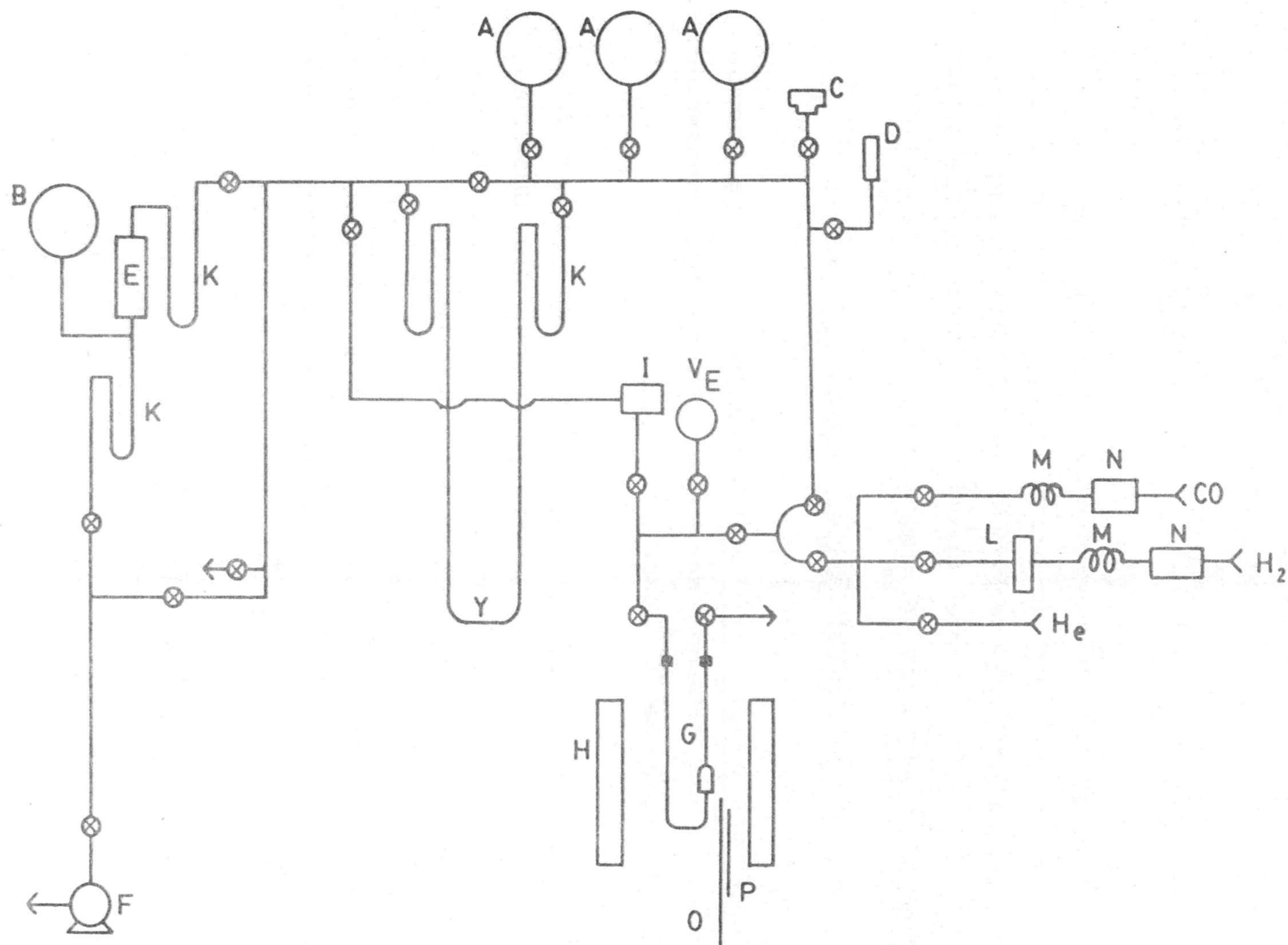


FIGURA 2.1.- Esquema del aparato de quimisorción.

A, Balones de almacenamiento de gases. B, Reserva de vacío. C, Penning. D, Pirani. E, Difusora de aceite. F, Bomba rotatoria de vacío. H, Horno de calentamiento. I, Transductor de presión. K, Trompas 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 viton. Y, Manómetro de mercurio.  $V_E$ , Volumen de expansión.

Todos los gases usados en los experimentos de quimisorción son de alta pureza, habiendo sido suministrados por la S.E.O.. El hidrógeno (99'9995%) era purificado antes de ser utilizado en la reducción o ser almacenado para su posterior uso en medidas de adsorción, pasándolo a través de un oxy-trap (Regis Chemical, Co), un agente desecante (drierita) y un tamiz molecular de 5Å. El monóxido de carbono (99'97%) era purificado de manera análoga al hidrógeno. El helio (99'998%) se utilizaba en las medidas de volumen muerto, sin purificación previa.

#### 2.4.1.2.- Obtención de las isotermas de quimisorción

El método de adsorción volumétrico lleva consigo la medida de la cantidad de gas que queda sin adsorberse después del contacto con la muestra en un sistema de volumen conocido. Al sustraer del número de moles de gas presente inicialmente el número de moles 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  $H_2$  y CO a 298K se procedió de la siguiente forma: una porción del catalizador, de alrededor de 1 g, se situó en la cámara de adsorción y se redujo en corriente de  $H_2$ , 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 termostizada a 298K, se procedió a determinar la isoterma de adsorción de hidrógeno entre 50 y 250 torr. Generalmente se obtuvieron 6 puntos, con un intervalo de 40 torr.

Para la determinación de la cantidad de hidrógeno adsorbida en la superficie del metal se usa el método de Benson y Boudart (145) y de Wilson y Hall (146). Este método lleva consigo la extrapolación de la porción lineal de la isoterma a presión cero.

Una vez terminada la isoterma de quimisorción de hidrógeno, la muestra es calentada a la temperatura de reducción y desgasificada durante 1 hora a una temperatura 50K inferior, llevándose entonces a cabo la adsorción de CO a 298K. 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 (147); 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 298K 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 irreversible de CO en el metal.

También se realizaron algunas experiencias de adsorción sobre los soportes, con objeto de conocer si quimisorbían  $H_2$  o CO.

### 2.4.1.3.- Datos obtenidos a partir de las isothermas de quimisorción

A partir de las isothermas de quimisorción de  $H_2$  y CO a 298K 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:

$$D = \frac{\sum_i S \cdot N_s}{\sum_i V \cdot N_v} = \left( \frac{N_s}{N_v} \right) \left( \frac{\sum_i S_i}{\sum_i V_i} \right) = \left( \frac{N_s}{N_v} \right) \frac{6}{\bar{d}} \quad (1)$$

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 platino el valor de  $0.084 \text{ nm}^2$  (145),  $N_s$  resulta ser igual a  $11.90 \text{ atm Pt.nm}^{-2}$ . El valor de  $N_v$  se ha calculado a partir de la densidad del Pt ( $21.35 \text{ g.cm}^{-3}$ ), resultando ser, por tanto, de  $65.94 \text{ atm Pt.nm}^{-3}$ . Sustituyendo los valores de  $N_s$  y  $N_v$  en la ecuación (1) se obtiene:

$$\bar{d} = \frac{1.08}{D} \quad (\text{nm})$$

El valor de  $D$  se ha calculado suponiendo que los átomos metálicos superficiales,  $M_s$ , quimisorben un átomo de  $\text{H}_2$  por átomo de platino y en el caso del CO, una molécula de CO por átomo de platino.

#### 2.4.2.- DIFRACCION DE RAYOS X

El tamaño medio de las partículas metálicas soportadas ( $\bar{d}$ ) también 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 (148) 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, relacionada con la forma del cristal y con la forma en que se define  $\beta$  y  $\bar{d}$ ;  $\lambda$  y  $\theta$  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 (19), 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 determina en la altura media del pico, expresándose esta distancia en radianes.

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

El pico elegido para la determinación del tamaño de partícula de platino es el que presenta la máxima intensidad de difracción, que corresponde al plano cristalográfico (111) y aparece a un ángulo de difracción de  $2\theta = 39'75^\circ$  (150).

Como material policristalino para corregir el ensanchamiento del pico de difracción debido al equipo de medida, se ha utilizado  $\alpha$ -alúmina, la cual posee un pico de difracción con intensidad máxima a un valor de  $2\theta = 38'35^\circ$ .

#### 2.4.3.- VALORACION $H_2$ - $C_2H_4$

La valoración del  $H_2$  quimisorbido mediante su reacción con etileno (151), se ha llevado a cabo utilizando una técnica cromatográfica de gases. El sistema experimental empleado ha sido ampliamente descrito en un trabajo anterior (152).

Básicamente, es un sistema construido de vidrio Pyrex, que consta de un reactor en forma de U, también de vidrio, y de un sistema de alto vacío compuesto por una bomba rotatoria de aceite y una difusora de mercurio.

Los flujos de los gases de la alimentación eran controlados con medidores de flujo de la casa Brook Instrument Co., los cuales fueron calibrados previamente para los gases utilizados con un medidor de flujo de burbuja de jabón.

El análisis de productos se realizó mediante un cromatógrafo de gases de la casa Carlo Erba, Fractovap, modelo 2350. El cromatógrafo dispone de una válvula dosificadora de  $3\text{ cm}^3$

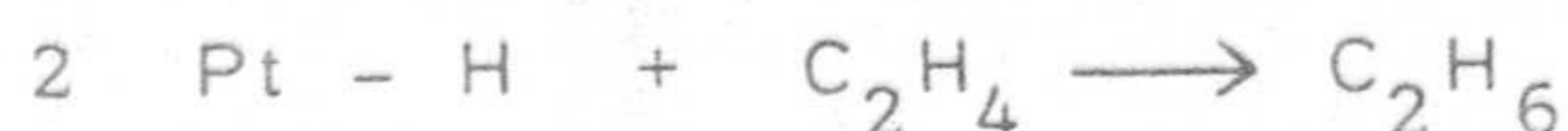
de capacidad que permite la toma de muestras y la introducción semiautomática en la columna. La columna utilizada es carbosieve B (1mx4x2) de la casa Xpectric International.

Para el estudio de las reacciones de valoración se colocaron en el reactor aproximadamente 0'5 g de catalizador y se redujeron en flujo de  $H_2$ , en la forma descrita en el apartado 2.3; la muestra se encontraba en el curso ascendente de dicha corriente. Finalizado el período de reducción, se dejó de pasar la corriente de  $H_2$  por el reactor y éste se conectó a vacío, durante 1 hora, enfriándose mientras tanto la muestra hasta la temperatura ambiente. Una vez termostatizada la muestra a una temperatura de 298K, se hizo pasar una corriente de  $H_2$  ( $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) durante 1 hora. Transcurrido este tiempo se desgasificó la muestra a 298K y a un vacío de  $10^{-6}$  torr durante 30 minutos. A continuación se introdujo  $N_2$  en el sistema a una velocidad de  $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  durante 5 minutos, cambiándose al cabo de los mismos la corriente de  $N_2$  por otra de una mezcla de  $N_2 - C_2H_4$  (con aproximadamente 1%  $C_2H_4$ ), a una velocidad de  $33 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Se toman periódicamente muestras de  $3 \text{ cm}^3$  del gas que circula por el reactor, analizándose en el cromatografo.

Una representación gráfica de las cantidades de etileno y etano suministradas por el análisis en función del tiempo de reacción, permite calcular por integración gráfica la cantidad de etano formada, según la ecuación:

$$M (\mu \text{ moles} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\text{Area} (\mu \text{ moles} \cdot \text{min}) \times F_{C_2H_4} (\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1})}{3 \text{ cm}^3 \times W (\text{g})}$$

La cantidad de etano formada será proporcional al hidrógeno quimisorbido, ya que la reacción que tiene lugar es:





El cálculo del grado de dispersión y tamaño medio de las partículas metálicas se realiza de forma similar a la descrita en el apartado 2.4.1.3.

Los gases utilizados en estas experiencias han sido suministrados por la S.E.O. y las mezclas empleadas fueron nitrógeno (99'998%) con etileno (99'95%) en la proporción de  $1124 \pm 20$  v.p.m. de este último y nitrógeno (99'998%) mezclado con etano (99'95%) en proporción de  $501 \pm 10$  v.p.m. de este último.

## 2.5.- ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES EN LAS REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE n-BUTANO

Para el estudio del comportamiento de los catalizadores en las reacciones de hidrogenolisis e isomerización de n-butano se ha 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.- DESCRIPCION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

Un esquema del sistema utilizado se encuentra en la Figura 2.2. 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 SB5-4 de la casa Techne. El baño contiene partículas refractarias ultrafinas, las cuales son fluidizadas mediante una corriente de aire limpio y seco,

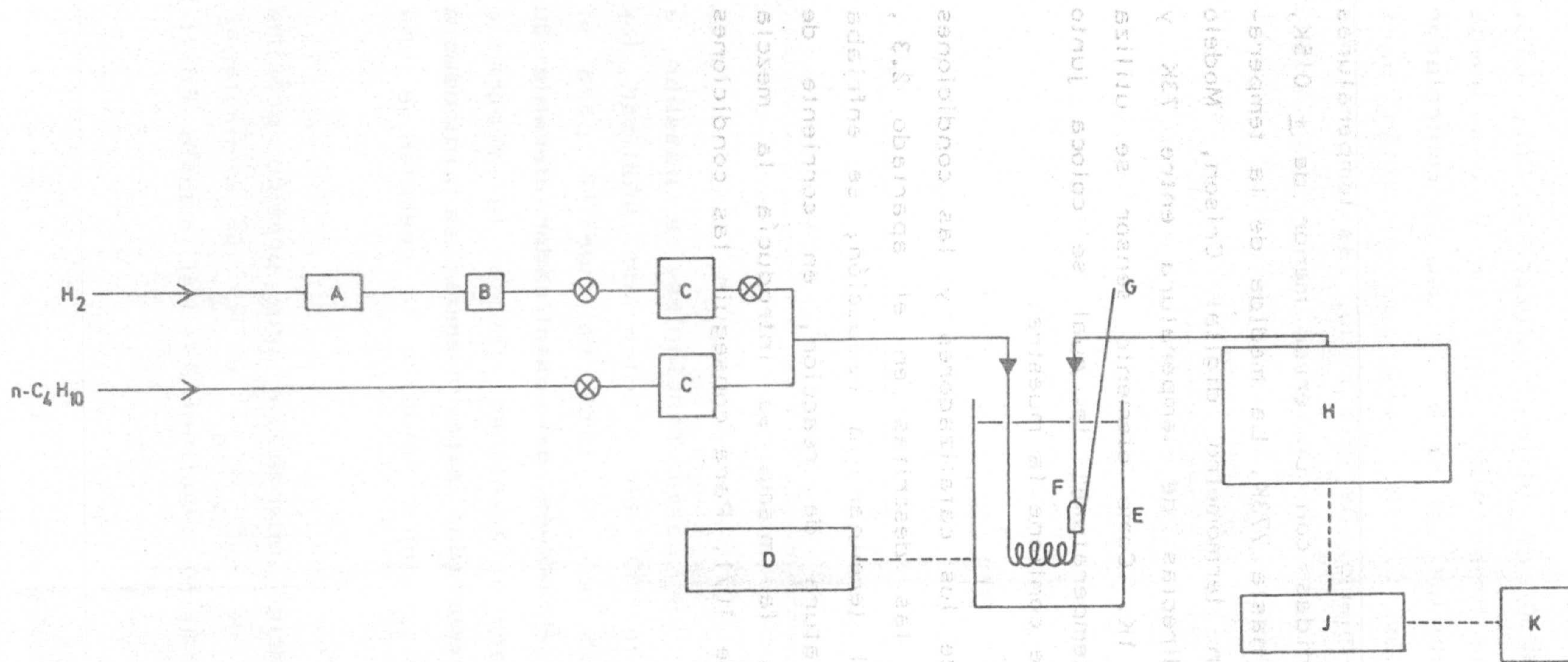


FIGURA 2.2.- Sistema experimental usado para el estudio de las reacciones de isomerización e hidrogenolisis del n-butano. A, Desecador y tamiz molecular. B, oxy-trap. C, Medidores de flujo másico. D, Controlador de temperatura. E, Horno arena fluida. F, Reactor de vidrio. G, Sonda del termómetro digital. H, Cromatógrafo de gases. J, Integrador. K, Registro gráfico.

obtenidas de un compresor HP50 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 uso 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  $\pm 0.5K$ , desde la temperatura ambiente hasta 773K. La medida de la temperatura se realizó mediante un termómetro digital Crison, Modelo 610, que permite lecturas directas de temperatura entre 73K y 923K, con una resolución de 1K. Como elemento sensor se utiliza una sonda Pt-100 de alta temperatura, la cual se coloca junto al ensanchamiento del bulbo que contiene la muestra.

El pretratamiento de los catalizadores y las condiciones de reducción son iguales a las descritas 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  $H_2/n-C_4H_{10}$  en la relación de 10/1. Para conseguir las condiciones de equilibrio en el reactor, los gases reactantes se pasaban a través del catalizador durante 30 min. antes de analizar los productos de reacción. Después de la toma de muestra para el análisis se pasaba solo  $H_2$  a través del catalizador durante 20 min, con objeto de regenerar y mantener limpia la superficie del catalizador (153). Transcurrido este tiempo se introducía de nuevo la mezcla  $H_2/n-C_4H_{10}$  para estudiar la reacción a una nueva temperatura.

El sistema de reacción operaba a una presión próxima a la atmosférica. Los flujos de  $n-C_4H_{10}$  y  $H_2$  se controlaban en unos medidores de flujo másico Hastings-Raydist modelo Enall-50G,

los cuales tienen una precisión de  $\pm 0'1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  y fueron calibrados con un medidor de flujo de burbuja de jabón. Se han mantenido conversiones por debajo del 15% con objeto de que el reactor operara en condiciones diferenciales; de este modo se minimizan los efectos de transferencia de masa y calor (154), eliminándose la posibilidad de reacciones secundarias. El  $\text{H}_2$  usado en la reacción es de igual calidad y fue purificado de la misma forma descrita en el apartado 2.4.1.1. El n- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (99'95%) fue suministrado por la S.E.O. y se utilizó sin previa purificación.

La muestra de catalizador (alrededor de 1 g) se situaba en el reactor en la corriente ascendente de los gases reaccionantes; el gas que salía del reactor era analizado mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo 3920-B. El cromatógrafo dispone de una válvula dosificadora de  $0'1 \text{ cm}^3$  de capacidad que permite la toma de muestras y la introducción semiautomática en la columna. Para la separación cromatográfica se ha usado una columna Cromosorb 102 (12 ft, 60/80 mesh, 1/8 in.) utilizando un flujo de helio de  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  como gas portador y trabajando la columna a una temperatura de 393K.

La determinación de los productos resultantes se hace mediante un detector de ionización de llama, cuyas condiciones de trabajo son  $55 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  y  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de aire. 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.

El calibrado del detector del cromatógrafo de gases y del integrador se realizó con mezclas de gases patrones, que fueron suministrados por Supelco Inc. Estas mezclas patrones tienen un error inferior a  $\pm 2\%$ .

### 2.5.2.- OBTENCION 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 (155), los cuales definiremos a continuación.

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

$$C = \frac{\frac{C_1}{4} + \frac{C_2}{2} + \frac{3C_3}{4} + C_{4i}}{\frac{C_1}{4} + \frac{C_2}{2} + \frac{3C_3}{4} + C_{4i} + C_{4n}} \times 100$$

donde los subíndices 1,2,3 y 4 indican el número de átomos de carbono del hidrocarburo; la letra i se refiere al iso-butano y la n al n-butano.

Las actividades para hidrogenolisis o para isomerización se determinaron mediante la siguiente ecuación:

$$r'_x = \frac{44'61 \mu\text{moles}}{\text{cm}^3 \text{ (CNPT) gas}} \cdot \frac{\text{min}}{60 \text{ S}} \cdot \frac{P_x \cdot F_{n-C_4H_{10}}}{W}$$

donde  $r'_x$  es la actividad para isomerización ( $r_i$ ) o la actividad para hidrogenolisis ( $r_H$ ), en  $\mu\text{moles/gcat.s}$ ;  $P_x$  es la proporción de butano convertido a isobutano ( $P_i$ , en el caso de  $r_i$ ) o la proporción de butano que sufre hidrogenolisis ( $P_H$ , cuando se trata de  $r_H$ );  $F_{n-C_4H_{10}}$ , es el flujo de  $n-C_4H_{10}$  que pasa a través del reactor en  $\text{cm}^3 \text{ (CNPT).min}^{-1}$  y  $W$  la masa de catalizador en gramos.

A partir de las actividades para hidrogenolisis e isomerización se ha determinado la selectividad para isomerización ( $S_i$ ) según:

$$S_i = \frac{r_i}{r_i + r_H}$$

También se ha determinado la proporción de n-butano que sufre ruptura en su enlace central para dar etano, de entre el n-butano que reacciona para dar productos de hidrogenolisis siguiendo la expresión:

$$S_E = \frac{\frac{C_2}{2}}{\frac{C_1}{4} + \frac{C_2}{2} + \frac{C_3}{4}}$$

en donde  $S_E$  indica la selectividad para la producción de etano.

El cálculo de las energías de activación aparentes para las reacciones de hidrogenólisis y de isomerización, en el intervalo de temperatura estudiado por nosotros, (573 a 623K) se ha realizado mediante la ecuación de Arrhenius:

$$r = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

en la que los símbolos tienen el significado habitual.

### III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION





### III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

Usando los materiales y métodos experimentales descritos en el capítulo II de esta Memoria, se pasa a continuación a exponer los resultados experimentales obtenidos, así como a su discusión, relacionándolos con los datos consultados en la bibliografía.

#### 3.1.- CARACTERIZACION DE LOS SOPORTES

Como ya se ha indicado anteriormente (apartado 2.2), los carbones empleados como soportes de catalizadores han sido caracterizados mediante adsorción física de  $N_2$  a 77K y de  $CO_2$  a 273K y 298K, recogiendo en las Tablas A.1 a A.33 del Apéndice A, los datos experimentales que han servido para el trazado de las isotermas de adsorción representadas en las Figuras 3.1 a 3.8. Además, se han obtenido los datos correspondientes a la porosimetrías de mercurio hasta una presión final de  $2000 \text{ Kg.cm}^{-2}$  los cuales se incluyen en las Tablas A.34 a A.43 del Apéndice A; a partir de ellas se han obtenido las porosimetrías diferenciales para diámetros de poros mayores de 7'5 nm. Con objeto de tener una mayor visión de la variación de éstos para las distintas muestras, en las Figuras 3.9 y 3.11 se han hecho las representaciones hasta un diámetro de poros de 20 nm y en las Figuras 3.10 y 3.12 se dan las variaciones en porosidad desde 20 nm hasta  $10^4$  nm en diámetro.

De la forma de las isotermas de adsorción (Figuras 3.1 a 3.8) puede deducirse que son todas del tipo I de la clasificación BDDT (156), como corresponde a sólidos con una alta propor-



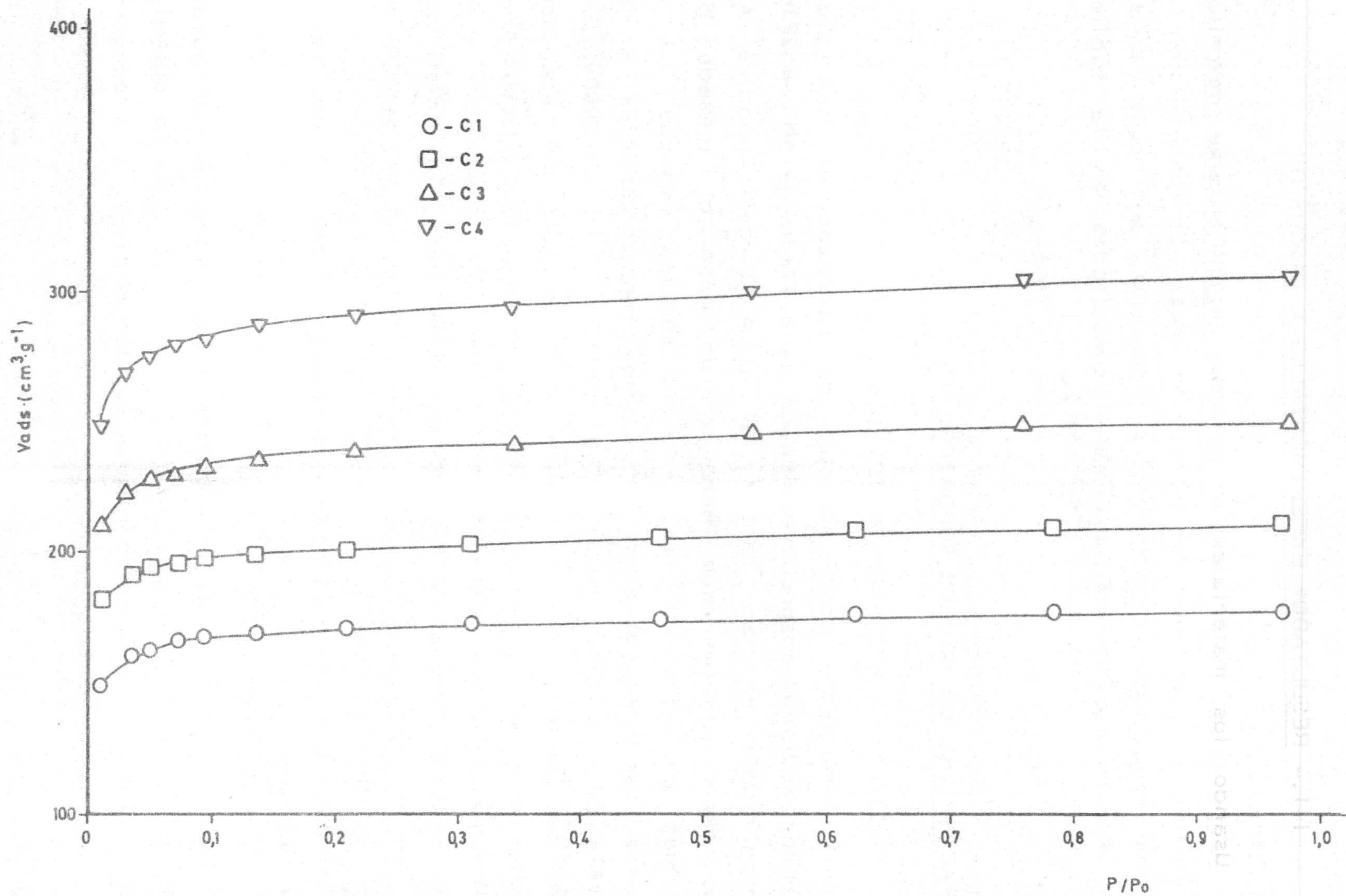


FIGURA 3.1.- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K sobre los carbonos de la serie C.

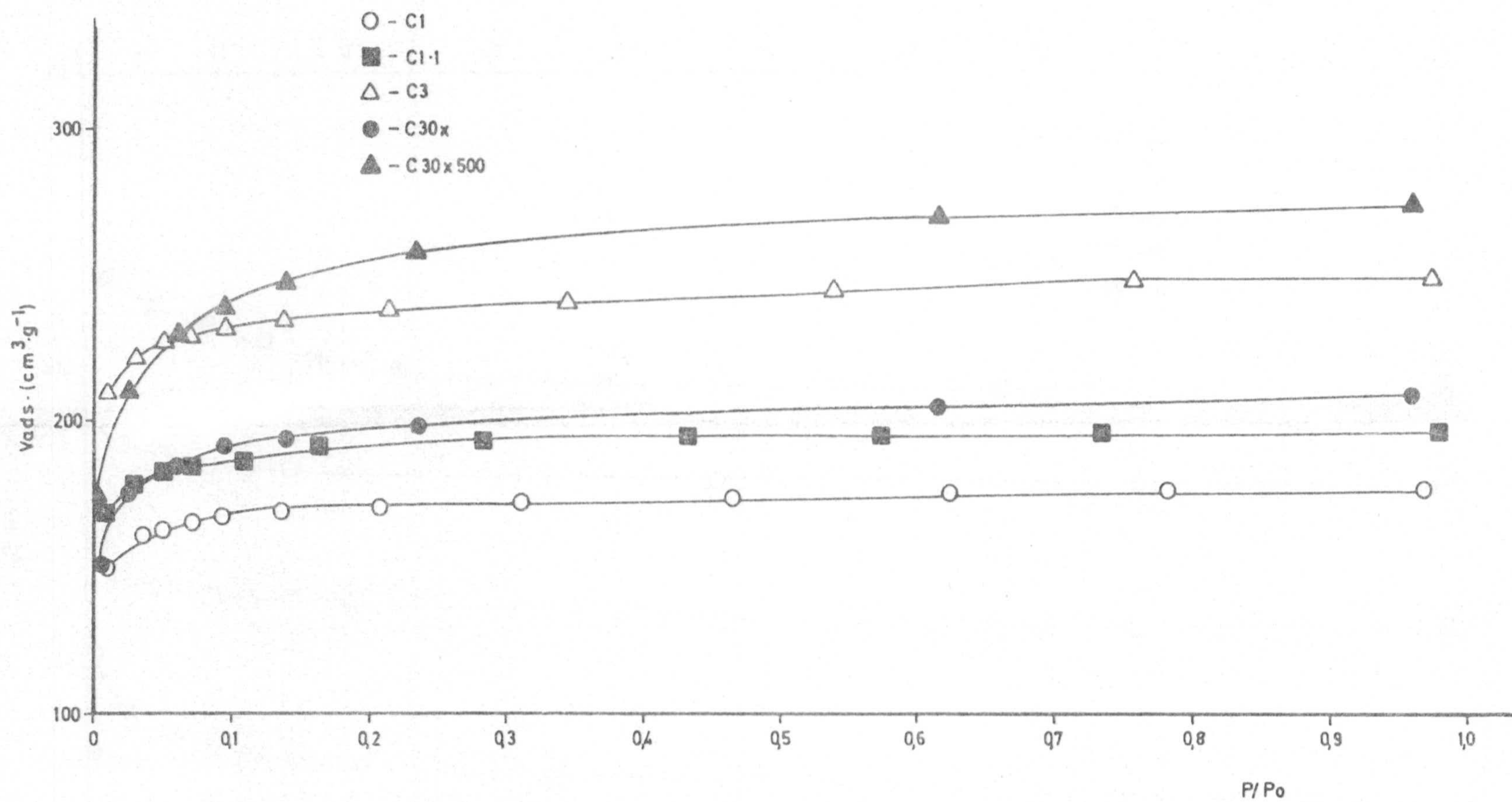


FIGURA 3.2.- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K.

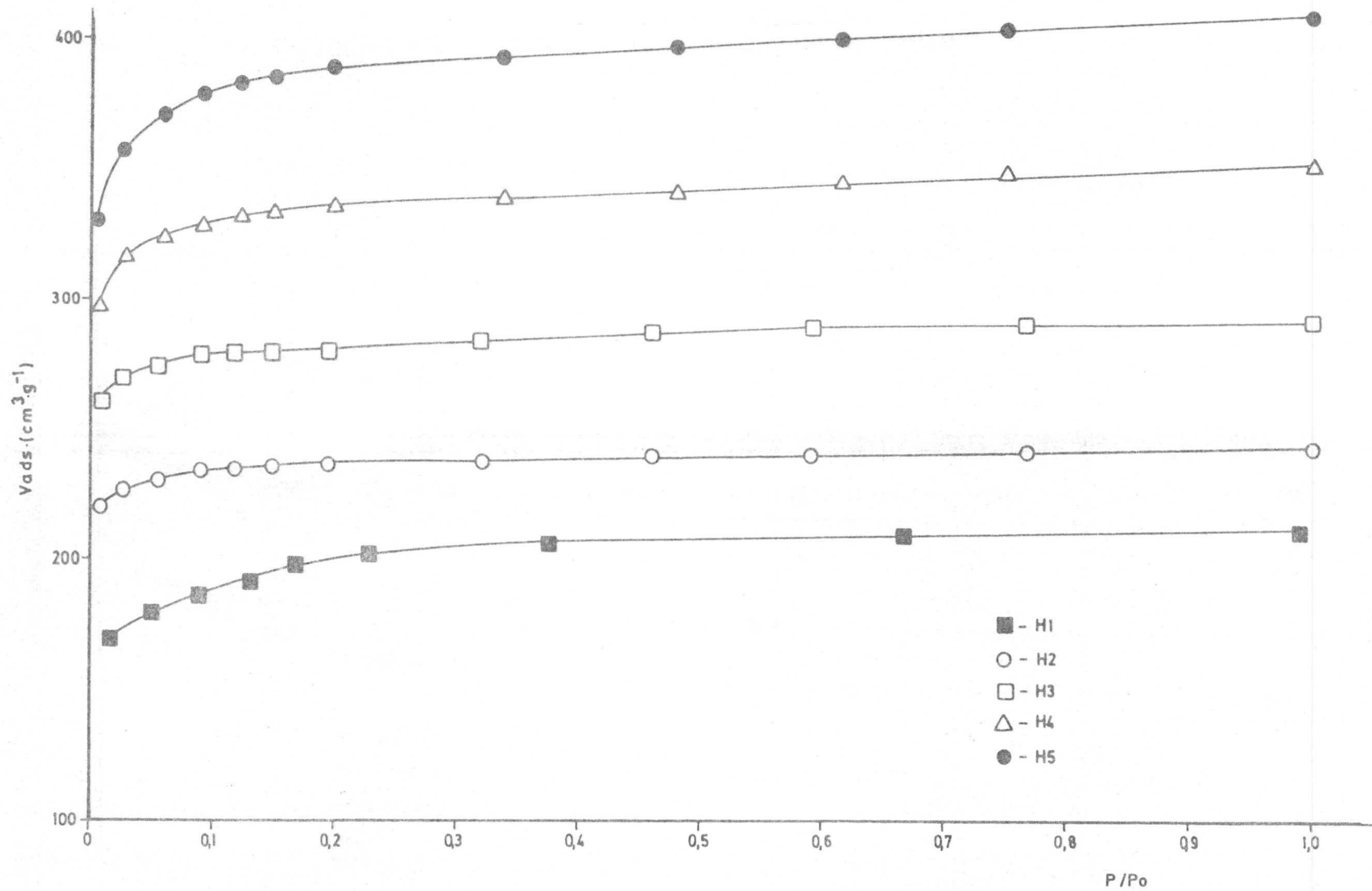


FIGURA 3.3.- Isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K sobre los carbones de la serie H.

