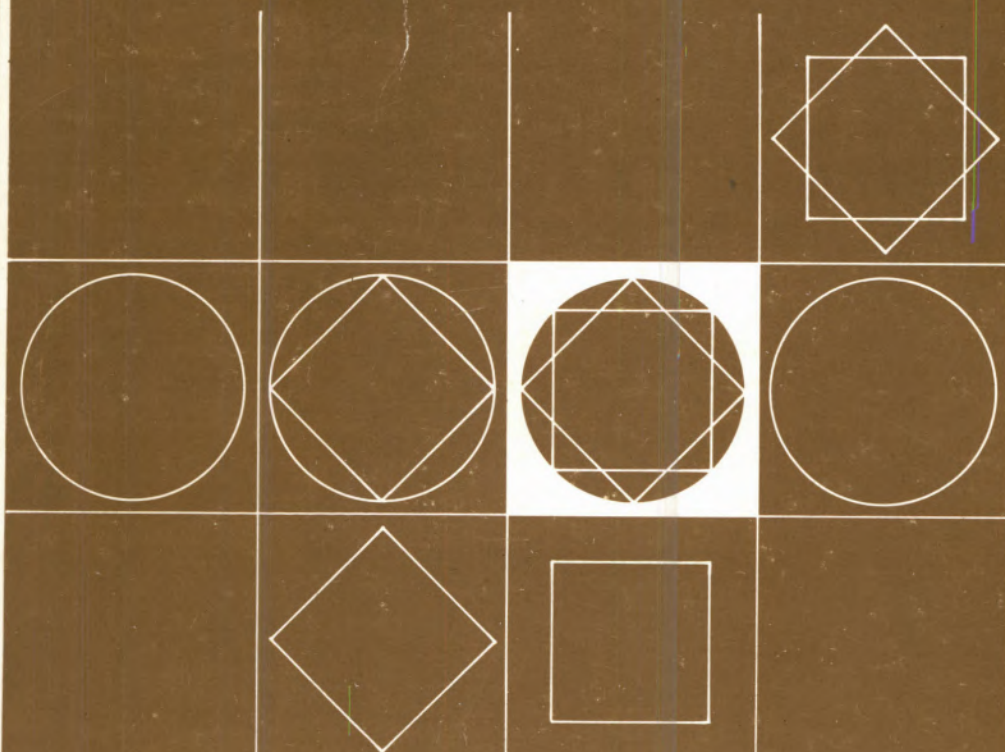
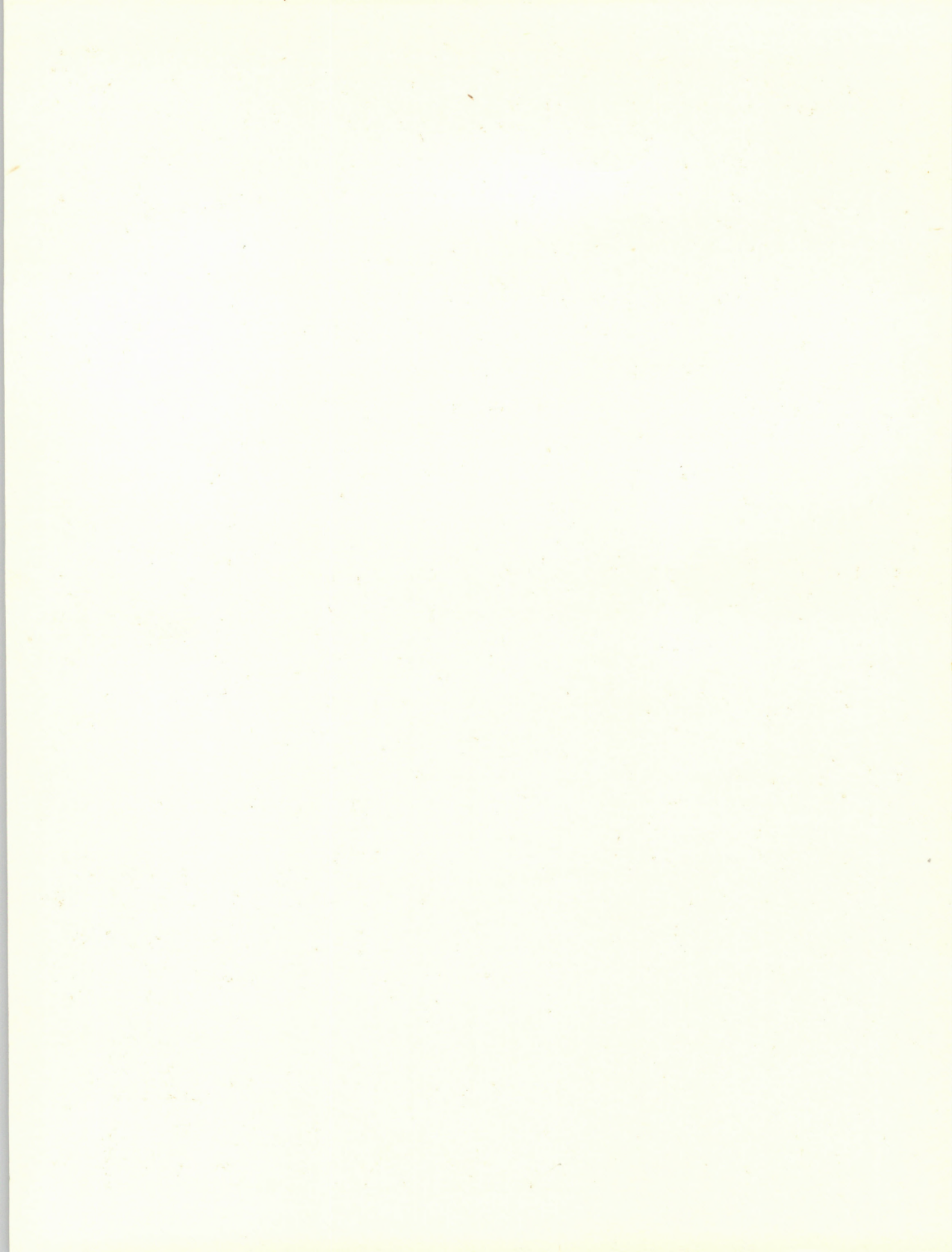


# REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT

18(1-4) 1-230 (1976)



Rev. Port. Quím., Vol. 18, N.ºs 1 a 4  
Pp. 1 - 230 Lisboa, 1976

# REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA  
em continuação da  
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA  
fundada em 1905 por  
Ferreira da Silva.  
Subsidiada pelo  
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA.

---

*Director*

A. HERCULANO DE CARVALHO

---

*Editor*

C. M. PULIDO

---

## NÚMERO ESPECIAL

dedicado ao

## V SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE

(Primeira Parte)

---

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

---

*Redacção e administração*  
*Composição e montagem*  
*Impressão*  
*Capa*

Instituto Superior Técnico - Lisboa 1 (Tel. 56 29 13)  
Amílcar de Matos Marques - Lisboa  
Litolis, Artes Gráficas, Lda. - R. Maria 53 A - Lisboa 1 (Tel. 83 22 12)  
Luís Filipe de Abreu

---

Publicação trimestral. Preço deste número: avulso - Portugal, Brasil e Espanha: 600\$00  
Outros países: U.S. \$20.00

---

---

## índice

---

G. K. BORESKOV	<b>3</b> THE SPECIFIC CATALYTIC ACTIVITY OF METALS
H. HEINEMANN	<b>10</b> PROGRESS IN THE CATALYSIS OF CONVENTIONAL AND SYNTHETIC FUEL PRODUCTION
BERNARDO JEROSCH HEROLD	<b>20</b> PARES IÓNICOS EM CATÁLISE
D. G. KLISSURSKI	<b>29</b> REACTIVITY OF OXYGEN IN CATALYSTS FOR SELECTIVE OXIDATION
R. MONTARNAL	<b>38</b> CATALYTIC ENGINEERING FOR AUTOMOBILE EMISSION CONTROL
JOSE L. DE SEGOVIA	<b>53</b> MÉTODOS FÍSICOS EN EL ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN GAS-SUPERFICIE
D. L. TRIMM	<b>62</b> CATALYTIC ROUTES TO THE MORE EFFICIENT USE OF CRUDE OIL
J. CERVELLO E. HERMANA F. MELO	<b>71</b> PREPARACION DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS
M. HERNANDEZ LUNA E. BARZANA A. LOPEZ MUNGUÍA S. RODRIGUEZ	<b>78</b> PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE CLAUS
J. M. CAMPELO J. M. MARINAS R. PEREZ-OSSORIO	<b>84</b> SISTEMAS ORTOFOSFATO DE ALUMINIO-ALUMINA FRENTE A LA REACCIÓN ORGÁNICA II - CARACTERÍSTICAS TEXTURÁLES DE SISTEMAS OBTENIDOS EN MEDIOS OXIRÁNICOS
M. ROSA-BRUSSIN N. TESORERO R. WIX N. CARRION	<b>89</b> DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CRAQUEO EN SÓLIDOS NATURALES
J. CARRION J. M. CRIADO F. GONZALEZ E. J. HERRERA	<b>93</b> CAMBIOS EN LA ACTIVIDAD DEL POLVO DE NIQUEL ORIGINADOS POR LA MOLIENDA
F. MACHADO P. HOBBS L. KATAN	<b>97</b> PREPARACION DE UN SOPORTE DE ALUMINA ACTIVA (GAMMA ALUMINA) A PARTIR DE ALUMINA INACTIVA (ALFA ALUMINA)

---

G. MUNUERA V. RIVES	<b>101</b> STUDY OF THE INCORPORATION OF Cr <sup>III</sup> IONS INTO AN YNa ZEOLITE
MANUELA BROTAS DE CARVALHO M. REGINA SALES GRADE MARIA DE FÁTIMA MORAIS	<b>108</b> FIXAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS SOBRE RESINAS PERMUTADORAS DE IÕES
A. LOPEZ AGUDO A. ASENSIO SOLER	<b>113</b> REACCIONES DE n-HEPTANO SOBRE ZEOLITAS YNa INTERCAMBIADAS CON CROMO
M. BAILE A. CORTES J. SORIA	<b>119</b> PROPIEDADES CATALITICAS DE LAS ZEOLITAS XNa E YNa PARCIALMENTE DESCATIONIZADAS
J. MARTI L. MERCADER J. SORIA	<b>122</b> CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE ZEOLITAS Y INTERCAMBIADAS IONES C SOBRE Y CERIO
C. TENORIO L. KATAN H. ESPAILLAT	<b>125</b> MEDIDAS DE ACIDEZ DE ZEOLITAS «X» INTERCAMBIADAS CON METALES DEL GRUPO II-A MEDIANTE LA ADSORCION DE AMONIACO A LAS TEMPERATURAS DE REACCION
HANNELORE VINEK H. NOLLER MARIA EBEL	<b>129</b> IMPORTANCIA DE LA TECNICA XPS EN LA CATALISIS DEMOSTRADA CON ELIMINACIONES SOBRE COMPUESTOS DE Mg
P. CANESSON C. DEFOSSE R. I. DECLERCK-GRIMEE B. DELMON	<b>133</b> CHARACTERIZACION DE LA SUPERFICIE DE CATALIZADORES POR XPS
E. DOMINGUEZ BURON M. MACIAS MATEOS J. CANE BALLART	<b>137</b> ESTUDIOS DE ADSORCION EN CATALIZADORES POR CROMATOGRAFIA DE GASES
J. L. GARCIA FIERRO J. A. PAJARES	<b>141</b> ENERGETICA DE LA ADSORCION DE CO <sub>2</sub> SOBRE OXIDO DE ESCANDIO
CARLOS POLANCO R.	<b>147</b> SITIOS ACTIVOS EN UNA SUPERFICIE HOMOGENEA
M. DEL BORGHI E. PALAZZI A. PELOSO G. FERRAILOLO	<b>153</b> PORE STRUCTURE AND KNUDSEN DIFFUSION REGIME ON HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS
A. MORALES J. BARBIER R. MAUREL	<b>158</b> SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA DEL CATALIZADOR DE LAS REACCIONES DE INTERCAMBIO DEL BENZENO Y DEL CICLOPENTANO CON EL DEUTERIO