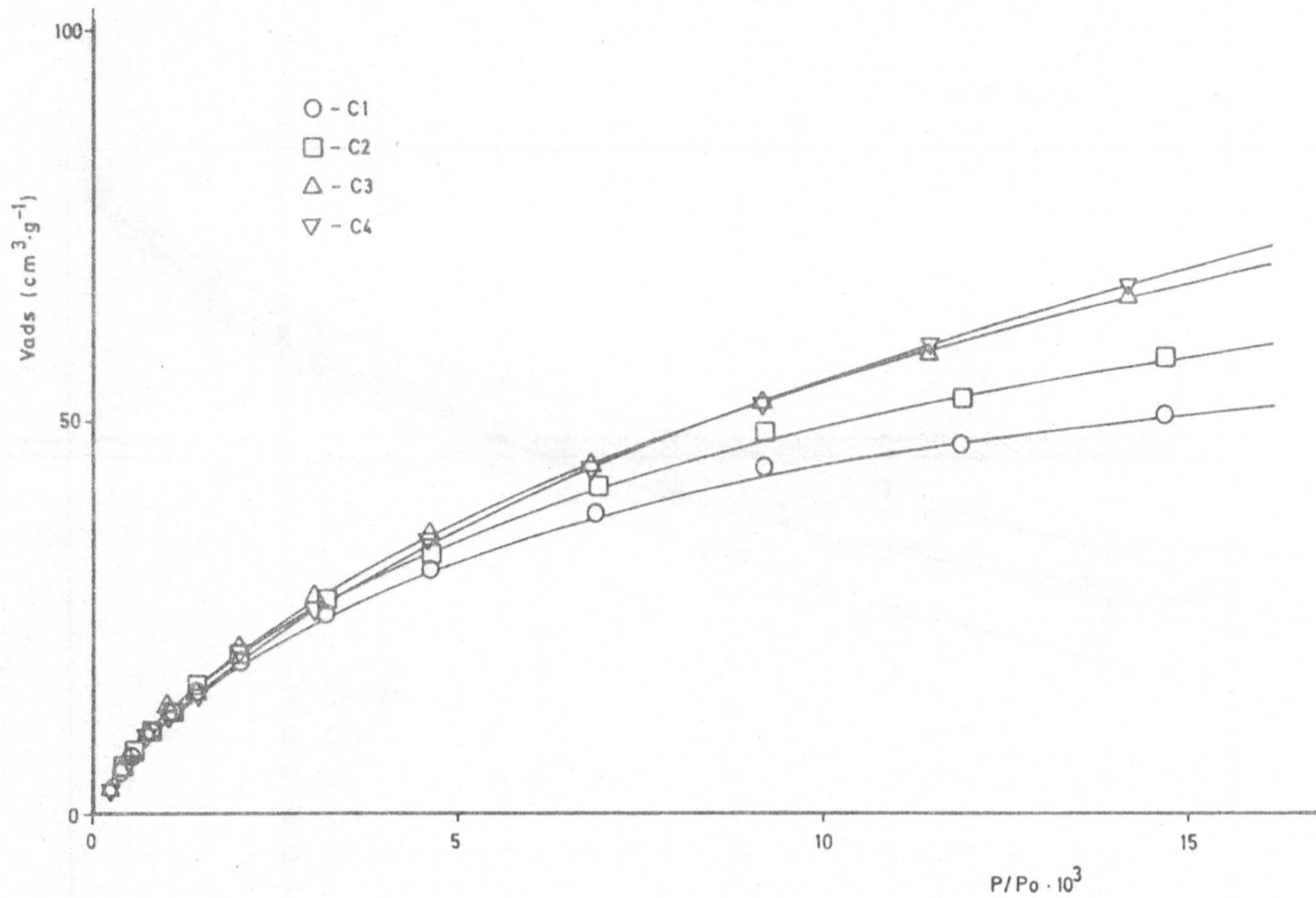


FIGURA 3.4.- Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 298K sobre los carbones de la serie C.

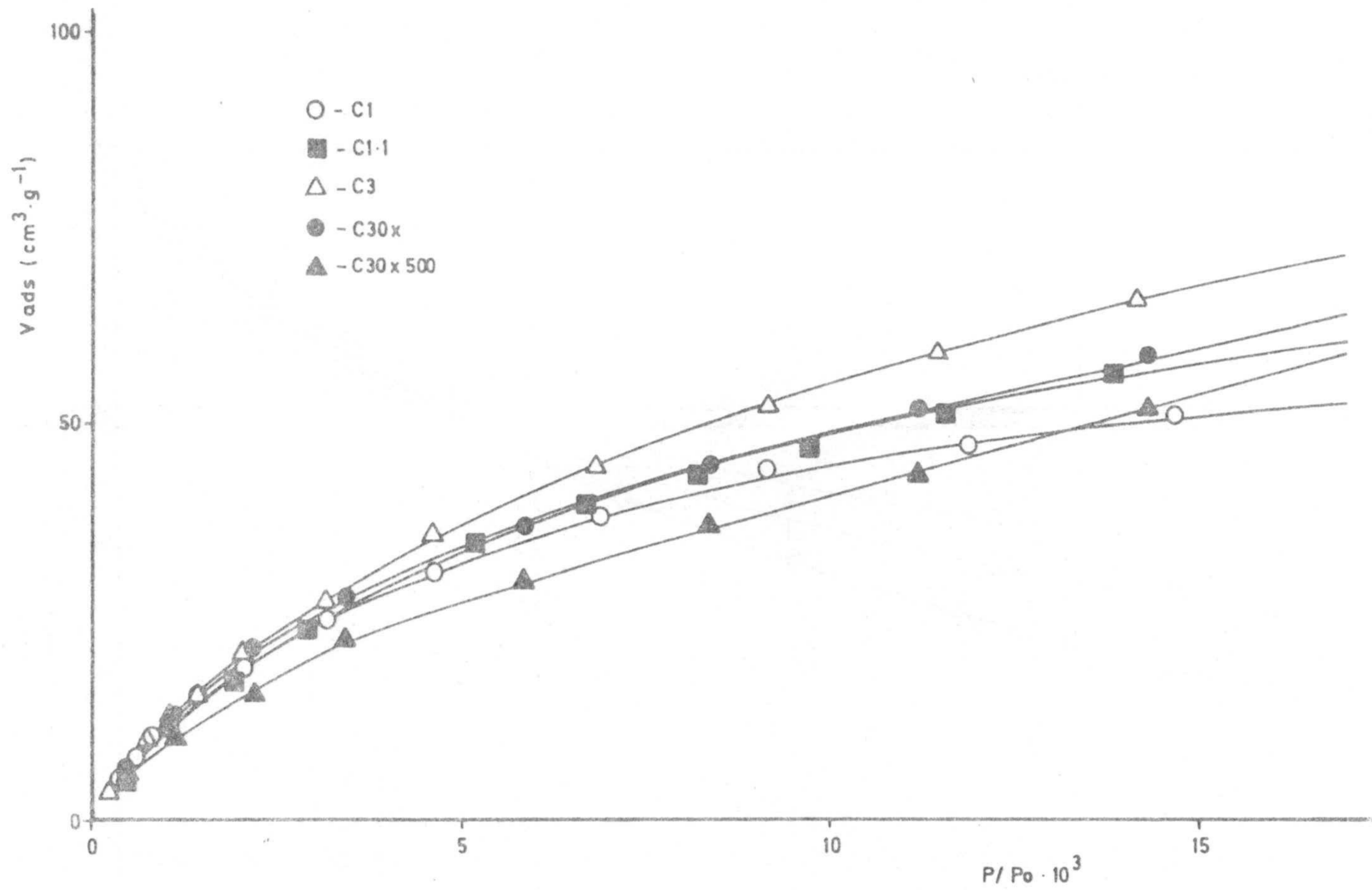


FIGURA 3.5.- Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 298K.

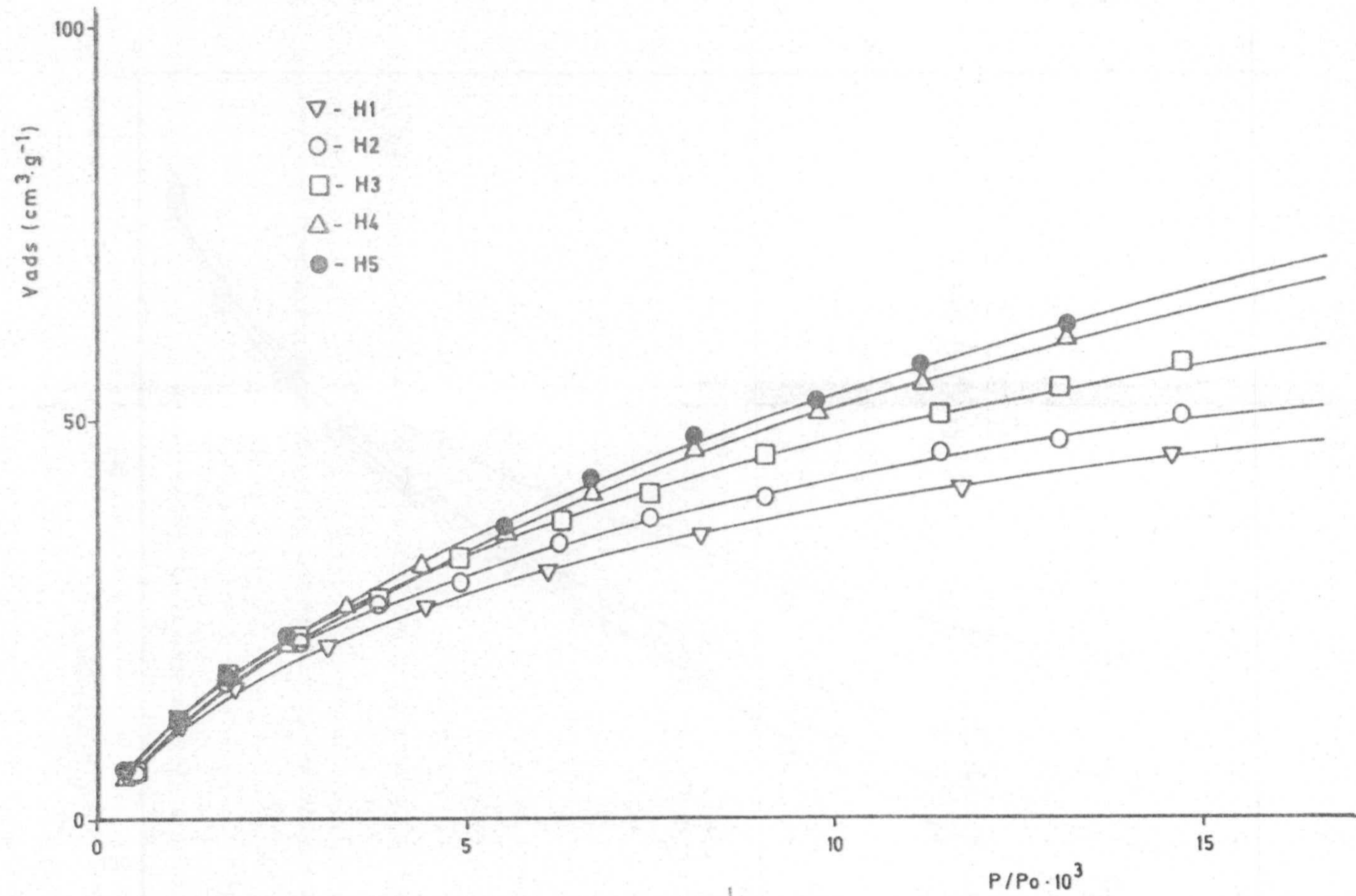


FIGURA 3.6.- Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 298K sobre los carbones de la serie H.



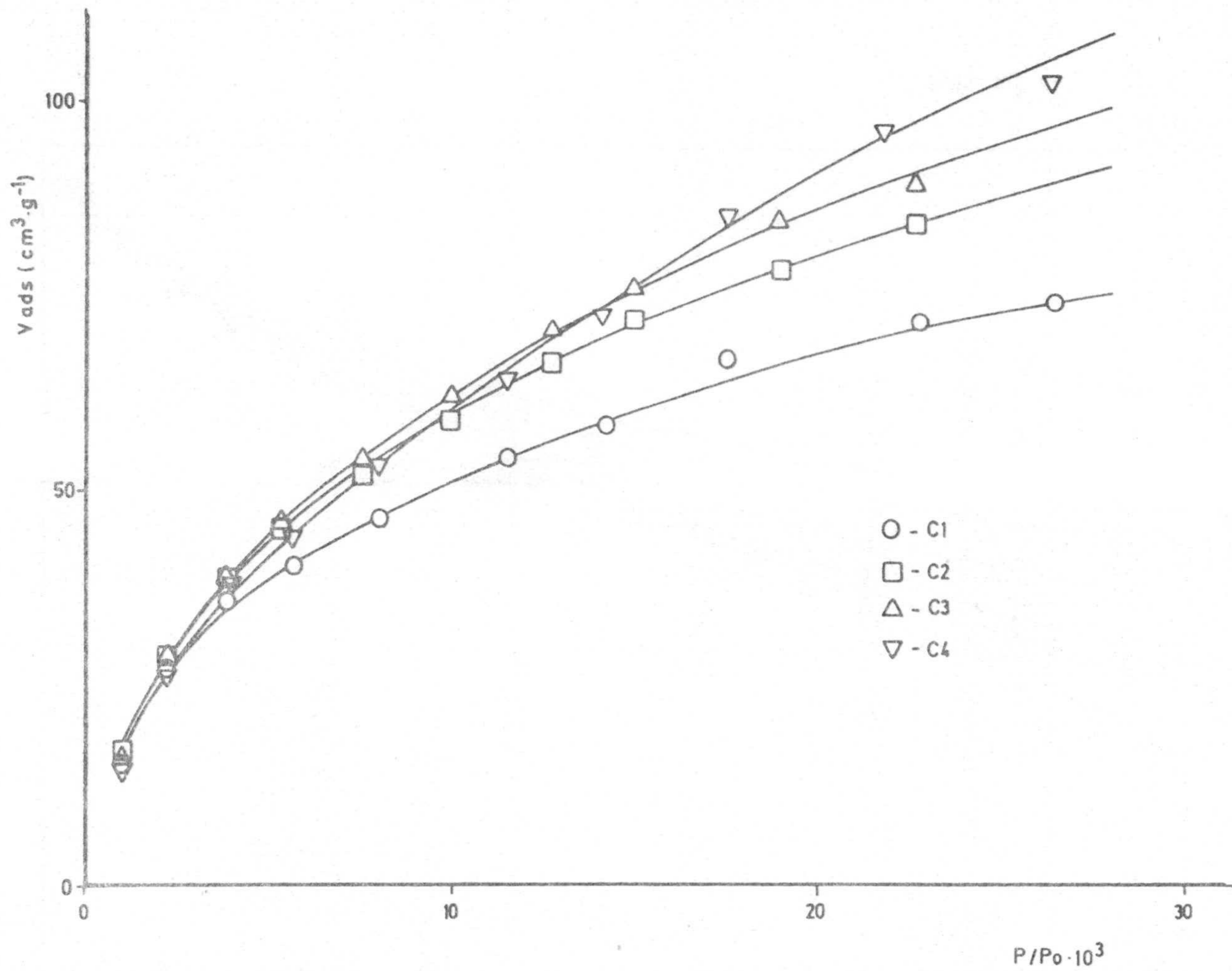


FIGURA 3.7.- Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273K sobre los carbones de la serie C.

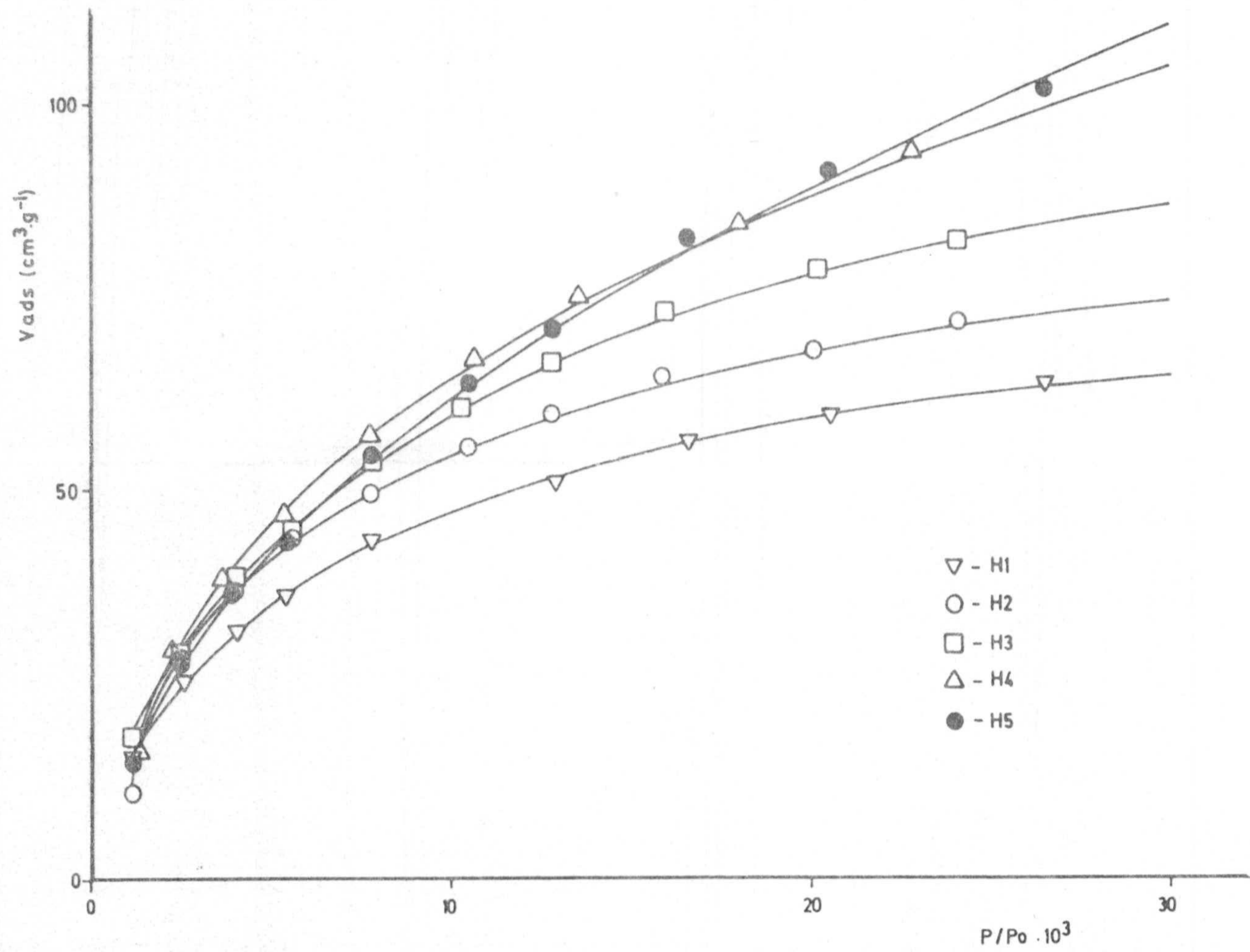


FIGURA 3.8.- Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273K sobre los carbones de la serie H.

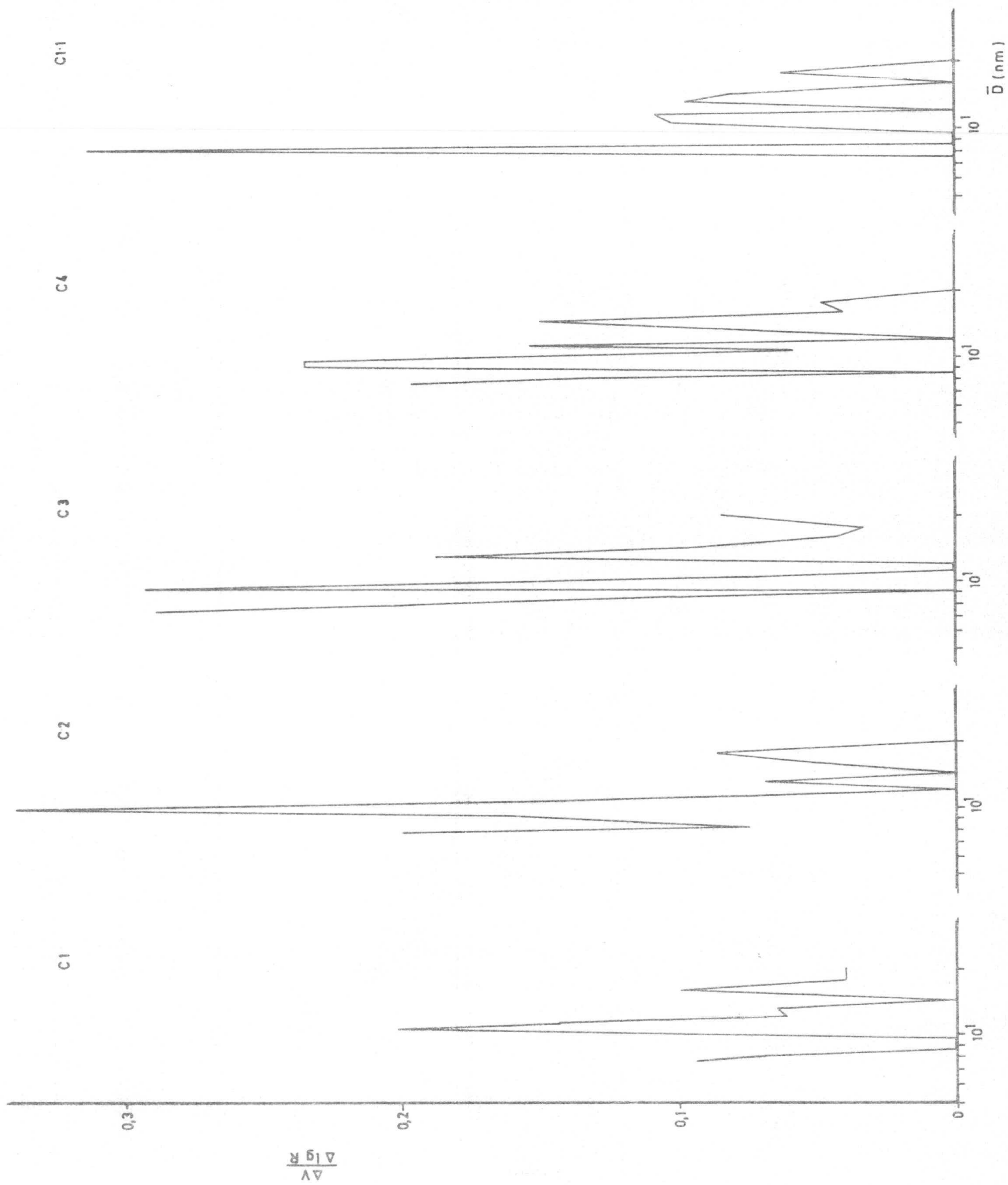


FIGURA 3.9.- Distribución de tamaño de poros entre 7'5 y 20 nm para los carbones de la serie C.

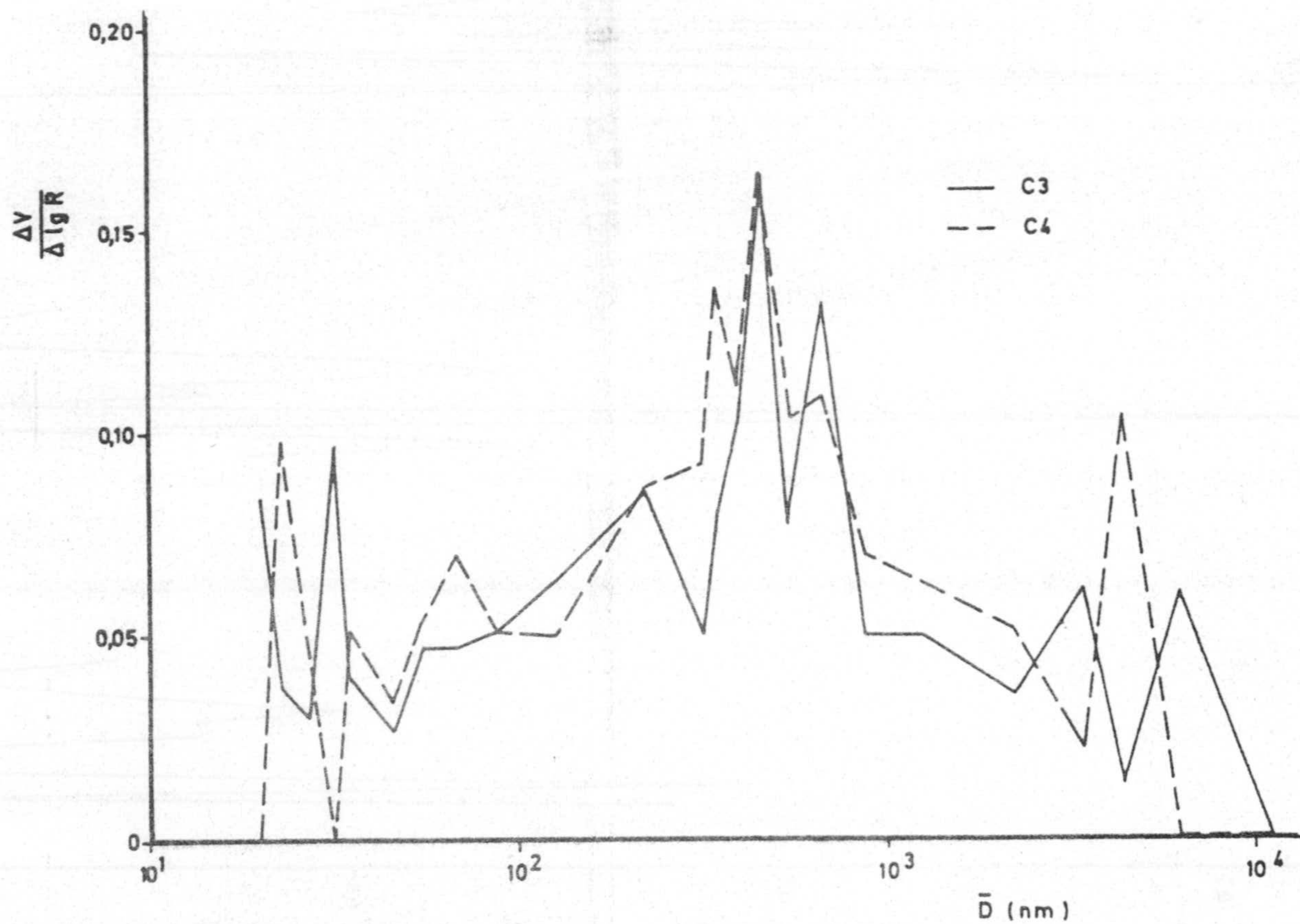
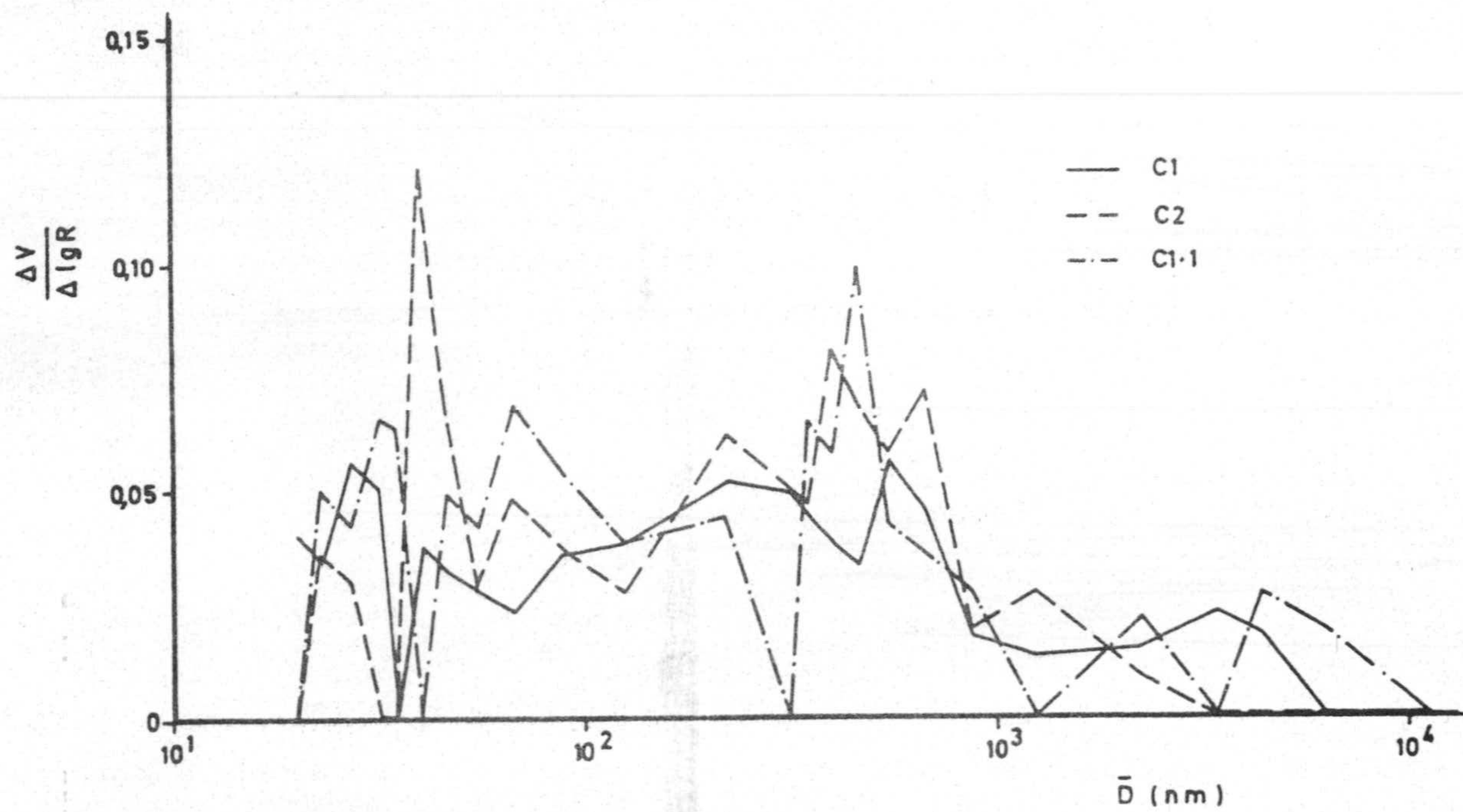
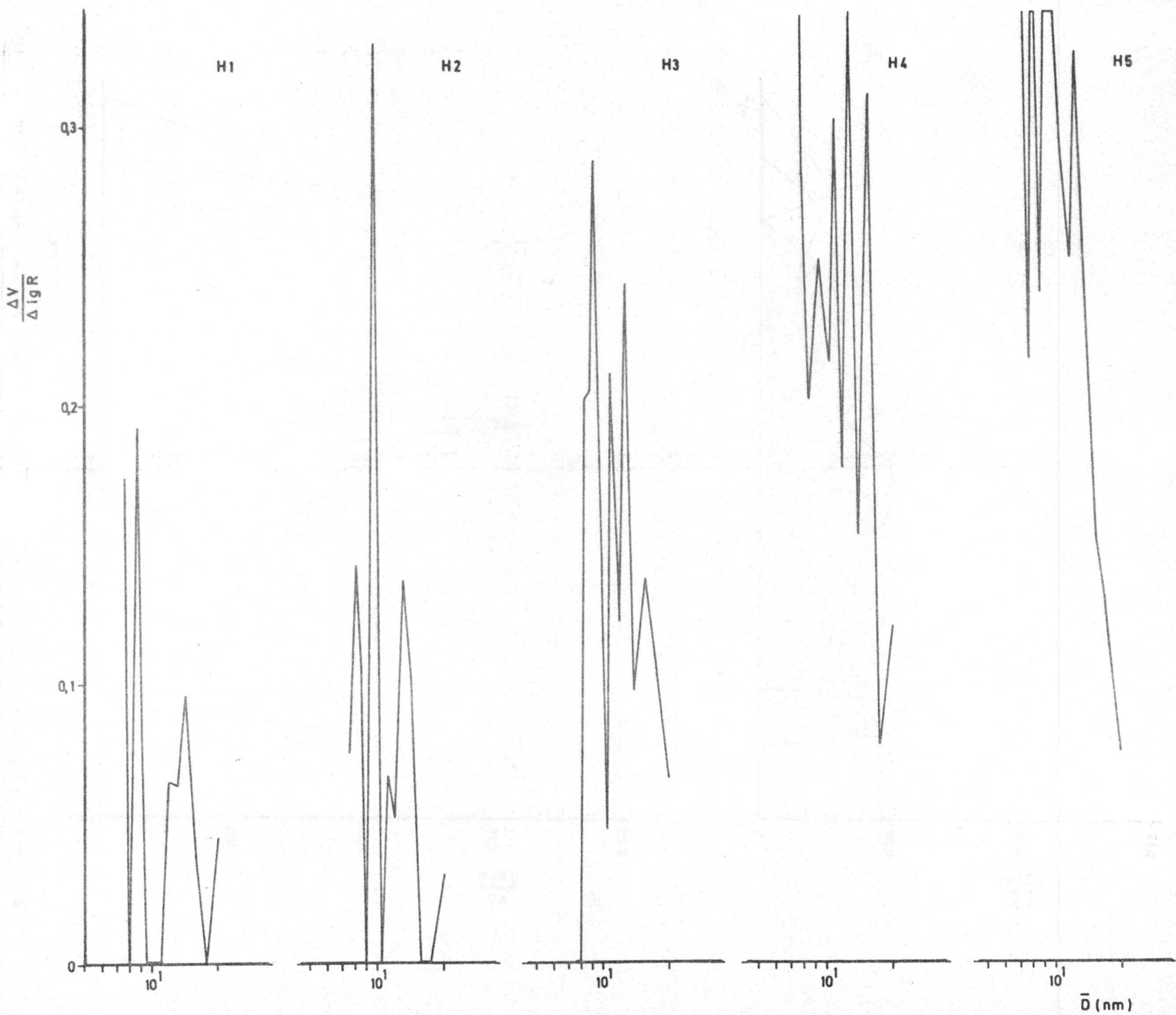


FIGURA 3.10.- Distribución de tamaño de poros entre 20 y  $10^4$  nm para los carbones de la serie C.

FIGURA 3.11.- Distribución de tamaño de poros entre 7'5 y 20 nm para los carbonos de la serie H.



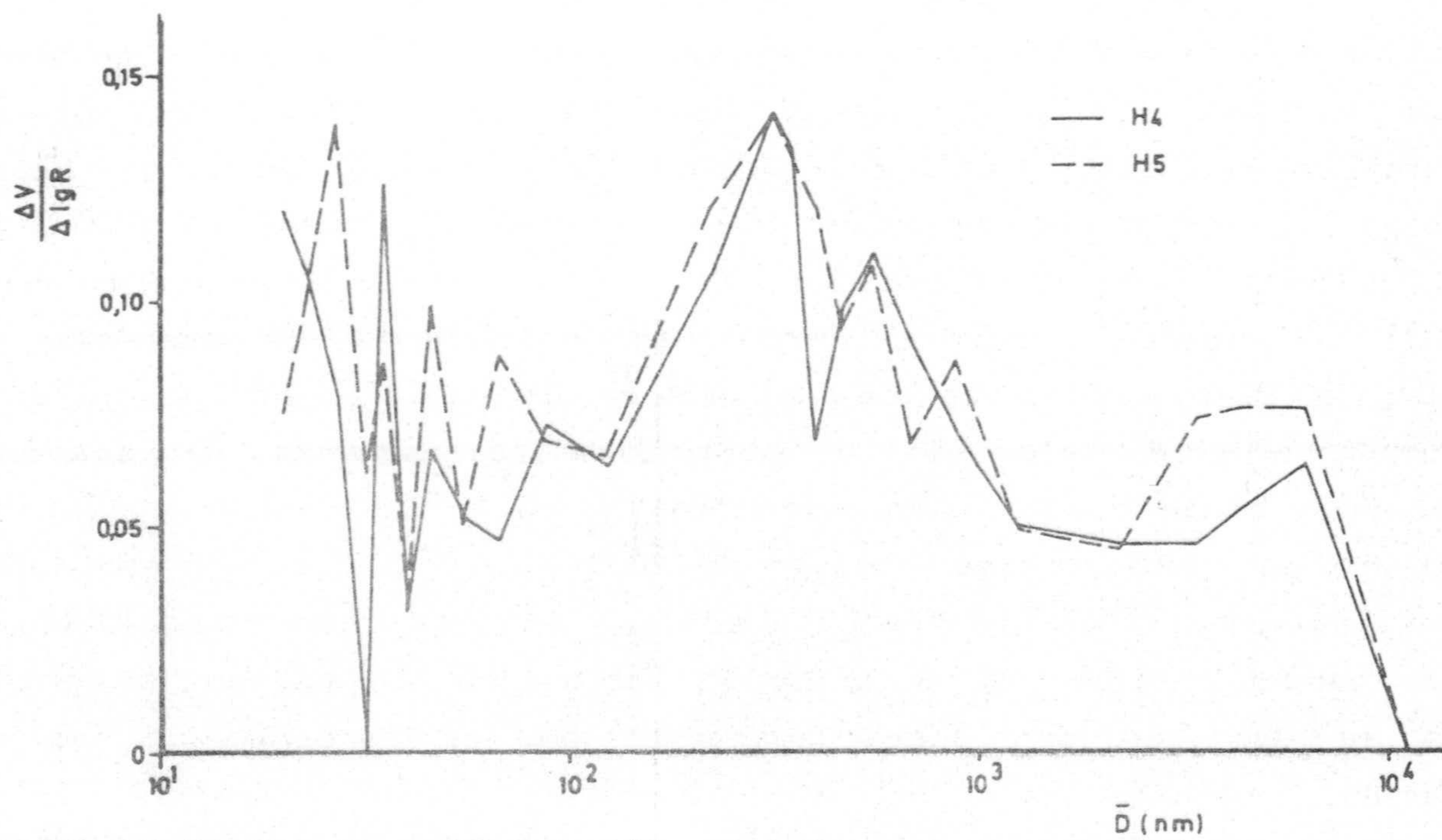
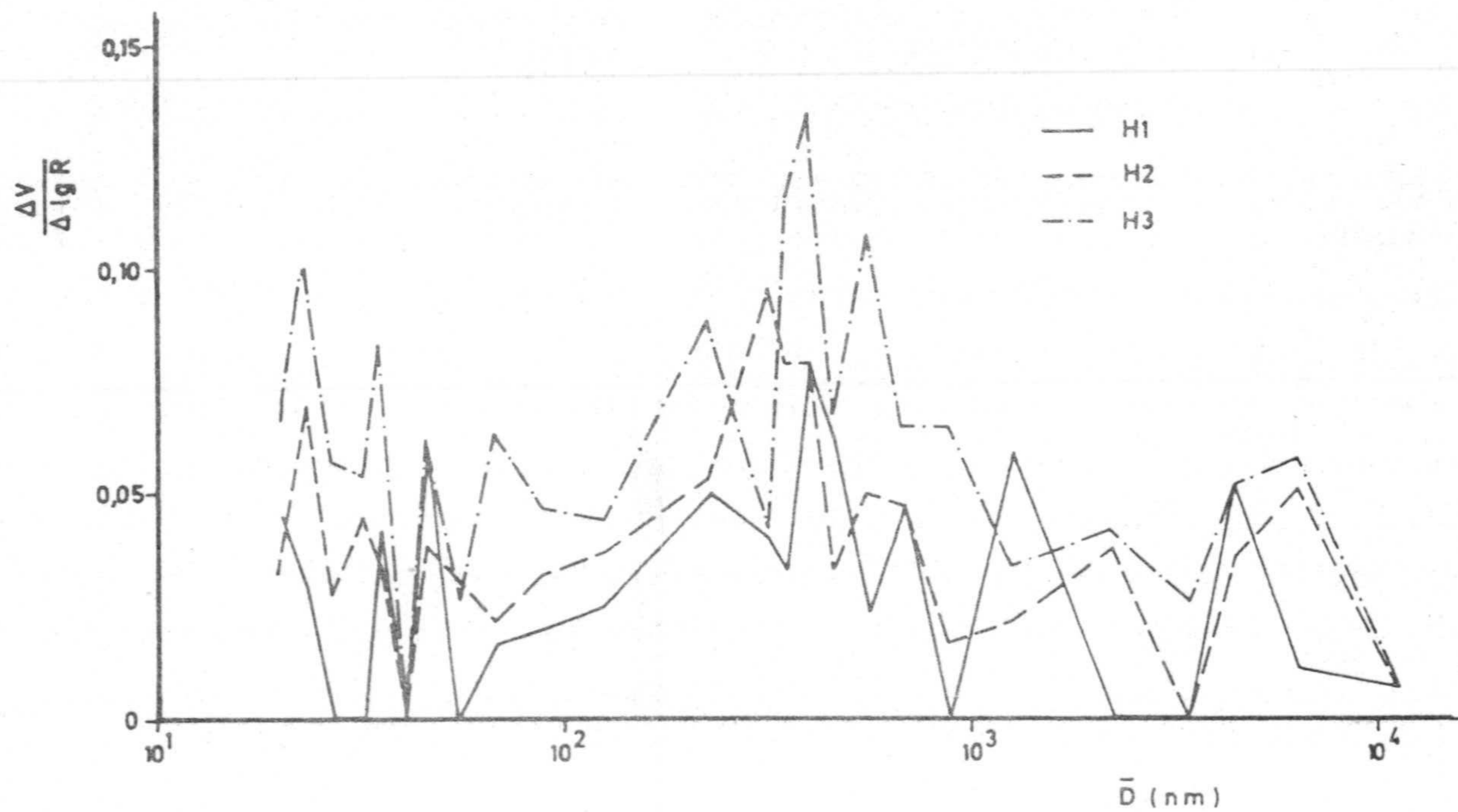


FIGURA 3.12.- Distribución de tamaño de poros entre 20 y  $10^4$  nm para los carbones de la serie H.

ción de microporos ( $\emptyset \leq 2$  nm) en su textura porosa. En las Figuras 3.1 y 3.3 se muestran las isotermas de  $N_2$  a 77K sobre las dos series de carbones obtenidos a partir de cáscara de almendra y de hueso de aceituna; en ambas Figuras se puede observar que, al aumentar la activación de la materia prima de partida, se produce un aumento en la cantidad de gas adsorbido a cualquier presión relativa, dentro del intervalo estudiado; además, como es lógico, el codo de las isotermas cada vez se hace más abierto, lo que indica que, junto a la mayor formación de microporos se produce, al mismo tiempo, una apertura de los ya existentes.

A partir de las isotermas de adsorción se han calculado las superficies aparentes,  $S_{N_2}$ , utilizando el método BET y  $S_{CO_2}$  (273K) y  $S'_{CO_2}$  (298K) por aplicación del método de Dubinin-Radushkevich (DR).

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 3.1 para los carbones de las series C y H. Además, a partir del volumen de  $N_2$  adsorbido como líquido a 77k a una presión relativa de 0'95, se ha calculado el volumen total de poros,  $V_{0'95}$ , según la regla de Gurvitch (136), el cual se indica en la columna 9 de la Tabla 3.1. El volumen  $V_0$  (volumen de microporos) se ha calculado a partir de la isoterma de adsorción de  $CO_2$  a 273K por aplicación del método DR (157) y  $V_0'$  es el valor correspondiente calculado a partir de la isoterma de adsorción de  $CO_2$  a 298K; el volumen de poros  $V_p$   $\emptyset > 7'5$  nm, es el volumen de Hg penetrado a una presión de  $2000 \text{ Kg.cm}^{-2}$ . Los correspondientes valores obtenidos se encuentran en las columnas 10,11, y 12 respectivamente, de la anterior Tabla. Por último, en la columna 14 se dan las densidades aparentes de los carbones de las dos series, obtenidas con Hg a 1 atm de presión. Además, en la

TABLA 3.1

CARACTERISTICAS SUPERFICIALES DE LOS SOPORTES

Soporte	% Pérdida de peso en activación	% Cenizas	S (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )			S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	S' <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )				ρ aparente Hg (1atm) (g.cm <sup>-3</sup> )	
			S <sub>N<sub>2</sub></sub> 77k (BET)	S <sub>CO<sub>2</sub></sub> 273K (DR)	S' <sub>CO<sub>2</sub></sub> 298K (DR)			V <sub>0'95</sub>	Microporos		V <sub>p &gt; 7'5nm</sub>		
						S <sub>N<sub>2</sub></sub>	S' <sub>N<sub>2</sub></sub>		V <sub>o</sub>	V' <sub>o</sub>		V <sub>o</sub>	
C1	76	0'10	659	672	906	1'02	1'37	0'28	0'29	0'37	0'10	0'34	1'17
C2	78	0'10	777	834	1024	1'07	1'32	0'33	0'36	0'42	0'13	0'36	1'08
C3	81	0'12	918	944	1190	1'03	1'30	0'40	0'41	0'49	0'20	0'49	0'96
C4	83	0'13	1118	1034	1322	0'92	1'18	0'49	0'45	0'54	0'22	0'49	0'89
H1	73	-	352	573	724	1'63	2'06	0'17	0'25	0'30	0'10	0'40	-
H2	75	0'09	519	651	871	1'26	1'68	0'23	0'28	0'36	0'14	0'50	1'04
H3	78	0'10	690	807	989	1'17	1'43	0'30	0'35	0'41	0'21	0'60	0'93
H4	82	0'10	890	959	1170	1'08	1'31	0'40	0'41	0'48	0'29	0'71	0'86
H5	85	0'13	1092	1084	1157	0'99	1'06	0'49	0'47	0'47	0'33	0'70	0'78



misma Tabla 3.1 se indica el porcentaje de cenizas de los carbones preparados, los cuales se obtuvieron según se indicó en el Apartado 2.2.1.

Vamos a pasar a discutir a continuación los resultados que aparecen en la Tabla 3.1. En primer lugar, cabe destacar el bajo contenido en cenizas de los carbones preparados, en comparación con los carbones activos industriales que actualmente existen en el mercado; esto supone que no sean de esperar reacciones secundarias cuando estos carbones se empleen como soportes, aunque, por otra parte, el bajo contenido en cenizas puede dar lugar a una menor resistencia a la sinterización del catalizador metálico que sea soportado en estos carbones (96). Por otra parte, al aumentar la activación de la materia prima empleada (columna 2) y obtener los carbones del C1 al C4 y del H1 al H5, el contenido en cenizas de los carbones aumenta ligeramente, lo que es lógico debido a que al aumentar la activación, se incrementa el porcentaje de carbón quemado y, por tanto, aumentará el contenido relativo de materia inorgánica no volátil.

Por otra parte, como puede observarse en la Tabla 3.1, los valores de superficie aparente deducidos de la adsorción de  $\text{CO}_2$  a 273K y 298K no son iguales. Aun cuando algunos autores recomiendan la adsorción de  $\text{CO}_2$  a 298K (157) para determinar la superficie de los carbones muy microporosos para excluir los efectos de difusión activada que tienen lugar en la adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K debidos a la baja temperatura de adsorción, hay que tener en cuenta que en los carbones activos con superficies cercanas a los  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  no suele darse dicho fenómeno en forma apreciable, ya que la microporosidad parece estar exenta de constricciones, dado el elevado grado de quemado producido

por la activación . Por otra parte, resultados anteriores (158) vienen a demostrar que la superficie de este tipo de carbones activos determinada por la adsorción de  $\text{CO}_2$  a 298K suele resultar superior a la determinada a 273K para el mismo adsorbato, aun cuando el volumen calculado para los microporos (expresado en CNPT) sea inferior para 298K. Esta es la razón por la que en el presente trabajo se ha incluido la adsorción de  $\text{CO}_2$  a las dos temperaturas, junto con la de  $\text{N}_2$  a 77K.

Los resultados de la Tabla 3.1 indican que los valores de  $S'_{\text{CO}_2}$  (298K) son siempre sensiblemente superiores a los correspondientes a  $S_{\text{CO}_2}$  (273K), los cuales son, a su vez, más próximos a los de  $S_{\text{N}_2}$ . De la comparación de  $S_{\text{N}_2}$  y  $S_{\text{CO}_2}$  se puede deducir que, como ya se había puesto de manifiesto en trabajos anteriores (159 a 161), cuando el grado de activación es pequeño (muestra H1, por ejemplo) el valor de  $S_{\text{CO}_2}$  es mucho mayor que el de  $S_{\text{N}_2}$  porque las constricciones en los microporos con dimensiones próximas a las de las moléculas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  hacen que la adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K sea activada, por lo que el aumento de temperatura hasta 273K hace que el  $\text{CO}_2$  pueda ser mas fácilmente accesible a los microporos con constricciones. A medida que la activación progresa van desapareciendo esas constricciones y los valores de  $S_{\text{N}_2}$  se van aproximando a los de  $S_{\text{CO}_2}$ , como se comprueba en los valores  $S_{\text{CO}_2} / S_{\text{N}_2}$  de la Tabla 3.1. Más aún, cuando las superficies son superiores a  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  lo normal (162) es encontrar que el cociente  $S_{\text{CO}_2} / S_{\text{N}_2}$  pasa a ser inferior a la unidad, coincidiendo este hecho con una considerable apertura de microporos, que afecta de forma diferente a los mecanismos de adsorción de  $\text{N}_2$  (llenado de microporos) y de  $\text{CO}_2$  (cubrimiento de superficie). La serie H de la Tabla 3.1 es un buen ejemplo de lo que se acaba de mencionar puesto que el cociente  $S_{\text{CO}_2} / S_{\text{N}_2}$  desciende

gradualmente desde 1'63 (H1) hasta 0'99 (H5), en el mismo sentido en que aumenta la gasificación y, por tanto, el ensanchamiento de microporos.

Los valores  $S'_{CO_2}$  (298K) son, como se mencionó anteriormente, muy elevados y una de las posibles razones sea que el valor de  $A_m$  normalmente utilizado (25'3 Å) sea demasiado grande. Lo mismo ocurre con el valor del volumen de microporos obtenido a 298K, ( $V'_o$ ), que es muy superior al determinado a 273K, ( $V_o$ ), pese a que los valores expresados en CNPT son inferiores en el primer caso.

La incertidumbre en el valor de la densidad del líquido ( $CO_2$ ) referida a 298K tal vez sea la causa principal de dicha discrepancia.

Por otra parte, la similitud de valores de  $S_{N_2}$  y  $S_{CO_2}$  (273K) es una prueba más del carácter altamente microporoso de los carbones activos preparados, observable directamente en las isotermas de adsorción de  $N_2$ . Realmente, de las isotermas de las Figuras 3.1 y 3.3 se deduce que, en todos los casos, más del 90% del volumen de poros está lleno de  $N_2$  a presiones relativas inferiores a 0'1. Aun cuando los carbones procedentes de cáscara de almendra son algo más microporosos, no hay grandes diferencias, al menos en los intervalos de activación que se han utilizado en el presente trabajo. Una confirmación de este hecho se encuentra en la comparación de los volúmenes de microporos,  $V_o$ , de ambas series, expresados en la Tabla 3.1.

Los volúmenes de poros determinados por porosimetría de mercurio ( $V_p \text{ } \phi > 7'5 \text{ nm}$ ) son, en todos los casos, inferiores

a los volúmenes de microporos, como suele ser normal en este tipo de carbones activos; también aumenta el volumen de estos meso y macroporos a medida que se intensifica la activación de los carbones. Este aumento es proporcionalmente mayor que el correspondiente a los microporos. En este intervalo de porosidad si se aprecia una mayor diferencia entre los carbones de las dos series, resultando los procedentes de hueso de aceituna con un volumen de meso y macroporos aproximadamente un 50% superior al de los carbones procedentes de cáscara de almendra, para las muestras mas intensamente activadas.

Es de esperar que, dada la naturaleza y volumen de las moléculas de los compuestos de Pt utilizados en la preparación de los catalizadores, estas diferencias sean mas importantes que las correspondientes a los microporos o superficies aparentes, pese a que la proporción de meso y macroporos respecto a la de microporos sea, en general, relativamente pequeña. Mas adelante se podrá comprobar el efecto, tanto del volumen de meso y macroporos como del aumento de  $V_p \text{ } \phi > 7.5 \text{ nm} / V_o$  con la activación, sobre el grado de dispersión del Pt depositado en los soportes.

Las densidades aparentes obtenidas con Hg a 1 atm de presión (Tabla 3.1, columna 14) disminuyen, como es lógico, al aumentar la activación del soporte, ya que en este sentido aumenta la porosidad sin variar prácticamente el tamaño geométrico de aquél. Es de destacar, además, que la densidad aparente de los carbones obtenidos a partir de hueso de aceituna sea siempre menor que la de aquéllos obtenidos de cáscara de almendra. Este hecho es explicable debido a la menor porosidad de estos últimos.

El conocimiento de la densidad aparente es importante en catálisis heterogénea, desde un punto de vista práctico, ya que permite determinar el tamaño adecuado del reactor que debe contener al catalizador.

Pasemos a continuación a analizar los resultados de las porosimetrías diferenciales de mercurio, las cuales se han representado en las Figuras 3.9 a 3.12. Así, en la Figura 3.9 para el caso de los carbones de la serie C, se observa que aparece un máximo para el número de poros cuyo diámetro está comprendido entre 7'5 y 15'0 nm, aproximadamente; este máximo, que empieza a desarrollarse en C1, alcanza su valor mas alto en el C2 para, progresivamente, ir disminuyendo al pasar al C3 y C4. Por otra parte, de la Figura 3.10 se deduce que en la región de los macroporos comprendidos aproximadamente entre 100 y 2000 nm de diámetro, hay un aumento progresivo en el número de poros que representan estos tamaños al aumentar la activación del soporte (C1 a C4). Esto indica que en el proceso de apertura de microporos con la activación de la materia prima, se alcanza un valor máximo para el C2 en el intervalo de 7'5 a 15 nm de diámetro (Figura 3.9) pasándose posteriormente, al aumentar la activación, a una mayor apertura de estos poros, aumentando por tanto la macroporosidad en el intervalo anteriormente indicado (Figura 3.10). En el caso de los carbones de la serie H, se pueden hacer unas consideraciones parecidas a las de la serie C. Así, en la Figura 3.11 se observa que el intervalo de poros con diámetros entre 7'5 y 15 nm alcanza un valor máximo para la muestra H2; sin embargo, en estos carbones, al aumentar la activación de la materia prima aumenta la proporción de poros entre 7'5 y 20 nm de diámetro, pudiendo considerarse que en el caso del carbón H5 (en el que la activación es mayor) se alcanza una mayor proporción de poros en un intervalo bastante

mas ancho (entre 7'5 y 20 nm), en comparación al intervalo de tamaño de poros mas estrecho del carbón H2 (Figura 3.11). El aumento de la activación, además, lleva consigo un incremento en el número de poros con tamaños comprendidos entre 100 y 2000 nm de diámetro (Figura 3.12), como se señaló anteriormente para los carbones de la serie C.

Como ya se ha indicado en el Apartado 2.1, algunos de los carbones preparados han sido sometidos a tratamiento térmico o químico con objeto de variar su textura y la naturaleza química de su superficie. Así, el carbón C1, se sometió a un tratamiento de quimisorción de oxígeno (del aire) a 473K y calentamiento en atmósfera de  $N_2$  a 1048K, repitiéndose varias veces este ciclo, hasta llegar a un 11% de pérdida de peso del soporte. Se cree que este tratamiento (132) hace aumentar suavemente el tamaño de los microporos sin hacer variar prácticamente el tamaño de partícula; al carbón así obtenido le denominamos C1.1. Por otra parte, el carbón C3 se trató con  $HNO_3$  en la forma descrita en el Apartado 2.1. Este tratamiento va a fijar en el carbón distintos complejos superficiales de oxígeno (133); esta muestra es la C3ox y de ella, por calentamiento a 773K en atmósfera inerte, se obtuvo la C3ox500. Es sabido que, a esta temperatura de tratamiento, se eliminan fundamentalmente aquellos complejos superficiales que se desorben con pérdida de  $CO_2$  (133).

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K y  $CO_2$  a 298K sobre estos nuevos soportes se encuentran en las Figuras 3.2 y 3.5, respectivamente, y las porosimetrías de mercurio correspondientes a la muestra C1.1, en las Figuras 3.9 y 3.10. Los resultados aparecen en la Tabla 3.2.

TABLA 3.2

CARACTERISTICAS SUPERFICIALES DE LOS SOPORTES

Soporte	Superficie ( m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		$\frac{S'_{CO_2}}{S_{N_2}}$	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )			
	S <sub>N<sub>2</sub></sub> 77K(BET)	S'_{CO <sub>2</sub> } 298K(DR)		V <sub>0'95</sub>	V' <sub>o</sub> microporos	V <sub>p</sub> φ > 7'5nm	$\frac{V_p \phi > 7'5nm}{V'_o}$
C1	659	906	1'37	0'28	0'37	0'10	0'27
C1.1	722	1024	1'42	0'31	0'42	0'12	0'29
C2	777	1024	1'32	0'33	0'42	0'13	0'31
C3	918	1190	1'30	0'40	0'49	0'20	0'41
C30x	754	1014	1'34	0'33	0'42	-	-
C30x500	939	889	0'95	0'43	0'36	-	-

En ella puede observarse que el tratamiento de activación dado al carbón C1 para obtener el C1.1 hace aumentar, aunque solo en una pequeña proporción, los valores de  $S_{N_2}$  y  $S'_{CO_2}$ , así como los volúmenes de poros  $V'_o$  y  $V_p \ \phi > 7.5 \text{ nm}$ , dando como resultado el que esta muestra posea unas propiedades superficiales similares a la muestra C2, la cual se obtuvo por activación directa de la materia prima.

Con respecto a la muestra C3ox, es de destacar (veáse Tabla 3.2) que el tratamiento oxidante hace decrecer los valores de  $S_{N_2}$  y  $S'_{CO_2}$  de la misma, en comparación con los de la muestra C3. Esta disminución es algo mas acusada para la  $S_{N_2}$ , como lo indica el valor, algo mas alto, de la relación  $S'_{CO_2} / S_{N_2}$ ; esto muestra que, en el proceso de fijación de los complejos superficiales de oxígeno éstos se quimisorbían en gran parte en las entradas de los poros, taponándolos parcialmente, con lo que se producirán constricciones, que limitarán la accesibilidad a los mismos, lo que puede obligar a que la adsorción de  $N_2$  a 77K sea un proceso activado.

El tratamiento a 773K de la muestra C3ox en atmósfera de  $N_2$  para dar la muestra C3ox500 hace que se pierdan ciertos complejos superficiales de oxígeno (133), lo que llevará consigo una ligera gasificación del carbón, produciéndose por tanto una apertura de microporos, con pérdida de constricciones en los mismos. El resultado es un aumento sensible del valor de  $S_{N_2}$  y una reducción de  $S'_{CO_2}$ , causado por la presencia de microporos de mayores dimensiones (ahora menos del 90% del volumen de poros está lleno con  $N_2$  a  $P/P_o = 0.1$ ) y por su efecto diferente en el mecanismo de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$  (162).



### 3.2.- ESTUDIO DE LA DISPERSION (D) Y TAMAÑO MEDIO DE PARTICULA METALICA ( $\bar{d}$ ) DE LOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS

Con los soportes estudiados en el Apartado anterior, se ha preparado una serie de catalizadores de Pt a partir de dos compuestos diferentes,  $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$  y  $(Pt(NH_3)_4)Cl_2$ , siguiendo diferentes métodos de preparación. Los catalizadores obtenidos, una vez reducidos, se han caracterizado mediante quimisorción de  $H_2$  y CO a 298K y, en algunos casos por difracción de rayos X (DRX) y valoración  $H_2-C_2H_4$ .

Con objeto de sistematizar lo mas posible la discusión de los resultados que se han obtenido, pasaremos primeramente a analizar las condiciones de reducción de estos catalizadores, al objeto de conocer el mejor tratamiento de éstos para conseguir la máxima dispersión metálica e intentar además relacionar ésta con las propiedades superficiales de los soportes. Posteriormente, analizaremos los diferentes métodos de preparación de los catalizadores que se han seguido en este trabajo.

El estudio mas exhaustivo de la influencia del tratamiento de reducción en las características de los catalizadores se ha llevado a cabo con aquéllos preparados a partir del método de impregnación incipiente, usando  $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$  y, como disolvente, la mezcla benceno-etanol. Los catalizadores se han preparado con carbones procedentes de las series C y H. Los datos de las isotermas de quimisorción se incluyen en el Apéndice B y comprenden las Tablas B.1 a B.33.

Como ejemplo, en la Figura 3.13 se han representado las isotermas de adsorción de  $H_2$  y CO a 298K sobre el catalizador

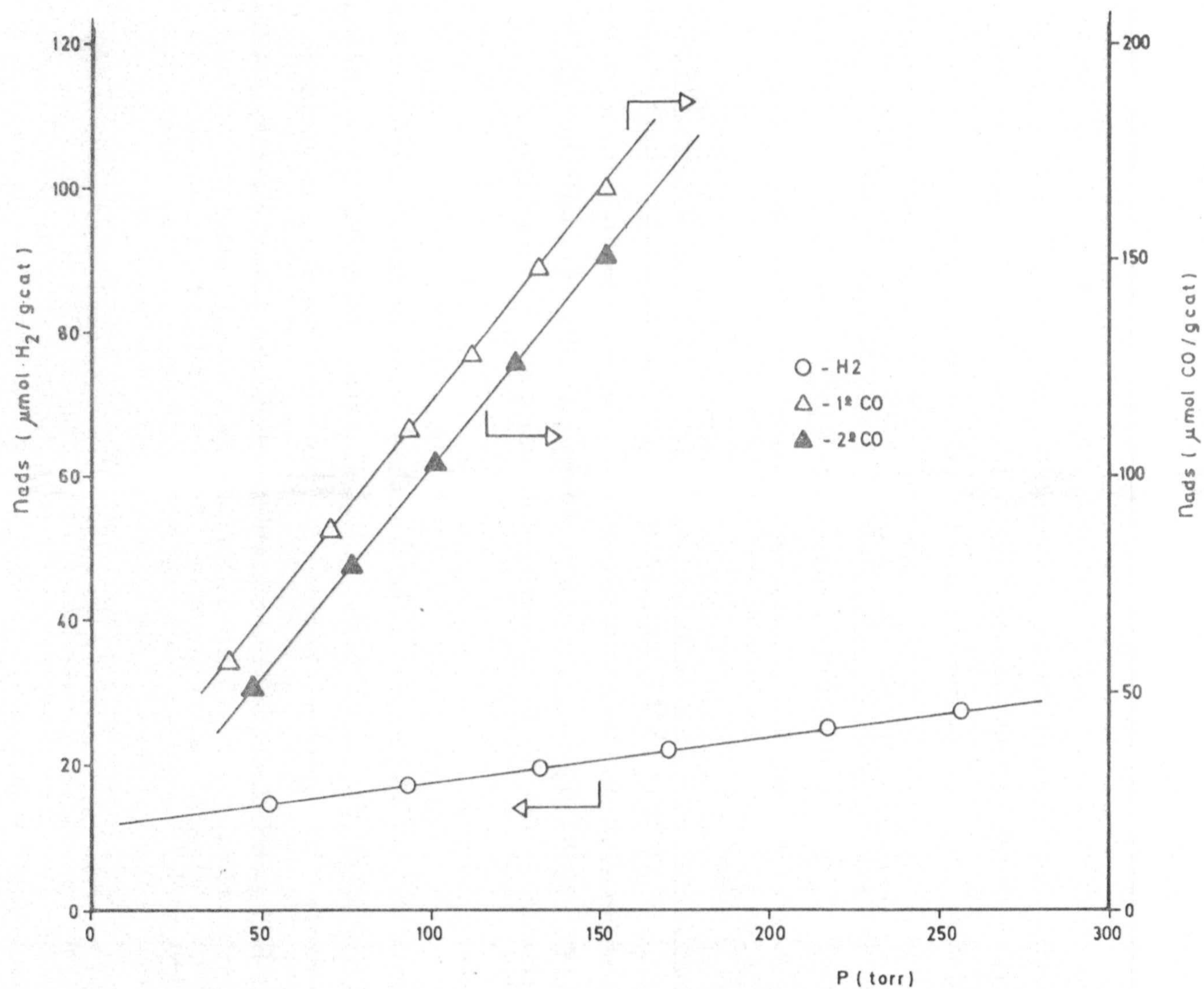


FIGURA 3.13.- Isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> y CO a 298K sobre el catalizador C2-0'87% Pt, reducido durante 12 horas a 673K.

C2-0'87% Pt; a partir de estas isoterma se han calculado las cantidades quimisorbidas de  $H_2$  y CO, de acuerdo con el método descrito en el Apartado 2.4.1.3. Los resultados obtenidos se encuentran en las Tablas 3.3 y 3.4. Como puede observarse en ellas, los tratamientos de reducción se realizaron a 673K o 773K, durante 1 o 12 horas. Todas las muestras que se recogen en estas dos Tablas, fueron desgasificadas durante 1 hora después de su reducción y antes de las experiencias de quimisorción, a una temperatura 50K inferior a la temperatura de reducción. Como ya se indicó, en algunos soportes también se realizaron experiencias paralelas de quimisorción después de haber sido sometidos a las mismas condiciones de reducción que los catalizadores, encontrándose un valor nulo para la cantidad de  $H_2$  o CO quimisorbido por los citados soportes.

A partir de los valores de la cantidad quimisorbida, se ha calculado  $\bar{D}$ , suponiendo que un átomo de  $H_2$  o una molécula de CO es quimisorbido por un átomo de Pt. El cálculo de  $\bar{d}$  se ha realizado a partir de la expresión dada en el Apartado 2.4.1.3.

El empleo del CO para la medida de la dispersión o superficie metálica en catalizadores soportados puede presentar ciertos problemas, ya que aunque esta molécula es adsorbida generalmente de forma selectiva por el metal, sin embargo, es sabido que puede unirse con uno, dos o tres átomos metálicos (163) enlanzándose por tanto en forma lineal ( $M-C = 0$ ) o bien en formas puente:

TABLA 3.3

CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN CARBONES PROCEDENTES DE CASCARA DE ALMENDRA

Catalizador	Tratamiento reducción		Cantidad quimisorbida ( $\mu\text{mol ads.g cat.}$ )		Dispersión (D)		Tamaño medio metálico $\bar{d}$ (nm)	
	T (K)	t (h)	H <sub>2</sub>	CO	H/Pt	CO/Pt	H/Pt <sub>S</sub>	CO/Pt <sub>S</sub> =1/1
C1-0'94% Pt	673	1	4'6	8'5	0'19	0'18	5'7	6'0
	673	12	4'4	9'0	0'18	0'19	6'0	5'7
	773	1	3'8	8'0	0'16	0'17	6'8	6'4
	773	12	1'8	4'0	0'07	0'08	15'4	13'5
C2-0'85% Pt	673	1	10'1	15'0	0'47*	0'35	2'3	3'1
	673	12	11'4	15'5	0'51*	0'35	2'1	3'1
	773	1	11'0	17'0	0'52	0'40	2'1	2'7
	773	12	4'9	11'5	0'23	0'27	4'7	4'0
C3-0'89% Pt	673	1	9'8	14'0	0'43*	0'31	2'5	3'5
	673	12	9'6	13'0	0'42*	0'28	2'6	3'9
	773	1	9'0	13'0	0'39*	0'28	2'8	3'9
	773	12	5'6	11'0	0'25	0'24	4'3	4'5
C4-0'96% Pt	673	1	7'0	10'0	0'28*	0'20	3'8	5'3
	673	12	7'4	12'0	0'30*	0'24	3'6	4'5
	773	1	9'0	14'0	0'37*	0'28	3'0	3'9
	773	12	4'6	10'0	0'19	0'20	5'7	5'3

TABLA 3.4

CARACTERISTICAS DE CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN CARBONES PROCEDENTES DE HUESO DE ACEITUNA

Catalizador	Tratamiento reducción		Cantidad quimisorbida ( $\mu\text{mol ads.g cat.}^{-1}$ )		Dispersión (D)		Tamaño medio metálico $\bar{d}$ (nm)	
	T (K)	t (h)	H <sub>2</sub>	CO	H/Pt	CO/Pt	H/Pt <sub>S</sub>	CO/Pt <sub>S</sub> =1/1
H1-0'91% Pt	673	12	9'8	14'5	0'42*	0'31	2'6	3'5
H2-0'93% Pt	673	1	9'8	14'5	0'41*	0'30	2'6	3'6
	673	12	11'9	16'0	0'50*	0'34	2'2	3'2
	773	1	9'6	14'0	0'40*	0'29	2'7	3'7
	773	12	5'6	10'0	0'23	0'21	4'7	5'1
	773	12	5'6	10'0	0'23	0'21	4'7	5'1
H3-0'88% Pt	673	1	8'4	12'0	0'37*	0'27	2'9	4'0
	673	12	8'0	10'5	0'35*	0'23	3'1	4'7
	773	1	7'8	13'0	0'35*	0'29	3'1	3'7
	773	12	6'2	12'0	0'27	0'27	4'0	4'0
H4-0'80% Pt	673	1	5'6	8'0	0'27*	0'20	4'0	5'4
	673	12	6'8	10'0	0'33*	0'24	3'3	4'5
	773	1	6'6	10'0	0'32*	0'24	3'4	4'5
	773	12	4'8	10'0	0'23	0'24	4'7	4'5
H5-0'86% Pt	673	1	6'8	10'0	0'31*	0'23	3'5	4'7
	673	12	5'8	9'0	0'26*	0'20	4'2	5'4
	773	1	5'5	9'0	0'25*	0'20	4'3	5'4
	773	12	5'1	11'0	0'23	0'25	4'7	4'3



Además, habría que añadir que, en algunos casos, un átomo metálico puede poseer mas de un centro de coordinación para las moléculas de CO, dando lugar con ello a la formación de subcarbonilos.

En el caso del Pt sin soportar (164), el volumen de CO adsorbido es doble que el de H<sub>2</sub>; por tanto, la adsorción en este caso debe ocurrir en forma lineal. Sin embargo, para el Pt soportado, Eischens (165), utilizando una técnica de infrarrojos encontró que ambas formas (lineal y puente) estaban presentes en grados variables, dependiendo de la naturaleza del soporte. Así, en catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>, hasta un 15% del CO enlazado lo hacia en forma puente, mientras que en catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> casi la mitad del CO era de naturaleza puente. La explicación que da Eischens a este hecho es que la alúmina puede ceder mas fácilmente electrones a los átomos de Pt que la silice, favoreciéndose por tanto la formación de la estructura puente en el caso del catalizador que usa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte. Por otra parte, Gruber (166) ha

encontrado que el mecanismo de quimisorción de CO sobre Pt soportado, no solo depende de la naturaleza del soporte sino también del grado de dispersión del metal, indicando que en el caso de catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la fracción de CO adsorbido en forma puente decrece al hacerlo la dispersión metálica.