R. S. MANN A. M. SHAH	<b>163</b> THE CATALYTIC EXCHANGE REACTION OF METHANE WITH DEUTERIUM ON SILICA SUPPORTED NICKEL, COPPER AND NICKEL-COPPER ALLOYS
P. H. CALDERBANK	<b>169</b> THE PREDICTION OF THE PERFORMANCE OF PACKED-BED CATALYTIC REACTORS IN THE AIR OXIDATION OF O-XYLENE
J. R. PEREIRA P. H. CALDERBANK	<b>175</b> TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO REACTOR CATALÍTICO DE LEITO ROTATIVO
J. R. PEREIRA P. H. CALDERBANK A. TAVARES DA SILVA	<b>183</b> KINETICS IN THE SPINNING-CATALYST-BASKET (S.C.B.R.)
CÉSAR A. NUNES VIANA M. MADALENA HUMANES MANUEL R. NUNES	<b>188</b> EFEITOS CATALÍTICOS DE ÍONS METÁLICOS SOBRE AS HIDRÓLISES ÁCIDA E BÁSICA DO IÃO TIO-SULFATOPENTAMINACOBALTO (III)
JOZEF J. ZIOLKOWSKI	<b>192</b> STRUCTURE AND CATALYTIC REACTION OF COBALT AND MOLYBDENUM COMPLEXES IN HOMOGENEOUS OXIDATION REACTION OF HYDROCARBONS
GABRIEL CHUCHANI IGNACIO MARTIN	<b>195</b> KINETIC OF THE GAS-PHASE THERMAL DECOMPOSITION OF 3-METHYL-3-ACETOXYBUTAN-2-ONE
CÉSAR A. NUNES VIANA BÁRBARA M. DA S. GIGANTE M. IRENE L. TACO CALADO	<b>198</b> O EFEITO DE CO-SOLVENTES AROMÁTICOS SOBRE VARIAÇÕES MECANÍSTICAS DE PROCESSOS DISSOCIATIVOS IONOGÉNICOS
MARIA REGINA SALES GRADE JOSÉ MANUEL ANES	<b>202</b> REACÇÃO DO IÃO MOLIBDATO COM O IÃO TIOCIANATO EM MEIO ÁCIDO
CÉSAR A. NUNES VIANA M. MANUELA S. R. SANTOS COELHO ANTÓNIO T. CALADO	<b>206</b> EFEITOS SALINOS EM SOLVÓLISES DE CLORETOS DE ALQUILO
I. SPENCER-MARTINS N. VAN UDEN	<b>211</b> CARACTERIZAÇÃO DE AMILASES DE LEVEDURAS POR UMA TÉCNICA MICROBIOLÓGICA
M. M. VIDAL-LEIRIA	<b>214</b> OXIDAÇÃO DE MIO-INOSITOL POR DUAS ENZIMAS DE LEVEDURAS
J. P. CARDOSO A. N. EMERY	<b>217</b> SOME PROCESSES FOR THE IMMOBILISATION OF AMYLOGUCOSIDASE ON NON-POROUS SUPPORTS
J. P. CARDOSO A. N. EMERY	<b>223</b> A STUDY OF THE EFFECT OF DISPERSION ON THE ENZYMIC CONVERSION OF STARCH TO GLUCOSE IN A SMALL PILOT PLANT FLUIDISED BED REACTOR

## V SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE

Realizado em Lisboa, na Fundação Calouste Gulbenkian, de 25 a 30 de Julho de 1976.

Começam a publicar-se neste volume da Revista Portuguesa de Química as comunicações apresentadas, cujos textos foram entregues.

No volume seguinte serão publicados os textos restantes, referindo-se estes dois volumes — 18 e 19 — respectivamente aos anos 1976 e 1977.

O Simpósio foi patrocinado por :

Instituto de Alta Cultura  
Fundação Calouste Gulbenkian  
Gabinete da Área de Sines  
Instituto Nacional de Investigação Industrial  
Junta de Investigação Científica e Tecnológica  
Universidade Técnica de Lisboa  
Universidade de Lisboa  
Universidade do Porto  
Universidade do Minho  
Sociedade Portuguesa de Química

A Comissão Organizadora agradece a colaboração e auxílio valiosos de :

Direcção-Geral de Turismo  
Câmara Municipal de Lisboa  
Embaixada de Espanha  
Embaixada de França  
Embaixada da U.R.S.S.  
British Council  
Mobil Oil Portuguesa, SARL  
Shell Portuguesa, SARL  
Sociedade Portuguesa de Petroquímica, SARL  
CUF — Companhia União Fabril, SARL  
SACOR — S. A. Concessionária da Refinação de Petróleos em Portugal, SARL  
Companhia Portuguesa de Petróleos BP  
Esso Standard Portuguesa, SARL  
CNP — Companhia Nacional de Petroquímica, SARL  
Indústrias Lever Portuguesa, Lda.  
Hoechst Portuguesa, SARL

## COMISSÃO ORGANIZADORA

**Luís de Almeida Alves**

Universidade Técnica de Lisboa

**Rodrigo Guedes de Carvalho**

Universidade do Porto

**Alberto Romão Dias**

Universidade Técnica de Lisboa

**José Luís de Figueiredo**

Universidade do Porto

**Luís de Sousa Lobo**

Universidade Nova de Lisboa

**Júlio Magiolly Novais**

Universidade Técnica de Lisboa

**Maria João Rodrigues Pires**

Universidade Técnica de Lisboa

**Manuel Farinha Portela**

Universidade Técnica de Lisboa

**Luís de Lacerda Ramalhete**

CNP – Companhia Nacional de Petroquímica, SARL

**José Simões Redinha**

Universidade de Coimbra

**Joaquim Barbosa Romero**

Universidade do Minho

**José Miguel Leal da Silva**

CUF – Companhia União Fabril, SARL

**Carlos Lopes Vaz**

SACOR – S.A. Concessionária da Refinação de Petróleos  
em Portugal, SARL

**César Augusto Nunes Viana**

Universidade de Lisboa

## COMISSÃO EXECUTIVA

**Manuel Farinha Portela**

Universidade Técnica de Lisboa

**Luís de Sousa Lobo**

Universidade Nova de Lisboa

**José Luís de Figueiredo**

Universidade do Porto

**Maria João Rodrigues Pires**

Universidade Técnica de Lisboa

## SECRETÁRIO

**Maria Teresa Romeiras de Lemos**

## COMISSÃO PARA O PROGRAMA DE ACOMPANHANTES

**Maria Luísa Amaral Alves**

**Inês Alcácer**

**Jill Dias**

**Maria Alice Rodrigues**

**Maria Arminda Portela**

**Maria Henriqueta Viana**

**Maria João Rodrigues Pires**

**Maria Margarida Côrte-Real**

**Maria Teresa Romeiras de Lemos**

## COMISSÃO DE ACOLHIMENTO E APOIO

**Maria João Rodrigues Pires**

**Armando Dâmaso**

**Fernando Ramôa Ribeiro**

**Francisco André de Oliveira**

**Manuel Lourenço Gil**

**Maria Alice Cabrita Rodrigues**

**Maria Margarida Côrte-Real**

**Maria Teresa Romeiras de Lemos**



## DISCOURS D'INAUGURATION

---

**LUÍS A. ALVES**

Comissão Organizadora do  
V Simpósio Ibero-Americano de Catálise  
Instituto Superior Técnico  
Lisboa 1 — PORTUGAL

Mesdames et Messieurs,

Au nom du Comité d'Organisation du Cinquième Symposium Ibero-Américain de Catalyse, j'ai l'honneur de m'adresser à tous les participants pour leur présenter nos compliments de bienvenue et leur souhaiter un agréable séjour au Portugal.

Et je suis particulièrement heureux de pouvoir le faire, parce que ça veut dire que nous avons l'opportunité de vous accueillir dans notre Pays, dans le cadre d'un événement scientifique, auquel vous prêtez un degré d'intérêt qui nous a évidemment trop réjoui et que nous vous remercions en toute sincérité.

En disant cela, je ne veux pas hyperboliser des mots de circonstance, mais tout simplement exprimer un sentiment de satisfaction. D'ailleurs une satisfaction naïve, celle de dire qu'on a réussi à organiser le Symposium.

Et comme il s'agit d'un Symposium qui s'occupe de la Catalyse, j'ajouterais même qu'il a été organisé en de conditions impossibles, si les mécanismes catalytiques n'existaient pas.

En réalité, tout le travail qui a été accompli est le résultat de l'effet catalyseur de la persistance et du dévouement d'un nombre très limité de personnes, appartenant au petit laboratoire de recherche sur la catalyse hétérogène, installé au Département de Technologie Chimique de l'Institut Supérieur de Génie, à Lisbonne.

Et on se demande, pourquoi cette persistance et ce dévouement.

Peut-être, au fond, une raison de patriotisme.

Il y a des moments dans la vie, où l'on fait des actes de foi. Et, en effet, nous avons fait un acte de foi, le jour où notre petit groupe a décidé de s'engager, sans beaucoup réfléchir, mais en disant tout court: «On y va ! »

Car, à ce temps là, nous ne possédions pas un modèle mathématique de décision, parce qu'il y avait des paramètres difficiles à définir, notamment les appuis financiers dont on pourrait éventuellement disposer.

Tout au contraire, il nous a fallu de renverser le critère de décision, en mettant le problème sous la forme inverse, c'est-à-dire: «Et si l'on n'y vas pas ? »

Si l'on n'y allait pas, ça serait une défaite sans bataille, dans une attitude passive d'irresponsabilité, sans songer aux principes basiques de conduite par rapport aux devoirs de l'Université et au prestige du Pays.

Quoi qu'il en soit, on a démarré et après, on a trouvé une compréhension parfois remarquable d'un certain nombre d'organismes officiels, d'institutions privées et d'entreprises industrielles, auxquels nous exprimons notre gratitude.

Je manquerais de respecter la vérité, si je disais que toutes nos difficultés aient été surmontées, mais au moins, nous sommes tous ici et, de notre part, nous faisons tout de notre mieux pour que vous puissiez garder de cette semaine un souvenir de sympathie et d'amitié.

Il y a cependant un point faible dans tout cet aperçu que j'ai essayé de synthétiser, au sujet de l'histoire de l'organisation du Symposium.

C'est que, en effet, j'ai utilisé abusivement le mot «nous» et je dis abusivement parce que mon intervention personnelle dans le travail qui a été réalisé n'a pas dépassé le domaine d'action qu'on pourrait classer de symbolique.

En tout cas, «symbolique» n'est pas forcément synonyme de «inutile», étant donné que le symbolisme est une espèce de portrait du type de philosophie qui est attaché à chaque institution humaine et qui modèle la configuration du potentiel d'où se dérive le champ de forces de son action.

En ce qui nous concerne, dans notre Département de Technologie Chimique, la philosophie qui s'est développée au cours des années de son existence, peut être visualisée comme étant le vecteur résultant d'une réflexion au tour des notions de «théâtre de marionnettes» et de «servo-moteur» et de leurs rapports avec les structures sociales.

On peut dire que, dans les structures d'organisation traditionnelles, les dirigeants responsables sont présentés comme des animateurs de théâtres de marionnettes, en contrôlant tous les mouvements et en surveillant tous les détails.

Tout au contraire, dans les structures modernes, l'action des dirigeants est envisagée plutôt, comme une émission de signaux qui sont amplifiés à travers de réseaux de servo-moteurs obéissant à des plans d'exécution préalablement conçus.

Ce sont deux conceptions antagoniques, mettant en contraste deux types de dynamisme (un dynamisme direct dans le premier cas et un dynamisme indirect dans le second) et dont la répartition relative dans les différentes activités d'une société donnée, constitue un instrument de mesure de son degré d'évolution et de progrès.

Au fond, tout revient à la définition mécanique du travail, soit le produit d'un facteur d'intensité par un facteur d'extensivité.

Et si on se secourt de cette définition pour caractériser le travail humain, on trouve dans le facteur d'intensité l'effort sous forme d'intelligence et dans le facteur d'extensivité l'effort en qualité de machine.

Et nous voilà, tout d'un coup, dans le noyau central des phénomènes sociaux.

Dès le moment, où vers le milieu du XVII<sup>e</sup> siècle, le mathématicien (et physicien) Huyghens a présenté à l'Académie de Sciences de Paris un projet de moteur à poudre — qui d'ailleurs n'a jamais fonctionné, peut être heureusement — qu'on assiste à une vraie croisade de la Science pour trouver des moyens mécaniques capables de remplacer le facteur d'extensivité dans la production de travail humain.

On n'est pas sûr, bien entendu, que les scientifiques des deux derniers siècles aient été motivés par un esprit de croisade, mais le fait c'est qu'en vérité, ils ont touché la condition «sine qua non» de promotion humaine.

Si on réfléchit sur les pyramides de l'Egypte, dont la réussite a été peut être, l'oeuvre la plus achevée du travail esclave et sur les progrès sociaux des différentes civilisations, on ne saura pas affirmer avec précision si la situation serait tellement différente de celle de l'homme libre du Moyen Age et de l'époque pré-industrielle, au point de vue d'effort mécanique exigé.

En tout cas, l'homme du XX<sup>e</sup> siècle admet comme axiomatique une condition qui était très loin d'être vraie «a priori», c'est-à-dire, que le prix de l'énergie produite dans une machine, était plus bas que celui du travail humain. Parce que s'il était autrement, l'Histoire Contemporaine aurait subi en cours bien différent.

On ne peut pas oublier que nous vivons dans un système physique qui obéit aux lois de la Thermodynamique, notamment au principe de l'équivalence.

Alors, si on remonte aux temps de l'esclavage dans le cadre inhumain de l'homme-machine, le coût de son travail serait au moins le coût du combustible pour le faire fonctionner.

Et la calorie fournie par les produits alimentaires est plus chère que celle qui provient du charbon ou du pétrole.

Même sans quantifier les paramètres qui interviennent dans ce raisonnement (ce que d'ailleurs serait très facile), on voit nettement que le déplacement, dans la formule du travail, du facteur «machine» dans le sens du facteur «intelligence» — c'est-à-dire dans le sens de la promotion humaine — ne peut être matérialisé que par la voie de la mécanisation, laquelle, à son tour, n'est aussi possible que par des facteurs d'intensité trop élevés, dans le travail spécifique de la création scientifique et technique.

Toute cette transformation de la société vers une structure poussée par un dynamisme indirect, entraîne comme corollaire que ce soit un dynamisme de compétence qui ne risque pas d'être masqué sous des formes apparentes de «pseudo-dynamisme» ou de «cinématisme». Le produit final du dynamisme de compétence est le progrès; le «pseudo-dynamisme» et le «cinématisme» sont des agents de production d'entropie.