En la bibliografía existe un análisis extenso (167) de las configuraciones de las moléculas de CO sobre los planos (100), (110) y (111) del Pt; el CO puede unirse en forma puente y entonces involucraría a todos los átomos metálicos superficiales por parejas, dando por tanto una relación: átomos de Pt expuestos/moléculas CO adsorbidas = 2.

Sin embargo, el CO enlazado linealmente no se empaquetaría fácilmente sobre estos planos con una relación unidad, ya que lo haría prohibitivo la energía de repulsión debido a su alto valor absoluto con respecto a la energía del enlace en la superficie, lo que significaría probablemente la existencia de una energía de activación para la adsorción.

Las configuraciones permitidas sobre los planos (100), (110) y (111) conducen a valores de la relación (Pt expuesto/CO adsorbido), de 2, 2 y 3, respectivamente. Dorling y Moss (168), usando catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub> sugieren que el recubrimiento del Pt por el CO depende del tamaño de cristal; así, para razones de Pt/CO = 2, el CO puede estar unido al Pt por enlace puente sobre grandes cristalitas o por enlace lineal sobre catalizadores de Pt altamente dispersados. Los resultados de este trabajo indican que con grandes cristalitas va a predominar la forma puente. Este hecho también ha sido señalado recientemente por Freel (169,170) indicando, además, que la forma de quimisorción lineal del CO

sobre catalizadores de Pt altamente dispersados, es mas débil energéticamente que la forma puente. Como una complicación posterior a todo lo indicado hasta ahora, también se ha señalado que puede haber formación de subcarbonilos en catalizadores de Pt altamente dispersados (147).

Como resumen, podemos decir que la quimisorción de CO por catalizadores de Pt soportados va a depender de la naturaleza del soporte y del grado de dispersión metálica.

La quimisorción de  $H_2$  a temperatura ambiente por catalizadores de Pt soportados es disociativa y un átomo de hidrógeno es enlazado a un átomo metálico superficial; además, no está descrito en la bibliografía que la adsorción de este gas en platino sea un proceso activado. Por tanto, este adsorbato no va a presentar los problemas asociados con la adsorción de CO.

Sin embargo, es sabido que el hidrógeno, en ciertos catalizadores de Pt soportados, presenta el fenómeno de "Spillover" (171 a 173); es decir, una vez que el  $H_2$  se quimisorbe por los átomos metálicos, migra hacia posiciones del soporte, lo que da lugar a medidas erróneas de la cantidad quimisorbida. Este fenómeno no se ha puesto de manifiesto en nuestros catalizadores en el estudio que aqui se recoge. Por este motivo es por el que se han usado los valores obtenidos con este gas como una medida mas correcta para el cálculo de la dispersión y tamaño medio de partícula metálica.

En las Tablas 3.3 y 3.4 se recogen las características de una serie de catalizadores obtenidos con carbones de las series C y H que se diferencian en su superficie aparente y textura



porosa. En ellas puede observarse que se obtienen diferentes valores de  $\underline{D}$  en función del tratamiento de reducción y de la naturaleza del carbón utilizado como soporte; además, mientras que en algunos casos los valores de  $\frac{H}{Pt}$  y  $\frac{CO}{Pt}$  son bastante coincidentes, en otros se observa una apreciable diferencia. Por ello, con objeto de ver la variación de la relación:

$$\frac{\text{moléculas de CO adsorbidas}}{\text{átomos de Pt}}$$

en función de la dispersión metálica (la cual, como ya se indicó, la suponemos coincidente con los valores de  $\frac{H}{Pt}$ ), en la Figura 3.14 se ha representado la relación  $\frac{CO}{Pt}$  en función de  $\frac{H}{Pt}$ . En la citada Figura se observa que, hasta un valor de la dispersión comprendido entre 0'23-0'27, los valores de las relaciones  $\frac{CO}{Pt}$  y  $\frac{H}{Pt}$  son bastante coincidentes, ya que se pueden ajustar a una recta con pendiente muy próxima a la unidad. Sin embargo, a partir del límite mencionado y hasta una dispersión de aproximadamente 0'50 los valores de la relación  $\frac{CO}{Pt}$  se hacen menores que los de  $\frac{H}{Pt}$ . Todo ello quiere decir que no todos los átomos de Pt superficiales son cubiertos por el mismo número de moléculas de CO.

Como puede verse también en la misma Figura, las parejas de valores  $(\frac{H}{Pt}, \frac{CO}{Pt})$  pueden ajustarse a una línea recta para valores de  $\frac{H}{Pt}$  comprendidos entre 0'23-0'50.

El ajuste se ha realizado por el método de los mínimos cuadrados aplicado a las parejas de valores que en las Tablas 3.3 y 3.4 se señalan con un asterisco. El resultado obtenido es una recta cuya pendiente es de 0'62 con un coeficiente de correlación lineal de 0'96 (para 21 parejas de valores) lo que

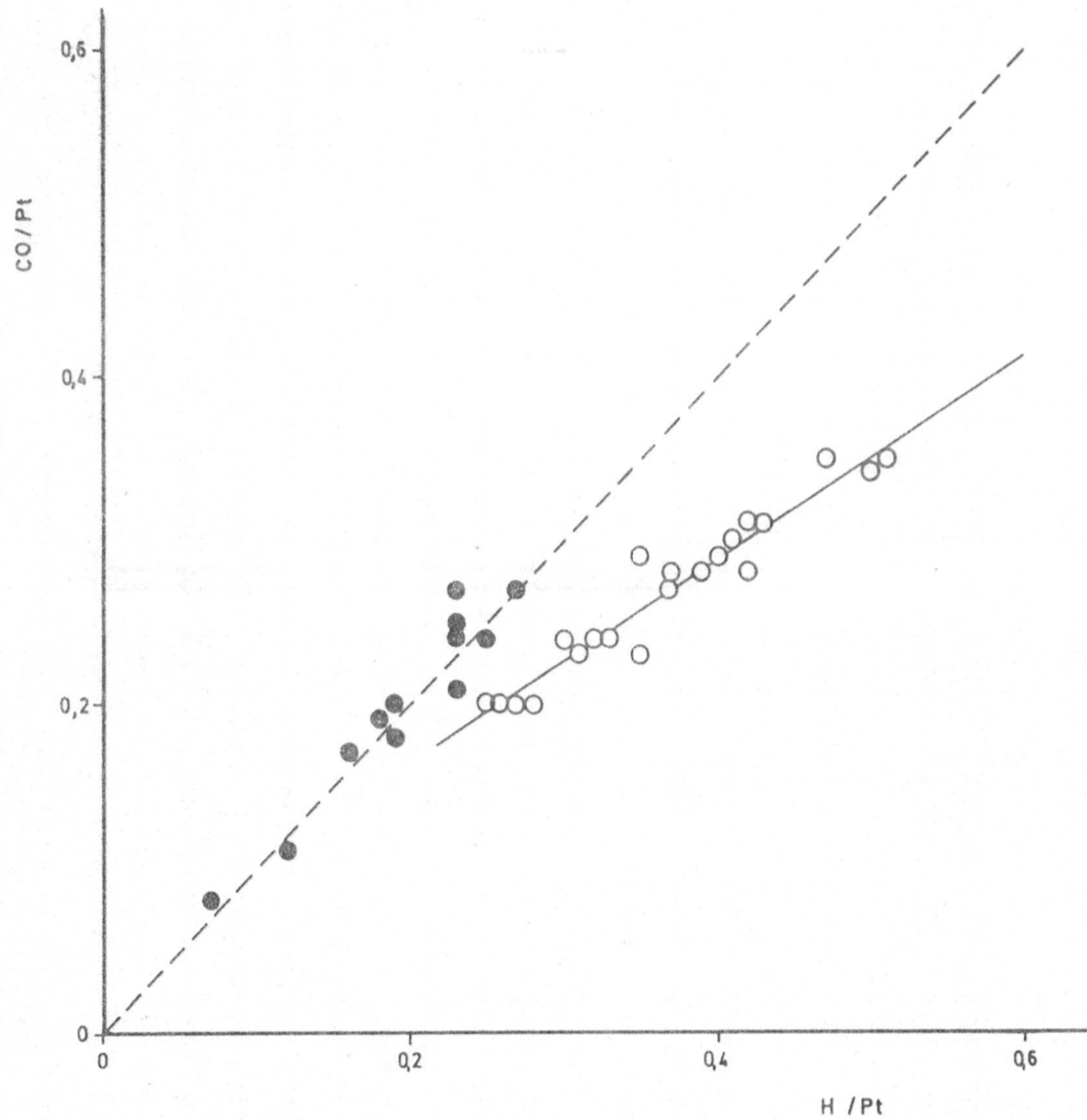


FIGURA 3.14.- Comparación de las relaciones  $\frac{CO}{Pt}$  y  $\frac{H}{Pt}$ . Los símbolos abiertos corresponden a los puntos que se ajustan a una recta de pendiente 0'62, mientras que los símbolos cerrados se ajustan a una recta de pendiente 1.

indica un nivel muy significativo, según se deduce de la aplicación del método de la "t de student". El valor de la pendiente obtenido indica que para el rango de dispersiones anteriormente señalado (0'23-0'50) se quimisorben 0'62 moléculas de CO por átomo de Pt superficial, lo que puede indicar que al aumentar la dispersión metálica por encima de 0'23 y hasta aproximadamente 0'50 aumenta también la participación de la forma puente para el CO quimisorbido; o bien, al aumentar la dispersión se han desarrollado planos cristalográficos en las partículas de Pt en los que el empaquetamiento de las moléculas de CO quimisorbidas linealmente disminuye.

En principio, el hecho de que al aumentar la dispersión metálica lo haga también la participación de forma puente para el CO quimisorbido puede estar en contradicción con el trabajo de Dörling y Moss (168) anteriormente citado; sin embargo, hay que tener en cuenta que se trata de un sistema distinto, Pt/SiO<sub>2</sub> y que la máxima dispersión conseguida por estos autores (la cual ha sido calculada por nosotros a partir de sus datos) es de 0'25. Los resultados que se exponen en esta Memoria están más de acuerdo con aquellos publicados por Gruber (166) para catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es sabido que el carbón puede ser un conductor electrónico y, por tanto, facilitar la transferencia electrónica hacia el Pt, la cual se vería además incrementada con la disminución del tamaño de partícula del metal. Esto daría lugar a un aumento en la participación del CO quimisorbido en forma puente ya que esta estructura necesitaría de la donación de electrones por el Pt. También cabría pensar que la disminución del tamaño de cristal de Pt aumentaría la proporción de átomos en los bordes del cristal y las imperfecciones, que actuarían como donantes electrónicos, favoreciendo el enlace en forma puente del CO sobre estos pequeños cristallitos metálicos. Los hechos

analizados hasta ahora nos han llevado a usar la quimisorción de  $H_2$  para tener una medida mas real de la dispersión y tamaño medio de partícula metálica, como habíamos comentado anteriormente. Además, en la bibliografía (78, 174, 175), se recomienda el uso de este gas para el conocimiento de estos parámetros, ya que la relación:

$$\frac{H \text{ adsorbido}}{Pt \text{ superficial}}$$

tiene un valor unidad, siendo prácticamente independiente del tamaño de partícula y de la naturaleza del soporte. Por todo ello, de ahora en adelante, al referirnos a los valores de  $\underline{D}$  o  $\underline{d}$  se entenderá que son aquellos que fueron determinados con  $H_2$ . De todas formas hay que insistir en la buena concordancia de valores obtenidos por quimisorción de hidrógeno y monóxido de carbono en las muestras con grado de dispersión relativamente bajo ( $\leq 0'23$ ).

De los datos expresados en las Tablas 3.3 y 3.4 puede apreciarse que los valores de  $\underline{D}$  prácticamente no varían cuando los catalizadores fueron reducidos a 673K durante 1 o 12 horas, resultando también unos valores similares a los anteriores si la reducción era llevada a cabo a 773K durante 1 hora.

Sin embargo, al reducir los catalizadores durante 12 horas a 773K hay una considerable disminución en la dispersión metálica o bien un aumento en el tamaño medio de partícula metálica; es decir, se produce una apreciable sinterización. Con objeto de conocer cuantitativamente la disminución en el valor de  $\underline{D}$ , cuando la reducción se lleva a cabo durante 12 horas a 673K y 773K, en la Tabla 3.5 se recogen los correspondientes datos. El crecimiento de los cristalitos metálicos o sinterización de los

catalizadores soportados, cuando éstos son tratados a altas temperaturas, se ha señalado frecuentemente en la bibliografía (176 a 178). Fundamentalmente se ha propuesto dos mecanismos básicos por los que ocurre esta sinterización. Primeramente, se ha sugerido que los pequeños cristalitas metálicos migran sobre el soporte en un proceso análogo al movimiento Browniano en dos dimensiones (179 a 181); debido a la colisión de estos cristalitas hay un crecimiento del tamaño de los mismos por coalescencia y aunque los cristalitas mas grandes tienen muy poca movilidad, crecen en tamaño debido a la mayor movilidad de los mas pequeños. Dependiendo de las condiciones de sinterización, el paso limitante puede ser la difusión superficial o la coalescencia. El segundo mecanismo que puede justificar la sinterización de los cristalitas metálicos supone que se produce una evaporación de átomos o grupos de átomos metálicos desde los pequeños cristalitas, los cuales se condensan sobre los mas grandes. Este es el modelo denominado de "maduración de Ostwald" y de acuerdo con él, los pequeños cristalitas decrecen en tamaño mientras que los mas grandes aumentan el suyo.

Como puede apreciarse en la Tabla 3.5 el % de pérdida en dispersión disminuye en las dos series (C y H); esta disminución sigue, en general, el mismo sentido que el aumento (ver Tabla 3.1) en  $V_p \phi > 7.5$  nm ( como se hizo constar anteriormente, el volumen de microporos no va a jugar un papel importante en la dispersión del platino). Es decir, a mayor volumen de meso y macroporos del soporte le corresponde una menor sinterización; este hecho puede ser explicado por cualquiera de los dos mecanismos anteriormente citados, ya que al aumentar la superficie del soporte las distancias entre dos partículas metálicas se harán mayores y se verá, por tanto, mas dificultada la difusión superficial de las mismas

TABLA 3.5

DISMINUCION DE LA DISPERSION METALICA AL AUMENTAR LA  
TEMPERATURA DE REDUCCION

Catalizador	D		Disminución de D (%)
	673K-12 h	773K-12 h	
C1-0,94% Pt	0,18	0,07	61
C2-0,85% Pt	0,51	0,23	55
C3-0,89% Pt	0,42	0,25	40
C4-0,96% Pt	0,30	0,19	37
-----			
H2-0,93% Pt	0,50	0,23	54
H3-0,88% Pt	0,35	0,27	23
H4-0,80% Pt	0,33	0,23	30
H5-0,86% Pt	0,26	0,23	12

o de los átomos metálicos.

Por otra parte, puede deducirse de los datos de la Tabla 3.5 que, en general, la sinterización es sensiblemente menor en aquellos catalizadores cuyo soporte proviene de hueso de aceituna (serie H).

Sin embargo, cuando la disminución de la dispersión se representa en función de  $V_p$   $\phi > 7.5$  nm (Figura 3.15) se encuentra que los puntos experimentales están definidos por una sola línea recta, lo que indica que, a igualdad de este volumen de poros, la reducción en la sinterización sería la misma en los dos materiales carbonosos. Es decir, los soportes de la serie H estabilizan mejor a los cristalitas de Pt al aumentar la temperatura de reducción entre 673K y 773K durante 12 horas, solo por el hecho de poseer un mayor volumen de meso y macroporos.

A la vista de estos resultados, se ha escogido como tratamiento de reducción más idóneo para los estudios posteriores el de 673K durante 12 horas, ya que con el mismo se consiguen mayores valores de  $\underline{D}$ , y al ser el tiempo de 12 horas se asegura una buena limpieza de la superficie metálica.

Como puede apreciarse en las Tablas 3.3 y 3.4, cuando los catalizadores son reducidos a 673K durante 12 horas, los valores de  $\underline{D}$  en la serie C varían entre 0.51 y 0.18 y en la serie H entre 0.50 y 0.26, con unos tamaños medios de partícula metálica comprendidos entre 2.1 y 6.0 nm y 2.2 y 4.2 nm, respectivamente. En el caso de estos catalizadores, no cabe esperar que se den interacciones específicas entre el compuesto de Pt usado en la impregnación y el soporte carbonoso (el Pt se encuentra

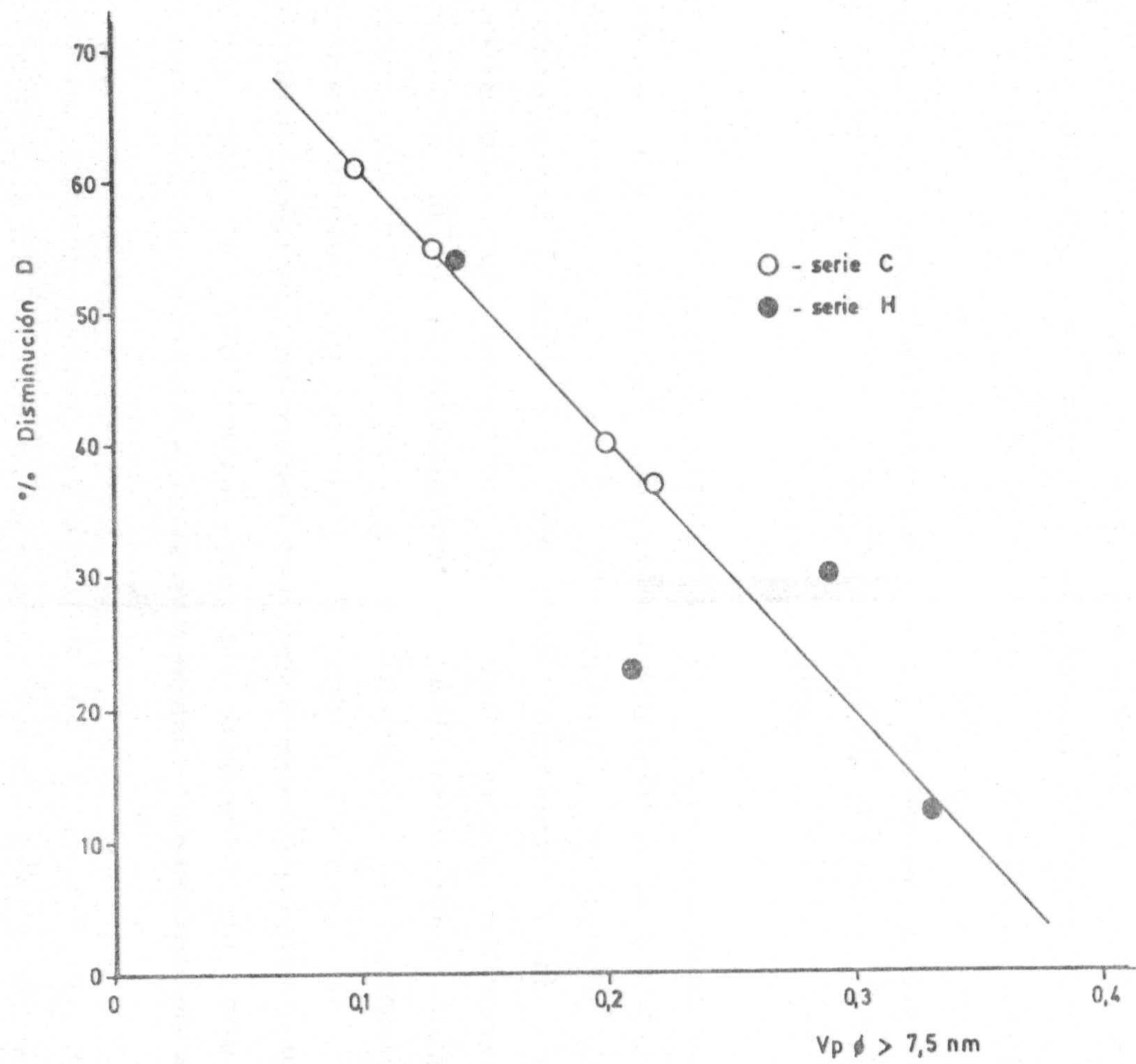


FIGURA 3.15.- Relación entre la disminución de dispersión (%) del catalizador y el volumen de meso y macroporos del soporte.



en el ácido cloroplatínico como anión); por tanto, la dispersión del Pt conseguida se verá afectada por la estructura física del soporte, es decir, por la superficie y porosidad del mismo.

A la hora de relacionar los valores de  $\underline{D}$  con las propiedades superficiales del soporte no se ha encontrado ninguna relación entre  $\underline{D}$  y la superficie aparente del mismo, ya que en ésta estarán incluidos los microporos y éstos, con bastante probabilidad, no serán accesibles al compuesto de Pt usado. Sin embargo, como puede verse en la Figura 3.16a, existe una relativamente buena concordancia entre  $\underline{D}$  y el volumen de meso y macroporos del soporte ( $V_p \phi > 7.5 \text{ nm}$ ), tanto para los catalizadores de la serie C como para los de la serie H.

Se puede sugerir el siguiente modelo para el proceso de impregnación: la eliminación de las moléculas del disolvente concentra la disolución impregnante hasta el punto en que la cristalización del compuesto metálico comienza, proveyendo un núcleo en aquellos poros que aún contienen la disolución. El secado posterior hace cristalizar el compuesto de Pt en una proporción que depende del volumen de la disolución en los poros al principio de la cristalización. Por tanto, el tamaño medio del cristal de Pt formado mediante la reducción, estará simplemente relacionado con la cantidad de sal depositada en los poros y concretamente en los meso y macroporos.

En la Figura 3.16a se observa que  $\underline{D}$  alcanza un máximo para un valor de  $V_p \phi > 7.5 \text{ nm}$  comprendido entre  $0.13$  y  $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , habiendo una disminución paulatina de  $\underline{D}$  al aumentar el volumen de poros por encima de los valores anteriormente indicados. Este hecho, junto con la forma en que se han obtenido las dos series

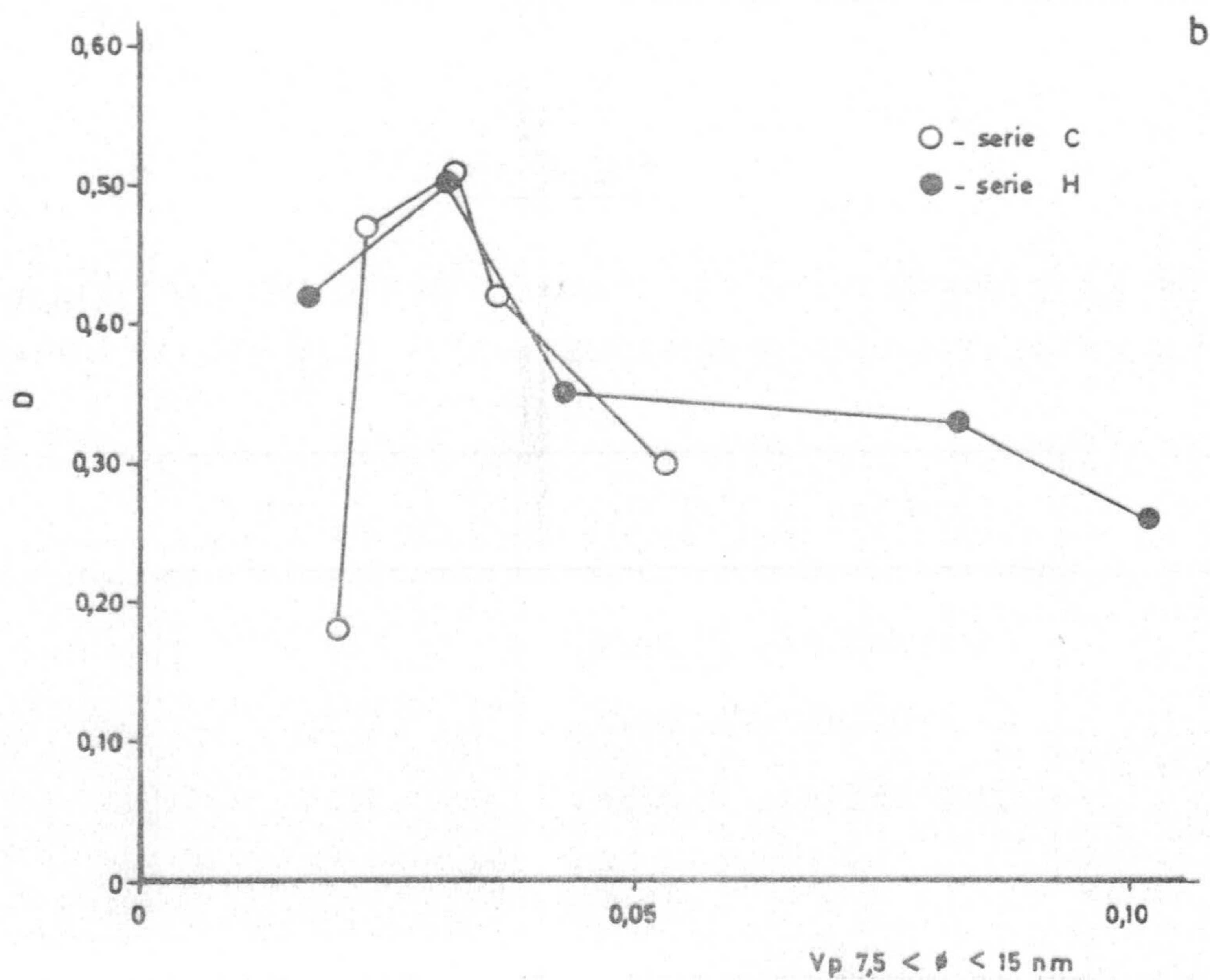
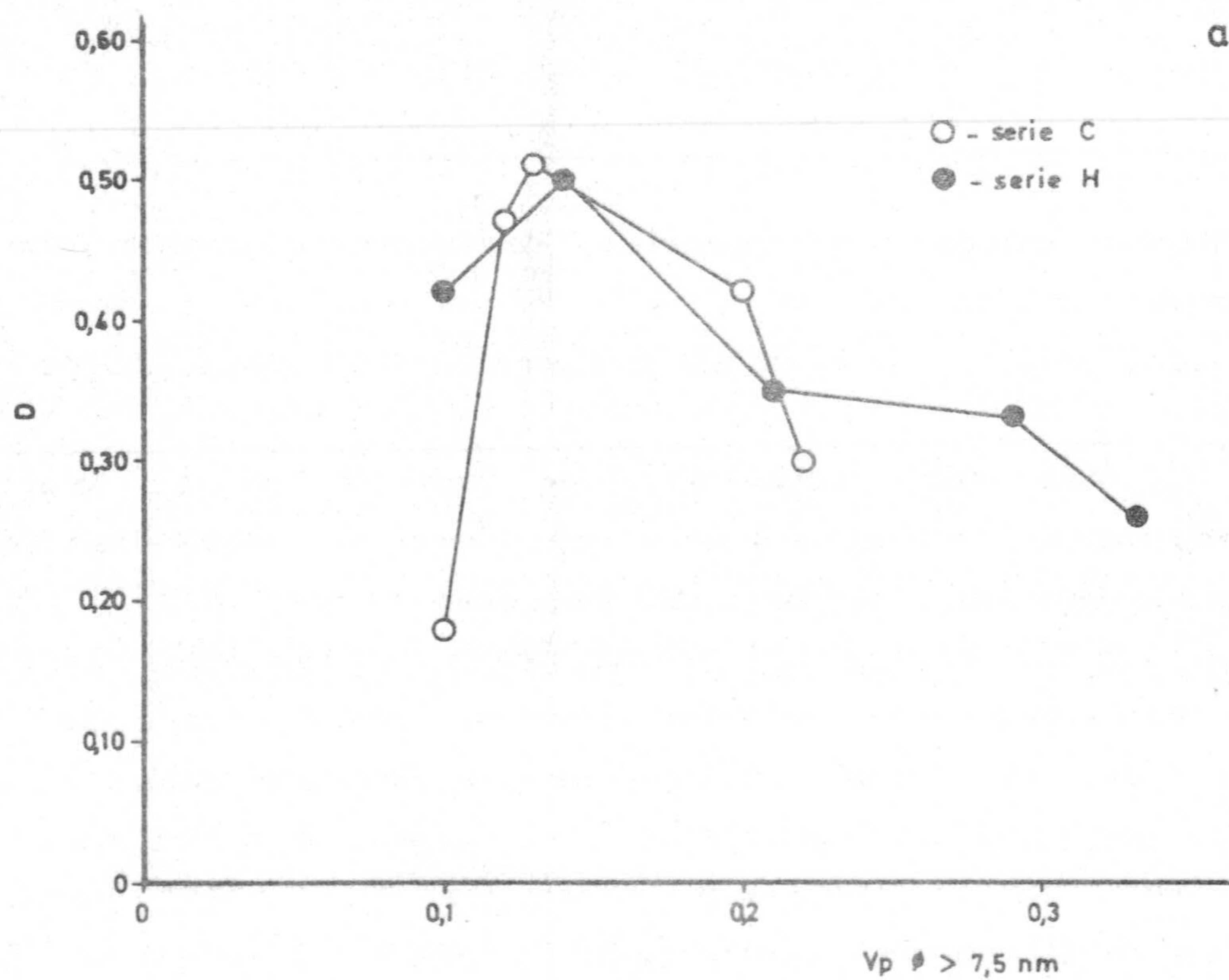


FIGURA 3.16.- a) Relación entre la dispersión del catalizador y el volumen de meso y macroporos del soporte.

b) Relación entre la dispersión del catalizador y el volumen de poros de diámetro comprendido entre 7'5 y 15 nm.

de carbones usados como soportes, nos llevó a pensar que existiría un tamaño crítico de poros que haría que la dispersión del Pt conseguida, según el método de preparación utilizado, fuese máxima.

Mas aún, como se hizo constar en el Apartado 3.1, los resultados de porosimetría de mercurio mostraban claramente una evolución de volumen de mesoporos entre 7'5 y 15 nm que era muy similar en las dos series. Para limitar aún mas el intervalo de porosidad mas relevante en su efecto sobre la dispersión del Pt, en la Figura 3.16b se ha representado la dispersión de todos los catalizadores frente al volumen de poros en el intervalo 7'5-15 nm. La concordancia ahora es aún mejor para las dos series de catalizadores, confirmando la predicción anterior. Es decir, este parece ser el rango de poros de tamaño crítico como para conseguir una dispersión máxima.

TABLA 3.6

VALOR DE LA DISPERSION Y DEL TAMAÑO MEDIO DE PARTICULA METALICA EN CATALIZADORES REDUCIDOS A 673K DURANTE 12 HORAS

Catalizador	D (H <sub>2</sub> )	$\bar{d}$ (H <sub>2</sub> ) (nm)
C1-0'94% Pt	0'18	6'0
C1.1-0'79%Pt	0'47	2'3
C2-0'85% Pt	0'51	2'1

Con objeto de comprobar este tamaño crítico de poros, la muestra C1 fue activada según se indica en el Apartado 2.1; el método seguido hizo modificar la textura porosa, aumentando el número de mesoporos, como ya se señaló en el Apartado 3.1. Los resultados de quimisorción, para el catalizador C1.1-0'79%Pt, se expresan en la Tabla B.34 y, a partir de ellos, se han calculado los datos de la Tabla 3.6; donde aparecen también los datos correspondientes a los catalizadores C1-0'94% Pt y C2-0'85% Pt.

En ella podemos ver que el aumento del volumen de mesoporos en el intervalo de 7'5 a 15 nm en esta muestra (veáse Figura 3.16) hace aumentar  $\underline{D}$  o bien disminuir  $\underline{d}$ , aproximándose a los valores encontrados para la muestra C2-0'85% Pt.

Como conclusión a lo comentado hasta ahora se puede deducir que con los carbones obtenidos a partir de cáscara de almendra y hueso de aceituna, se puede obtener una gran variedad en el grado de dispersión del Pt depositado sobre ellos (desde  $D = 0'18$  a  $D = 0'51$ ), variando únicamente el volumen de poros en un intervalo estrecho de los mesoporos (7'5 a 15 nm en diámetro), siempre que los catalizadores se preparen por el método de impregnación incipiente usando ácido hexacloroplatínico disuelto en una mezcla benceno-etanol (4:1 en volumen). La variación en el volumen de poros dentro del intervalo anteriormente citado, va a conseguirse en función del método de activación empleado con la materia prima.

Como ya se hizo constar anteriormente, todos los catalizadores a los que nos hemos referido hasta ahora fueron desgasificados durante 1 hora después de que fuesen reducidos. La desgasificación se realizó siempre 50 grados por debajo de la temperatura de reducción.

Con objeto de conocer la influencia del tiempo de desgasificación en la cantidad quimisorbida de  $H_2$  y  $CO$ , se realizó una serie de experiencias con el catalizador C2-0'83% Pt, aumentando el tiempo de desgasificación a 5 horas. Los datos de las isothermas de adsorción se recogen en las Tablas B.35 y B.36 del Apéndice B.

A partir de estos datos se han obtenido los resultados que aparecen en la Tabla 3.7, en la que también se recogen, a efectos comparativos, los resultados obtenidos con el mismo catalizador después de desgasificarlo durante 1 hora. En dicha Tabla puede apreciarse que no hay variaciones apreciables al desgasificar 1 o 5 horas, concordando estos resultados con los encontrados en la bibliografía. Sin embargo, se observa un ligerísimo aumento en el valor de  $\frac{H}{P_t}$ , lo que podría indicar una mejor limpieza en la superficie metálica; esto llevaría, además, de acuerdo con lo comentado anteriormente, a un ligero descenso en el valor de la relación  $\frac{CO}{P_t}$ .

Por tanto, como no se ha encontrado un aumento apreciable en los valores de  $\underline{D}$  con el tiempo de desgasificación, los catalizadores, una vez reducidos a 673K durante 12 horas, se desgasificaron durante 1 hora, tiempo suficiente para limpiar la superficie metálica, de acuerdo con los resultados de la Tabla 3.7.

Por otra parte, con objeto de conocer la influencia del método de preparación de los catalizadores en la dispersión metálica obtenida, se ha preparado uno de ellos por un método de "adsorción", tal como se indicó en el Apartado 2.3; se trata del catalizador C2A-0'92% Pt, para el que el disolvente utilizado fue benceno-etanol (4:1, en volumen) y usándose ácido hexacloroplátinico como precursor. Los datos de las isothermas de adsorción

TABLA 3.7

EFFECTO DEL TIEMPO DE DESGASIFICACION SOBRE LAS CANTIDADES QUIMISORBIDAS  
DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

Catalizador	Tratamiento reducción		Tiempo desgasificación (h)	cantidad quimisorbida ( $\mu\text{mol ads.g cat}^{-1}$ )		Dispersión (D)	
	T (K)	t (h)		H <sub>2</sub>	CO	H	CO
						Pt	Pt
C2-0'83% Pt	773	1	1	11'0	17'0	0'52	0'40
	773	1	5	11'8	17'0	0'55	0'40
	773	12	1	4'9	11'5	0'23	0'27
	773	12	5	5'4	10'0	0'25	0'23

se encuentran en las Tablas B.37 a B.40. Además, se preparó otro catalizador por impregnación del mismo compuesto de Pt disuelto en agua destilada (C3(H<sub>2</sub>O)-0'91% Pt).

Los datos de las isothermas de adsorción se recogen en la Tabla B.41. A partir de dichas isothermas se han obtenido los resultados que se incluyen en la Tabla 3.8. De ella puede deducirse que cuando el método de impregnación incipiente produce una alta dispersión de Pt, como es el caso del catalizador C2-0'85% Pt reducido a 673K durante 1 o 12 horas o reducido a 773K durante 1 hora, el método de "adsorción" da dispersiones menores, como puede comprobarse en la citada Tabla. Sin embargo, cuando la reducción se realiza a 773K durante 12 horas (condiciones que producen una apreciable sinterización de las partículas de Pt, como ya se hizo constar anteriormente), tanto el método de impregnación incipiente como el de "adsorción" conducen a valores de  $\underline{D}$  similares. Parece ser, por tanto, que los dos métodos usados producen partículas de Pt con la misma facilidad para sinterizarse cuando se emplean unas condiciones mas drásticas de reducción.

En la Tabla 3.8 puede verse también que no hay diferencias entre los valores de  $\frac{H}{Pt}$  y  $\frac{CO}{Pt}$  para los catalizadores C3-0'89% Pt y C3(H<sub>2</sub>O)-0'91% Pt; es decir, se consiguen dispersiones iguales al preparar los catalizadores por el método de impregnación incipiente empleando ácido hexacloroplatínico disuelto en benceno-etanol (4:1 en volumen) o en H<sub>2</sub>O. El resultado obtenido con estos catalizadores puede parecer sorprendente en principio, ya que, debido a la menor constante dieléctrica de la mezcla benceno-etanol, cabría esperar que el soluto se encontrara sin disociar y, por tanto, que la interacción con la superficie del adsorbente fuera "no específica"; esto conduciría a una mayor dispersión

TABLA 3.8

INFLUENCIA DEL METODO DE PREPARACION EN LA DISPERSION DEL CATALIZADOR

Catalizador	Tratamiento Reducción		Cantidad quimisorbida ( $\mu\text{mol ads.g cat}^{-1}$ )		Dispersión (D)	
	T (K)	t (h)	$\text{H}_2$	CO	$\frac{\text{H}}{\text{Pt}}$	$\frac{\text{CO}}{\text{Pt}}$
C2-0'85% Pt	673	1	10'1	15'0	0'47	0'35
	673	12	11'4	15'5	0'51	0'35
	773	1	11'0	17'0	0'52	0'40
	773	12	4'9	11'5	0'23	0'27
C2A-0'92% Pt	673	1	9'2	14'0	0'39	0'30
	673	12	10'0	14'0	0'42	0'30
	773	1	9'6	14'0	0'41	0'30
	773	12	5'8	12'0	0'25	0'25
C3-0'89% Pt	673	12	9'6	13'0	0'42	0'28
C3( $\text{H}_2\text{O}$ )-0'91%Pt	673	12	9'5	13'0	0'41	0'28



que cuando la impregnación se realiza en  $H_2O$ , ya que en este último caso el compuesto de Pt estará disociado (el Pt forma parte del anión) y la adsorción estará mas localizada sobre la superficie del carbón, conduciendo a la formación de agregados moleculares sobre la superficie del mismo, lo que daría lugar a una disminución en el valor de  $\underline{D}$ . Por tanto, y de acuerdo con los resultados de la Tabla 3.8, parece ser que, tanto si se usa como disolvente el agua o la mezcla benceno-etanol, la interacción del ácido hexacloroplatínico con la superficie del carbón es "no específica".

Por otra parte, es sabido (182) que la adsorción de solutos aniónicos por un carbón activo se ve muy afectada por la presencia en éste de complejos superficiales de oxígeno, los cuales hacen decrecer la cantidad adsorbida. Por ello el que se obtenga un valor similar de  $\underline{D}$  en los dos casos últimamente citados, nos indicaría que la superficie del C3 estaría bastante libre de complejos de oxígeno, como lo indica el valor del pH de este carbón, que resultó ser de 8'26 (obtenido según lo indicado en el Apartado 2.2.4). El que este carbón presente un pH básico es lógico, pues el método de obtención del mismo, al igual que los demás de su serie, se realizó por activación con  $CO_2$  y es sabido (133), que este gas activante produce una apertura de poros y un aumento de la superficie aparente, sin apenas fijar complejos superficiales de oxígeno.

Como resumen de lo expuesto hasta ahora, se puede indicar que, al preparar catalizadores de Pt con estos carbones a partir de ácido hexacloroplatínico, se consiguen dispersiones mayores usando el método de impregnación incipiente en vez del de "adsorción"; no habiéndose encontrado diferencias al usar como disolvente la mezcla benceno-etanol (4:1 en volumen) o agua.

Con objeto de conocer la influencia del compuesto de Pt de partida en la dispersión metálica alcanzada en el catalizador, una vez reducido, algunos de los carbones empleados como soporte para el  $H_2$  ( $PtCl_6$ ) se utilizaron para depositar sobre ellos Pt a partir del compuesto  $(Pt(NH_3)_4)Cl_2$ . Este compuesto, al no ser soluble en la mezcla benceno-etanol usada con el ácido hexacloroplatínico, se empleó solamente disuelto en agua; en estas condiciones, el compuesto estará disociado, estando el Pt formando parte del catión. Los datos de las isotermas de adsorción de  $H_2$  y CO sobre los catalizadores preparados a partir de esta sal y reducidos posteriormente, se encuentran en las Tablas B.42 a B.50 del Apéndice B. A partir de ellos se han obtenido los resultados que se exponen en la Tabla 3.9, en la que también se recogen de nuevo los resultados del C3-0'89% Pt, al objeto de hacer más fácil la comparación. Como ya se comentó anteriormente, la impregnación del C3, con una disolución acuosa de ácido hexacloroplatínico, producía una dispersión similar a la obtenida cuando este compuesto se disolvía en la mezcla benceno-etanol; por tanto, podemos comparar perfectamente los dos catalizadores C3-0'89% Pt y C3-1'32% Pt(N) -- que se recogen en la Tabla 3.9. De esta comparación se deduce que los valores de  $\underline{D}$  obtenidos en el caso del catalizador C3-1'32% Pt(N) son bastante pequeños a las temperaturas y tiempos de reducción que se indican en la Tabla. La disminución en los valores de  $\underline{D}$  (que son entre 5 y 6 veces menores que los correspondientes al catalizador C3-0'89% Pt) no puede explicarse en base al mayor contenido en Pt del catalizador C3-1'32% Pt(N), sino que debe estar relacionada con el tipo de sal usado en la preparación del catalizador. Así, en la bibliografía se encuentra (140) que, generalmente, los catalizadores de Pt preparados a partir del complejo  $(Pt(NH_3)_4)^{2+}$  dan lugar a dispersiones menores que cuando se utiliza el  $(PtCl_6)^{2-}$  como precursor.

TABLA 3.9

CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES DE Pt PREPARADOS POR DIFERENTES METODOS A PARTIR DE CLORURO DE TETRAMIN PLATINO (II)

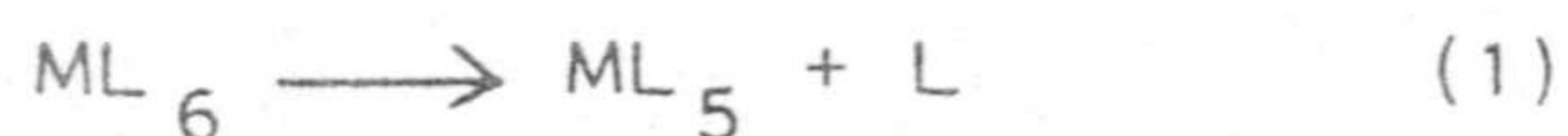
Catalizador	Tratamiento reducción		Cantidad quimisorbida ( $\mu\text{mol ads.g cat.}^{-1}$ )		Dispersión (D)		Tamaño medio metálico $\bar{d}$ (nm)		
	T (K)	t (h)	H <sub>2</sub>	CO	H/Pt	CO/Pt	H/Pt <sub>s</sub>	CO/Pt <sub>s</sub> =1/1	DRX
C3-0'89% Pt	673	1	9'8	14'0	0'43	0'31	2'5	3'5	-
	673	12	9'6	13'0	0'42	0'28	2'6	3'9	-
	773	1	9'0	13'0	0'39	0'28	2'8	3'9	-
	773	12	5'6	11'0	0'25	0'24	4'3	4'5	-
C3-1'32% Pt(N)	673	1	2'6	4'0	0'08	0'06	13'5	18'0	-
	673	12	2'6	4'0	0'08	0'06	13'5	18'0	14'1
	773	1	2'6	4'5	0'08	0'06	13'5	18'0	-
	773	12	1'4	3'0	0'04	0'04	27'0	27'0	-
C3A-0'68% Pt(N)	673	12	2'1	4'0	0'12	0'11	9'0	9'8	12'0
C3Ab-1'18% Pt(N)	673	12	2'4	4'0	0'08	0'07	13'5	15'4	14'1
C3oxA-1'26% Pt(N)	673	12	1'2	3'0	0'04	0'05	27'0	21'6	18'2
C3ox500A-0'73% Pt(N)	673	12	1'0	3'0	0'05	0'08	21'6	13'5	22'3
H5A-0'79% Pt(N)	673	12	1'0	2'0	0'05	0'05	21'6	21'6	18'2
* C3A-0'68% Pt(N)	673	12	11'8	13'8	0'68	0'40	1'6	2'7	-

\* Calentado, antes de la reducción, con He a 673K durante 2 horas.

Este hecho ha sido explicado de dos formas que comentamos a continuación:

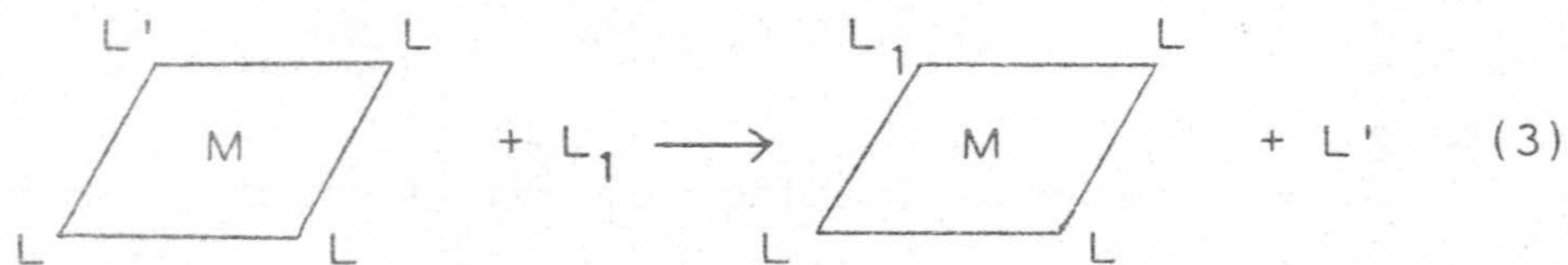
Los complejos de Pt con estructura plano-cuadrada, en el caso de utilizar alúmina como soporte, tienen una menor capacidad para adsorberse que aquellos con estructura octaédrica (183), conduciendo ésto a dispersiones menores.

En el caso de complejos octaédricos la reacción de desplazamiento de un ligando involucra una reacción en dos fases, del tipo siguiente:



La fase (1) implica una disociación del enlace M-L que, como es lógico, depende de la fortaleza del mismo, la cual puede predecirse fácilmente de una forma cualitativa a partir de la serie espectroquímica (184).

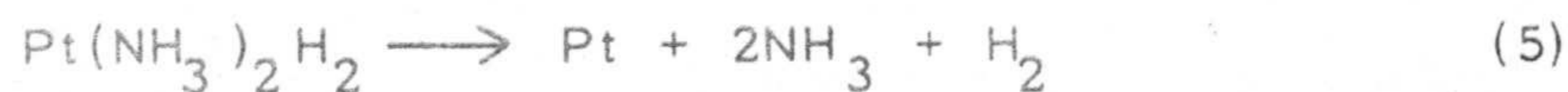
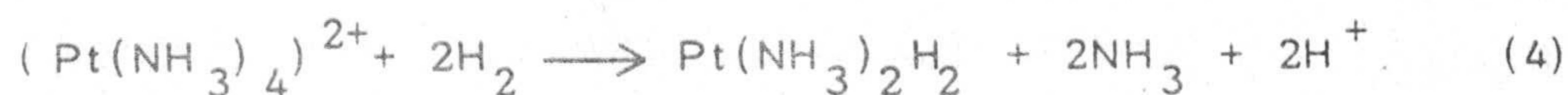
En el caso de los complejos plano-cuadrados de Pt, la adsorción debe producirse a través de un mecanismo de sustitución trans, de acuerdo con el esquema:



Existiendo también una serie en la que los ligandos se clasifican en función de su efecto trans (184).

Lo que acabamos de decir, se refiere a los resultados y argumentos correspondientes al caso de la alúmina como soporte. Como es lógico, en el caso de nuestros carbones activos no se van a presentar grupos similares a los que posee la alúmina en su superficie, por lo que este mecanismo para explicar la menor dispersión obtenida con el complejo catiónico  $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$  en nuestro caso, habría de ser comprobado.

Otro mecanismo que ha sido aducido por Dalla Betta y Boudart (185), basándose en los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja, realizados durante el proceso de reducción de catalizadores de Pt soportados en zeolita y, preparados a partir de  $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$  es el siguiente: El complejo de Pt citado, inicialmente bipiramidal con dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , pierde esta simetría por adsorción sobre la zeolita después de la deshidratación a alta temperatura. Cuando la muestra se calienta en atmósfera de  $\text{H}_2$ , el complejo se descompone, produciéndose al mismo tiempo un consumo de  $\text{H}_2$  por parte de la muestra y dándose las siguientes reacciones:



El hidruro neutro de Pt formado es inestable y, por tanto, móvil, lo que conduce a una aglomeración de las partículas de Pt y a unos valores muy pequeños de la dispersión. Por el contrario, si el catalizador es previamente calentado en  $\text{O}_2$  o

en He a 623K antes de reducirlo, no hay formación del hidruro inestable formado en la reacción (4) y el complejo de Pt oxidado permanece iónicamente enlazado a la superficie del soporte, obteniéndose una mayor dispersión. Este mecanismo es el que nos parece mas probable para explicar las bajas dispersiones obtenidas en nuestro caso.

Con objeto de comprobar el efecto del método de preparación del catalizador sobre la dispersión  $\underline{D}$ , se preparó el catalizador C3A-0'68% Pt(N), mediante "adsorción" del  $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$  en disolución acuosa.

En la Tabla 3.9 puede observarse que hay un ligero aumento de la dispersión de Pt obtenida en comparación al C3-1'32% Pt(N). Este aumento en el valor de D, puede ser debido al menor contenido en Pt del catalizador C3A-0'68% Pt(N), lo que conduciría a una menor aglomeración de las partículas de Pt en este caso.

Benesi, Curtis y Studer (186) han señalado, en el caso de catalizadores  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ , que pueden conseguirse altas dispersiones si se añade  $\text{NH}_4\text{OH}$  a la disolución, con objeto de mantener un pH próximo a 9, lo cual crea una carga superficial negativa que hace incrementar la capacidad de adsorción para el ión  $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ . Por esta razón se preparó el catalizador C3Ab-1'18% Pt(N) según se indicó en el Apartado 2.3. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 3.9 y, como puede observarse, no hay ninguna ventaja, en cuanto a dispersión se refiere, en emplear en la preparación del catalizador un medio básico.

Como el complejo  $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$  en disolución acuosa se encontrará disociado, se pensó que la presencia de complejos de oxígeno de carácter ácido en la superficie del carbón podría conducir a una mejor adsorción del complejo catiónico, lo cual se produciría mediante un proceso de intercambio iónico. Por tal motivo se prepararon los soportes C3ox y C3ox500 de acuerdo con lo indicado en el Apartado 2.1. el pH obtenido para estos carbones resultó ser de 4'57 y 6'26, respectivamente (el pH del C3 era de 8'26). Los resultados de dispersión obtenidos cuando se depositó Pt sobre ellos son bastante bajos (Tabla 3.9), lo que podría explicarse debido a que la fortaleza ácida de los grupos superficiales de oxígeno no es lo suficientemente alta como para que haya un intercambio iónico efectivo entre el  $\text{H}^+$  y el  $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ , conduciendo a la baja dispersión observada.

También la Tabla 3.9 recoge los valores obtenidos con el catalizador H5A-0'79% Pt(N) ya que el carbón H5 presenta una superficie semejante a la del C3 y un volumen de meso y macroporos algo mayores. El valor de dispersión obtenido es alrededor de la mitad de aquel que se obtuvo con el C3A-0'68% Pt(N). Esto indica que, en el caso de emplear el compuesto  $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$  como precursor, la porosidad del soporte también influye en la dispersión metálica obtenida (ver Figura 3.16) tal y como se puso de manifiesto en el caso de los catalizadores preparados a partir del  $\text{H}_2(\text{PtCl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , aunque en el caso del complejo aminado no se realizó un estudio tan exhaustivo.

En el caso de los catalizadores preparados a partir del complejo  $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$  y dado que las dispersiones eran bajas, el método de DRX para determinar el tamaño medio de partícula metálica de los catalizadores una vez reducidos, dio muy buenos

resultados como puede observarse en la Tabla 3.9, coincidiendo prácticamente estos valores con los obtenidos mediante quimisorción de gases. En el caso de los demás catalizadores en los que se obtenían dispersiones bastante mas altas, los difractogramas obtenidos daban un pico de difracción (111) muy pequeño y excesivamente ancho, que hacía que la medición del tamaño medio de partícula fuese excesivamente difícil. Hay que recordar que, aproximadamente por debajo de 4 nm de diámetro, el método de DRX no puede ser utilizado, ya que este no es sensible para las partículas inferiores a ese tamaño.

Con objeto de comprobar la idea de Dalla Betta y Boudart, comentada anteriormente, de que la reducción directa de los catalizadores de Pt preparados a partir de  $(Pt(NH_3)_4)Cl_2$ , conduce a una aglomeración de las partículas metálicas, debido a la movilidad del hidruro inestable formado inicialmente, el catalizador C3A-0'68% Pt(N) se calentó hasta 673K en una corriente de helio, siguiendo el ciclo normal de calentamiento. La temperatura máxima se mantuvo 2 horas, después de las cuales se cambió el flujo de helio por hidrógeno y se redujo el catalizador durante 12 horas.

Los resultados de quimisorción de  $H_2$  y CO a 298K se incluyen en la Tabla B.51 del Apéndice B. A partir de ellos se han calculado las relaciones  $\frac{H}{Pt_t}$  y  $\frac{CO}{Pt_t}$  que aparecen en la Tabla 3.9 y que resultaron ser de 0'68 y 0'40, respectivamente. Es decir, la dispersión (con  $H_2$ ) ha pasado de 0'12 a 0'68 (casi 6 veces mayor), habiéndose conseguido este gran incremento en dispersión únicamente por tratamiento previo en helio a 673K en vez de  $H_2$  a 673K, esto puede confirmar la formación del hidruro de Pt inestable  $(Pt(NH_3)_2H_2)$ .



Para comparar los resultados obtenidos de quimisorción directa de  $H_2$  con aquéllos que resultaron de una valoración  $H_2-C_2H_4$ , se emplearon los catalizadores C2-0'86% Pt y H2-0'93%Pt, una vez reducidos a 673K o 773K durante 1 hora. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.10 en la que se observa una concordancia excelente en el caso del catalizador C2-0'86% Pt al calcular la cantidad de  $H_2$  quimisorbido según los dos métodos experimentales indicados. Sin embargo, en el caso del H2-0'93%Pt la concordancia en los valores obtenidos resultó ser algo menor. De todas formas, hay que tener en cuenta que el método de valoración  $H_2-C_2H_4$  puede estar mas sujeto a error que el de quimisorción directa, por lo que los resultados obtenidos para el catalizador H2-0'93% Pt pueden considerarse prácticamente concordantes.

### 3.3.- COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES EN LAS REACCIONES DE ISOMERIZACION E HIDROGENOLISIS DE n-BUTANO

Con los catalizadores, cuyas características de dispersión y tamaño medio de partícula metálica se han descrito en el apartado anterior, se ha llevado a cabo un estudio de su comportamiento en la reacción del n-butano con el  $H_2$ .

Cuando esta reacción es catalizada por platino se obtienen simultáneamente isobutano y productos de degradación (propano, etano y metano). Para este estudio se utilizó el sistema experimental descrito en el Apartado 2.5.1.

La reacción se llevó a cabo a temperaturas comprendidas entre 573 y 623K y a una presión próxima a la atmosférica (101 KPa); el catalizador C3-1'32% Pt(N) se estudió en el rango

TABLA 3.10

COMPARACION DE LA VALORACION HIDROGENO-ETILENO CON  
LA QUIMISORCION DIRECTA DE H<sub>2</sub>

Catalizador	Tratamiento reducción		Cantidad de H <sub>2</sub> quimisorbida (μmol/gcat.)	
	T (K)	t (h)	Quimisorción directa de H <sub>2</sub> 298K	Valoración H <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (298K)
C2-0'86% Pt	673	1	10'1	9'7
	773	1	11'0	11'3
-----				
H2-0'93% Pt	673	1	9'8	12'9
	773	1	9'6	12'5

de temperaturas comprendido entre 603 y 643K debido a la menor conversión obtenida con el mismo. Previamente, los catalizadores fueron reducidos en flujo de hidrógeno ( $\approx 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) a la temperatura de 673K durante 12 horas, tratamiento que, como ya se ha indicado en el Apartado 3.2, resulta el más indicado para estos catalizadores. Además, el catalizador H2-0'93% Pt se estudió una vez que fue reducido a 773K durante 1 hora, con objeto de ver la influencia de una temperatura de reducción mayor sobre las reacciones de hidrogenolisis e isomerización del n-butano.

La mezcla de gases reaccionantes, hidrógeno y n-butano, en la proporción 10:1 ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  y  $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ ), se pasaba a través del catalizador, una vez alcanzada la temperatura de reacción, durante 30 minutos; al cabo de este tiempo se realizaba el análisis por cromatografía de gases del gas efluyente del reactor. Este tiempo se comprobó que era suficiente como para que se haya llegado al estado estacionario y suficientemente corto para que la desactivación del catalizador sea mínima.

En todos los casos se trabajó bajo condiciones diferenciales, manteniendo las conversiones por debajo del 15%, con las ventajas que ello conlleva (véase Apartado 2.5).

Los resultados obtenidos se exponen en las Tablas 3.11 a 3.22 en las que se recogen, para cada temperatura de reacción, los porcentajes de conversión del n-butano, las actividades catalíticas, tanto para la isomerización ( $r_i$ ) como para la hidrogenolisis ( $r_H$ ) y las selectividades para la producción de isobutano ( $S_i$ ), calculadas tal y como se indicó en el Apartado 2.5.2. También aparece la distribución de productos y la proporción de n-butano que sufre ruptura por su enlace central para dar etano, la

TABLA 3. 11

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: C1-0'86% Pt

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
573	9'7	1'3	0'0032	0'0189	0'14	0'20	36	19	38	8
583	10'1	2'1	0'0048	0'0321	0'13	0'22	35	21	37	7
593	10'2	3'9	0'0128	0'0595	0'18	0'24	33	22	35	10
603	10'5	7'7	0'0288	0'1013	0'22	0'27	31	23	33	13
613	10'5	11'8	0'0470	0'1615	0'23	0'27	31	23	33	13
623	9'8	18'1	0'0797	0'2483	0'24	0'28	30	24	31	14

TABLA 3.12

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: C2-0'86% Pt

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
573	10'5	0'9	0'0027	0'0281	0'09	0'21	37	20	38	5
573	11'2	0'9	0'0036	0'0267	0'12	0'22	36	20	38	6
583	11'4	1'4	0'0072	0'0407	0'15	0'28	33	26	34	8
593	10'5	3'1	0'0185	0'0924	0'17	0'24	33	22	35	9
603	10'9	5'3	0'0325	0'1580	0'17	0'25	33	23	35	9
613	10'0	10'0	0'0700	0'2913	0'19	0'27	32	24	33	11
623	10'5	14'4	0'1042	0'4087	0'20	0'27	32	24	33	11

TABLA 3.13

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: C3-0'83% Pt

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad ( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
573	10'5	0'6	0'0030	0'0175	0'15	0'22	35	20	37	8
583	10'7	1'0	0'0065	0'0267	0'20	0'27	32	25	33	11
583	11'0	1'3	0'0074	0'0344	0'18	0'25	33	23	35	9
593	10'7	2'7	0'0169	0'0700	0'19	0'25	32	23	34	11
603	10'9	5'2	0'0337	0'1262	0'21	0'26	32	23	34	12
613	10'5	8'6	0'0607	0'2048	0'23	0'27	31	24	32	13
613	11'4	8'1	0'0569	0'2161	0'21	0'26	32	23	34	12
623	10'6	12'4	0'0953	0'3072	0'24	0'27	31	23	32	14

TABLA 3.14

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: C4-0'90% Pt

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
583	10'4	1'2	0'0052	0'0226	0'19	0'21	34	19	36	11
593	10'7	2'3	0'0124	0'0453	0'21	0'23	33	20	35	12
603	10'0	3'7	0'0224	0'0702	0'24	0'24	32	20	34	14
613	10'5	7'9	0'0521	0'1429	0'27	0'25	31	22	32	16
623	11'2	12'5	0'0804	0'2028	0'28	0'26	30	22	31	17
623	9'5	12'0	0'0899	0'2195	0'29	0'26	30	22	31	17

TABLA 3. 15

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR:  $C_3(H_2O)-0.91\%$  Pt

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
583	9.7	1.9	0.0094	0.0647	0.13	0.17	37	16	40	7
593	9.7	3.2	0.0209	0.1083	0.16	0.20	35	19	37	9
603	10.0	5.3	0.0315	0.1730	0.15	0.20	35	19	37	8
603	10.1	5.6	0.0319	0.1790	0.15	0.20	35	19	37	8
613	10.1	9.1	0.0570	0.2926	0.16	0.22	35	20	36	9
623	10.1	13.5	0.1008	0.4039	0.20	0.24	33	21	34	11



TABLA 3.16

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: C3-1'32% Pt(N)

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
603	10'3	0'4	0'0047	0'0041	0'54	0'29	23	18	23	36
613	10'4	0'8	0'0107	0'0089	0'54	0'33	21	21	21	38
623	9'9	1'2	0'0166	0'0126	0'57	0'32	19	19	21	40
633	10'2	2'4	0'0324	0'0250	0'56	0'34	19	21	20	40
643	10'3	3'4	0'0458	0'0355	0'56	0'34	20	21	20	39

TABLA 3.17

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: H1-0'91% Pt

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
573	10'3	2'1	0'0051	0'0474	0'10	0'23	35	22	38	5
573	10'5	2'3	0'0046	0'0543	0'08	0'23	36	22	38	4
583	10'6	3'5	0'0108	0'0780	0'12	0'26	33	25	35	7
593	10'3	5'7	0'0240	0'1246	0'16	0'29	31	27	33	9
603	10'7	10'2	0'0391	0'2216	0'15	0'27	33	25	34	8
613	10'4	16'0	0'0684	0'3467	0'16	0'29	32	26	33	9

TABLA 3.18

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: H<sub>2</sub>-0'93% Pt

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu$ mol/g cat.s)		S <sub>I</sub>	S <sub>E</sub>	Distribución de productos (%)			
			r <sub>I</sub>	r <sub>H</sub>			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>
573	11'0	1'3	0'0029	0'0449	0'06	0'26	36	22	38	3
583	10'2	2'6	0'0096	0'0903	0'10	0'23	35	23	37	5
593	10'5	6'7	0'0199	0'2199	0'08	0'27	34	26	36	4
593	10'1	4'7	0'0166	0'1588	0'09	0'26	34	25	36	5
603	10'9	7'2	0'0264	0'2432	0'10	0'26	34	25	36	5
613	10'5	13'0	0'0493	0'4087	0'11	0'27	34	26	35	5

TABLA 3. 19

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: H3-0'88% Pt

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
573	10'8	0'7	0'0030	0'0136	0'18	0'24	33	22	35	10
583	10'1	1'6	0'0061	0'0342	0'15	0'21	35	19	38	8
593	10'6	3'2	0'0146	0'0680	0'18	0'23	34	21	36	10
603	10'4	5'3	0'0264	0'1058	0'20	0'24	33	21	35	11
613	10'4	9'5	0'0503	0'1838	0'21	0'25	32	22	34	12
623	10'5	13'6	0'0851	0'2733	0'24	0'26	31	22	33	14

TABLA 3.20

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: H4-0'80% Pt

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
583	10'4	1'2	0'0066	0'0272	0'20	0'20	35	18	36	11
593	9'3	1'7	0'0131	0'0393	0'25	0'20	33	18	35	14
593	9'7	1'8	0'0130	0'0444	0'23	0'21	33	18	36	13
603	10'0	3'6	0'0262	0'0807	0'26	0'23	32	20	34	14
603	10'0	3'1	0'0243	0'0721	0'25	0'22	32	19	34	15
613	9'6	5'7	0'0475	0'1265	0'27	0'24	31	20	33	16
623	10'0	8'8	0'0771	0'1848	0'29	0'25	30	21	32	17

TABLA 3.21

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: H5-0'86% Pt

REDUCCION: 673K - 12h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
583	10'7	0'9	0'0052	0'0206	0'20	0'20	35	17	37	11
583	11'0	1'1	0'0127	0'0202	0'38	0'20	30	15	31	24
593	10'0	2'2	0'0145	0'0483	0'23	0'23	33	20	34	13
603	9'7	3'2	0'0259	0'0704	0'27	0'22	32	19	34	16
613	10'7	5'8	0'0491	0'1206	0'29	0'24	30	20	32	17
623	10'2	8'8	0'0819	0'1764	0'32	0'25	30	20	31	19

TABLA 3.22

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS E ISOMERIZACION DE N-BUTANO

CATALIZADOR: H<sub>2</sub>-0'93% Pt

REDUCCION: 773K - 1h.

Temperatura reacción (K)	$\frac{H_2}{n-C_4H_{10}}$	% C	Actividad( $\mu\text{mol/g cat.s}$ )		$S_I$	$S_E$	Distribución de productos (%)			
			$r_I$	$r_H$			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$i-C_4$
573	10'3	1'2	0'0031	0'0341	0'08	0'26	34	25	36	4
583	10'2	2'4	0'0075	0'0653	0'10	0'30	32	28	34	5
593	10'9	4'0	0'0131	0'1083	0'11	0'29	32	28	34	6
603	10'4	7'5	0'0287	0'1959	0'13	0'31	31	29	33	7
613	10'2	11'4	0'0472	0'3019	0'14	0'32	31	29	32	7
623	10'7	10'2	0'0432	0'2690	0'14	0'30	31	28	33	7

cual se ha calculado como selectividad para producción de etano ( $S_E$ ).

Como etapa previa, se comprobó que los carbones activos usados como soporte en este trabajo, después de ser sometidos a un tratamiento igual al de reducción de los catalizadores no son activos en la reacción del n-butano con el hidrógeno, en las condiciones experimentales que hemos utilizado.

Con los resultados correspondientes a las actividades de los diferentes catalizadores, tanto para isomerización como para hidrogenolisis, que aparecen en las columnas 4 y 5 de las Tablas 3.11 a 3.22, se ha estudiado el efecto que tienen en dicha reacción los distintos tamaños de partícula de platino.

A partir de los resultados de actividad catalítica de las distintas muestras, se han calculado las actividades específicas o frecuencias "turnover" de las mismas ( $N_I$  para la reacción de isomerización y  $N_H$  para la de hidrogenolisis). La actividad específica de un metal se define como la actividad catalítica por centro metálico superficial, y es el parámetro mas adecuado para caracterizar y comparar catalizadores metálicos con distintos grados de dispersión.

Los valores de  $N_I$  y  $N_H$ , expresados en  $S^{-1}$ , que se recogen en la Tabla 3.23, se han calculado a partir de las actividades catalíticas ( $r_I$  y  $r_H$ ), obtenidas a la temperatura de 603K, y habiendo tomado como número de centros metálicos superficiales, el determinado por quimisorción de  $H_2$  a 298K. La temperatura escogida para comparar las actividades específicas es completamente arbitraria.



TABLA 3.23

ACTIVIDADES ESPECIFICAS DE LOS CATALIZADORES EN LAS REACCIONES  
DE ISOMERIZACION E HIDROGENOLISIS DE n-BUTANO  
A LA TEMPERATURA DE 603K

Catalizador	Actividad específica ( $S^{-1}$ )		$S_I$	$S_E$
	$N_I \cdot 10^3$	$N_H \cdot 10^3$		
C1-0'86% Pt	2'4	8'4	0'22	0'27
C2-0'86% Pt	1'4	6'9	0'17	0'25
C3-0'83% Pt	1'8	6'6	0'21	0'26
C3(H <sub>2</sub> O)-0'91% Pt	1'7	9'1	0'15	0'20
C3-1'32% Pt (N)	0'9	0'8	0'54	0'29
C4-0'90% Pt	1'5	4'7	0'24	0'24
H1-0'91% Pt	2'0	11'3	0'15	0'27
H2-0'93% Pt	1'1	10'2	0'10	0'26
H2-0'93% Pt*	1'5	10'2	0'13	0'31
H3-0'88% Pt	1'7	6'6	0'20	0'24
H4-0'80% Pt	1'9	5'9	0'26	0'23
H5-0'86% Pt	2'2	6'1	0'27	0'22

\* Reducido a 773K - 1h

A partir de los datos de  $r_I$  y  $r_H$  que se recogen en las Tablas 3.11 a 3.22 en función de las temperaturas de reacción, se han obtenido las energías de activación aparentes para las reacciones de isomerización e hidrogenolisis  $E_I$  y  $E_H$ , respectivamente, por aplicación de la ecuación de Arrhenius, tal como se explicó en el Apartado 2.5.2. A título de ejemplo, en la Figura 3.17 se muestra una representación típica de Arrhenius, para el catalizador H4-0'80% Pt (reducido a 673K durante 12 horas); en todos los demás casos se obtuvieron rectas similares. Como puede observarse en esta Figura, cada punto lleva un número que indica el orden cronológico en que se obtuvo.

Es de destacar el excelente acuerdo que existe entre los puntos medidos en el curso ascendente y descendente de la temperatura. Esto indica que la superficie del Pt se mantiene limpia para cada medida de actividad, siguiendo el método descrito en el Apartado 2.5, y que no hay desactivación del catalizador, como se indicaba anteriormente, ya que los datos de actividad catalítica medidos inicialmente son reproducibles. Cuando las rectas obtenidas se ajustan por el método de los mínimos cuadrados, se obtienen coeficientes de correlación lineal iguales o mayores a 0'992. Los resultados obtenidos para  $E_H$  y  $E_I$  en el intervalo de temperaturas estudiado se recogen en la Tabla 3.24, en la que también se incluyen los factores de frecuencia para las reacciones de hidrogenolisis ( $\ln A_H$ ) y de isomerización ( $\ln A_I$ ). Dicho factor de frecuencia representa la actividad que tendría el catalizador a una temperatura infinita.