En parlant de dynamisme indirect, je me suis amené à citer une pensée de Kékulé, qui s'est exprimé à propos de Liebig, sous cette forme lapidaire :

*«Liebig, qui était un chimiste et qui n'a jamais saisi une houe ou manié une charrue, a ouvert pour la nourriture de l'Humanité autant de perspectives que dizaines de générations d'agriculteurs.»*

À l'origine de cette affirmation, était la découverte de l'introduction de l'azote minéral dans le champ de la fertilization.

On comprend bien cet enthousiasme de Kékulé si on recule dans l'Histoire et on se rend compte de ce qui serait l'état d'esprit des populations assujéties en permanence au spectre séculaire de la famine et de la sous-alimentation.

En tout cas, son optimisme était exagéré.

L'azote n'était pas tout. Il faudrait encore connaître les mécanismes de l'action du phosphore et du potassium dans le métabolisme végétal et, par un autre côté, éliminer une contrainte intransposable pour l'époque, celle de la disponibilité conditionnée des gisements des nitrates naturels.

C'était celui le panorama à la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle et la situation n'a pas été surmontée qu'après la Première Guerre Mondiale, avec la synthèse industrielle de l'ammoniac.

Dans cet interval d'un demi-siècle, un autre pas décisif a été donné dans le domaine de la fertilization, quand on a essayé d'obtenir le phosphate monocalcique par solubilization des fluor-apatites en ouvrant une nouvelle voie pour la fertilization phosphatée qui est devenue presque universelle.

Heureusement, la nature n'était pas pauvre dans ses ressources en soufre, car s'il n'était pas le cas, on ne s'imagine bien où trouver un agent d'acidification qui pourrait remplacer l'acide sulfurique en de quantités compatibles avec les besoins à l'échelle mondiale.

Quoi qu'il en soit, on se voit en plein XX siècle dans une situation bizarre où les phénomènes démographiques gravitent au tour de deux réactions chimiques: l'oxydation de l'anhydride sulphureux et la combinaison de l'azote avec l'hydrogène.

Et la situation est encore plus bizarre si l'on remarque que la vie qui est soutenue par l'oxygène et par l'azote de l'air dans son rôle respiratoire, s'est devenue dépendante de ces deux éléments sur le domaine de la nutrition.

Mais, revenant à ces deux réactions, on vérifie qu'elles sont thermodynamiquement pareils: toutes les deux en phase gaseuse et toutes les deux incomplètes, exothermiques et avec contraction de volume.

Ça veut dire que dans les deux cas, le déplacement de la composition d'équilibre dans le sens favorable, demande des températures basses et des pressions élevées, tandis que la vitesse de réaction est une fonction toujours croissante avec la température.

La température exerce alors deux influences contradictoires, ce qui conduit naturellement au choix d'une valeur d'optimization.

Malheureusement, dans ces deux réactions, l'optimization se traduit en de rendements très faibles, ne permettant pas d'aboutir à des solutions technologiques susceptibles d'avoir intérêt au point de vue pratique.

Et on ne sortirait pas de cette impasse, si par hasard, Berzelius n'aurait découvert le phénomène de la catalyse, dans la mesure où c'est le seul moyen de modifier dans le sens désiré les corrélations entre la température et la vitesse de réaction.

Et même si on prétendait détourner la difficulté en agissant seulement sur l'augmentation de la pression, on ne parviendrait pas à maîtriser la synthèse de l'ammoniac, dont la réaction exige la conjugaison des hautes pressions avec l'action catalytique, pour atteindre des rendements de conversion économiquement acceptables.

La technologie de l'oxydation catalytique de l'anhydride sulphureux est plus simple, parce qu'on obtient des rendements de conversion élevés à la pression atmosphérique, mais l'important c'est que sans l'existence de la catalyse, on ne disposerait pas d'ammoniac et d'acide sulphurique, c'est-à-dire que l'Humanité serait forcée à se maintenir dans le système fermé ancestral de limitation des ressources alimentaires.

En d'autres mots, la vie sur la Terre, dans le contexte du Monde Contemporain, est un produit de la catalyse et en disant cela je crois que je lui rend le meilleur hommage, dans une perspective de reconnaissance et d'espoir.

Au fond, c'est un hommage à tous ceux qui, comme vous, dévoilent les secrets des mécanismes de la Catalyse et les transforment en des outils d'application, au service de la communauté humaine.

Mais c'est aussi un hommage au dynamisme de compétence par son action catalytique dans la découverte ou dans la gestion des moyens matériels qui rendent possible l'augmentation du niveau de vie et du bien-être.

Et dans le même esprit, c'est encore un hommage à notre Comité Exécutif et à ses collaborateurs volontaires, dans la mesure où ils ont réussi à accomplir une tâche qui correspond à un anneau de plus, dans la chaîne toujours vivante du développement scientifique et technique.

On ira travailler sur cet anneau pendant une semaine et on peut affirmer auparavant que les résultats seront positifs.

Il y aura peut-être des aspects plus heureux et des autres qui en seront moins, mais on ne peut pas oublier que la recherche scientifique ne se fait pas sur mesure et ce qui est important est la valeur moyenne, laquelle d'ailleurs est garantie par le niveau scientifique des participants.

En disant cela, j'exprime plus qu'un vœux de succès: j'exprime une espérance de certitude de réussite.

J'ai souligné au commencement que nous avons fait un acte de foi et nous nous en tenons en exprimant cette certitude.

Certitude qui est accompagnée d'un souhait de succès individuel pour chacun de vous, qui soit un complément naturel du plaisir que nous espérons que vous trouverez de vivre quelques jours parmi nous.

Plaisir, d'ailleurs, que nous partagerons, parce qu'il serait inutile de cacher que nous sommes contents.

Contents, d'avoir fait notre acte de foi; contents, d'être arrivés jusqu'au bout; et contents surtout parce que ce qui compte ce ne sommes pas nous: c'est la Patrie.

## **AGRADECIMENTOS**

---

**M. FARINHA PORTELA**

Presidente  
Sociedade Ibero-Americana de Catálise  
Instituto Superior Técnico  
Lisboa 1 — PORTUGAL

Senhor SECRETÁRIO DE ESTADO DA ENERGIA E MINAS,

Agradeço a V. Exa. a honra que nos deu de ter acedido presidir a esta sessão de encerramento do V Simpósio Ibero-americano de Catálise. Desejo dizer que tomámos também este interesse de V. Exa. como um prémio por o esforço da Comissão Organizadora, orientando-se no sentido de promover a cooperação iberoamericana no domínio da Catálise, ter procurado paralelamente servir os interesses do País.

Senhoras e Senhores,

Dentre as tarefas que me couberam na organização deste Simpósio, uma das que se me apresentou como mais agradável foi seguramente a de agradecer a todos aqueles que com a sua colaboração e ajuda tornaram possível esta realização e garantiram o seu nível.

Como sempre acontece nestas circunstâncias, é impossível ser completamente perfeito na ordem de prioridades que se dá à sequência dos agradecimentos, pelo que antecipadamente peço desculpa das imperfeições que houver.

Dentro deste espírito, em nome da Comissão Organizadora, tenho a agradecer a todos os que, interessando-se por este Simpósio, nos submeteram comunicações. Tivemos pena de não termos podido aceitar todas, mas tínhamos limitações óbvias de tempo. E estamos certos que isso terá sido compreendido.

Agradecemos aos conferencistas plenários, que nos ofereceram com tanta autoridade sínteses perfeitas, claras e estimulantes de domínios da sua especialidade. Agradecemos aos distintos Colegas que tiveram a seu cargo a mesa-redonda, aos autores de comunicações, aos Co-Presidentes das mesas, que aceitaram dar uma colaboração preciosa para o desenrolar do Simpósio, aos intervenientes nas discussões e a todos os participantes em geral que nos deram o prazer e o estímulo de terem querido estar connosco. Houve participações de 21 países, o que muito nos honrou.

Dizemos com todo o gosto o nosso muito obrigado aos patrocinantes do Simpósio e particularmente :

- à Fundação Gulbenkian, através do seu ilustre Presidente, Dr. Azeredo Perdigão, e Director do Serviço de Ciência, Dr. Ribeiro dos Santos, pela hospitalidade recebida, que fez com que pudéssemos beneficiar de tão esplêndidas instalações, e pela ajuda financeira proporcionada.
- ao Instituto Nacional de Investigação Industrial por facilidades concedidas na impressão de documentação e pela verba que nos deu.
- ao Instituto de Alta Cultura, ao Gabinete da Área de Sines, à Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica e à Universidade Técnica de Lisboa pelos meios que generosamente puseram à nossa disposição.

E dentro da Fundação Gulbenkian é ainda de toda a justiça mostrar o quanto estamos gratos ao Eng. Pereira Lucas e ao Sr. Américo Lopes pela sua cooperação cativante e eficiente.

Ao Simpósio teria faltado muito do seu brilho e calor humano se não se tivesse contado com a colaboração notável da Direcção-Geral de Turismo e da Câmara Municipal de Lisboa, que muito nos penhoraram. O Sr. Américo Cardona Dias, do primeiro destes organismos, foi inexcusável de interesse para que tudo corresse bem sob esse aspecto.

Agradecimentos sinceros são também devidos às embaixadas estrangeiras em Portugal de quem tivemos apoio amigo — que proporcionaram a colaboração preciosa de eminentes especialistas de Catálise dos respectivos países — e às empresas industriais que nos facultaram valiosos meios de acção. Em relação a estas últimas é de toda a justiça citar a Mobil Oil Portuguesa e o seu Director de Relações Públicas Sr. Mouta Felgueiras, que, interessando-se desde a primeira hora pelo nosso acontecimento, teve influência decisiva para que tivéssemos ido para a frente com a organização do Simpósio.

Quero deixar aqui uma menção especial de apreço aos colegas de Espanha, o país mais perto de nós pela geografia e pelo conhecimento mútuo, pelo interesse que manifestaram para que esta reunião se realizasse em Portugal. E quero desejar com toda a sinceridade ao Prof. Schmal, do Brasil, onde se realizará o nosso próximo Simpósio, os maiores êxitos. Ele é bem merecedor disso.

Senhoras e Senhores,

Ao deixar a presidência da Sociedade Ibero-Americana de Catálise, não oculto uma pequena satisfação. A de que algo se terá feito para que os centros de Ibero-América, onde a Catálise se investiga ou se utiliza, se sintam mais próximos, mais conscientes e irmanados nos interesses comuns e mais sensíveis à cooperação. Disso resultará certamente maior colaboração, em benefício de todos.

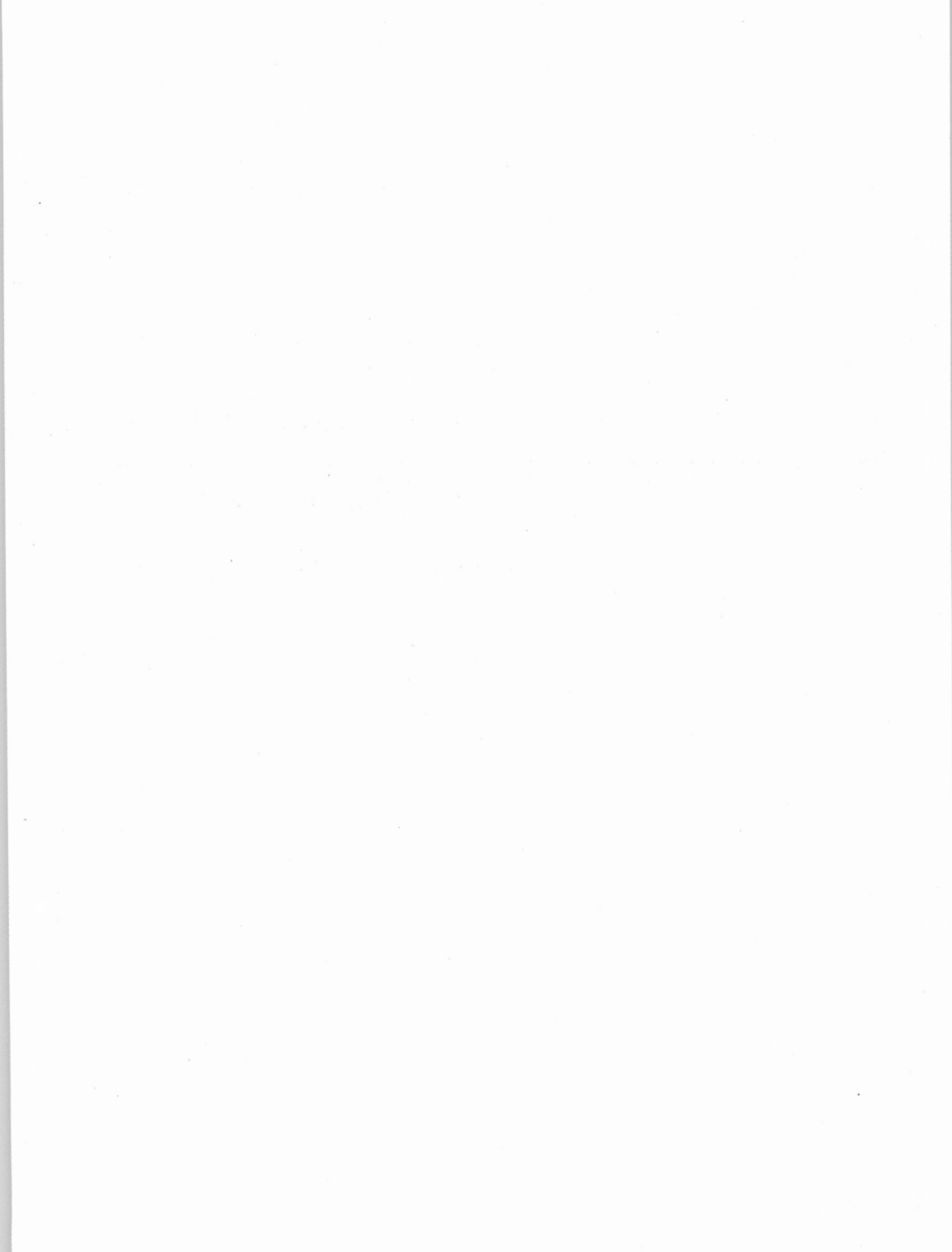
Desejo a todos, e em especial aos nossos visitantes, as maiores felicidades pessoais e profissionais e um excelente regresso aos respectivos países. Partirão todos seguros de que deixaram muitos amigos em Portugal e que poderão contar com os portugueses.

Muito obrigado a todos.

**CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS**

---

**INVITED LECTURES**





G. K. BORESKOV

Institute of Catalysis  
Novosibirsk 630090  
USSR

## THE SPECIFIC CATALYTIC ACTIVITY OF METALS

---

## ATIVIDADE CATALÍTICA ESPECÍFICA DE METAIS

### 1. INTRODUCTION

The specific catalytic activity, that is the rate of a catalytic reaction on the unit of the surface, of metals as well as other solid state catalysts is determined by their chemical composition and structural factors. By structural factors are meant crystal sizes, indices of surface planes, different types of dislocations, disturbances in the regular arrangement of atoms in a crystal lattice.

The relative value of the above two factors was the subject of long discussions. At early stages of development of the theory of heterogeneous catalysis its chemical nature raised many doubts, and instead, a hypothesis was put forward on the primary role of various physical properties of solid state catalysts. Only when the concepts on the surface chemical interaction – chemisorption were accepted, the development of a proper chemical approach to the phenomena of heterogeneous catalysis became possible. At present the concept about the intermediate surface chemical interaction of reactants with a catalyst forms the basis for the heterogeneous-catalysis theory. However, such negative treatment of the chemical approach remained for long and may be met even now in some modern studies.

A very popular multiplet theory of catalysis advanced by Balandin(1) in 1929 proposed that the catalytic action was mainly related to the geometric correspondence, i. e. the correspondence between the catalyst crystallographic parameters and the distances between individual atoms in the molecules of reactants. Certainly, there is a rational idea in this approach. In many reactions the geometric correspondence is important but not predominant. Thus, with the similar crystallographic parameters of metallic copper and nickel, their catalytic activities in the reaction of benzene hydrogenation drastically differ, i.e., the copper activity is many orders of magnitude lower than that of nickel. Hence, it may be concluded that it is the chemical properties related to the electron structure rather than the parameters of a crystal lattice, which are essential for manifestation of the catalytic activity. The author of the multiplet theory finally came to the same conclusion having enriched his theory in 1940 with a very important principle of the energy correspondence, characterising the peculiarities of the intermediate chemical interaction(2). This profound principle is also employed in modern concepts of the theory of catalysis. The idea on the optimal binding energy of reactants with a catalyst in a wider sense, not restricted by the multiplet theory, is considered now as the main approach to prediction of catalytic action (3).

To take account of possible structural effects on the activity of solid state catalysts, another important approach was proposed based on the concept of their surface inhomogeneity. This idea was put forward in the middle of 1920's by Constable(4) and somewhat later, but in a more concrete form, by Taylor(5) who introduced the idea on catalytically active centers on the surface of solid state catalysts. Later the surface inhomogeneity of many solid state catalysts was proved experimentally and even characterised quantitatively using selective poisoning, a radioactive tracer method, adsorption calorimetry, etc. Unfortunately, these valid and useful conceptions on the surface inhomogeneity of catalysts further acquired only one-sided advancement. The peculiarities of the structure and structural

disturbances were considered as the main factors affecting manifestation of the catalytic properties. At that time it was also suggested that only definitive crystallographic elements — angles, edges (Schwab and Schmidt) or certain disturbances of a normal crystalline structure should possess catalytic properties. In his theory of «oversaturation» S. Z. Roginski(6) assumed that to obtain an active catalyst, various disturbances on the surface should be originated, and the richer these sites with free energy, the greater their catalytic activity. As a result, special attention was paid to these supposed active structures while the chemical properties became of minor importance.

A theory of «ensembles» by Kobozev may also be placed into this group of structural theories. According to Kobozev (7), only amorphous species involving separate atoms or their complexes (ensembles) of a catalytically active substance arranged on the surface of supports or crystals of the same substance possess catalytic activity, while the crystal surface is catalytically inert.

The development of reliable methods for measuring the surface of solid state catalysts enabled verification of the above hypotheses on the role of structural disturbances. With this aim, beginning in 1945 at our laboratory (in the Karpov Physico-chemical Institute in Moscow) many catalysts have been examined in various reactions. The measurement of the catalytic activity was carried out using a gradientless method, special consideration being given to exclude the influence of diffusional processes and temperature irregularities and to achieve the catalyst steady state under the influence of the reaction mixture. Generalization of the results obtained(8) has led to a conclusion that at constant chemical composition, the catalytic activity per unit of the accessible surface area, referred to as the specific catalytic activity (SCA), is approximately constant for several metallic and oxide catalysts with significant variations of the surface value, crystal size and conditions of preparation. In the light of the prevalent at that time concepts, this result proved to be unexpected and induced large discussions. We suggested the following explanation. Under the influence of the reaction mixture the catalysts reach a similar steady state independently of the surface initial state which depends on the conditions of preparation and preliminary treatment. Later on, numerous studies on the influence of various factors on the specific catalytic activity appeared, the results of which were generalized in a series of reviews(9-12). In the main they support the above conclusion: under wide variations of the conditions of preparation and thermal treatment at a constant chemical composition the specific catalytic activity varies insignificantly by no more than a factor of 2-3, usually even far less. However, significant deviations from the rule of approximate constancy of SCA were detected for some reactions. Thus, Boudart(13) when studying the dependence of SCA of metals on their dispersion for some reactions which he called «structurally sensitive» detected variations of two orders of magnitude. Among these reactions are hydrogenolysis and skeleton isomerization. In most cases an increase of SCA with a decrease of crystallite size was observed. However, an inverse dependence may be observed as well as passing of SCA through the maximum with variation of the catalyst crystallite size.

In this connection it was of special interest to analyze possible

reasons for the differences observed. The possibility of changes of SCA of metals as a result of structure variations is very important for the theory of catalyst preparation. I would like to dwell on the influence of two structural factors — plane indices and crystal sizes — on the catalytic properties.

## 2. THE SPECIFIC CATALYTIC ACTIVITY OF PLANES WITH DIFFERENT INDICES

Even in the first formulation of the rule of approximate constancy of SCA, the difference in SCA for planes with different indices was indicated as a possible reason for the deviations. The difference in the catalytic properties of planes with various indices is naturally expected due to the difference in the atomic densities, free surface energies, electron work function and other parameters. Beginning with the studies of Huethmeyer published in 1948 (14), much experimental data on the catalytic activities of different planes of metallic crystals have appeared which show that in some cases a several times change in the catalytic activity may be observed. Modern experimental techniques reported in the lecture of prof. Segovia permit a more detailed investigation of this problem.

I would like to cite some results obtained at the Institute of Catalysis by Savchenko, Dadajan, and Ivanov for Ni (110), (100), and (111) single crystals. Fig. 1 gives oxygen chemisorption rates on these planes at 300°K. The exposure in langmuirs (torr sec 10<sup>-6</sup>) is plotted against the Auger signal intensity of oxygen which is

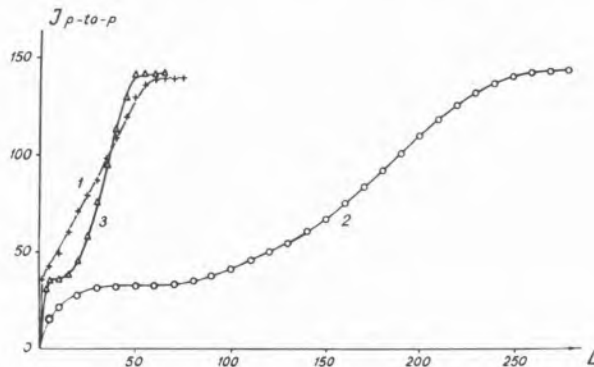


Fig. 1

Adsorption of oxygen on nickel at 300°K  
*L* is the exposition in langmuirs  
*J<sub>p-to-p</sub>* is the signal intensity  
 1 — (110), 2 — (100), 3 — (111)

proportional to its concentration on the surface. For plane (100) the rate of chemisorption is several times less than that for other planes. Fig. 2 gives the dependence of sticking probability on the surface coverage with oxygen at 295°K for the same faces of Ni single crystal. The properties of faces drastically differ at both small and large surface coverage.

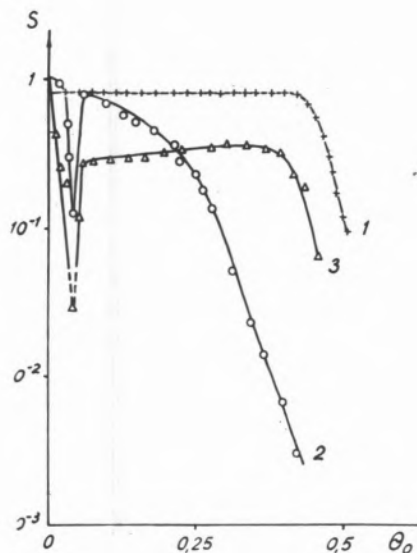


Fig. 2

The factor of oxygen adsorption on nickel versus the surface coverage, 1 - (110), 2 - (100), 3 - (111)

Even greater differences are observed for the rates of interaction between hydrogen of the gaseous phase and preadsorbed oxygen (see Fig. 3). The data are plotted as logarithm of the reaction rate against the degree of surface coverage with preadsorbed oxygen. The reaction rate was calculated through the variation of the peak heights of Auger signals. It is seen that at small coverage of adsorbed oxygen the reaction rate on face (100) is about four orders of magnitude smaller than that on the other faces. As the coverage is increased, the difference in the reaction rates becomes less, however, this is accompanied by the reconstruction of this face.

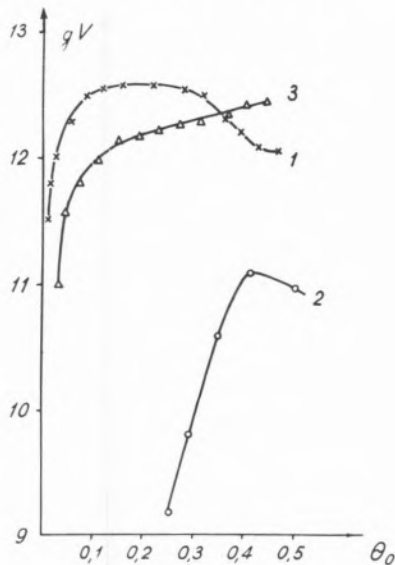


Fig. 3

The rate logarithm of the interaction ( $\nu$ ) of preadsorbed oxygen with hydrogen of a gas phase versus the surface coverage in respect of oxygen ( $\theta_o$ )  
1 - Ni(110), 2 - Ni(100), 3 - Ni(111)

The values of the activation energy of the reaction under investigation are given in Fig. 4. In accordance with the data for the reaction rates, at small coverage an activation energy for face (100) is much higher than that for other faces.

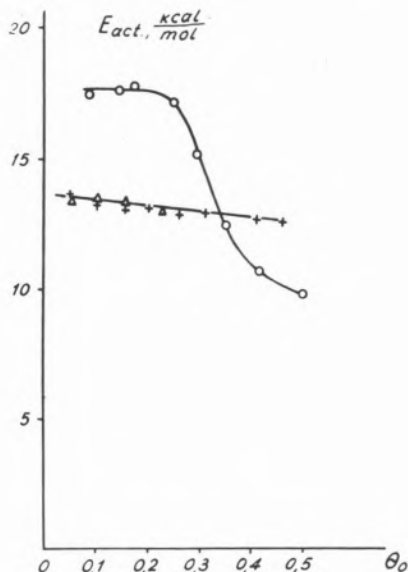


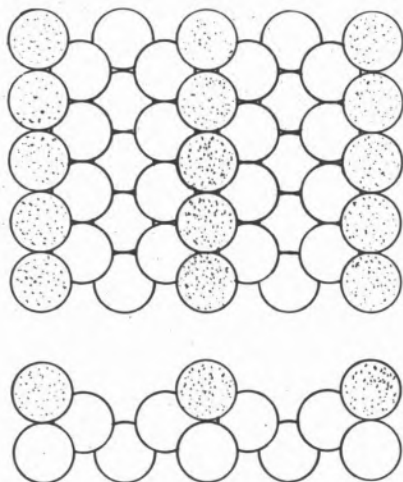
Fig. 4

The apparent activation energy of the interaction between adsorbed oxygen ( $O_{ads}$ ) with hydrogen of a gas phase versus the surface coverage in respect of oxygen ( $\theta_o$ ): 1 - Ni(110), 2 - Ni(100), 3 - Ni(111)

A possibility of significant influence of the face index on SCA results from the extensive studies by Somorjai et al.(15) of the properties of the step-shaped or high-index planes. Somorjai found that step formation is the predominant factor for the catalytic activity. It has been stated experimentally that the number of atomic steps determines the activity of platinum planes in respect of the dissociative chemisorption of hydrogen and other bivalent molecules with a high binding energy, as well as the catalytic activity in respect of the reactions of dehydrogenation, hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons. The step-forming atoms of a metal differ in the coordination and type of the bonds with the adjacent atoms. This results in a change of their interaction with the reactants atoms which may vary both the rate and the direction of a catalytic reaction.