La reacción de  $H_2$  con el n-butano puede transcurrir de acuerdo con el siguiente esquema:

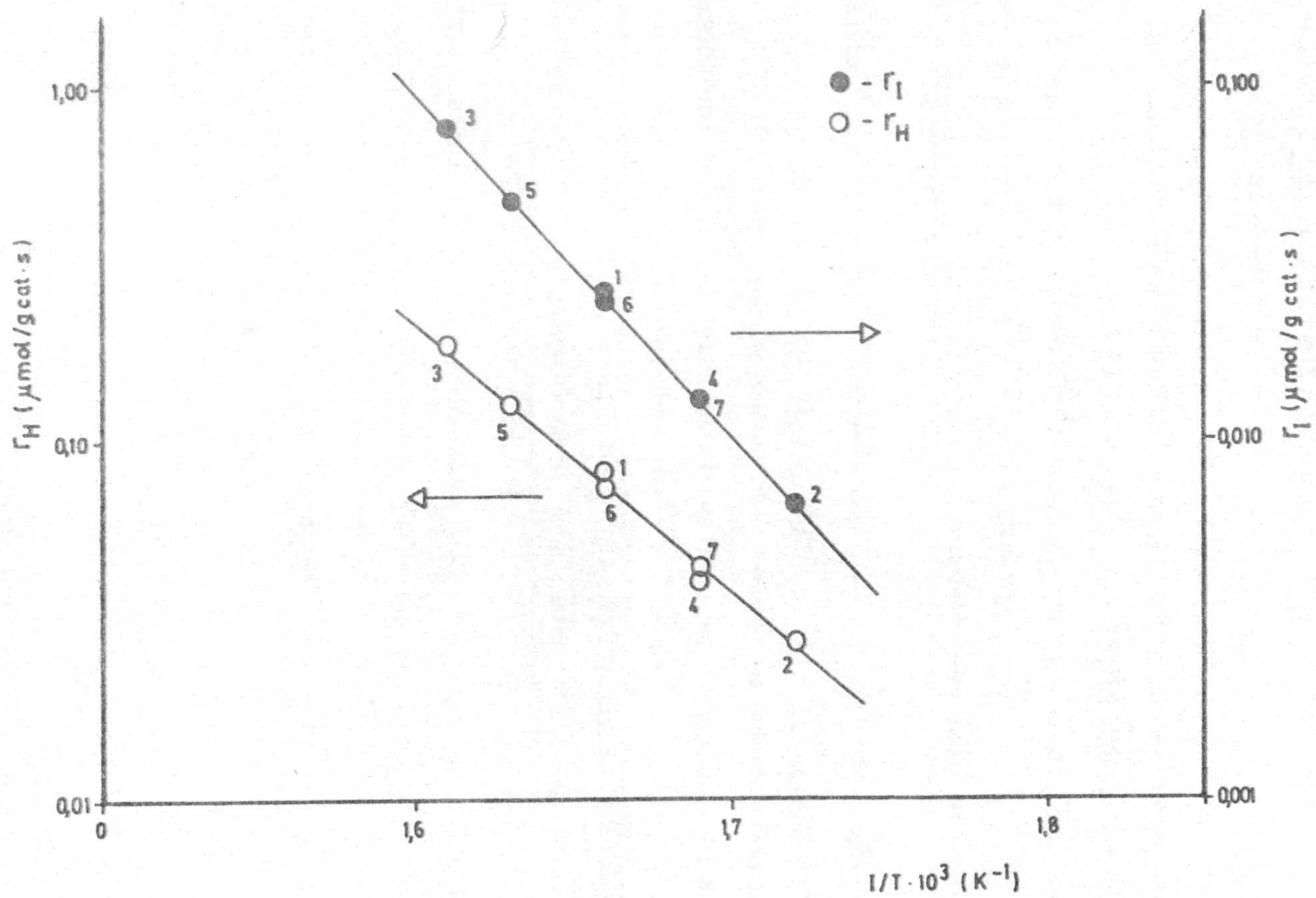


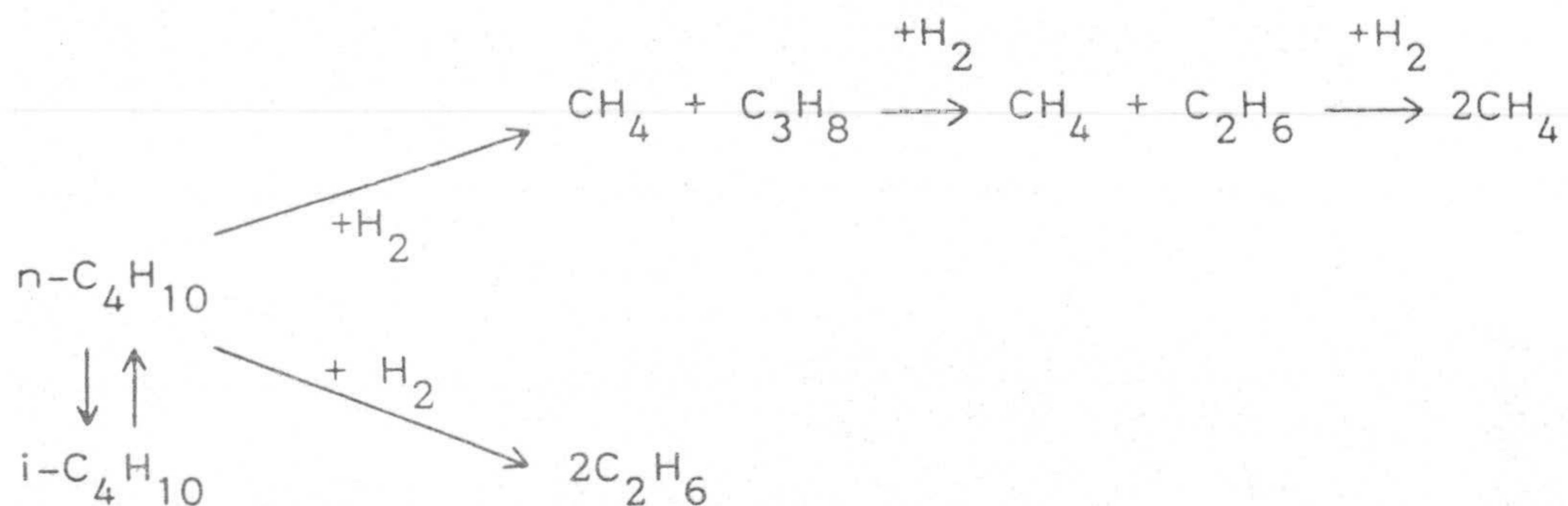
FIGURA 3.17.- Representación de Arrhenius para el catalizador H4-0'80% Pt, reducido a 673K durante 12 horas.

TABLA 3.24

ENERGIAS DE ACTIVACION Y FACTORES DE FRECUENCIA DE LAS REACCIONES  
DE ISOMERIZACION E HIDROGENOLISIS DE n-BUTANO  
EN LOS DISTINTOS CATALIZADORES

Catalizador	Intervalo temperaturas (K)	Energía Activación (KJ.mol <sup>-1</sup> )		Ln A <sub>I</sub>	Ln A <sub>H</sub>
		E <sub>I</sub>	E <sub>H</sub>		
C1-0'86% Pt	573 - 623	201	155	36	29
C2-0'86% Pt	573 - 623	215	168	39	32
C3-0'83% Pt	573 - 623	208	179	38	34
C4-0'90% Pt	583 - 623	210	168	38	31
C3(H <sub>2</sub> O)-0'91% Pt	583 - 623	174	141	31	26
C3-1'32% Pt(N)	603 - 643	183	173	31	29
H1-0'91% Pt	573 - 613	196	141	36	27
H2-0'93% Pt	573 - 613	207	159	38	30
H2-0'93% Pt*	573 - 613	193	154	35	29
H3-0'88% Pt	573 - 623	201	156	36	29
H4-0'80% Pt	583 - 623	188	151	34	38
H5-0'86% Pt	583 - 623	176	164	31	30

\* Reducido a 773K - 1h



Como se trata de un hidrocarburo con 4 átomos de C, no será fácil obtener compuestos de isomerización cíclicos, siendo el único producto obtenido el isobutano. Esta reacción sólo se produce, como es sabido, (129,187,188), en presencia de  $\text{H}_2$ , lo que indica que la reacción transcurre mediante la formación de un intermedio mas o menos deshidrogenado que se une a los centros activos metálicos.

La reacción de hidrogenolisis puede llevarse a cabo por ruptura de un enlace C-C terminal y dar como productos de reacción  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$ , o bien mediante un enlace C-C central dando lugar a etano. El propano producido puede sufrir de nuevo, a su vez, hidrogenolisis de sus enlaces y dar lugar a metano y etano. Pero en el rango de temperatura estudiado por nosotros, otros autores han comprobado (39) que para catalizadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  las reactividades para hidrogenolisis de etano y de propano son menores que para la de butano. Además, como puede comprobarse en las Tablas 3.11 a 3.22, los porcentajes de  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$  que se obtuvieron son prácticamente coincidentes. Estos dos hechos nos llevan a pensar que el  $\text{CH}_4$  obtenido en nuestras condiciones procede únicamente de la ruptura de un enlace C-C terminal del n-butano y que no se produce una hidrogenolisis múltiple de este hidrocarburo, como en el caso del Ni, que produce una desmeti-

lación profunda.

Como se observa en las Tablas 3.11 a 3.22, la ruptura del n-butano se produce bien por el enlace terminal o por el central, indicando el valor de  $S_E$  la facilidad de ruptura por el enlace central. Los valores de  $S_E$  aumentan ligeramente al hacerlo la temperatura. En las Tablas citadas también se muestra que los valores de  $r_I$  y  $r_H$  incrementan al hacerlo la temperatura de reacción, al igual que lo hace el término  $S_I$  (selectividad para isomerización). Como puede verse en la Tabla 3.24 los valores de  $E_I$  son mayores que los de  $E_H$ ; por tanto, al aumentar la temperatura de reacción se verá mas favorecida la reacción que presente mayor energía de activación aparente, haciendo que aumente por tanto  $S_I$  con la temperatura.

En la Tabla 3.23, se recogen los valores de la actividad específica o "frecuencia turnover" que presentan los catalizadores estudiados en las reacciones de isomerización e hidrogenolisis ( $N_I$  y  $N_H$ , respectivamente). Como puede apreciarse, los valores de  $N_I$  prácticamente se mantienen dentro de un intervalo estrecho, mientras que los valores de  $N_H$  varían entre márgenes mas amplios.

Con objeto de tener una mejor visión de las variaciones de  $N_I$  y  $N_H$ , en la Figura 3.18a se han representado estos parámetros en función de la dispersión metálica de los catalizadores recogidos en la Tabla 3.23. En ella podemos apreciar que, al variar  $D$  entre 0'08 y 0'51,  $N_I$  permanece prácticamente constante. Es decir, la actividad catalítica para isomerización parece ser insensible al tamaño o a la geometría de los cristalitas metálicos, dependiendo por tanto únicamente del número de átomos de Pt accesibles a las moléculas reaccionantes. Esto hace que la actividad

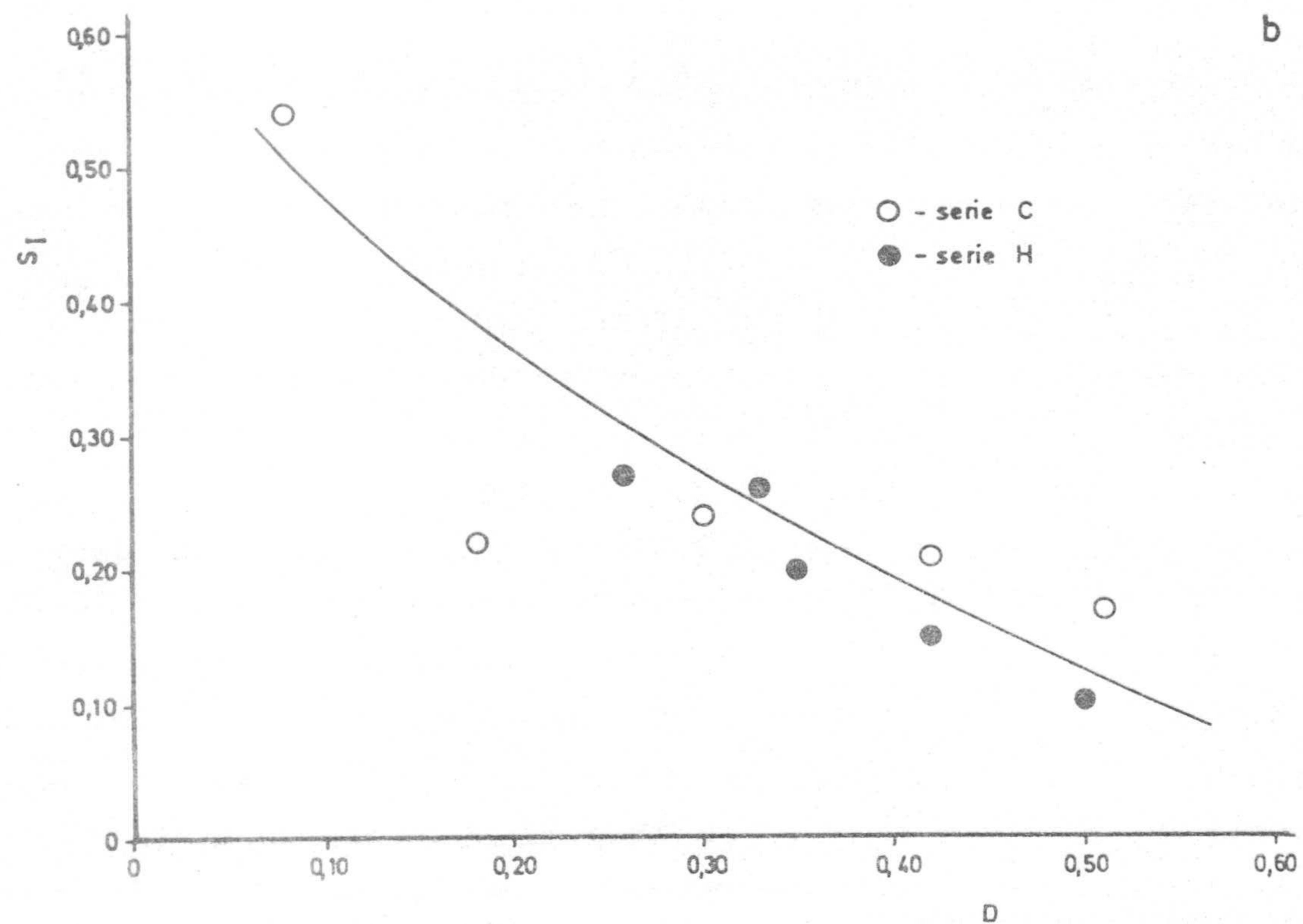
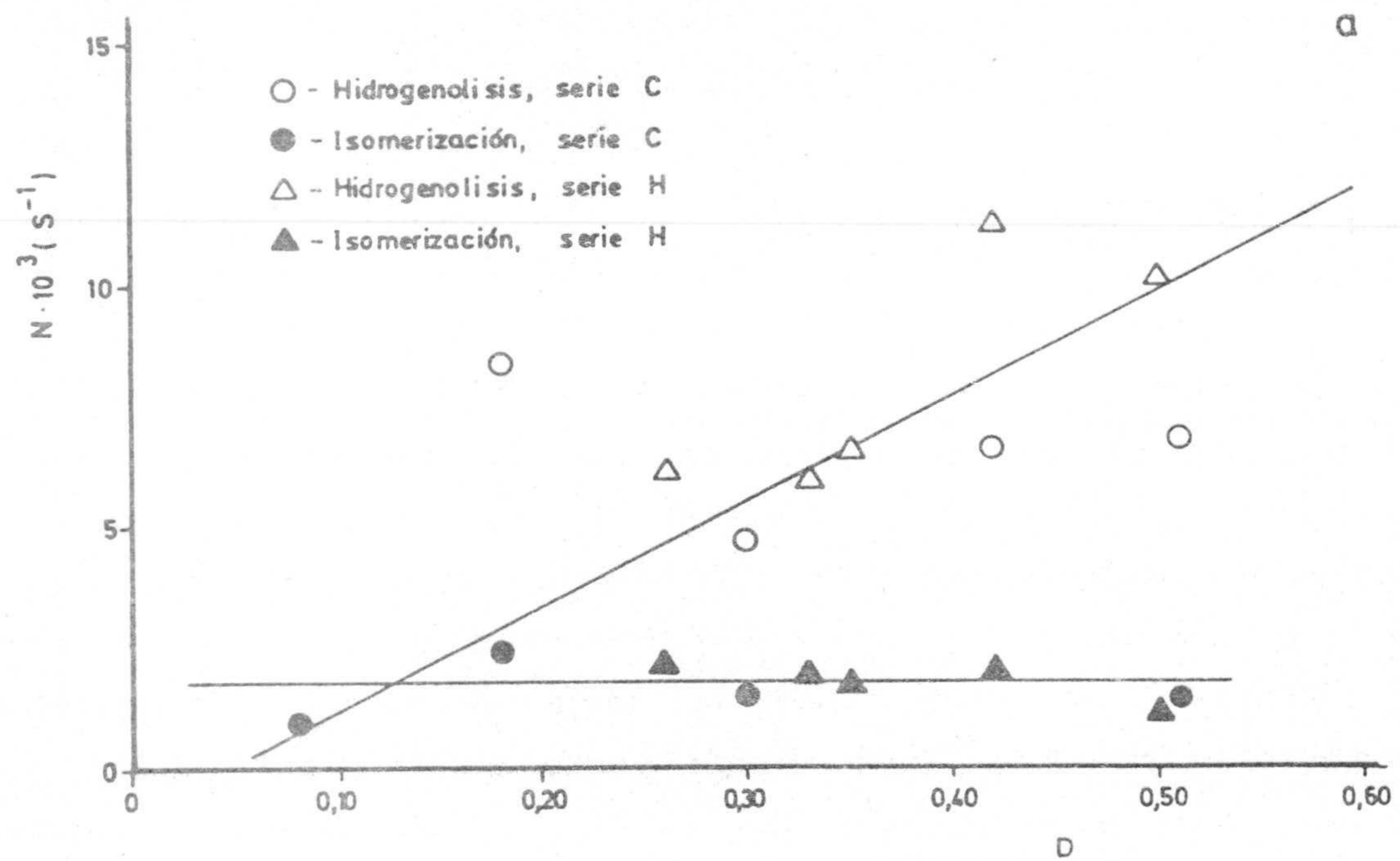


FIGURA 3.18.- a) Relación entre las actividades específicas en las reacciones de hidrogenolisis e isomerización de n-butano y la dispersión de los catalizadores.  
 b) Relación entre la selectividad para la reacción de isomerización de n-butano y la dispersión para los distintos catalizadores.

específica para isomerización,  $N_I$ , permanezca prácticamente constante en el rango de dispersiones estudiado y, así, esta reacción en estos catalizadores se puede considerar como "fácil" o insensible, según la terminología empleada por Boudart. Por otra parte, en la Figura 3.18a, puede observarse que  $N_H$  varía con la dispersión metálica, aumentando al hacerlo ésta. Por tanto, la hidrogenolisis de n-butano para estos catalizadores podría estar catalizada por centros activos específicos con geometría y disposición adecuada, que son independientes de la superficie específica del metal. Es decir, esta reacción se presenta como "demandante" o sensible a la estructura geométrica del catalizador metálico. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos sobre catalizadores de Pt soportados en  $Al_2O_3$  (39).

Como consecuencia de la variación de  $N_H$  y de la constancia de  $N_I$  con la dispersión metálica, lógicamente también variará la selectividad para la isomerización,  $S_I$ , en función de  $D$ , como puede verse en la Figura 3.18b a la temperatura de reacción de 603K. Así, al aumentar la dispersión metálica o disminuir el tamaño medio de partícula metálica se ve desfavorecida la isomerización del n-butano frente a su hidrogenolisis, disminuyendo aquélla en un factor de cinco, aproximadamente, al variar  $D$  entre 0'08 y 0'51. En otras palabras, podemos decir que, como  $N_I$  permanece prácticamente constante, lo que se ve favorecido es la hidrogenolisis, cuando disminuye el tamaño medio de partícula metálica.

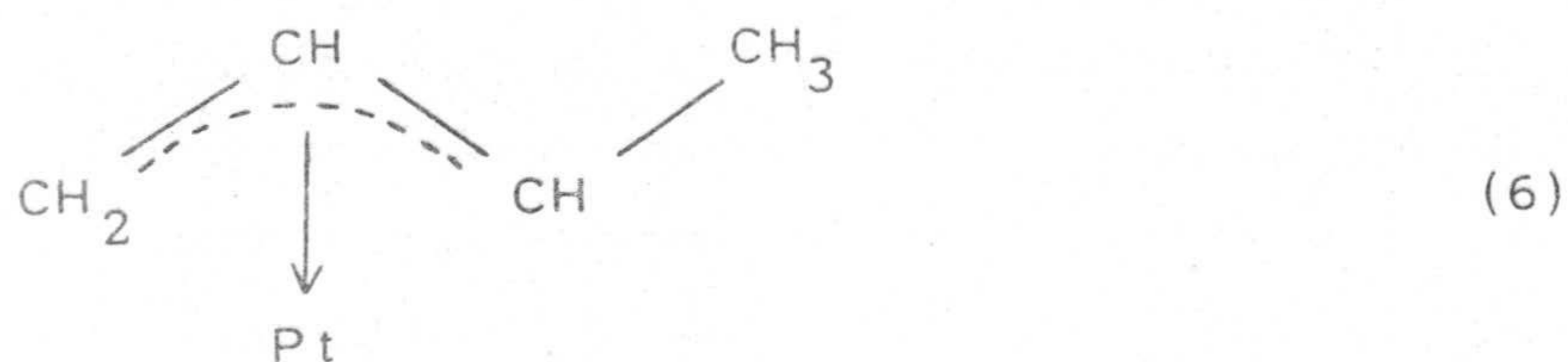
Por otra parte, como podemos observar en la Tabla 3.23 los valores de selectividad para formación de etano,  $S_E$ , varían entre 0'2 y 0'3; esto nos indica que, aproximadamente entre la cuarta y tercera parte de las moléculas de n-butano,



sufren hidrogenolisis mediante ruptura del enlace C-C central, por lo que fundamentalmente la ruptura del n-butano en estos catalizadores va a tener lugar por el enlace C-C terminal.

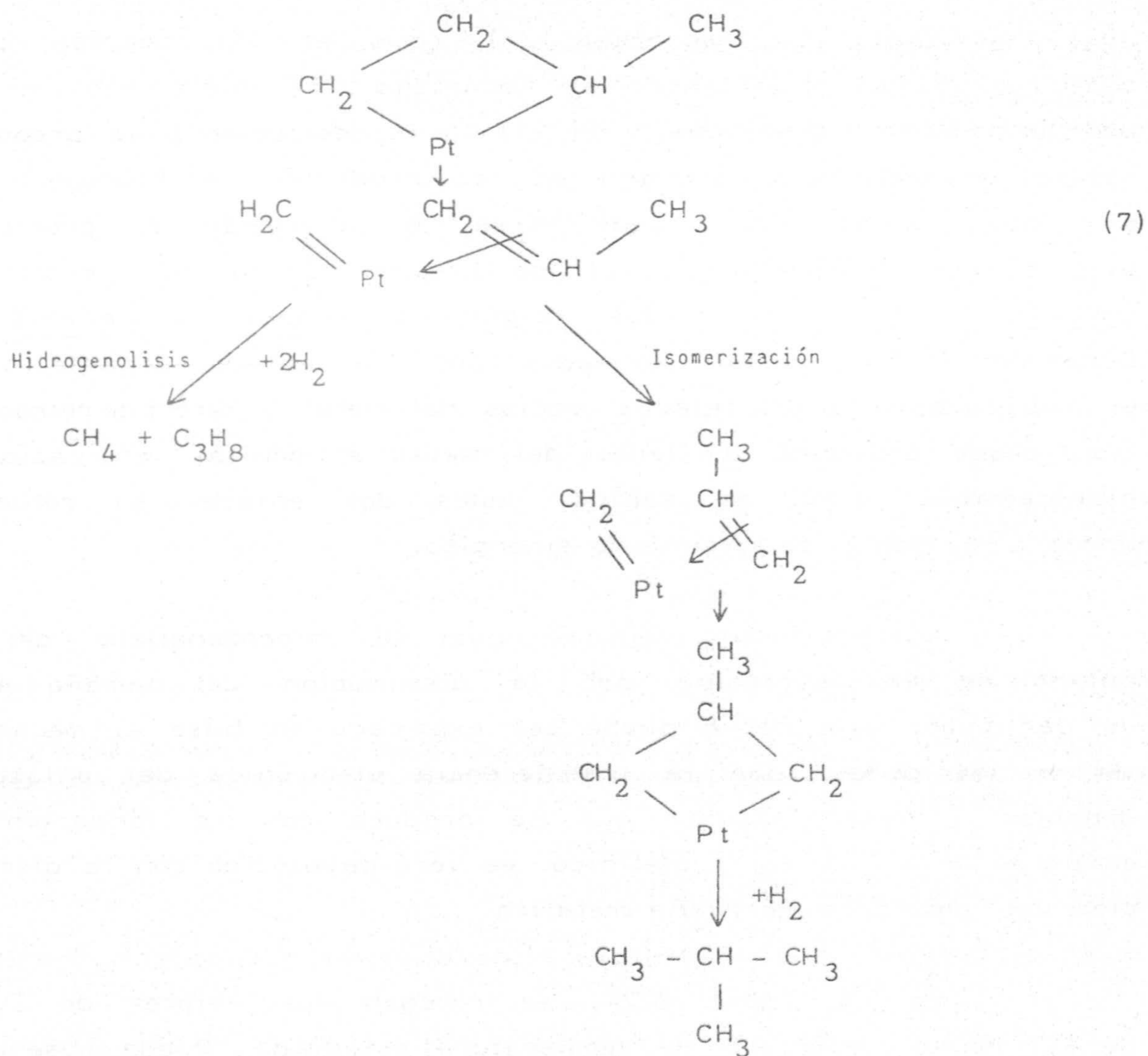
Existen evidencias en la bibliografía (189) de que la facilidad de ruptura de un enlace C-C terminal del hidrocarburo frente a uno interno puede verse afectada por un efecto del soporte. Así, en el n-hexano se ha visto que mientras los catalizadores Pt/C promueven la ruptura de enlaces C-C terminales, en los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurre lo contrario. En el caso de nuestros catalizadores, la ruptura del n-butano se produce fundamentalmente por un enlace C-C terminal lo cual, al igual que en el caso del n-hexano expuesto, podría deberse a un efecto del soporte carbonoso.

Los datos recogidos hasta el momento podrían explicarse según un mecanismo (110,115,117,190) en el que la hidrogenolisis transcurre mediante un intermedio de reacción en forma de complejo  $\pi$ -alilo triadsorbido, que requiere un sólo átomo de Pt superficial para su unión, en la forma del esquema siguiente:



La formación de este intermedio ha sido postulada para la hidrogenolisis de hidrocarburos saturados sobre Pt (129, 130,191), habiéndose demostrado por espectroscopía infrarroja la presencia de especies olefínicas en la superficie de los catalizadores de Pt durante el transcurso de la reacción.

De acuerdo con Fogar y Anderson (117) y Somorjai (192) se pueden identificar estos centros activos como átomos de Pt de bajo número de coordinación, situados en los vértices, aristas y defectos superficiales de los cristalitas metálicos. Por otra parte, el mecanismo de reacción también puede transcurrir mediante un modelo denominado del "tipo iso" el cual se da con otros metales en el caso del n-butano (109,193) y cuyo esquema es el siguiente:



Es decir, se forma un intermedio metalociclobutano, produciéndose la hidrogenolisis por hidrogenación del grupo metileno y del enlace  $\pi$ -olefínico, dando como productos de reacción fundamentalmente metano y propano. Además, este mecanismo explicaría la isomerización del n-butano, la cual requiere rotación alrededor del enlace  $\pi$ -olefínico del intermedio, formación del ciclo  $C_3$  y desorción mediante adición de  $H_2$ .

Tanto el mecanismo (6) como el (7) podrían darse sobre el mismo catalizador; el mecanismo (6) puede explicar los productos de hidrogenolisis y el (7) la isomerización y la preponderancia de metano y propano en los productos de hidrogenolisis. En ambos casos, como puede verse, el intermedio se produce o bien por un intermedio  $\pi$ -alílico (mecanismo (6)) o  $\pi$ -olefínico (mecanismo (7)), los cuales, según el modelo de Dewar-Chatt-Duncanson (194), están formados por un enlace donante  $\pi$  desde el hidrocarburo a orbitales  $d$  vacíos del metal y otro  $\pi$  de retrodonación desde orbitales  $d$  llenos del metal al orbital  $\pi^*$  vacío del hidrocarburo. Como es sabido, estos dos enlaces se refuerzan uno a otro, según un mecanismo sinérgico.

Anteriormente veíamos que la hidrogenolisis del n-butano se ve favorecida por la disminución del tamaño medio de partícula; este hecho puede ser explicado en base al mecanismo (6) o (7) puesto que la transferencia electrónica del enlace de donación y retrodonación, que se produce con la formación del complejo  $\pi$ -alílico o  $\pi$ -olefínico, se verá favorecido con la disminución del tamaño de partícula metálica.

En la Tabla 3.24, se recogen los valores de  $E_1$  y de  $E_H$  en el intervalo de temperatura estudiado. Puede observarse

que siempre los valores de  $E_I$  son mayores que los correspondientes a  $E_H$ , indicando, como se ha venido discutiendo hasta ahora, que la hidrogenolisis en los catalizadores estudiados por nosotros procede de una forma mas favorable que la isomerización.

Por otra parte, tanto  $E_I$  como  $E_H$  varían dentro de un intervalo muy estrecho para todos los catalizadores. Esto indica que, dentro del margen de dispersiones estudiado, no hay cambio en el mecanismo de las reacciones de isomerización e hidrogenolisis.

Como resumen, podemos decir que los catalizadores de Pt preparados y estudiados por nosotros son fundamentalmente de hidrogenolisis, predominando la ruptura del enlace C-C terminal sobre la del central. La hidrogenolisis del n-butano es una reacción sensible a la estructura del catalizador metálico, no siéndolo la isomerización.

Además, la selectividad aumenta hacia la hidrogenolisis al disminuir el tamaño medio de partícula metálica. Los valores de las energías de activación aparente de las dos reacciones son independientes del tamaño medio de partícula de Pt, lo que indica que no hay cambio del mecanismo de reacción.



#### IV.- CONCLUSIONES



#### IV.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de los catalizadores de Pt soportados y del estudio del comportamiento de los mismos en las reacciones de hidrogenolisis e isomerización del n-butano, se han llegado a establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1ª.- Los carbones activos que habrían de ser utilizados como soporte de nuestros catalizadores se han preparado a partir de cáscara de almendra y hueso de aceituna. Ambos materiales han sido sometidos a diferentes grados de activación, con lo que se han obtenido dos series de carbones, la serie C (procedente de cáscara de almendra) y la serie H (procedente de hueso de aceituna), con un amplio intervalo de superficies aparentes y porosidades. Estos carbones poseen un bajo contenido en cenizas, lo que les hace muy adecuados para la preparación de catalizadores metálicos soportados.

2ª.- Tanto los carbones de la serie C como los de la serie H, tienen un carácter altamente microporoso. Se ha observado que, aun cuando los carbones de la serie C son algo mas microporosos, no hay grandes diferencias entre ambas series en los intervalos de activación estudiados. Del estudio de los poros de diámetro superior a 7'5 nm, se ha observado una mayor diferencia entre los carbones de ambas series, resultando los procedentes de hueso de aceituna con un volumen de meso y macroporos aproximadamente un 50% superior al de los carbones de la serie C, para altos grados de activación.



3ª.- Sobre los carbones activos estudiados se ha depositado platino a partir de dos precursores diferentes, ácido hexacloroplatínico y cloruro de tetramin platino (II). Tanto en la deposición del metal sobre el soporte como en los subsiguientes métodos de reducción se han seguido distintos procedimientos.

4ª.- En los catalizadores reducidos y con un grado de dispersión metálica comprendido entre 0'08 y 0'27, los valores obtenidos mediante quimisorción de hidrógeno (cociente  $\frac{H}{Pt}$ ) y de monóxido de carbono (cociente  $\frac{CO}{Pt}$ ) son bastante coincidentes. Sin embargo, para valores mayores de la dispersión la relación  $\frac{CO}{Pt}$  se hace menor que la de  $\frac{H}{Pt}$ . Si se supone que un átomo de  $H_2$  se quimisorbe sobre uno de Pt superficial, esto quiere decir que para dispersiones entre 0'23 y 0'50 se quimisorben 0'62 moléculas de CO por átomo de Pt superficial. Esto puede ser debido a la mayor contribución de la forma puente de quimisorción del CO o a que éste se quimisorbe sobre planos cristalográficos de los cristales de Pt en los que disminuye el empaquetamiento de las moléculas de CO quimisorbidas linealmente.

5ª.- Al reducir los catalizadores preparados con ácido hexacloroplatínico a 673K durante 1 hora o 12 horas, o a 773K durante 1 hora, los valores de dispersión permanecen prácticamente constantes; sin embargo, la reducción a 773K durante 12 horas conduce a una gran sinterización, con la consiguiente pérdida en la dispersión. El porcentaje en pérdida de dispersión disminuye al aumentar la superficie del soporte. En general, la sinterización es algo menor en aquellos catalizadores preparados con carbones procedentes de hueso de aceituna y se ha demostrado que la diferencia de comportamiento

estriba en el mayor volumen de mesoporos que poseen los carbones procedentes de hueso de aceituna.

6ª.- Los valores de la dispersión de los catalizadores metálicos, tanto de la serie C como de la serie H, dependen de la porosidad del soporte, alcanzándose una dispersión del Pt máxima (cuando el precursor era ácido hexacloroplatínico) para un determinado valor del volumen de mesoporos del soporte cuyos diámetros están comprendidos entre 7'5 y 15 nm. El volumen de microporos no parece jugar un papel significativo en la dispersión del metal, probablemente por no ser accesibles a un número suficiente de moléculas del precursor de Pt que den lugar a la formación de partículas metálicas.

7ª.- El aumento del tiempo de desgasificación de 1 a 5 horas, una vez reducido el catalizador, no repercute prácticamente en los valores de la dispersión metálica. Tampoco hubo diferencias al preparar los catalizadores por impregnación incipiente usando como disolvente benceno-etanol (4:1 en volumen) o agua, cuando se empleaba ácido hexacloroplatínico. El método de impregnación incipiente con la mezcla benceno-etanol da dispersiones metálicas algo mayores que el método de "adsorción".

8ª.- Cuando los catalizadores se preparan a partir de cloruro de tetramin platino (II) disuelto en agua se obtienen unas dispersiones metálicas muy pequeñas al ser reducidos en las mismas condiciones que los preparados a partir del ácido hexacloroplatínico, tanto si se preparan por impregnación incipiente, por "adsorción", en medio básico o después de introducir complejos superficiales de oxígeno en el soporte.