It might be proposed from the results obtained that it is possible to perfect the industrial catalysts by variation of indices of the metal crystal face. In reality the situation is much more complicated due to the insufficient stability of many surface structures under the conditions of the catalytic reaction.

Using the LEED it has been found that in certain cases the structure of the surface planes may differ from the arrangement of atoms in the bulk; the surface layer of atoms of less densely packed planes rearranges imitating those that are more densely packed. This is achieved by means of atomic shifts or faceting (Fig. 5). When a clean surface plane is not rearranged and keeps its bulk structure, it may undergo rearrangement as a result of chemisorption. For instance,



MICROFACETING Ir(110)

Fig. 5

Microfaceting of Ir (110) plane by (111) plane

oxygen chemisorption on Ir (100), (110) and Pd (110) planes is apparently accompanied by surface rearrangement with a transition to (1 x 3) or (1 x 2) structures.

Reconstruction is performed in the direction of a decrease in the free surface energy and should result in levelling of the surface properties of all planes. It is just the reason for small differences in the SCA values in most investigations of metallic catalysts. Thus, on Ir (111), (110) planes the activation energies and the rate constants for the reaction of CO oxidation practically coincide (Table 1). Close are also the rates of the interaction between CO and the adsorbed oxygen on Ni (111), (110) planes (Fig. 6). Due to the same reason Ertl and Koch(16) obtained equal values of SCA for different faces of palladium single crystals.

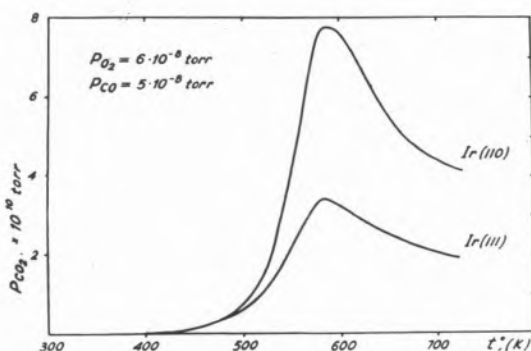


Fig. 6

The rates of CO oxidation on Ir(110), (111) planes

Under the influence of a reaction mixture the catalyst surface structure is changed tending to a certain steady state with the minimum free surface energy. In this steady state the portion of regions of all structural types is the same independently of their

initial concentration formed under the conditions of preparation. Therefore, there is the difference in the catalytic properties of various metal faces. However, the preparation of stable catalysts with primary development of definite faces, whose free surface energy is higher than that of a more stable structure, is very difficult. However this route cannot be excluded, and I would like to mention two possibilities for its realization: i) the reaction proceeding at low temperature when the processes of reconstruction of the surface structure are very slow and the catalytically active but non-stable structures may be retained for an extended time; ii) artificial stabilization of the catalytically active faces by doping. For instance, McCarrroll found that in adsorption of sulfur on nickel (111) the free surface energy varies so that the face (100) becomes more stable. I believe that this interesting route in a series of cases may lead to a significant increase of activity and, which is more important, to an increase in the selectivity of metallic catalysts.

### 3. THE INFLUENCE OF THE CRYSTAL SIZE ON SCA OF METALS

This problem is not only of theoretical but of great practical interest, and numerous investigations were devoted to it.

The variation of SCA with the size of metal crystals may be determined by :

- i) variation in the portion of various crystallographic sites possessing different catalytic activity ;
- ii) dependence of the collective electron properties of metallic crystals on their size.

The influence of the first factor can markedly manifest itself in the case when the metal atoms of certain crystallographic elements (angles, edges, etc.) significantly exceed those on flat planes in their catalytic activity. (Fig. 7) represents the expected variations of SCA

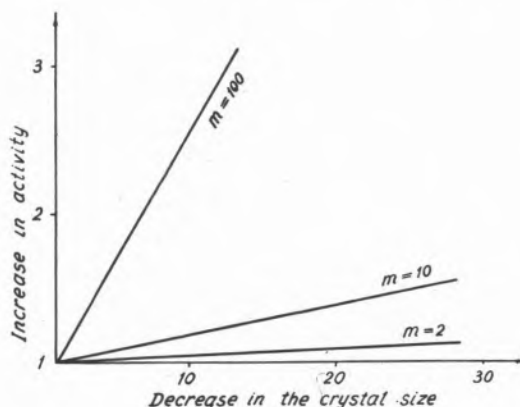


Fig. 7

The expected increase in the activity with a decrease in the crystal size, provided that the SCA of edges is m-fold above that of planes,

for crystals of decreasing size versus 1000 atomic distances for the case when the activity of atoms on edges m-times exceeds that of the

atoms on planes. A noticeable variation in the SCA is possible with the difference in the catalytic activity by two orders of magnitude or when passing to minute crystals of about 10 atomic distances in size. It is difficult to give a quantitative estimation of the possible influence of the second factor. With a decrease in the metal crystal a part of the free surface energy increases, and, in addition, the value of the free surface energy per a surface unit grows. It is known that for minute crystals the vapour pressure increases, the melting point falls and the electron work function varies. It may be expected that for the minute crystals the energy of chemisorption bonds will also change (most probably in the direction of its increase) that may result in both an increase and a decrease of SCA.

At present a great number of studies on the influence of the crystal size on SCA has been published. The results of these studies not always agree due to the difficulties in eliminating distortions caused by diffusion, non-isothermality and surface contamination. Nevertheless, they enable us to conclude with adequate confidence that over the range of sizes above 5 nm no significant variations in SCA are observed. From this it might be concluded that metal atoms in various crystallographic sites do not markedly differ in their catalytic activity. I consider it to be more probable, however, that with an increase in the crystal size their geometric equality is not kept. Indeed, on the planes of large crystals steps are observed increasing the number of atoms in specific crystallographic sites, and as a result, the ratio of different sites does not markedly change.

In several cases further decrease in the crystal size results in more vivid effects. It should be emphasized, however, that metals of so high dispersion, are unstable and readily recrystallized. To increase their stability they are supported on various supports, and precisely in this form they are used for theoretical studies and in industry. But the stabilizing action of the supports is determined by their specific chemical interaction with a metal whose manifesting is the greater the more dispersed the metal is. This means that the catalytic properties of these catalysts are no more determined only by a metal and should refer to the total catalytic metal-support system and depend on the support type and its interaction with the metal. The dispersed metals on supports should be considered as complex systems, and their study cannot unambiguously characterize the influence of the dispersion of the metal on its SCA.

In most reviews it is noted that, strange as it is, the cases of noticeable dependence of SCA on the crystal size have been found rarely. Most convincing are the studies on selectivity variations. Thus, Boudart has shown that the calcination of a platinum catalyst on carbon, slightly changing the SCA of neopentane isomerization causes a more than two orders of magnitude decrease in SCA in respect of its hydrogenolysis (13). Later on, several observations appeared pointing to the decrease in SCA of metals in respect of reactions associated with a break of intercarbon bonds followed by an increase in the crystal sizes. Data are also available on the inverse influence of dispersion. Thus, Boudart et al. (17,18) again, as a result of his rather extensive investigation, has shown that the SCA of iron on magnesium oxide increases with a growth in the crystal size. In the reaction of ethane hydrogenolysis the maximum SCA of rhodium supported on silica was found at 2 nm with a drastic decrease when reducing the crystal size and a more sloping decrease

with its growth (19). To explain the dependences observed, certain assumptions were suggested on the structure of active sites of the metal surface. Thus, for the synthesis of ammonia on iron, special importance is ascribed to the atoms with 7 neighbours whose portion increases with the crystal size (20), as well as to several groups of 5 atoms being formed on the junction of (110) and (111) planes whose number reaches maximum in the region of small-size crystals (21), etc. These assumptions require further experimental verifications, all the more that the SCA variations in these systems should be markedly affected by the electronic properties and the interaction with a support.

Of most interest is the accumulation of experimental data on the SCA of minimum crystals (1-2 nm in size). To achieve high dispersion of a metal, the method of supporting in the form of organometallic compounds has been used, elaborated at the Institute of Catalysis by Yu. I. Yermakov et al. In the study carried out by O. I. Kim Khai, B. N. Kuznetsov, N. A. Pashkovskaya and E. M. Moroz, platinum was supported onto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by treating with a solution of bis- $\pi$ -methylplatinum in pentane without contact with air. At the same time platinum was supported onto the same support from a solution of platinumhydrochloric acid. To vary the dispersion the species were subjected to heating in hydrogen at 500-1050 °C or in air at 400-900 °C. The measurement of the platinum surface was carried out by oxygen adsorption and hydrogen titration methods. Both methods have given similar results. The supporting of platinum via a  $\pi$ -allyl complex enabled us to obtain more dispersed and stable species. The catalytic activity was measured in a flow-circulating device with a chromatographic analysis at atmospheric pressure in excess of oxygen. By selecting the grain size and dilution with an inert substance, the influence of the internal diffusion and temperature variations in the catalyst layer have been eliminated. Fig. 8 represents the dependences of SCA on the

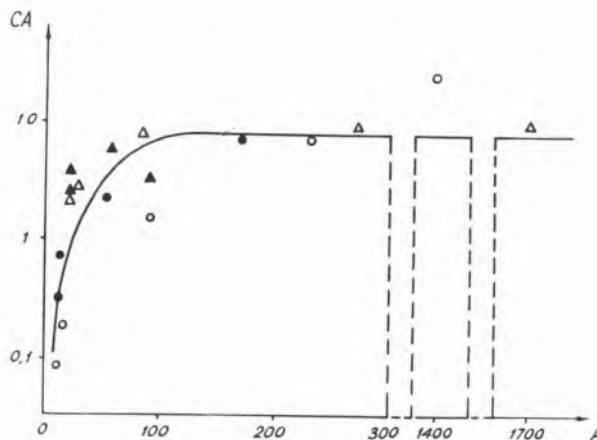


Fig. 8  
The SCA of platinum on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in respect of hydrogen oxidation versus the crystal size.

platinum crystal size. Despite a certain spread of the points determined by the errors of the surface determination and the possible effect of contaminations it may be stated that for the

crystallites above 5 nm in size, the SCA values vary insignificantly but with a certain tendency to a decrease of SCA with an increase of the dispersion. At further decrease in the platinum crystal size over the range 1.2-2 nm a drastic fall of SCA, more than by an order of magnitude, is observed.

This result might be explained: by the specific activity of certain polyatomic regions of the surface of platinum crystals, whose concentration quickly decreases with an increase in the dispersion, or by variation of the electronic properties of small metal crystals, resulting in a change of the chemisorption energy, or by the overheating of large-size platinum crystals, increasing the reaction rate, etc. For the verification of the validity of these explanations a similar research has been performed, but with the substitution of the support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  by silica. In this case it has been proved that the SCA of platinum is constant with a decrease in the crystal size to 1.5 nm. This result enables us to assume that the decrease in the SCA of Pt supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with a reduction of the crystal size is caused by the specific interaction between platinum and the support affecting the properties of small crystals. Clarification of this interaction nature requires further investigations.

As another example the results can be given for studying the catalytic activity of nickel versus the crystal size in respect of the reaction of ethane hydrogenolysis. To obtain high dispersion, nickel was supported onto silica and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  by the interaction with  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$  and followed by reduction at temperatures from 400 to 800 °C. For the comparison, one of the species on silica was prepared by impregnation with a solution of nickel nitrate. The size of nickel crystals was varied over the range 1.0-5 nm. The most dispersed catalysts were obtained from  $\pi$ -allyl complexes and at reduction at 400 °C. As is seen from Fig. 9 the nickel SCA does not depend on the support type, the method of preparation and the nickel dispersion over the O/Ni range from 0.15 to 0.95, that corresponds to the crystal size 1.5-5 nm. When increasing the

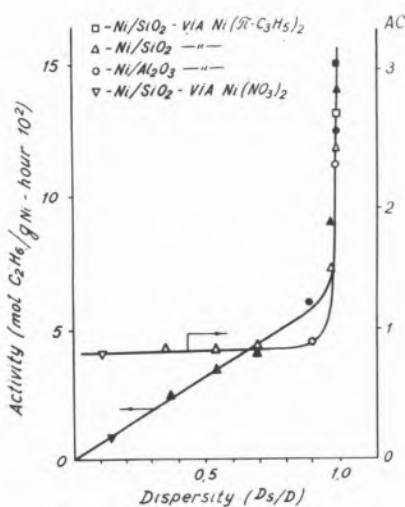


Fig. 9

The specific and atomic catalytic activity of nickel on supports versus dispersion.

dispersion up to 1, that corresponds to the crystals of  $\leq 1$  nm in size, a significant (three-fold) growth of SCA is observed. This growth seems to be associated with the occurrence of an increased portion of structural elements possessing enhanced activity in the minute crystals.