Esto parece debido a la formación de un hidruro inestable y móvil que sinteriza las partículas lo cual fue comprobado por nosotros mediante tratamiento del catalizador con He a 673K antes de proceder a la reducción del mismo. En estas condiciones el valor de la dispersión aumentó aproximadamente unas seis veces, consiguiéndose así los valores de dispersión mas altos.

9ª.- La valoración de hidrógeno-etileno proporciona resultados similares a los de quimisorción directa de hidrógeno, y con el método de difracción de rayos X se obtienen valores de tamaño medio de partícula de Pt concordantes con los obtenidos a partir de la quimisorción de hidrógeno en el caso de dispersiones metálicas bajas. Para dispersiones altas los picos de difracción son excesivamente anchos y débiles por lo que no es posible su cuantificación en tamaños de partícula menores de 4 nm.

10ª.-Al emplear los catalizadores preparados en la reacción del hidrógeno con el n-butano se produce la isomerización y la hidrogenolisis del mismo. En el intervalo de temperaturas estudiado, la hidrogenolisis depende del tamaño medio de las partículas metálicas, siendo por tanto una reacción sensible a la estructura metálica; sin embargo, no lo es la reacción de isomerización. Además, la selectividad para la isomerización disminuye al hacerlo el tamaño de partícula.

11ª.-El mecanismo de hidrogenolisis puede explicarse en base a intermedios  $\pi$ -alílicos y  $\pi$ -olefínicos, que justificarían el aumento en la velocidad de esta reacción al disminuir el tamaño de partícula de Pt. Los mecanismos a través de

los cuales transcurre la reacción parecen no variar en el rango de dispersiones estudiado, ya que  $E_H$  y  $E_I$  prácticamente no varían al pasar de un catalizador a otro.

12<sup>a</sup>.-La selectividad para la formación de etano es independiente del tamaño medio de partícula metálica e indica que aproximadamente entre la tercera y la cuarta parte de las moléculas de n-butano que sufren hidrogenolisis lo hacen mediante ruptura del enlace C-C central.

13<sup>a</sup>.-Los resultados del presente trabajo ponen de manifiesto la posible importancia de tipo tecnológico de los carbones activos procedentes de hueso de aceituna y de cáscara de almendra como soportes de catalizadores metálicos. Además de proporcionar dispersiones de platino relativamente elevadas, así como excelente actividad catalítica en las reacciones de isomerización e hidrogenolisis del n-butano, abre nuevas posibilidades en el sentido de que modificaciones sencillas en los métodos de preparación de los carbones activos puedan dar lugar a catalizadores con un espectro muy amplio de propiedades, según el tipo de reacción catalítica que se desee efectuar.



V.- BIBLIOGRAFIA



## V.- BIBLIOGRAFIA

- (1) SIMONETA, M.; "New Horizons of Quantum Chemistry", 295, (Löwdin and B. Pullman, ed.), (1983).
- (2) OCINNEIDE, A.D. y CLARK, J.K.A.; Catal. Rev., 7, 213 (1972).
- (3) MOSS, R.L.; "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. II, 43 (Anderson, R.B. y Dawson, P.T., ed.), Academic Press, (1976).
- (4) DALLA BETTA, R.A., PIKEN, A.G. y SHELEF, M.; J. Catal., 40, 173 (1975).
- (5) BAKER, R.T.K., PRESTIDGE, E.B. y GARTEN, R.L.; J. Catal., 56, 390 (1979).
- (6) SINFELT, J.H.; Catal. Rev., 3, 175 (1969).
- (7) VAN HARDEVELD, R. y HARTOG, F.; Catal., 22, 75 (1972).
- (8) VAN HARDEVELD, R. y HARTOG, F.; Surface Sci., 15, 189 (1969).
- (9) BOUDART, M.; Adv. Catal., 20, 153 (1969).
- (10) BOUDART, M., ALDAG, A., PTAK, L.D. y BENSON, J.E.; J. Catal., 11, 35 (1968).
- (11) CECE, J.M. y GONZALEZ; R.D.; J. Catal., 28, 260 (1973).



- (12) PRIMET, M., BASSET, J.M., GARBOWSKI, E. y MATHIEU, M.V.;  
J. Am. Chem. Soc., 97, 3655 (1975).
- (13) PUSATERI, R.J., KATZER, J.R. y MANOGUE; W.H.; AICHE J.,  
20, 219 (1974).
- (14) OSTERMAIER, J.J., KATZER, J.H. y MANOGUE, W.H.; J. Catal.,  
33, 457 (1974).
- (15) COROLLEUR, C., GAULT, F.G., JUTTARD, D., MAIRE, G. y  
MULLER, J.M.; J. Catal., 27, 466 (1972).
- (16) DAUTZENBERG, F.M. y PLATTEEUW, J.C.; J. Catal., 24, 364  
(1972).
- (17) DUMESIC, J.A., TOPSOE, H., KHAMMOUMA, S. y BOUDART,  
M.; J. Catal. 37, 503 (1975).
- (18) LUSS, D.; J. Catal., 23, 119 (1971).
- (19) CHA, D.Y. y PARRAVANO, G.; J. Catal., 18, 200 (1970).
- (20) BOND, G.C.; Proc. Int. Congr. Catal., 4th , Moscow, 266  
(1971).
- (21) ANDERSON, J.R. y SHINIOYAMA, Y.; "Catalysis", (J.W. Hightower,  
ed.), Vol. 1, 695 (1973).
- (22) COENEN, J.W.E., VAN MEERTEN, R.Z.C. y RIJNTEN, H.;  
"Catalysis", (J.W. Hightower, ed.), Vol. 1, 671 (1973).

- (23) OLIVER, R.G. y WELLS, P.B.; "Catalysis", (J.W. Hightower, ed.), Vol. 1, 659 (1973).
- (24) MAIRE, G., COROLLEUR, O., JUTTARD, D. y GAULT, F.G.; J. Catal., 21, 250 (1971).
- (25) BOUDART, M. y PTAK, L.D.; J. Catal., 16, 90 (1970).
- (26) PRESLAND, A.E.B., PRICE, G.L. y TRIM, D.L.; J. Catal., 26, 313 (1972).
- (27) CLARKE, J.K.A., McMAHON, E. y OCINNEIDE, A.D.; "Catalysis" (J.W. Hightower, ed.). Vol. 1, 685 (1973).
- (28) KHAN, D.R., PETERSON, E.E. y SOMORJAI, G.A.; J. Catal., 34, 294 (1974).
- (29) BOUDART, M., DELBOUILLE, A., DEROUANE, V. y WALTERS, A.B.; J. Am. Chem. Soc., 94, 6622 (1972).
- (30) SOMORJAI, G.A., JOYNER, R.W. y LANG, B.; Proc. Roy. Soc., 331, 335 (1972).
- (31) DEROUANE, E.G., INDOVINA, V., WALTERS, A.B. y BOUDART, M.; "Reactivity of Solids", (Chapman y Hall, ed.) London, 703 (1972).
- (32) DUMESIC, J.A., TOPSØE, H. y BOUDART, M., J. Catal., 37, 313 (1975).
- (33) DORLING, T.A., EASTLAKE, M.J. y MOSS, R.L.; J. Catal., 14, 23 (1969).

- (34) SCHLATTER, J. y BOUDART, M.; J. Catal., 24, 482 (1972).
- (35) ABEN, J., VAN DER EIKJ, J. y OBERDICK, J.; Proc. 5th Int. Congr. Catal., Miami Beach, 48 (1972).
- (36) RATNASAMY, P.; J. Catal., 31, 466, (1973).
- (37) BRUNELLE, J.P., SUGIER, A. y LEPAGE, J.; J. Catal., 43, 273 (1976).
- (38) MAUREL, R., LECLERCQ, G., LECLERCQ, L.; Bull. Soc. Chim. Fr., 491 (1972).
- (39) LECLERCQ, G., LECLERCQ, L. y MAUREL, R.; Bull. Soc. Chim. Fr., 2329 (1974).
- (40) OTERO-SCHIPPER, P.H., WACHTER; W.A., BUTT, J.B., BURWELL, R.L. y COHEN, J.B.; J. Catal., 53, 414 (1978).
- (41) WONG, S.S., OTERO-SCHIPPER, P.H., WACHTER, W.A., INOVE, Y., KOBAYASHI, M., BUTT; J.B., BURWELL, R.L. y COHEN, J.B.; J. Catal., 64, 84 (1980).
- (42) ÖNAL, I. y BUTT, J.B.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 78, 1887 (1982).
- (43) WELLER, S.W., HINDIN, S.G.; J. Phys. Chem., 60, 1501 (1956).
- (44) ROMAN, A., DELMON, B.; C.R. Acad. Sci., Ser. C 94, 273 (1971).

- (45) DELMON, B.; *Chimia*, 36, 467 (1982).
- (46) SCHWAB, G.M. y MUTZBAUER, G.; *Phys. Chem.*, 32, 367 (1962).
- (47) TAUSTER, S.J., FUNG, S.C. y GARTEN, R.L.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 170 (1978).
- (48) SMITH, J.S., THROWER, P.A. y VANNICE, M.A.; *J. Catal.*, 68, 270 (1981).
- (49) MUSTARD, D.G. y BARTHOLOMEW, C.H.; *J. Catal.*, 67, 186 (1981).
- (50) TATARCHUK, B.J. y DUMESIC, J.A.; *J. Catal.* 70, 308 (1981).
- (51) BAHL, M.K., TASI, S.C. y CHENG, Y.W.; *Phys. Rev. B.*, 21, 1344 (1980).
- (52) RESASCO, D.E. y HALLER, G.L.; *J. Catal.*, 82, 279 (1983).
- (53) SANTOS, J. y DUMESIC, J.A.; "Studies in Surface Science and Catalysis" (B. Imelic y col., ed.) Vol. II, p. 43, Elsevier, Amsterdam (1982).
- (54) SANTOS, J., PHILLIPS, J. y DUMESIC, J.A.; *J. Catal.*, 81, 147 (1983).
- (55) VANNICE, M.A. y GARTEN, R.L.; *J. Catal.*, 66, 242 (1980).
- (56) BARTHOLOMEW, C.H., PANNELL, R.B. y BUTLER, J.L.; *J. Catal.*, 65, 335 (1980).

- (57) VANNICE, M.A.; WANG, S.Y. y MOON, S.H.; J. Catal., 71, 52 (1981).
- (58) VANNICE, M.A., WANG, S.Y. y MOON, S.H.; J. Catal., 71, 167 (1981).
- (59) VANNICE, M.A. y GARTEN, R.L.; J. Catal., 63, 255 (1980).
- (60) VANNICE, M.A., TWU, C.C. y MOON, S.H.; J. Catal., 79, 70 (1983).
- (61) MERIAUDEAU, P., ELLESTAD, H. y NACCACHE, C.; J. Mol. Catal., 17, 219 (1982).
- (62) PRALIAUD, H. y MARTIN, G.A.; J. Catal., 72, 394 (1981)
- (63) DAUTZENBERG, F.M. y WOLTERS, H.B.M.; J. Catal., 51, 26 (1978).
- (64) DEN OTTER; G.J. y DAUTZINGER, F.M.; J. Catal., 53, 116 (1978).
- (65) KUNIMORI, K., OKOUCHI, T. y UCHIJIMA, T.; Chem. Lett, 1513 (1980).
- (66) KUNIMORI, K., IKEDA, Y., SOMA M. y UCHIJIMA, T.; J. Catal., 79, 185 (1983).
- (67) RUCKENSTEIN, E. y CHU, Y.F.; J. Catal., 59, 109 (1979).
- (68) CHEN, J.J. y RUCKENSTEIN, E.; J. Catal., 69, 254 (1981).

- (69) CHEN, J.J. y RUCKENSTEIN, E.; J. Phys. Chem., 85, 1606(1981).
- (70) RUCKENSTEIN; E. y CHEN, J.J.; J. Colloid Interface Sci., 86, 1 (1982).
- (71) WANG,T. y SCHMIDT, L.D.; J. Catal., 70, 187 (1981).
- (72) ARAI, M., ISHIKAWA, T. y NISHIYAMA, Y.; J. Phys. Chem., 86, 577 (1982).
- (73) NAKAYAMA, T., ARAI, M. y NISHIYAMA, Y.; J. Catal., 79, 497 (1983).
- (74) "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 3 (B. Delmon, P. Grange y P. Jacobs, ed.) Elsevier (1979).
- (75) DORLING, T.A., LYNCH, B.W.J. y MOSS, R.L.; J. Catal., 20, 190 (1971).
- (76) SUZUKI, H., TAKASAKI, S., KOGA, F., VENO, A. y KOTERA,Y.; Chem. Lett., 127 (1982).
- (77) TANABE, S., VENO, A., TOHJI, K. y UDAGAWA, Y.; Chem. Lett., 1089 (1983).
- (78) ANDERSON, J.R.; "Structure of Metallic Catalysts". Academic Press (1975).
- (79) "Experimental Methods in Catalytic Research"; Vol. I,II y III (R.B. Anderson y P.T. Dawson, ed.) Academic Press (1976).



- (80) MILAN, S. y SLAVOJ, C.; "Active carbon"; 268, Elsevier, New York (1970).
- (81) SMISEK, M. y CERNY, S.; "Active carbon ; Manufacture, Properties and Aplications". Elsevier, London (1970).
- (82) FERNANDEZ-MORALES, I., GUERRERO-RUIZ, A., LOPEZ-GARZON, F.J. RODRIGUEZ-RAMOS, I., y MORENO-CASTILLA, C.; pendiente de publicación.
- (83) EHRBURGER, P., MAHAJAN, O.P. y WALKER, P.L,Jr.; J. Catal., 43, 61 (1976).
- (84) EHRBURGER, P. y WALKER, P.L,Jr.; J. Catal., 55, 63 (1978).
- (85) LINARES-SOLANO, A., RODRIGUEZ-REINOSO, F., SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C., MAHAJAN, O.P. y WALKER, P.L,Jr.; Carbon, 20, 177 (1982).
- (86) SCHMITT, J.L. y WALKER; P.L,Jr.; Carbon, 9, 791 (1971).
- (87) SCHMITT, J.L. y WALKER, P.L,Jr.; Carbon, 10, 87 (1972).
- (88) KAMMERECK, R., NAKAMIZO, M. y WALKER, P.L,Jr.; Carbon, 12, 281 (1974).
- (89) MORENO-CASTILLA, C., MAHAJAN, O.P., WALKER, P.L,Jr., JUNG, H.J. y VANNICE, M.A.; Carbon, 18, 271 (1980).
- (90) AIKA, K., HORI, H. y OZAKI, A.; J. Catal., 27, 424 (1972).
- (91) AIKA, K. y OZAKI, A.; J. Catal., 35, 61 (1974).

- (92) ISHIZUKA, M., AIKA; K. y OZAKI, A.; J. Catal., 38, 189 (1975).
- (93) SAGERT, N.H. y POUTEAU, R.M.L.; Canad. J. Chem., 50, 3686 (1972).
- (94) SAGERT, N.H. y POUTEAU, R.M.L.; Canad. J. Chem., 51, 4031 (1973).
- (95) YATES, D.J.C., SINFELT, J.H. y TAYLOR; W.F.; Tr. Faraday Soc., 61 2044 (1965).
- (96) RODRIGUEZ-REINOSO; F., MORENO-CASTILLA, C., GUERRERO-RUIZ, A., RODRIGUEZ-RAMOS, I. y LOPEZ-GONZALEZ, J.D.; Pediente de publicación.
- (97) MAIRE, G., PLOUIDY, G., PRUDHOMME, J.C. y GAULT, F.G.; J. Catal., 4, 556 (1965).
- (98) BARRON, Y., MAIRE, G., MULLER, J.M. y GAULT, F.G.; J. Catal., 5, 428 (1966).
- (99) COROLLEUR; C., GAULT, F.G. y BERANEK, L.; React. Kinet. Catal. Lett., 5, 459 (1976).
- (100) BRAGIN, O.V., KARPINSKI, Z., MATUSEK, K., PAAL, Z. y TETENYI, P.; J. Catal., 56, 219 (1979).
- (101) GLASSL, H., HAYEK, K. y KRAMER, R.; J. Catal., 68, 397 (1981).



- (102) GAULT, F.G.; "Advances in Catalysis and Related Subjects", Vol. 30, p. 1, Academic Press (1981).
- (103) GLASSL, H., KRAMER; R. y HAYEK, K.; "Proceedings, 4th International Conference on Solid Surfaces and the 3rd European Conference on Surface Science, Cannes, 1980", (D.A. Degross y M. Costa, ed.), 533, París (1980).
- (104) PAAL; Z.; Adv. Catal.; 29, 273 (1980).
- (105) GAULT, F.G.; Gazz Chim. Ital., 109, 255 (1979).
- (106) GAULT, F.G., AMIR-EBRAHIMI, V., GARIN; F., PARAYRE, P. y WEISANG, F.; Bull. Soc. Chim. Belges, 88, 475 (1979).
- (107) TAYLOR, J.F. y CLARKE, J.K.A.; Z. Phys. Chem., 103, 216 (1976).
- (108) SARKANY, A., MATUSEK, P. y TETENYI, P.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 73, 1699 (1977).
- (109) FOGER, K. y ANDERSON, J.R.; J. Catal., 59, 325 (1979).
- (110) GARIN, F. y GAULT, F.G.; J. Amer. Chem. Soc., 97, 4466, (1975).
- (111) GUCZI, L., SARKANY, A. y TETENYI, P.; J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 70, 1971 (1974).
- (112) SARKANY, A., GUCZI, L. y TETENYI, P.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 96, 27 (1978).

- (113) AMIR-EBRAHIMI, V. y GAULT, F.G.; J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1, 76, 1735 (1980).
- (114) ANDERSON, J.R. y AVERY, N.R.; J. Catal., 5, 446 (1966).
- (115) McKERVEY; M.A., ROONEY, J.J. y SAMMAN, N.G.; J. Catal., 30, 330 (1973).
- (116) MULLER, J.M. y GAULT, F.G.; "Simp. Mechanisms and Kinetics of Complex Catalytic Reactions"; no. 15, Moscow (1968).
- (117) FOGER, K. y ANDERSON, J.R.; J. Catal., 54, 318 (1978).
- (118) PAAL; Z. y TETENYI, P.; Nature, 267, 234 (1977).
- (119) ANDERSON, J.R.; Adv. Catal., 23, 1 (1973).
- (120) MATSUMOTO. H., SAITO, Y. y YONEDA, Y.; J. Catal., 22, 182 (1971).
- (121) PAAL, Z. y TETENYI, P.; "Catalysis", Vol. 5, (G. Bond y G. Webb. ed.), 80 (1982).
- (122) GUCZI, L., MATUSEK, K.; SARKANY, A. y TETENYI, P.; Bull. Soc. Chim. Belg., 80, 497 (1979).
- (123) MATSUMOTO, H., SAITO, Y. y YONEDA; Y.; J. Catal. 19, 101 (1970).
- (124) VAN SCHAID, J.R.H., DESSING, R.P. y PONEC, V.; J. Catal., 38, 273 (1975).

- (125) LECLERCQ, G., LECLERCQ; L. y MAUREL, L.; J. Catal., 50, 87 (1977).
- (126) LECLERCQ, G., LECLERCQ, L. y MAUREL; L.; Bull. Soc. Chim. Belg., 88, 599 (1979).
- (127) PAAL, Z. y TETENYI, P.; React. Kinet. Catal. Lett., 12, 131 (1979).
- (128) TETENYI, P.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 107, 237 (1981).
- (129) TETENYI, P., GUCZI, L., PAAL, Z. y SARKANY, A.; Kem. Közl., 47, 363 (1977).
- (130) TETENYI P.; Kem. Közl, 54, 531 (1980).
- (131) MOLINA SABIO, M.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1981).
- (132) MAHAJAN, O.P., MORENO-CASTILLA, C. y WALKER, P.L, Jr.; Sep. Sci. Technol., 15, 1733 (1980).
- (133) PURI, B.R.; "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 6 (P.L. Walker, Jr., ed) Dekker, New York, 192 (1970).
- (134) SMISEK, M. y CERNY, S.; "Active Carbon". Elsevier, Amsterdam (1970).
- (135) MARTINEZ VILCHEZ; F.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1978).

- (136) GREGG, S.J. y SING, K.S.W.; "Adsorption, Surface Area and Porosity". Academic Press, London (1982).
- (137) McCLELLAN, A.L. y HARNSBERGER, H.F.; J. Colloid and Interface Science, 23, 577 (1967).
- (138) WASHBURN, E.W.; Proc. National Acad. Sci., 7, 115 (1959).
- (139) LOPEZ GONZALEZ, J.D., MORENO CASTILLA, C., GUERRERO RUIZ, A. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; J. Chem. Tech. Biotechnol., 32, 575 (1982).
- (140) PALMER, M.B., Jr. y VANNICE, M.A.; J. Chem. Tech. Biotechnol., 30, 205 (1980).
- (141) BARTHOLOMEW, C.H. y BOUDART, M.; J. Catal., 29, 278 (1973).
- (142) WHITESIDE, P.J.; "Pye Unicam Atomic Absorption Data Book". (Pye Unicam, Ltd). Cambridge (1976).
- (143) VANNICE, M.A.; J. Catal., 37, 449 (1975).
- (144) GUERRERO RUIZ, A.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1983).
- (145) BENSON, J.E. y BOUDART, M.; J. Catal., 4, 704 (1965).
- (146) WILSON, G.R. y HALL, W.K.; J. Catal., 17, 190 (1970).
- (147) YATES, D.J.C. y SINFELT, J.H.; J. Catal., 8, 348 (1967).

- (148) SCHERRER, P.; Göttinger Nachrichten, 2, 98, (1918).
- (149) WARREN, B.E.; J. Appl. Phys., 12, 875 (1941).
- (150) "Inorganic index of Power diffraction file (J.C.P.D.S.)"  
(Leonard G. Berry, ed.). Philadelphia (1974).
- (151) LECLERCQ, G., BARBIER, J., BETIZEAN, C., MAUREL, R.  
CHARCOSSET, H., FRETU, R. y TOURNAYAN, L.; J. Catal.,  
47, 389 (1977).
- (152) SALINAS MARTINEZ DE LECEA, C.; Tesis Doctoral. Universidad  
de Granada (1979).
- (153) SINFELT, J.H.; Chem. Eng. Sci., 23, 1181 (1968).
- (154) PICHLER, H. y SCHULZ, H.; Chem. Eng. Tech., 42, 1162  
(1970).
- (155) FOGER, K.; J. Catal., 78, 406 (1982).
- (156) BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.E. y TELLER,  
E.; J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
- (157) MAHAJAN, O.P. y WALKER, P.L, Jr.; "Analytical Methods  
for Coal and Coal products". Vol. 1, Cap. 4, Academic  
Press (1978).
- (158) RODRIGUEZ REINOSO, F., LINARES SOLANO, A., MARTIN MARTINEZ,  
J.M. y LOPEZ GONZALEZ, J.D.; Carbon, en prensa.

- (159) LOPEZ GONZALEZ, J.D., MARTINEZ VILCHEZ, F. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; Carbon, 18, 413 (1980).
- (160) LINARES SOLANO, A., LOPEZ GONZALEZ, J.D., MOLINA SABIDO, M. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; J. Chem. Techn. Biotechnol., 30, 65 (1980).
- (161) RODRIGUEZ REINOSO, F., LOPEZ GONZALEZ, J.D. y BERENGUER C.; Carbon, 20, 513 (1982); Carbon 22, 13 (1984).
- (162) RODRIGUEZ REINOSO, F., GUERRERO RUIZ, A., MORENO CASTILLA, C., RODRIGUEZ RAMOS, I. y LOPEZ GONZALEZ, J.D.; pendiente de publicación.
- (163) COLTON, R., Mc CORMICK, M.J.; Coord. Chem. Rev. 31, 1 (1980).
- (164) LANYON, M.A.H. y TRAPNELL, B.M.W.; Proc. Roy. Soc. (London) A227, 387 (1955).
- (165) EISCHENS, R.P. y PLISKIN, W.A.; Adv. Catal., 10, 1 (1958).
- (166) GRUBER, H.L.; J. Phys. Chem., 66, 48 (1962).
- (167) BRENNAN, D. y HAYES, F.H.; Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 258, 347 (1965).
- (168) DORLING, T.A. y MOSS, R.L.; J. Catal., 7, 378 (1967).
- (169) FREEL, J.; J. Catal., 25, 139 (1972).

- (170) FREEL, J.; J. Catal., 25, 149 (1972).
- (171) SERMON, P.A. y BOND, G.C.; Catal. Rev., 8, 211 (1973).
- (172) DOWDEN, D.A.; "Catalysis" (C. Kemball y D.A. Dowden, ed.), Vol. 3, p. 136, London (1980).
- (173) BOND, G.C. y MALLAT, T.; J. Chem. Soc., Faraday Trans., 77, 1743 (1981).
- (174) FARRAUTO, R. J.; AIChE Symposium Series, 70, 9 (1974).
- (175) SCHOLTEN, J.J.F.; "Preparation of Catalyst II", (B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs y G. Poncelet, eds.) p. 685, Elsevier, Amsterdam (1979).
- (176) HERRMANN, R.A., ADLER, S.F., GOLDSTEIN, M.S. y DEBAUN, R.M.; J. Phys. Chem. 65, 2189 (1961).
- (177) KHASSAN, S.A., ATYAKSHERA, L.F. y EMEL'YANOVA, G.I.; Zh. Fiz. Khim. SSSR, 45, 855 (1971).
- (178) WANKE, S.E. y FLYNN, P.C.; Catal. Rev. Sci. Eng., 12, 93 (1975).
- (179) MASSON, A., METOIS, J.J. y KERN, R.; Surface Sci., 27, 463 (1971).
- (180) KERN, R., MASSON, A. y METOIS, J.J.; Surface Sci., 27, 483 (1971).

- (181) PHILLIPS, W.B., DESLOGE, E.A. y SKOFRONICK, J.G.; J. Appl. Phys., 39, 3210 (1968).
- (182) MATTSON, S. y MARK, H.B.; "Activated carbon", Marcel Dekker, New York (1971).
- (183) SUMMERS, J.C. y AUSEN, S.A.; J. Catal., 52, 445 (1978).
- (184) BASOLO, F. y PEARSON, R.G.; "Progress in Inorganic Chemistry" Vol. 4, Interscience, New York (1962).
- (185) DALLA BETTA, R.A. y BOUDART, M.; "Proc. 5th Int. Congress on Catalysis", Vol. 1, p. 1329 (J. Hightower, ed.) North Holland, Amsterdam (1973).
- (186) BENESI, H.A., CURTIS, R.M. y STUDER, H.P.; J. Catal., 10, 328 (1968).
- (187) PAAL, Z. y TETENYI, P.; Dokl. Akad. Nauk SSSR, 201, 1119 (1971).
- (188) ZIMMER, H.; Ph. D. Dissertation, Budapest (1981).
- (189) LEVITSKIĬ, I.I., GYUL'MALIEV, A.A. y UDALTZOVA, E.A.; J. Catal., 58, 144 (1979).
- (190) DARTIQUES, J.M., CHAMBELLAN, A. y GAULT, F.G.; J. Amer. Chem. Soc., 98, 856 (1976).
- (191) PALAZOV, A.N., HARSON, M.S. y SHOPOV, D.M.; J. Catal., 36, 251 (1975).



- (192) SOMORJAI, G.A; "Advance in Catalysis and Related Subjects",  
Vol. 26, p. 1, Academic Press. New York (1977).
- (193) RESASCO, D.E. y HALLER, G.L.; enviado a J. Phys. Chem.
- (194) PURCELL, K.F. y KOTZ, J.C.; "An introduction to Inorganic  
Chemistry". Saunders College. Philadelphia (1980).

VI.- APENDICE A



TABLA A-1

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> (77K) SOBRE EL SOPORTE C1

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0$
149'73	6'09	0'0086
161'19	24'50	0'035
162'64	35'58	0'050
165'98	50'73	0'072
167'67	64'95	0'092
168'44	96'41	0'136
170'62	146'87	0'208
172'51	220'15	0'311
174'25	329'21	0'465
176'57	440'42	0'622
176'86	553'13	0'782
176'86	684'38	0'967

TABLA A-2

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> (77K) SOBRE EL SOPORTE C2

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0$
180'86	6'09	0'0086
191'47	24'50	0'035
193'33	35'58	0'050
196'07	50'73	0'072
197'27	64'95	0'092
198'48	96'41	0'136
200'66	146'87	0'208
203'29	220'15	0'311
205'81	329'21	0'465
207'45	440'42	0'622
208'43	553'13	0'782
209'64	684'38	0'967

TABLA A-3

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> (77K) SOBRE EL SOPORTE C3

V (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub>
209'69	6'12	0'0087
222'53	21'22	0'030
227'64	35'30	0'050
229'98	49'96	0'071
232'47	67'49	0'096
235'64	96'79	0'137
238'54	150'84	0'214
241'30	243'55	0'345
245'44	381'78	0'541
248'34	534'50	0'758
248'34	688'21	0'975

TABLA A- 4

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> (77K) SOBRE EL SOPORTE C4

V (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub>
248'80	6'12	0'0087
268'42	21'22	0'030
274'81	35'30	0'050
279'33	49'96	0'071
282'42	67'49	0'096
287'16	96'79	0'137
291'46	150'84	0'214
294'99	243'55	0'345
300'06	381'78	0'541
305'24	534'50	0'758
306'01	688'21	0'975

TABLA A-5

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> (77K) SOBRE EL SOPORTE C1.1

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub>
168'11	4'85	0'0069
177'80	19'51	0'028
182'03	33'65	0'048
184'26	50'62	0'072
186'37	75'52	0'107
191'61	113'97	0'162
193'39	198'57	0'282
195'39	304'59	0'432
196'06	402'59	0'571
196'17	515'70	0'732
196'28	690'10	0'979

TABLA A-6

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> (77K) SOBRE EL SOPORTE C3ox

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub>
151'08	2'32	0'0033
174'34	17'32	0'025
185'00	43'40	0'061
190'19	67'65	0'096
193'30	97'83	0'139
198'63	165'80	0'235
205'89	433'13	0'613
209'59	678'28	0'960

TABLA A-7

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> (77K) SOBRE EL SOPORTE C30x500

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0$
174'59	2'32	0'0033
210'53	17'32	0'025
229'28	43'40	0'061
239'43	67'65	0'096
247'11	97'83	0'139
257'14	165'80	0'235
269'64	433'13	0'613
273'80	678'28	0'960

TABLA A-8

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> (77K) SOBRE EL SOPORTE H1

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0$
70'00	11'05	0'016
79'92	34'24	0'049
86'44	63'03	0'090
91'26	90'81	0'129
98'77	110'53	0'157
102'31	159'69	0'227
106'85	264'53	0'376
109'96	464'62	0'660
112'09	696'40	0'989

TABLA A-9

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub>(77K) SOBRE EL SOPORTE H2

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub>
119'51	5'45	0'0074
126'80	19'39	0'026
130'52	41'34	0'056
133'63	67'49	0'091
134'25	86'33	0'117
134'87	109'34	0'148
135'96	144'59	0'196
137'97	240'19	0'325
139'37	340'44	0'461
140'61	436'67	0'591
141'70	566'98	0'767
142'01	739'07	1'000

TABLA A-10

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub>(77K) SOBRE EL SOPORTE H3

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub>
161'38	5'45	0'0074
169'99	19'39	0'026
174'99	41'34	0'056
177'24	67'49	0'091
178'99	86'33	0'117
179'74	109'34	0'148
180'74	144'59	0'196
184'73	240'19	0'325
187'11	340'44	0'461
188'98	436'67	0'591
190'73	566'98	0'767
191'48	739'07	1'000



TABLA A-11

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub>(77K) SOBRE EL SOPORTE H4

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub>
197'77	3'80	0'0054
217'04	18'81	0'026
223'27	41'77	0'059
228'46	65'42	0'092
231'87	86'20	0'121
234'54	105'54	0'149
236'32	141'18	0'199
238'84	238'26	0'336
241'95	339'79	0'479
245'21	436'04	0'614
248'18	532'42	0'750
251'14	710'11	1'000

TABLA A-12

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub>(77K) SOBRE EL SOPORTE H5

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub>
230'70	3'80	0'0054
257'67	18'81	0'026
271'39	41'77	0'059
279'40	65'42	0'092
283'26	86'20	0'121
286'34	105'54	0'149
289'27	141'18	0'199
293'58	238'26	0'336
297'43	339'79	0'479
301'13	436'04	0'614
304'68	532'42	0'750
308'68	710'11	1'000

TABLA A- 13

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (298K) SOBRE EL SOPORTE C1

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_o \times 10^3$
5'27	16'75	0'35
7'99	27'07	0'56
10'71	38'83	0'80
12'85	51'99	1'08
15'65	69'25	1'43
18'95	98'40	2'04
25'04	153'01	3'17
30'97	223'52	4'63
38'22	332'95	6'89
43'90	443'35	9'18
46'95	573'80	11'88
50'74	708'78	14'67

TABLA A- 14

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (298K) SOBRE EL SOPORTE C2

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_o \times 10^3$
5'71	16'75	0'35
8'27	27'07	0'56
10'50	38'83	0'80
12'93	51'99	1'08
16'21	69'25	1'43
20'54	98'40	2'04
27'10	153'01	3'17
32'94	223'52	4'63
41'73	332'95	6'89
48'42	443'35	9'18
53'02	573'80	11'88
57'94	708'78	14'67

TABLA A- 15

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> ( 298K) SOBRE EL SOPORTE C3

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
3'34	9'98	0'21
6'59	21'00	0'43
10'19	34'84	0'72
13'18	51'35	1'06
15'56	67'07	1'39
20'74	97'13	2'01
27'51	151'39	3'13
35'77	222'28	4'60
44'38	329'05	6'81
52'38	442'86	9'17
58'71	553'10	11'45
66'00	682'75	14'13

TABLA A- 16

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> ( 298K) SOBRE EL SOPORTE C4

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
2'59	9'98	0'21
5'96	21'00	0'43
9'05	34'84	0'72
12'20	51'35	1'06
14'87	67'07	1'39
19'98	97'13	2'01
26'79	151'39	3'13
34'64	222'28	4'60
44'03	329'05	6'81
52'24	442'86	9'17
59'60	553'10	11'45
67'45	682'75	14'13

TABLA A- 17

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (298K) SOBRE EL SOPORTE C1.1

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
4'88	19'40	0'40
11'52	47'55	0'98
17'62	92'01	1'90
23'81	137'83	2'85
34'84	249'78	5'17
39'64	322'35	6'67
43'31	396'49	8'21
46'56	467'89	9'69
51'23	557'19	11'53
55'89	666'97	13'81

TABLA A- 18

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (298K) SOBRE EL SOPORTE C3ox

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
6'59	21'52	0'45
13'37	53'93	1'12
21'56	104'26	2'16
27'78	164'65	3'41
36'91	283'40	5'87
44'63	404'12	8'37
51'88	540'30	11'19
58'47	690'42	14'29