Another way of preparation and stabilization of small metallic species (clusters) consists in their formation in the cavities of crystalline zeolites. For this purpose it is necessary to introduce ions of the transition metal into zeolite as a component of various complexes. Further reduction at a relatively low temperature results in the formation of metallic clusters in zeolite cavities without noticeable formation of more large-size crystals of metals outside the zeolite crystal. By using this method, nickel-zeolite Y catalysts containing clusters of no more than 1 nm in size were prepared and examined by K. G. Ione and V. N. Romannikov.

For the sake of comparison nickel supported on silica, nickel obtained by the reduction of a mechanical mixture of the oxides of nickel and zeolite as well as of nickel black were also examined. The catalytic activity was determined in respect of the hydrogenation of hexene-1, cyclohexene, a side chain in phenyl-butene and styrene as well as of benzene.

It has been found that in respect of the hexene hydrogenation, nickel SCA depends neither on the support type nor on nickel dispersion. Thus, when varying the nickel surface in zeolites from 43 to 310  $\text{m}^2/\text{g}$ , SCA is within the boundaries  $0.4 \pm 1 \cdot 10^{-2}$   $\text{mmole}/\text{sec m}^2$  nickel and practically coincides with the values found for nickel black and nickel on the support (Fig. 10).

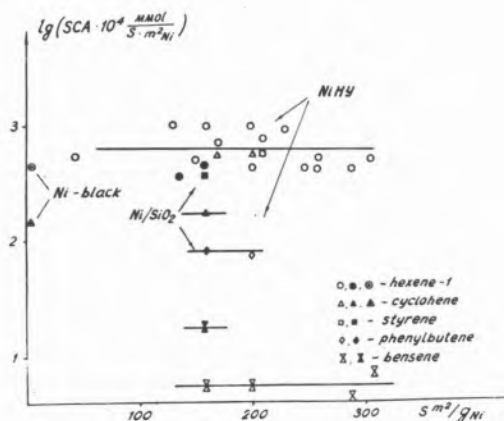


Fig. 10

The specific catalytic activity of nickel of various dispersion versus the hydrogenation reactions.

However, for the hydrogenation of benzene nickel SCA in zeolite catalysts has proved to be 3 times decreased as compared with the other examined nickel catalysts. Taking into consideration that some quantity of nickel might locate outside the zeolite cavities as has been stated by their filling with adsorbed water, a difference in the activities of nickel located inside the zeolite cavities and  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  will be still higher.

It might be thought that the decreased activity of nickel in the zeolite cavities is determined by a «sieve» effect, i. e., by a hindered

penetration of the benzene molecules into the cavities. This assumption, however, is argued against by the high rate of hydrogenation of cyclohexene, a side chain in phenylbutene and styrene.

It remains to assume that for the hydrogenation of an aromatic ring sufficiently large structural elements of the metal surface are necessary, absent in small clusters of nickel inside the zeolite cavities.

#### 4. CONCLUSION

Despite single exclusions and contradictions in the experimental data one may conclude that the SCA of metals for the great majority of reactions carried out at elevated temperatures is approximately constant over the region of crystal size above 3 nm. From this one should not draw a general conclusion that all these reactions proceed at the same rate over the total catalyst surface. It is possible that many of them proceed only on the proper structural elements of the metal surface, but the concentration of these elements under the reaction conditions resulted from the surface rearrangement prove to be approximately equal independently of the initial differences. Respectively equal becomes the SCA value.

Therefore, the classification of reactions as structure-nonsensitive («simple») and structure-sensitive («demanding») requires refinement. The reactions may be referred to «simple» when proceeding on well definite structural surface elements without resulting in various SCA of the catalysts prepared by different methods, since under the reaction conditions an equal stationary state of the surface is readily achieved. Whether the catalytic process under study will obey the rule of approximate constancy of SCA depends not only on the type of a chemical conversion, but also on the conditions of its carrying out. At elevated temperatures and proceeding of the reaction following the stepwise mechanism, a rearrangement of the catalyst surface is facilitated and the rule of approximate constancy is observed. In fact, this rule is observed for most commercial catalysts operating at elevated temperatures. At lowered temperatures, particularly in the case of the concerted mechanism, the surface rearrangement is slowed down, and a dependence of SCA on the conditions of preparation and pretreatment of the catalyst may be expected.

Most often the deviations from the rule of SCA constancy are observed for supported catalysts in the region of high dispersion at crystal sizes below 3 nm. Strictly speaking, these catalysts cannot be considered as one-component metallic ones due to their inevitable

interaction with a support. In the cases when the SCA variation is independent of the support type, it can be explained by a change in the surface concentration of catalytically active structural elements or by the influence of the crystal size of a metal on its collective electronic properties.

For the most of commercial catalytic reactions the rule of approximate constancy of SCA may serve as a reliable basis for the selection of optimal catalysts.

#### REFERENCES

1. A. A. BALANDIN, *ZhRChO*; 61, 909, (1929); *Z. Phys. Chem.* B3, 167 (1929).
2. A. A. BALANDIN, *ZhRChO*, 62, 703 (1930).
3. G. K. BORESKOV, *Kinetika i Kataliz*, 8, 1020 (1967).
4. H. S. TAYLOR, *J. Phys. Chem.*, 30, 148 (1926).
5. H. CONSTABLE, *Proc. Roy. Soc.*, A 108, 355 (1926).
6. S. Z. ROGINSKI, *Adsorptsia i Kataliz na Neodnorodnykh Poverkhnostyakh*, Izd. AN SSSR, Moskva (1968).
7. N. I. KOBOZEV, *ZhPhCh*, 13, I (1939); 14, 663 (1940).
8. G. K. BORESKOV, *Heterogennyi Kataliz v Khimicheskoi Promyshlennosti*, Goskhimizdat, Moskva, 5 (1955).
9. M. BOUDART, *Adv. in Catalysis*, 20, 153 (1969).
10. A. A. SLINKIN, *Struktura i kataliticheskie Svoistva Heterogennykh Katalizatorov*, Moskva (1971).
11. V. A. DZIS'KO, *Uspekhi Khimii*, 43, 977 (1974).
12. G. K. BORESKOV, *The closing report of the IVth International Congress on Catalysis*, Moscow (1968).
13. M. BOUDART, A. W. ALDAG, L. D. PTAK, J. E. BENSON; *J. of Catalysis*, 11, 35 (1968).
14. H. J. SEIDKEISER, A. J. GWATHMEY; *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1200 (1948).
15. G. A. SAMORJAI, *The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis*, Plenum Press, New-York, 995 (1975).
16. G. ERTL, J. HOCH; *Catalysis Proc. of the Vth Intern. Congress on Catalysis*, vol. 2, 969 (1973).
17. M. BOUDART, A. DELBOUILLE, J. A. DUMESIC, S. KHAMMOUMA, H. TOPSOE; *J. Catalysis*, 37, 486 (1975).
18. J. A. DUMESIC, H. TOPSOE, S. KHAMMOUMA, M. BOUDART; *J. Catalysis*, 37, 503 (1975).
19. D. J. YATES, J. H. SINFELT; *J. Catalysis*, 8, 348 (1967).
20. J. A. DUMESIC, H. TOPSOE, M. BOUDART; *J. Catalysis*, 37, 513 (1975).
21. G. C. BOND, *Platinum Metals Review*, 19, 126 (1975).
22. S. B. ERENBURG, A. V. GOLOVIN, S. P. NOSKOVA, B. N. KUZNETSOV, J. A. OVSIANIKOVA; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1, 507 (1974).
23. G. K. IONE, V. G. SHINKARENKO, N. V. KLUEVA, L. V. ORLOVA, G. N. NOSYREVA, L. G. KARAKHIEV; *Izv. AN SSSR, ser. khim.* 8, 1729 (1975).

H. HEINEMANN

Mobil Research and Development Corporation  
Princeton  
New Jersey  
U. S. A.

## PROGRESS IN THE CATALYSIS OF CONVENTIONAL AND SYNTHETIC FUEL PRODUCTION

---

## PROGRESSOS EM CATÁLISE NA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS CONVENCIONAIS E SINTÉTICOS

### 1. INTRODUCTION

To review progress in catalytic technology in the petroleum and petrochemical industry during the last four years is not an easy job. It is not easy because there have been no major process breakthroughs of the type which occur only once every ten years or so. In the petroleum and petrochemical industries there have been two such breakthroughs since 1960. They are: the introduction of molecular sieve type zeolite catalysts into catalytic cracking, and the introduction of bi-metallic catalysts for reforming. Both have been discussed previously.

While there have been no overwhelming new catalytic findings of technological importance, it would be a mistake to assume that major progress has not been made. Periods between breakthrough findings are frequently devoted to a better understanding of the phenomena observed in such a breakthrough, and this, in turn, has frequently led to major process improvements and eventually laid the foundation for new process discoveries.

Progress has been made in the past four years in such understanding of catalytic chemistry. But in my opinion, the greatest factors influencing the trend of development have come from sources other than science. Two equally important and often contradictory inputs have been the energy crisis and energy shortage on the one hand, and the ecological constraints imposed by various governments on the other hand. Where in past years development of new and improved catalytic processes was largely directed toward improving product quality and process economics, the last four years have seen an emphasis on energy conservation and on emissions and disposal control. The increasing cost of fuels has necessitated serious consideration of heat balances and heat losses, and has pushed work in the direction of improving selectivity of catalysts to minimize separation and purification, and to reduce heat associated requirements. At the same time, we have had to pay much greater attention to emissions from stacks as well as to the disposal of byproducts which have frequently included catalyst sludges and undesirable materials such as acids generated from the catalysts.

In summary, these new influences tend to change the economics of processing because of both fuel and disposal costs, and require catalyst performance of a different nature than has previously been considered the most attractive.

Another and different effect of the energy crisis has been the new emphasis, particularly in the United States, on synthetic fuels. Conversion of coal, in particular, but also of heavy petroleum residua, of tar sands and shale has become a very active area of research. Most of the processes under consideration involve catalytic steps, and progress can often best be made by improving catalysts. Catalysts for syn-fuels have to work in a different environment from most petroleum and chemical industry catalysts. A great deal of new work is beginning to appear which will lead to improvements in a catalytic technology which, in the past, has been based almost entirely on early empirical findings.

In my talk to you today, I now hope to illustrate these general remarks on hand of a number of case histories. I expect to give you three examples of catalyst developments leading to much greater selectivity and with it, economy. I will further talk about three areas of synthetic fuels manufacturing which have resulted in novel catalytic technology. In most cases, I shall use examples from Mobil Research and Development Corporation work, not because there are not many other possible cases to illustrate my thesis, but because I am most familiar with our own work.



## 2. SHAPE SELECTIVE REFORMING

In 1960, P. W. Weisz and V. J. Frilette, at Socony-Mobil, discovered that molecular shape selective catalysis could be performed over certain zeolites (1). These materials such as erionite have pore openings of a size (5 Å or less), which will admit only molecules of certain dimensions and impose severe diffusional limitations on larger molecules. Being crystalline aluminosilicates, these zeolites possess acid activity in their hydrogen form as do larger pore zeolites, like faujasites (8-15 Å), which have found such wide application as cracking catalysts.

In 1968 Chen, Maziuk, Schwartz and Weisz described a petroleum conversion process, called «Selectoforming» (2), which was designed to produce high octane gasoline. I talked about this process in Caracas in 1972 and just want to briefly refresh your memory. The process employs a shape-selective molecular sieve catalyst, containing a hydrogenation function and hydrocracks n-paraffins selectivity without incurring loss of isoparaffins or aromatics as shown in table 1. Propane is the primary gaseous cracked product. Yields and selectivities are shown in figure 1 and table 2 and a flow diagram in

Table 1

Dual functional reactions over shape-selective catalyst			
Charge: n-hexane:2 methylpentane:benzene = 1:1:2			
Conditions: 200 psi, 15/1 H <sub>2</sub> /hydrocarbon, 4 LHSV			
@ 700° F.		@ 900° F.	
Paraffins cracked, wt %	Benzene converted, wt %	Paraffins cracked, wt %	Benzene converted, wt %
2-methyl pentane	To cyclo paraffins	2-methyl pentane	To cyclo paraffins
1	<1	7	Nil
n-hexane	To cracked products	n-hexane	To cracked products
54	<1	92	3

### SELECTOFORMING AND REFORMING YIELDS CONVERGE AT 102 OCTANE

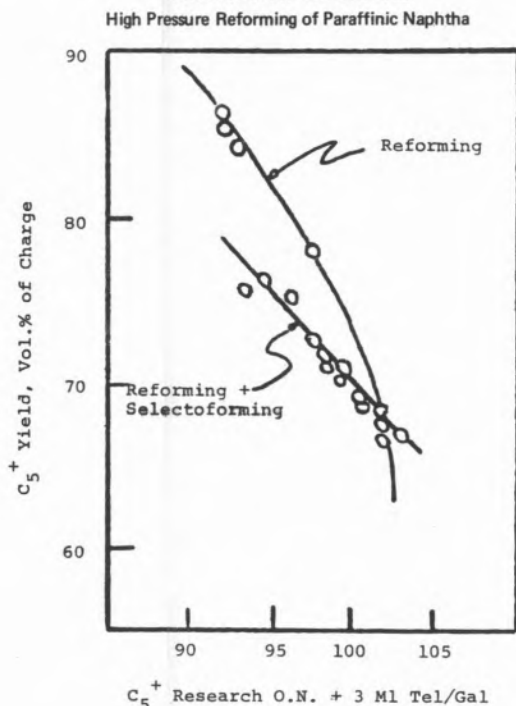


Fig. 1

Table 2  
Selectoforming of two reformates

	Feed Reformate 1	Selectoformate 1	Feed Reformate 2	Selectoformate 2
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> , R. O. N.	86.1	93.3	96.5	99.5
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> , Vol. %	100	84.9	100	91.0
Incremental C <sub>3</sub> , wt. %	-	+ 10.0	-	+ 4.7
Incremental C <sub>4</sub> , wt. %	-	+ 0.4	-	- 1.9
Incremental i-C <sub>5</sub> , wt. %	-	+ 1.2	-	- 0.7
Incremental n-C <sub>5</sub> , wt. %	-	- 4.5	-	- 3.1
Incremental i-C <sub>6</sub> <sup>+</sup> , wt. %	-	- 1.7	-	- 0.7
Incremental n-C <sub>6</sub> <sup>+</sup> , wt. %	-	- 7.1	-	- 1.3

figure 2. In this process, reformate and hydrogen are passed through the catalytic reactor. Selective hydrocracking of n-paraffins in the front end of the reformate feed, gives gasolines of improved front end octane number and improved volatility. C<sub>6</sub><sup>+</sup> gasoline yields are

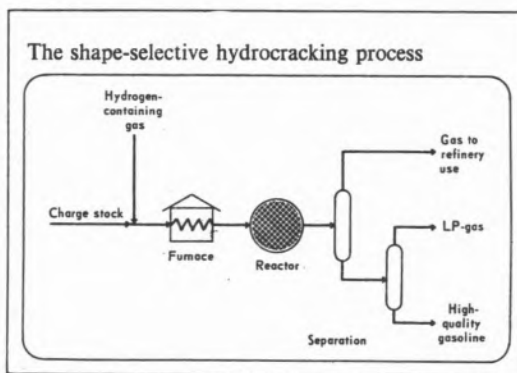


Fig. 2

higher than obtained by reforming to the same high octane number. Hydrogen purity of the recycle hydrogen stream is higher than it would be in reforming to the same octane number if increasing reforming severity. Since then, workers at Mobil Research and Development Corporation have discovered and done work with new zeolites of very unusual properties. These synthetic zeolites have pore openings which are intermediate between the two types of aluminosilicates previously described, viz. 5 Å or less and 8-15 Å. They allow the entry into their internal pore structure of normal aliphatic compounds and slightly branched compounds, particularly monomethyl substituted compounds, yet substantially exclude all compounds containing at least one quaternary carbon atom or having a minimum molecular dimension equal to or greater than a quaternary carbon containing compound. It is an intriguing possibility then that the shape selective principles of Selectoforming could, with the new zeolite, be extended to cause selective cracking not only of n-paraffins of very low octane number, but also of monomethyl paraffins or still quite low octane number, while preserving intact the high octane number, higher branched paraffins.

Part of what has been learned was that these new zeolites had unusual properties other than shape selectivity. They were, as are other zeolites, good alkylation catalysts for aromatics alkylation by olefins. The different catalytic properties would interact. Thus a normal or monomethyl paraffin would crack into fragments one of which must, of course, be an olefin. This olefin intermediate could then alkylate an aromatic, such as benzene or toluene, forming alkyl-aromatic hydrocarbons. Fragments that otherwise would end up as gases, and contribute to yield losses are thus preserved, i.e., included in the premium liquid. In general, alkylation occurs at 500-800 °F, in the presence or absence of external hydrogen. The reaction product contains only aromatics, paraffins and naphthenes (if there had been naphthenes in the feed), no olefins. Since no hydrogenative catalyst function, like Pt is present in this case, considerable hydrogen transfer must, therefore, also occur during the reaction.

An example of what happens is given in table 3 for a feed consisting of equal parts by weight of n-octane and benzene. From a charge containing 50% aromatics, a product was obtained that contained about 64% aromatics, based on feed. The difference in shape selectivity between a 5 Å shape selective zeolite, such as nickel erionite, and the new zeolites is illustrated in table 4.

**Table 3**  
*Postreforming*

Feed: 50 wt.% n-octane; 50 wt.% benzene  
Temp. 525 °F; Pressure: 500 psig; LHSV = 1

Product	Wt. % of Feed
C <sub>1</sub>	< 0.1
C <sub>2</sub>	< 0.1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.0
Butanes	9.9
Pentanes	6.4
C <sub>6</sub> - C <sub>8</sub> Paraffins	14.9
Benzene	33.3
Alkylbenzenes (C <sub>7</sub> -C <sub>13</sub> )	26.2
Tetralin + Naphthalenes	4.4
Naphthalenes + Olefins	< 0.7

**Table 4**  
*Comparison of shape selectivity*

Feed: 50% benzene; 25% n-hexane; 25% 2-methyl pentane  
Wt.% Conversion

	Ni/H/Erionite	New Zeolite
n-hexane	92	98.0
2-methyl pentane	7	55.7
benzene	3	15.5

Advantage can be taken of all these reactions I have described. A reformat, containing various paraffins and aromatics can be upgraded as much as 12 clear octane numbers by cracking out low octane number paraffins and alkylating low boiling aromatics with fragments from the cracked product. In this fashion the C<sub>6</sub><sup>+</sup> liquid yield is enhanced over what it would be in a process involving cracking only.

A conceptual flow diagram of the new postreforming procedure would be similar to that already shown in figure 2. The reformat could be fed to a separate reactor, where the conditions could be optimized to achieve the type of severity and selectivity desired. Conversely, the reformat could be separated into a light and heavy fraction and the light fraction processed as previously described.

### 3. CO CONVERSION

The oxidation of CO is a reaction well familiar to catalytic chemists and has been the subject of many fundamental kinetic and mechanistic studies. It has assumed increasing commercial importance in the recent years, mostly because of emission specifications for automobile and industrial exhaust gases, but also because of two other factors. In the catalytic cracking of gas oils and heavy petroleum feedstocks, the clean burning of the catalyst is important to preserve higher activity and selectivity and the heat recovery from converting most or all of the CO to CO<sub>2</sub> improves the overall heat balance and saves fuel. It is this cat. cracking catalyst regeneration I want to discuss briefly.

The importance of burning catalyst to 0.05% coke or less has been recognized for some years, as has been the value of complete oxidation of the carbon. CO emissions from stacks are now regulated and fuel costs have put a further incentive on heat recovery. Various new regenerator designs have been introduced to achieve this goal, but involve considerably higher temperatures in the dense phase bed of the regenerator. While temperatures of 1150 °F were typical in the 1950's, 1200 °F became common in the 60's and 1250-1300 °F have been used in the last five years. Naturally, equipment metallurgy had to keep pace, and carbon steel internals gave way to alloy steel and alloy plus lining. As the temperature approached and exceeded 1300 °F, the likelihood of igniting uncontrolled afterburning of CO in the regenerator also increased. The new designs have solved the problems by substituting a graduated catalyst phase in the regenerator with much more catalyst in the upper, afterburning regions providing a heat sink (3). Such design changes, however, are expensive, costing up to several million dollars per unit.

Now, it has been known since the earliest days of fluid cracking, that heavy metal contaminants such as iron, vanadium, nickel, and copper had a strong promoting effect on CO combustion in FCC regenerators. Units suffering high levels of metals contamination invariably noticed increases in the CO<sub>2</sub>/CO ratio in the flue gas. Various heavy metal impregnants have been described as burning promoters for cracking catalysts through the years. For instance, Mobil Oil made use of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a promoter in their moving bed catalysts as early as 1953 (4). Also, a recent patent to Chevron Research, claims the addition of titanium or a titanium compound to the cracking catalyst during the catalytic cracking process for improved CO conversion (5). Almost all the known oxidation promoting metal oxides have been described from time to time as being useful in fluid catalyst regeneration. Of the recently available catalysts, the best ones for promoting CO conversion were probably

those with high natural Ti, Cr, and Fe contents; i.e., those based principally on natural clays. However, in those catalysts where the naturally occurring metals were effective CO oxidation catalysts, they were also effective dehydrogenation catalysts on the reaction side. This is undesirable because of the high gas and coke yields associated with this reaction. The problem was to find a promoter which effectively promotes CO oxidation, yet has little or no effect on the cracking reaction. Davison Chemical Company, Filtrol, and Ketjen are currently marketing such catalysts, based on a recent Mobil Research and Development Corporation development. They are similar in composition and performance to the commercially proven, high activity, attrition-resistant line of catalysts, but in addition, offer remarkable catalytic activity for the  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  reaction. In fact, laboratory studies, since confirmed by commercial experience, indicate that these catalysts can take the CO oxidation reaction to completion in the regenerator dense catalyst bed even at temperatures as low as 1150 °F.

Table 5 (3) illustrates the relative oxidation activities of partial combustion zeolite (PCZ) and complete combustion zeolite (CCZ) catalysts compared to standard zeolite catalysts. Local conditions and ability of equipment to withstand high temperatures will have to determine which type catalyst to use. Figure 3 (3) gives an

**Table 5**  
Relative CO oxidation  
Activities of catalysts

Catalyst	Relative CO Oxidation Activity
Standard Catalysts	1
CO Oxidation Type	
PCZ Catalysts	40
CCZ Catalysts	150

Microactivity vs. CRC for Davison CCZ-22\*

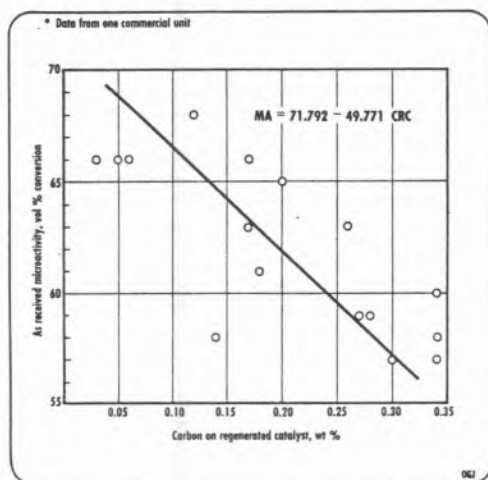


Fig. 3

indication of activity increases obtainable by more complete burning of coke on catalyst and table 6 (3) summarizes potential benefits from use of these catalysts.

**Table 6**  
Potential CO combustion catalysts benefits

1. Reduced CRC levels with attendant increased conversion and gasoline yields.
2. Reduced emissions of CO in flue gas.
3. More efficient energy (heat utilization) — minimized preheat requirements and sensible heat loss to flue gas.
4. Lower air requirement for regeneration. Reduced catalyst losses.
5. Decreased catalyst deactivation due to elimination of torch oil and steam colling.
6. Reduced wear on slide valves and cyclones due to reduced catalyst-circulation rate and temperatures.

#### 4. ETHYLBENZENE PRODUCTION

Practically all styrene is made by the dehydrogenation of ethylbenzene and the production cost is heavily dependent on the cost of ethylbenzene. About 10% of the ethylbenzene used for styrene manufacture comes from separation of  $\text{C}_8$  aromatic streams; the remaining 90% is supplied by benzene-ethylene alkylation. All commercial processes in use today employ Friedel-Crafts catalysts to effect the alkylation. The most common process uses aluminum chloride as the catalyst in a mixed liquid-gas phase reaction system. Another process uses  $\text{BF}_3$  supported on alumina in a fixed bed as the catalyst. The operating conditions are similar to those of the  $\text{AlCl}_3$  process.

There is considerable incentive for a process using a solid, non-Friedel-Crafts catalyst. Such a process could eliminate the pollution problems associated with catalyst disposal in the Friedel-Crafts processes, reduce catalyst consumption, and eliminate the need for the highly corrosion-resistant materials of construction. In addition, if the process were a vapour phase process operated at higher temperatures than the conventional processes, heat of reaction could be more easily recovered usefully.

The new Mobil-Badger Ethylbenzene Process (6), is a fixed-bed process utilizing a solid zeolitic catalyst. The process operates above 700 °F, at 200-400 psig, and at high ethylene space velocities. The ratio of aromatics to ethylene in the feed is in the range of 5 to 20 mole/mole. The yields and selectivity are comparable to those of existing commercial units, and cycle length between regenerations is several weeks at high ethylene space velocities and is longer at less severe operating conditions. The Mobil-Badger Ethylbenzene Process at its present stage of development is at least equivalent in performance to available alternative technology, while eliminating the pollution and energy-loss problems of present processes. As more commercial experience is gained, it offers very real potential for higher yields than have been achieved with aluminum chloride.

A schematic flow diagram of the Mobil-Badger Ethylbenzene Process

is shown in figure 4. There are two principal sections: a reaction or alkylation section and a product recovery section.

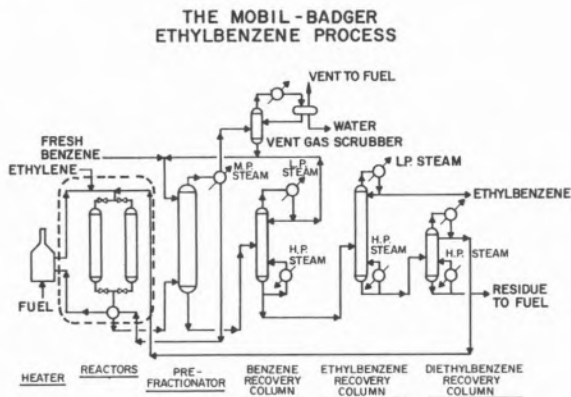


Fig. 4

The pilot unit used for the initial exploratory and subsequent development studies involved a simple single-pass operation using a tubular reactor heated by an electrical furnace. The unit was neither isothermal nor adiabatic but usually was operated such that about 50 % of the adiabatic temperature rise was observed. Reactor diameters from 0.55" I. D. to 1.5" I. D. were used. Most of the experimental work was conducted with a 0.55" I. D. reactor.