TABLA A-19

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (298K) SOBRE EL SOPORTE C30x500

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0 \times 10^3$
5'22	21'52	0'45
10'53	53'93	1'12
15'74	104'26	2'16
22'71	164'65	3'41
29'92	283'40	5'87
36'97	404'12	8'37
43'35	540'30	11'19
51'97	690'42	14'29

TABLA A-20

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (298K) SOBRE EL SOPORTE H1

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0 \times 10^3$
5'05	18'00	0'37
11'81	52'35	1'08
16'23	89'75	1'86
21'91	149'22	3'09
26'78	214'17	4'43
31'10	295'69	6'12
35'70	395'37	8'18
41'74	567'80	11'75
45'71	703'88	14'57

TABLA A- 21

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub>( 298K) SOBRE EL SOPORTE H2

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
5'43	20'22	0'42
12'14	51'15	1'06
17'28	83'26	1'72
21'92	130'68	2'71
26'95	182'41	3'78
29'62	236'64	4'90
34'66	302'74	6'27
37'62	363'41	7'52
41'37	437'15	9'05
45'71	553'34	11'45
47'49	631'02	13'06
50'55	710'23	14'70

TABLA A- 22

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub>( 298K) SOBRE EL SOPORTE H3

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
5'88	20'22	0'42
12'64	51'15	1'06
18'36	83'26	1'72
22'97	130'68	2'71
27'90	182'41	3'78
32'75	236'64	4'90
37'44	302'74	6'27
40'94	363'41	7'52
45'63	437'15	9'05
50'96	553'34	11'45
54'29	631'02	13'06
57'31	710'23	14'70

TABLA A- 23

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (298K) SOBRE EL SOPORTE H4

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
4'71	16'94	0'35
11'99	51'07	1'06
17'28	84'79	1'76
22'09	123'76	2'56
26'53	161'89	3'35
31'81	211'13	4'37
36'25	266'87	5'52
40'78	323'36	6'69
46'63	392'51	8'13
51'16	462'76	9'58
54'56	540'34	11'19
60'13	634'40	13'13

TABLA A- 24

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> ( 298K) SOBRE EL SOPORTE H5

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
5'20	16'94	0'35
12'75	51'07	1'06
17'84	84'79	1'76
22'25	123'76	2'56
26'96	161'89	3'35
31'86	211'13	4'37
36'57	266'87	5'52
42'74	323'36	6'69
47'84	392'51	8'13
52'25	462'76	9'58
56'86	540'34	11'19
61'96	634'40	13'13

TABLA A-25

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (273K) SOBRE EL SOPORTE C1

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
15'28	25'33	0'97
27'33	58'14	2'22
35'89	102'81	3'93
40'40	148'00	5'66
46'47	207'78	7'95
54'57	299'76	11'47
58'62	369'27	14'13
66'53	455'60	17'43
71'69	594'84	22'75
74'26	689'35	26'37

TABLA A-26

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (273K) SOBRE EL SOPORTE C2

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
17'38	27'21	1'04
29'15	58'81	2'25
38'87	99'23	3'80
45'29	138'14	5'28
52'06	196'48	7'52
59'37	258'44	9'89
66'68	330'45	12'64
72'03	388'86	14'88
78'72	493'31	18'87
84'16	590'39	22'58



TABLA A- 27

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (273K) SOBRE EL SOPORTE C3

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
16'29	27'21	1'04
29'31	58'81	2'25
38'90	99'23	3'80
46'05	138'14	5'28
54'19	196'48	7'52
62'24	258'44	9'89
70'75	330'45	12'64
76'27	388'86	14'88
84'59	493'31	18'87
89'48	590'39	22'58

TABLA A- 28

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (273K) SOBRE EL SOPORTE C4

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
14'14	25'33	0'97
26'76	58'14	2'22
38'32	102'81	3'93
43'77	148'00	5'66
53'13	207'78	7'95
64'70	299'76	11'47
72'91	369'27	14'13
85'62	455'60	17'43
96'42	594'84	22'75
102'44	689'35	26'37

TABLA A- 29

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (273K) SOBRE EL SOPORTE H1

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
15'55	28'16	1'08
25'23	66'50	2'54
31'80	103'45	3'96
36'38	140'69	5'38
43'55	203'26	7'78
47'87	273'39	10'46
51'15	337'03	12'89
56'16	434'72	16'63
59'62	537'55	20'56
63'85	693'09	26'51

TABLA A-30

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (273K ) SOBRE EL SOPORTE H2

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
10'87	28'74	1'10
28'41	60'81	2'33
36'73	103'88	3'97
43'23	145'07	5'55
49'41	203'12	7'77
55'09	268'49	10'27
59'78	335'19	12'82
64'64	416'66	15'94
67'85	525'22	20'09
71'39	629'96	24'10

TABLA A- 31

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (273K) SOBRE EL SOPORTE H3

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0 \times 10^3$
18'19	28'74	1'10
28'69	60'81	2'33
38'73	103'88	3'97
44'77	145'07	5'55
53'39	203'12	7'77
60'52	268'49	10'27
66'40	335'19	12'82
73'07	416'66	15'94
78'63	525'22	20'09
82'00	629'96	24'10

TABLA A- 32

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (273K) SOBRE EL SOPORTE H4

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P (torr)	$P/P_0 \times 10^3$
16'15	35'03	1'34
29'36	58'65	2'24
38'50	94'82	3'63
46'73	139'29	5'33
57'09	200'23	7'66
66'95	279'17	10'68
74'97	354'02	13'54
84'42	470'71	18'01
93'56	597'56	22'86

TABLA A- 33

DATOS DE ADSORCION DE CO<sub>2</sub> (273K ) SOBRE EL SOPORTE H5

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P (torr)	P/P <sub>o</sub> × 10 <sup>3</sup>
14'43	28'16	1'08
27'19	66'50	2'54
36'12	103'45	3'96
43'20	140'69	5'38
54'28	203'26	7'78
63'68	273'39	10'46
70'29	337'03	12'89
82'30	434'72	16'63
91'06	537'55	20'56
101'76	693'09	26'51

TABLA A- 34

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL  
SOPORTE C1

P(Kg.cm <sup>-2</sup> )	Diámetro (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	15000	0'000
2	7500	0'000
3	5000	0'000
4	3750	0'002
5	3000	0'004
10	1500	0'009
15	1000	0'011
20	750	0'013
25	600	0'018
30	500	0'022
35	428	0'024
40	375	0'027
45	333	0'029
50	300	0'031
100	150	0'046
150	100	0'053
200	75	0'058
250	60	0'060
300	50	0'062
350	43	0'064
400	37	0'066
450	33	0'066
500	30	0'069
600	25	0'073
700	21	0'075
800	19	0'077
900	17	0'080
1000	15	0'084
1100	14	0'084
1200	13	0'086
1300	12	0'088
1400	11	0'093
1500	10	0'100
1600	9'4	0'100
1700	8'8	0'100
1800	8'4	0'100
1900	7'8	0'102
2000	7'4	0'104

TABLA A-35

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL  
SOPORTE C2

$P(\text{Kg} \cdot \text{cm}^{-2})$	Diámetro (nm)	$V_p(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	15000	0'000
2	7500	0'000
3	5000	0'000
4	3750	0'000
5	3000	0'000
10	1500	0'002
15	1000	0'007
20	750	0'009
25	600	0'016
30	500	0'021
35	428	0'026
40	375	0'030
45	333	0'033
50	300	0'035
100	150	0'054
150	100	0'059
200	75	0'063
250	60	0'068
300	50	0'070
350	43	0'075
400	37	0'082
450	33	0'082
500	30	0'082
600	25	0'084
700	21	0'087
800	19	0'087
900	17	0'091
1000	15	0'094
1100	14	0'094
1200	13	0'096
1300	12	0'096
1400	11	0'098
1500	10	0'103
1600	9'4	0'112
1700	8'8	0'117
1800	8'4	0'119
1900	7'8	0'122
2000	7'4	0'126

TABLA A- 36

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL  
SOPORTE C3

$P(\text{Kg.cm}^{-2})$	Diámetro (nm)	$V_p(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	15000	0'000
2	7500	0'000
3	5000	0'011
4	3750	0'013
5	3000	0'019
10	1500	0'029
15	1000	0'038
20	750	0'044
25	600	0'057
30	500	0'063
35	428	0'074
40	375	0'080
45	333	0'084
50	300	0'086
100	150	0'111
150	100	0'122
200	75	0'128
250	60	0'133
300	50	0'137
350	43	0'139
400	37	0'141
450	33	0'143
500	30	0'147
600	25	0'149
700	21	0'151
800	19	0'156
900	17	0'158
1000	15	0'160
1100	14	0'164
1200	13	0'170
1300	12	0'170
1400	11	0'170
1500	10	0'173
1600	9'4	0'181
1700	8'8	0'181
1800	8'4	0'183
1900	7'8	0'189
2000	7'4	0'196

TABLA A- 37

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL  
SOPORTE C4

$P(\text{Kg} \cdot \text{cm}^{-2})$	Diámetro (nm)	$V_p(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	15000	0'000
2	7500	0'000
3	5000	0'000
4	3750	0'013
5	3000	0'015
10	1500	0'030
15	1000	0'041
20	750	0'050
25	600	0'061
30	500	0'069
35	428	0'080
40	375	0'086
45	333	0'093
50	300	0'097
100	150	0'123
150	100	0'132
200	75	0'138
250	60	0'145
300	50	0'149
350	43	0'151
400	37	0'153
450	33	0'156
500	30	0'156
600	25	0'160
700	21	0'166
800	19	0'166
900	17	0'169
1000	15	0'171
1100	14	0'177
1200	13	0'179
1300	12	0'179
1400	11	0'184
1500	10	0'186
1600	9'4	0'192
1700	8'8	0'199
1800	8'4	0'199
1900	7'8	0'203
2000	7'4	0'224



TABLA A- 38

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL  
SOPORTE C1.1

P(Kg.cm <sup>-2</sup> )	Diámetro (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	15000	0'000
2	7500	0'000
3	5000	0'003
4	3750	0'007
5	3000	0'007
10	1500	0'013
15	1000	0'013
20	750	0'017
25	600	0'020
30	500	0'023
35	428	0'030
40	375	0'033
45	333	0'037
50	300	0'037
100	150	0'050
150	100	0'057
200	75	0'063
250	60	0'070
300	50	0'073
350	43	0'077
400	37	0'077
450	33	0'080
500	30	0'083
600	25	0'087
700	21	0'090
800	19	0'090
900	17	0'093
1000	15	0'093
1100	14	0'097
1200	13	0'100
1300	12	0'100
1400	11	0'103
1500	10	0'106
1600	9'4	0'106
1700	8'8	0'116
1800	8'4	0'116
1900	7'8	0'116
2000	7'4	0'116

TABLA A-39

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL  
SOPORTE H1

$P(\text{Kg.cm}^{-2})$	Diámetro (nm)	$V_p(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	15000	0'009
2	7500	0'011
3	5000	0'013
4	3750	0'020
5	3000	0'020
10	1500	0'020
15	1000	0'030
20	750	0'030
25	600	0'035
30	500	0'037
35	428	0'041
40	375	0'046
45	333	0'048
50	300	0'050
100	150	0'065
150	100	0'069
200	75	0'072
250	60	0'074
300	50	0'074
350	43	0'078
400	37	0'078
450	33	0'080
500	30	0'080
600	25	0'080
700	21	0'082
800	19	0'085
900	17	0'085
1000	15	0'087
1100	14	0'091
1200	13	0'093
1300	12	0'095
1400	11	0'095
1500	10	0'095
1600	9'4	0'095
1700	8'8	0'098
1800	8'4	0'102
1900	7'8	0'102
2000	7'4	0'104

TABLA A-40

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL  
SOPORTE H2

$P(\text{Kg}\cdot\text{cm}^{-2})$	Diámetro (nm)	$V_p(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
1	15000	0'000
2	7500	0'002
3	5000	0'011
4	3750	0'015
5	3000	0'015
10	1500	0'027
15	1000	0'031
20	750	0'033
25	600	0'038
30	500	0'042
35	428	0'044
40	375	0'049
45	333	0'053
50	300	0'057
100	150	0'073
150	100	0'080
200	75	0'084
250	60	0'086
300	50	0'088
350	43	0'091
400	37	0'091
450	33	0'093
500	30	0'095
600	25	0'097
700	21	0'102
800	19	0'104
900	17	0'104
1000	15	0'104
1100	14	0'108
1200	13	0'113
1300	12	0'115
1400	11	0'117
1500	10	0'117
1600	9'4	0'126
1700	8'8	0'126
1800	8'4	0'128
1900	7'8	0'133
2000	7'4	0'135

TABLA A-41

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL  
SOPORTE H3

$P(\text{Kg.cm}^{-2})$	Diámetro (nm)	$V_p(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	15000	0'000
2	7500	0'002
3	5000	0'012
4	3750	0'018
5	3000	0'020
10	1500	0'033
15	1000	0'039
20	750	0'047
25	600	0'053
30	500	0'061
35	428	0'066
40	375	0'074
45	333	0'080
50	300	0'082
100	150	0'109
150	100	0'117
200	75	0'123
250	60	0'129
300	50	0'131
350	43	0'135
400	37	0'135
450	33	0'139
500	30	0'141
600	25	0'145
700	21	0'152
800	19	0'156
900	17	0'162
1000	15	0'168
1100	14	0'172
1200	13	0'180
1300	12	0'184
1400	11	0'191
1500	10	0'193
1600	9'4	0'201
1700	8'8	0'207
1800	8'4	0'211
1900	7'8	0'211
2000	7'4	0'211

TABLA A-42

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL  
SOPORTE H4

$P(\text{Kg} \cdot \text{cm}^{-2})$	Diámetro (nm)	$V_p(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	15000	0'000
2	7500	0'000
3	5000	0'011
4	3750	0'018
5	3000	0'022
10	1500	0'036
15	1000	0'045
20	750	0'054
25	600	0'063
30	500	0'072
35	428	0'079
40	375	0'083
45	333	0'090
50	300	0'096
100	150	0'128
150	100	0'139
200	75	0'148
250	60	0'153
300	50	0'157
350	43	0'162
400	37	0'164
450	33	0'171
500	30	0'171
600	25	0'177
700	21	0'184
800	19	0'191
900	17	0'195
1000	15	0'209
1100	14	0'215
1200	13	0'227
1300	12	0'233
1400	11	0'242
1500	10	0'249
1600	9'4	0'256
1700	8'8	0'263
1800	8'4	0'267
1900	7'8	0'276
2000	7'4	0'292

TABLA A-43

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA EL  
SOPORTE H5

$P(\text{Kg.cm}^{-2})$	Diámetro (nm)	$V_p(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	15000	0'000
2	7500	0'000
3	5000	0'013
4	3750	0'022
5	3000	0'029
10	1500	0'043
15	1000	0'052
20	750	0'063
25	600	0'070
30	500	0'079
35	428	0'085
40	375	0'092
45	333	0'099
50	300	0'105
100	150	0'141
150	100	0'153
200	75	0'162
250	60	0'171
300	50	0'175
350	43	0'182
400	37	0'184
450	33	0'188
500	30	0'191
600	25	0'202
700	21	0'209
800	19	0'213
900	17	0'220
1000	15	0'227
1100	14	0'238
1200	13	0'249
1300	12	0'258
1400	11	0'267
1500	10	0'278
1600	9'4	0'287
1700	8'8	0'294
1800	8'4	0'305
1900	7'8	0'312
2000	7'4	0'328



VII.- APENDICE B





TABLA B-1

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C1-0'94% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
58'34	7'7
94'19	9'8
133'92	11'9
174'31	13'9
215'18	16'0
256'58	18'2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
41'58	52'9
70'42	82'3
92'34	103'9
113'54	124'0
133'65	142'1
153'89	160'2

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'19	56'3
72'80	76'8
100'00	103'2
124'94	126'6
153'04	151'9

TABLA B-2

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C1-0'94% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
64'39	7'9
104'44	10'3
131'38	11'6
169'16	14'0
215'69	16'2
256'40	18'9

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
41'37	51'2
70'29	80'0
94'42	103'2
110'07	117'5
131'49	136'7
155'07	157'6

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
45'28	46'8
77'82	78'6
100'01	99'4
126'09	123'2
153'91	147'7

TABLA B-3

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C1-0'94% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'78	6'6
93'28	8'9
131'27	10'9
170'11	13'1
213'64	15'3
256'11	17'7

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'80	49'6
66'18	75'4
88'97	97'9
110'92	118'3
132'14	137'9
152'83	156'4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'54	44'9
71'15	73'6
101'06	102'4
123'78	123'7
152'21	149'5

TABLA B-4

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C1-0'94% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'93	3'7
92'90	5'6
143'67	7'5
168'90	9'2
211'93	11'3
253'90	13'1

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'87	49'0
69'66	74'1
90'87	94'0
110'63	111'5
130'47	128'9
152'88	148'3

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
44'89	45'9
72'97	73'2
102'76	100'4
127'33	122'5
154'01	145'5

TABLA B-5

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C2-0'83% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
51'63	13'2
95'45	16'1
135'99	18'7
169'89	20'5
211'19	22'7
262'14	25'5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'09	58'3
67'68	87'8
93'82	114'4
113'35	133'7
135'44	155'0
155'10	173'4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
41'92	47'0
73'79	80'2
102'49	108'8
125'88	131'4
151'72	155'8

TABLA B-6

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C2-0'87% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
51'92	14'7
93'16	17'5
131'80	20'0
169'72	22'3
216'82	25'3
256'37	27'5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'47	57'0
69'10	87'4
92'61	110'6
110'76	128'1
132'35	148'2
152'58	166'6

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
47'00	50'7
75'85	79'6
100'98	103'9
124'56	126'2
151'49	150'9

TABLA B-7

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C2-0'83% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
50'10	13'6
91'19	16'0
132'94	18'2
171'00	19'4
214'41	21'6
259'70	24'0

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'02	59'3
64'18	87'5
88'46	112'0
110'69	133'8
132'29	154'3
153'39	173'9

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'25	47'5
66'88	71'5
90'29	94'6
112'81	116'1
132'95	134'9
153'31	153'4



TABLA B-8

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C2-0'83% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
55'30	8'5
91'74	10'8
135'35	13'5
170'65	14'9
213'68	19'1
260'67	22'3

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'39	52'8
63'15	75'4
87'57	99'2
111'25	121'4
131'68	139'8
152'12	158'2

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'48	44'6
69'92	71'6
97'55	97'9
122'61	120'9
150'11	145'3

TABLA B-9

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3-0'89% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
50'04	13'1
91'68	16'2
132'57	19'2
169'93	21'6
220'24	25'0
256'64	27'2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
41'50	59'5
68'39	88'1
94'37	115'0
114'30	135'1
135'04	155'1
154'73	173'8

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'64	49'3
71'42	78'6
100'42	108'0
123'82	130'9
152'96	158'5

TABLA B-10

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3-0'89% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
54'81	12'9
93'78	15'7
138'81	18'7
171'12	20'5
216'27	23'2
254'26	25'8

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'04	59'5
70'78	88'5
91'77	109'6
111'47	129'1
133'51	149'1
154'41	168'8

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'74	47'1
71'17	76'4
98'97	104'3
124'81	129'6
154'19	156'9

TABLA B-11

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3-0'89% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
50'76	12'2
91'10	15'1
131'34	17'5
175'31	20'3
214'63	22'9
254'15	25'4

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'77	57'0
67'16	85'8
89'67	108'8
111'28	130'2
132'86	149'9
153'27	168'9

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'30	46'9
71'59	77'3
101'16	106'8
125'21	130'0
149'69	153'5

TABLA B-12

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3-0'89% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'98	8'7
93'19	11'2
133'74	13'6
171'30	15'7
210'91	18'1
254'11	20'7

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'78	56'8
68'80	83'3
91'85	105'7
113'70	126'6
136'68	148'2
155'33	164'3

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'74	45'8
71'00	74'4
97'89	100'7
122'54	124'2
152'34	151'4

TABLA B-13

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C4-0'96% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'66	10'6
92'94	13'3
131'85	15'8
170'53	18'4
217'87	21'6
255'67	23'9

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'26	55'0
73'67	87'5
96'89	110'6
118'26	130'3
135'32	146'5
153'36	163'3

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'50	46'9
71'95	76'0
101'26	105'1
124'12	127'1
151'87	152'7

TABLA B-14

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C4-0'96% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
50'99	11'0
97'88	14'4
133'64	16'9
180'67	20'0
217'07	22'7
253'63	25'5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'87	56'2
70'16	83'9
94'68	107'7
110'62	123'0
131'47	142'5
153'26	162'6

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
45'51	47'9
77'84	80'0
100'51	102'0
124'81	124'9
154'22	151'5

TABLA B-15

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C4-0'96% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
50'12	12'1
91'21	14'8
132'85	17'7
170'78	20'0
214'74	22'6
258'37	25'5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'81	57'0
66'24	83'1
88'27	105'2
110'70	127'1
131'20	146'2
151'96	165'8

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'03	45'5
70'62	74'4
99'86	103'2
123'57	125'7
151'97	152'2



TABLA B-16

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C4-0'96% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
51'10	7'9
92'08	10'7
133'27	12'9
170'66	15'7
217'58	18'5
261'28	21'2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'46	54'8
69'74	80'7
90'74	100'8
111'72	120'2
132'27	139'0
155'36	159'9

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'78	44'4
71'67	72'7
101'05	100'1
126'98	124'1
152'94	147'7

TABLA B-17

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: HI-0'91% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
49'26	12'3
92'48	14'5
133'06	16'5
170'73	18'4
208'43	20'3
248'44	22'2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
45'29	57'4
73'74	83'8
94'62	102'9
115'07	120'8
143'62	144'5

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
48'33	45'9
79'68	74'8
103'05	95'5
131'00	119'3
153'30	137'7

TABLA B-18

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H<sub>2</sub>-0'93% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'43	13'0
96'81	15'9
132'07	18'1
180'56	20'9
211'48	22'6
251'80	24'8

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
38'15	53'4
71'70	86'1
93'47	106'2
111'84	123'0
131'78	140'1
155'25	161'0

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'90	45'0
76'97	76'6
102'75	100'0
128'61	122'4
151'57	141'4

TABLA B-19

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H<sub>2</sub>-0'93% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
51'33	14'8
92'14	17'3
134'76	19'6
171'33	21'6
212'85	23'9
252'33	25'9

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'50	56'1
72'70	87'7
94'12	107'5
111'10	122'5
130'40	140'8
152'64	159'5

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
49'24	49'8
78'56	77'4
102'00	99'2
127'14	121'0
150'40	140'3

TABLA B-20

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H<sub>2</sub>-0'93% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
66'63	13'3
95'08	15'1
132'45	17'3
172'88	19'6
217'78	22'0
253'78	24'0

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
38'61	51'9
71'87	84'5
93'30	104'1
111'75	120'3
131'83	137'3
153'29	156'5

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
48'48	48'4
79'85	78'0
104'38	99'9
128'90	120'8
150'88	140'6

TABLA B-21

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H<sub>2</sub>-0'93% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
55'81	8'5
94'26	10'6
130'90	12'4
172'03	14'6
211'98	16'4
252'37	18'4

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
41'07	49'4
74'31	79'9
95'77	99'4
112'45	113'5
132'36	129'8
153'60	148'0

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'75	42'2
77'08	72'4
102'36	94'5
127'36	115'9
151'01	134'8

TABLA B- 22

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H3-0'88% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
63'77	12'1
93'55	13'9
130'88	16'1
172'20	18'6
212'34	20'9
252'45	23'2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'09	52'2
70'60	84'3
91'82	105'0
109'57	121'8
130'56	141'1
152'49	160'7

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'94	46'8
76'42	79'3
101'70	103'5
126'88	126'9
149'75	147'3

TABLA B-23

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H3-0'88% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
54'33	11'2
93'92	13'6
131'79	15'9
172'18	18'2
212'94	20'6
252'23	22'9

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
38'96	50'5
71'07	82'7
92'58	104'0
111'00	121'3
130'86	138'4
152'65	157'7

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'26	45'2
76'40	77'8
101'50	101'5
126'77	124'7
149'90	145'1



TABLA B-24

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H3-0'88% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
54'45	11'1
99'68	14'0
132'88	16'1
170'26	18'2
211'62	20'5
252'03	22'7

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'92	53'9
73'19	86'4
95'60	107'7
112'50	123'5
131'84	141'1
152'87	159'7

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
45'74	47'8
78'17	79'5
101'66	102'0
126'76	124'6
151'77	146'5

TABLA B-25

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H3-0'88% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
55'47	9'2
94'34	11'7
131'10	13'7
173'49	16'1
212'51	18'2
251'92	20'5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'48	51'2
71'19	82'0
92'38	102'0
109'76	117'6
130'72	136'0
150'12	153'4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'36	43'0
76'03	75'1
101'68	99'1
126'41	120'9
142'14	134'3

TABLA B-26

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H4-0'80% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53'82	8'7
94'03	11'3
131'06	13'6
171'44	16'1
212'22	18'7
252'16	21'2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'09	48'7
72'48	81'4
93'18	101'5
111'36	118'4
131'67	137'0
152'29	157'2

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'03	45'6
74'58	76'9
101'74	102'9
127'02	126'2
151'14	147'2

TABLA B-27

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H4-0'80% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
67'07	10'9
95'55	12'6
130'39	14'8
171'04	17'3
214'48	19'9
252'48	22'1

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
38'18	49'6
70'30	82'8
91'99	103'9
109'84	120'7
131'33	141'9
152'88	161'2

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
44'42	47'3
74'65	77'6
99'58	101'5
125'23	125'8
148'80	147'1

TABLA B-28

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H4-0'80% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53'80	9'8
93'68	12'5
130'15	15'0
172'76	17'5
212'36	19'9
252'26	22'2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'77	51'1
72'46	83'9
93'75	104'8
111'17	121'1
131'08	140'1
152'56	159'2

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
44'33	46'4
75'53	77'8
103'34	104'2
128'06	126'7
151'40	147'5

TABLA B-29

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H4-0'80% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
54'06	8'0
94'15	10'5
130'39	12'8
171'50	15'2
212'14	17'5
251'96	19'9

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
38'81	49'7
71'06	81'6
92'18	102'3
109'61	118'3
130'64	137'1
152'42	156'1

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'73	45'2
74'49	75'2
99'83	98'9
125'06	122'9
149'16	144'1

TABLA B-30

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H5-0'86% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
55'22	10'3
94'25	13'0
130'65	15'5
175'53	18'4
211'06	20'7
251'12	23'3

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'66	50'9
72'13	83'3
93'79	103'9
110'66	120'5
130'72	138'7
152'87	158'4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'77	44'5
75'67	76'9
102'59	102'3
127'79	125'3
150'82	147'0

TABLA B-31

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H5-0'86% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
54'81	9'3
93'65	11'9
132'29	14'4
172'24	17'0
211'96	19'4
251'68	22'3

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'25	49'2
73'86	82'3
94'53	101'2
111'78	117'3
130'91	135'4
153'37	155'0

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'15	44'3
74'61	73'9
101'78	100'5
127'59	123'9
150'80	144'2



TABLA B-32

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H5-0'86% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
54'75	8'2
99'01	11'2
130'26	13'2
171'43	15'8
211'52	18'5
251'65	21'1

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'17	48'4
71'47	80'8
92'42	100'7
111'09	117'8
130'56	136'4
152'56	155'7

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'10	43'2
74'02	75'0
101'71	101'1
126'93	123'9
150'04	145'0

TABLA B-33

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H5-0'86% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
54'97	8'6
93'37	11'2
130'09	13'5
171'06	16'2
211'54	18'8
251'29	21'3

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'10	49'6
72'10	80'9
93'38	100'4
110'18	116'3
130'57	134'0
152'20	153'4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'63	42'7
74'48	71'9
101'70	97'6
126'39	120'2
150'09	140'7

TABLA B-34

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C1.1-0'79% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
55'26	12'6
91'94	14'8
130'85	17'1
171'62	19'3
213'46	21'6
255'89	23'9

TABLA B-35

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C2-0'83% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h. Desgasificado durante 5 horas.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
50'21	15'0
90'19	17'5
138'30	20'4
172'77	22'8
212'63	25'3
259'45	27'9

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'42	60'0
65'04	85'8
88'00	108'8
109'17	129'2
131'11	149'8
152'28	169'3

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'70	47'0
63'96	68'7
91'30	95'8
115'16	118'3
145'89	146'7

TABLA B-36

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C2-0'83% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h. Desgasificado durante 5 horas.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
55'13	8'4
93'02	10'9
140'91	13'8
174'07	15'8
212'45	18'1
259'09	20'5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'11	55'4
66'76	79'1
92'28	103'8
113'78	123'9
133'42	141'6
153'39	158'9

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
44'58	47'2
72'90	75'1
101'64	102'4
126'60	125'5
154'79	150'8

TABLA B-37

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C2A-0'92% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
50'13	12'2
91'88	15'0
132'26	17'5
170'01	19'9
211'81	21'9
252'09	24'6

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'37	55'2
69'93	87'0
96'08	113'0
113'77	131'5
133'30	147'9
153'44	165'8

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'57	47'6
76'96	81'7
100'98	105'1
124'51	127'1
153'20	153'1

TABLA B-38

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C2A-0'92% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'18	13'3
94'45	16'1
132'56	18'6
171'54	21'0
210'96	23'5
252'43	26'2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'41	56'4
68'77	85'7
92'83	109'6
110'85	126'7
131'79	146'3
152'97	165'5

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'10	46'1
77'86	81'2
102'71	105'1
127'10	128'1
154'21	152'5

TABLA B-39

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C2A-0'92% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53'54	12'8
92'75	14'9
131'64	17'7
178'48	20'5
210'20	21'9
253'53	25'1

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'16	58'7
71'20	88'3
96'72	113'6
114'61	130'3
132'81	147'1
153'44	165'7

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
44'34	47'9
78'54	82'2
103'27	106'1
127'98	129'0
155'12	153'4



TABLA B-40

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C2A-0'92% Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
58'78	9'6
92'30	11'6
131'85	14'1
170'43	16'7
211'24	18'9
251'68	21'0

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
45'31	58'5
73'67	86'5
98'20	109'2
114'14	123'6
133'22	140'7
156'06	160'4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
43'45	44'9
76'67	77'3
101'23	100'2
124'80	121'4
155'65	148'6

TABLA B-41

DATOS DE ADSORCION DE  $H_2$  Y CO A 298K

CATALIZADOR:  $C_3(H_2O)-0.91\%$  Pt

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de  $H_2$

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol } H_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
47'66	12'6
90'38	15'5
129'38	18'0
170'71	20'6
211'83	23'2
264'32	26'2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
31'73	50'5
69'68	95'4
95'37	124'9
117'85	148'7
137'97	170'8
155'99	190'2

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'22	49'0
75'36	89'5
103'27	120'7
133'15	152'6
152'55	173'0

TABLA B-42

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3-1'32% Pt(N)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'10	6'0
93'02	8'8
133'24	11'3
172'51	13'8
212'81	16'3
251'99	18'9

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'11	51'8
69'99	86'9
90'57	110'4
109'74	131'6
129'27	152'7
150'76	175'4

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
41'71	50'3
72'07	85'8
99'79	117'0
126'27	145'9
148'33	169'5

TABLA B-43

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3-1'32% Pt(N)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
61'93	6'3
93'08	8'3
133'06	10'7
171'85	13'1
211'77	15'5
251'54	17'9

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'52	50'5
70'06	85'9
90'95	109'4
110'44	130'8
130'13	152'0
152'46	175'3

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'90	49'3
71'35	84'5
99'95	116'4
126'90	144'6
149'74	168'4

TABLA B-44

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3-1'32% Pt(N)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 1h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53'27	5'8
93'30	8'2
135'06	10'7
172'32	12'9
220'47	15'6
251'81	17'5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'52	52'0
70'50	86'6
91'03	109'1
109'43	129'0
128'63	149'6
150'10	172'2

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
41'55	49'4
71'32	83'5
98'38	113'6
124'05	141'4
147'00	165'4

TABLA B-45

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3-1'32% Pt(N)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 773K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
51'56	4'4
91'15	6'7
135'68	9'2
174'58	11'4
213'87	13'8
251'28	16'1

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
39'02	49'0
70'83	85'0
92'22	108'2
112'49	129'8
132'76	150'7
153'13	171'7

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'85	47'9
71'86	82'7
117'32	131'5
147'47	162'5

TABLA B-46

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3A-0'68% Pt(N)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
58'52	5'6
90'14	7'5
133'37	10'0
172'27	12'2
212'35	14'9
253'58	17'5

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
38'73	50'8
68'88	86'5
92'54	113'0
112'25	135'0
133'73	158'2
153'73	179'3

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'71	64'1
79'99	95'7
105'69	123'5
143'13	163'7

TABLA B-47

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3Ab-1'18% Pt(N)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
55'87	5'5
91'56	7'6
132'18	9'8
170'46	11'9
212'49	14'3
251'89	16'4

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
37'40	47'7
68'35	83'8
90'71	108'9
110'56	130'7
132'23	153'8
152'63	175'2

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
40'26	49'0
70'47	84'3
100'11	117'9
126'47	143'3
148'40	166'7



TABLA B-48

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3oxA-1'26% Pt(N)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
53'73	3'1
93'41	4'5
131'30	5'8
173'76	7'4
213'91	8'7
257'33	10'2

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
53'42	25'4
83'65	38'3
105'12	47'4
128'27	56'9
158'56	69'2

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
47'23	20'4
85'52	36'3
114'08	48'0
125'70	52'7
155'38	64'4

TABLA B-49

DATOS DE ADSORCIÓN DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C30x500A-0'73% Pt(N)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
57'56	2'9
93'60	4'4
131'86	6'1
172'52	7'6
212'10	9'3
252'19	10'9

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
49'84	31'9
82'42	50'8
102'94	62'5
122'42	73'6
138'09	82'4
159'53	94'2

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'48	31'6
80'30	47'7
108'66	63'9
135'33	77'4
156'67	89'1

TABLA B-50

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: H5A-0'79% Pt(N)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
56'81	4'6
91'51	6'8
130'90	9'3
171'88	12'0
212'33	14'6
252'96	17'1

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'75	51'6
75'64	88'2
95'82	109'9
114'47	129'6
136'85	152'6
155'51	171'6

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
41'06	47'5
78'01	88'4
105'78	118'0
130'40	134'5
151'52	164'9

TABLA B-51

DATOS DE ADSORCION DE H<sub>2</sub> Y CO A 298K

CATALIZADOR: C3A-0'68% Pt(N)

TRATAMIENTO DE REDUCCION: 673K - 12h. Calentamiento previo en He a 673K - 2h.

Isoterma de H<sub>2</sub>

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol H}_2 \text{ ads.}}{\text{g. cat.}}$
52'61	15'0
95'03	17'8
136'83	20'6
172'51	22'5
214'69	25'3
256'57	28'1

Primera Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
42'45	65'5
71'15	99'1
89'26	119'5
109'26	141'6
131'12	165'2
159'31	194'6

Segunda Isoterma de CO

P (torr)	$\frac{\mu\text{mol CO ads.}}{\text{g. cat.}}$
48'68	60'0
74'03	89'1
96'80	114'7
124'08	144'4
155'00	176'2