In the initial phase of pilot plant testing, the effect of the benzene to ethylene ratio and the operating temperature were evaluated with respect to product selectivity. In table 7, data are presented for operation over the range of 3.0 to 10.0 benzene to ethylene ratios. As would be expected from thermodynamic equilibria there is a definite increase in diethylbenzene (DEB) production as the ratio of benzene to ethylene is reduced. There is also a similar trend in other by-products boiling between ethylbenzene and DEB, but it is not as well defined. The choice of benzene to ethylene ratio depends upon the relative economics of recycling benzene or diethylbenzene and the operation with shorter catalyst cycle times between regenerations as the benzene to ethylene ratio is reduced.

Table 7  
Pilot plant results  
Effect of benzene ethylene on product selectivity

T = 750 °F		Pressure = 260 psig	
Bz/C <sub>2</sub> <sup>≡</sup> Mole	WHSV	DEB, % Wt.	By-Products, % Wt.
3.0	1.9	5.50	—
5.2	1.9	2.09	0.18
6.3	1.6	1.43	0.09
8.2	1.2	1.10	0.05
10.0	1.0	0.78	0.05

The effect of operating temperature on product selectivity was also explored in the initial phase of the pilot unit work. Table 8

Table 8  
Pilot plant results  
Effect of temperature on product selectivity

Pressure = 260 psig				
Inlet Temp., °F	Bz/C <sub>2</sub> <sup>≡</sup> Mole	WHSV	DEB, % Wt.	By-Products % Wt.
650	5.6	3.3	4.6	0.96
700	—	—	4.7	0.45
725	—	—	4.7	0.31
750	—	—	4.6	0.39
775	—	—	3.9	0.34
800	—	—	2.8	0.20
825	—	—	2.4	0.30
850	—	—	2.1	0.33
875	—	—	2.0	0.40

summarizes the results obtained over an inlet temperature range of 650 °F to 875 °F. There is a definite reduction in diethylbenzene (DEB) as the inlet temperature is raised above 750 °F, but it seems to level out at 850 °F. There also appears to be some reduction in by-products (boiling between EB and DEB) in going from 650 °F to 725 °F, but little or no change as the inlet temperature is raised further. In addition, temperature has an important effect on catalyst cycle time as evidenced by the high aging rate observed while operating in the range of 650 °F to 700 °F. If the same data are expressed as selectivity to EB and DEB, as shown in figure 5, 750-850 °F appears to be an optimal temperature range.

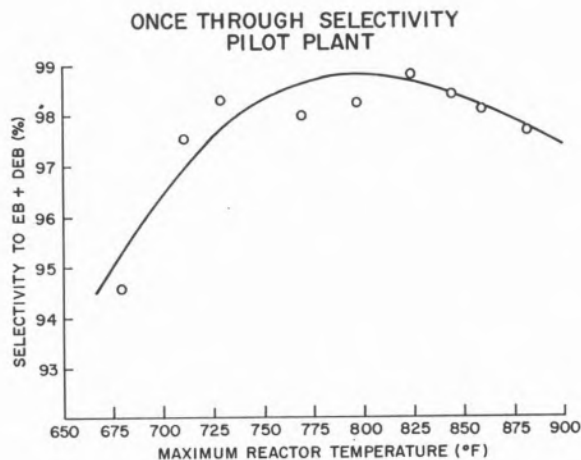


Fig. 5

During the course of these studies catalyst regenerability was demonstrated. One catalyst was regenerated fourteen times without any apparent loss in activity or selectivity.

An experimental program was conducted to determine whether transalkylation of DEB could be conducted in the alkylation reactors. Table 9 summarizes product data at 750, 825, and 860 °F

**Table 9**  
**Pilot plant results**  
**Temperature effect on transalkylation**

	Máx. Temp., °F	Benzene % Wt.	EB % Wt.	DEB % Wt.
Feed	—	81.7	12	6.3
	750	78.2	16.3	5.1
	825	75.2	20.9	3.6
	860	77.2	19.6	2.8

with a feed containing 81.7% benzene, 12% EB and 6.3% DEB (approximately three times the equilibrium concentration of DEB). The results demonstrate that the transalkylation simultaneously with alkylation can be accomplished and that temperatures in the 800-850 °F range are desirable to reduce the amount of DEB recycle. The following clear-cut advantages are inherent in the process:

1. High energy efficiency. Fully 95% of the net process heat input and heat of reaction is recovered as useful low – and medium – pressure steam.
2. A highly productive, long-life catalyst. The non-hazardous, non-corrosive catalyst provides yields comparable with alternative catalysts with none of the handling and maintenance problems associated with these catalysts.
3. Environmental inertness. The catalyst itself as well as the process effluent streams require no treatment for environmental protection.
4. Operating simplicity. The process scheme is much simpler in concept and operation than are competing processes, requiring fewer items of equipment and reduced plot area.

## 5. COAL HYDROLIQUEFACTION AND GASIFICATION

Hydroliquefaction of coal is accomplished in five steps. First, it is necessary to transform coal into a liquid form. Second, to remove inorganic matter. Third, to remove S, N, and O heteroatoms and to transform asphaltenes to oil, usually by means of hydrogenation. Fourth, molecular size must be reduced. Fifth, molecular structural change is needed to increase the octane number of the gasoline produced. The last three steps are catalytic and the first may or may not be (7).

While basics of coal hydroliquefaction have been known since Bergius' process was commercialized in Germany, there have been new developments at an accelerating pace in the last few years. A good example of this is the Synthoil process.

The growing capability to hydrotreat heavier petroleum fractions over fixed-bed catalysts, led to the suggestion that mixtures of coal in recycle oil could be directly liquefied over a fixed bed of Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> type catalysts. In the first experiments, to the surprise of some, runs of many hours were achieved without plugging the reactor and at promising conversion levels (7). Later concepts for operation with a reactor geometry and hydrogen flow

rate so as to have turbulent gaseous flow demonstrated further advantages in catalyst stability and reactivity leading to the development of the Bureau of Mines Synthoil Process. A pilot unit capable of processing about eight tons of coal per day is being constructed.

As far as the catalyst is concerned, while some variations in composition and physical structure have been investigated, it is fair to say that much remains to be learned and there appear to be real opportunities for improvements.

Studies have been conducted at the University of Utah (8) to investigate the effects of a variety of impregnated catalysts on the hydrogenation of several coals in a dilute-solids phase transport reactor. These studies also showed that metal halides, including ZnCl<sub>2</sub> and SnCl<sub>2</sub>, are very effective as promoters of liquid hydrocarbon formation. Of the metal halides tested at temperatures up to 700 °C and pressures to 2500 psi, a preference was indicated for ZnCl<sub>2</sub> because of greater economic availability, ease of impregnation, and greater potential for ultimate recovery in a gasification system. In one of the studies, high conversions were obtained for coals impregnated with an optimum ZnCl<sub>2</sub> concentration of about 6%, for solids residence times less than 10 seconds and gas residence times less than 0.03 second. In this study pressures ranged from 1500 to 2500 psi, and temperatures from 625° to 700 °C. Within this range of conditions, liquid yields increased only between 625 °C and 650 °C (from 20% to 40%), and remained constant up to 700 °C, whereas gaseous yields were relatively constant over the total range (about 15%). Only slight variations in both liquid and gaseous yields with variations in pressure were obtained for the range studied. Even with ZnCl<sub>2</sub> as a catalyst, ultimate recovery after gasification was noted to be a practical problem because of its conversion to less extractable forms such as Zn and ZnS.

Since the 1920's a variety of studies have investigated the effects of catalysts on the gasification of carbonaceous solids, with the objective of improving processes for the production of water gas, producer gas, or hydrogen as sources for ammonia. More recently, studies have also been conducted in connection with gas-cooled nuclear reactors. Although most work toward these objectives has been conducted at low pressures with coke, charcoals, and graphite, much of the information obtained with the large number of catalysts evaluated is of at least qualitative value in assessing their potential effects on char gasification for methane production. Catalysts surveyed in earlier work include metals, metal oxides, metal halides, alkali carbonates, and iron carbonyls, with particular emphasis given to K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, NaCl, CaO, and transition metals. Some of the general conclusions of the work are as follows:

1. Relative catalytic effects decrease with increasing gasification temperature.
2. Catalysts are generally more effective with gases containing steam than with hydrogen alone.
3. There is usually an intermediate optimum catalyst concentration beyond which either negligible or negative effects result.
4. The relative effects of different catalysts can differ at different reaction conditions.
5. The specific methods and conditions employed for catalyst impregnation can significantly affect subsequent gasification reactivity.

6. Catalyst impregnation is more effective than physical mixing with the carbon.

## 6. CHEMICALS FROM COAL

It is worth mentioning that it is unlikely, in this author's opinion, that significant amounts of organic chemicals will be made directly from coal in the next ten years or so. The use of coal itself and low-sulfur coal-derived synthetic liquid fuels for power generation will free enough natural gas and petroleum (now used to make electricity) to supply our chemical feedstocks. But our chemicals will eventually be made directly from coal and, with the long lead times involved, we must start now to learn how to use our most abundant fossil fuel resource, coal, in this manner. A good schematic illustration is shown in figure 6 (9).

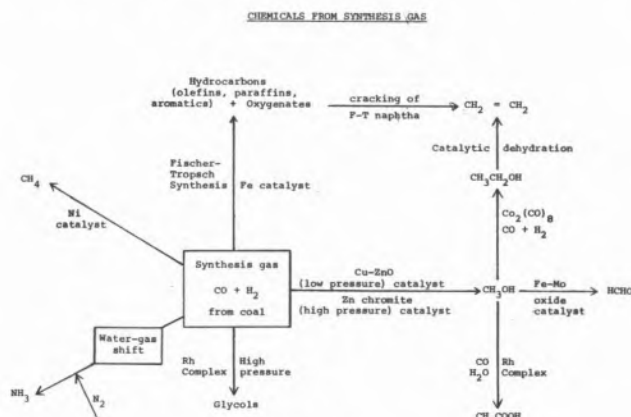


Fig. 6

The methanol synthesis is a highly exothermic reaction. Studies are being made using a three-phase reactor where synthesis gas contacts the catalyst in the presence of an inert liquid which serves to fluidize the catalyst and to remove the heat of reaction. In this way, it is hoped that larger conversions per pass can be obtained than in the conventional gas-solid fixed-bed reactor. Also, by varying the liquid in this reactor, it may be possible to produce some useful derivative of methanol from syngas directly.

A route that may prove to be the future source of two major petrochemicals is the reaction of methanol with synthesis gas to form ethanol. Ethylene, of course, can be obtained from ethanol by simple catalytic dehydration.

Some time ago, Wender, Friedel, and Orchin (10) showed that methanol can be converted to ethanol by reaction with synthesis gas in the presence of  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

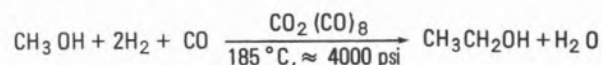


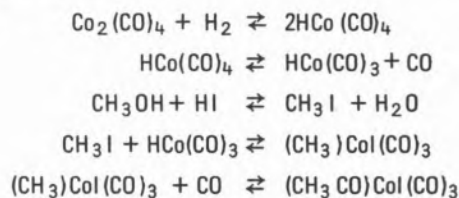
Table 10 gives reaction conditions and products formed in a batch autoclave experiment where 76% of the starting methanol had reacted. Work at the Pittsburgh Energy Research Center of ERDA is under way to improve the yields of this reaction. Although ethanol is the major product, gas chromatographic analysis of the reaction mixture shows that it can contain as many as 20 compounds. This

Table 10  
Products from reaction of methanol with  $\text{H}_2 + \text{CO}$   
at  $185^\circ\text{C}$  and 4000 psi using  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$   
as the catalyst

	Yields as percent of converted methanol
Methyl formate .....	2.0
Methyl acetate .....	9.0
Ethyl alcohol .....	38.8
Ethyl acetate .....	6.3
Propyl alcohol .....	4.7
Propyl acetate .....	0.1
Butyl alcohol .....	0.9
Methane .....	8.5
Total .....	70.3
Water .....	90.8

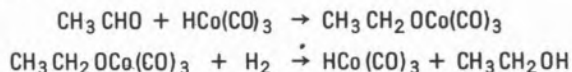
indicates the need to find catalysts and/or conditions to make the reaction more selective.

Iodides serve as promoters in this reaction, as they do in the rhodium-catalyzed methanol carbonylation to acetic acid. Perhaps methanol is first converted to methyl iodide in the presence of the promoter. The methyl iodide may then undergo an oxidative addition to a cobalt carbonyl hydride species. The expected insertion of CO into a metal-cobalt bond occurs, followed by hydrogenation of the  $\text{CH}_3\text{COCO}$  moiety to yield first acetaldehyde and then ethanol:



A

Hydrogenation of A with a cobalt carbonyl hydride or  $\text{H}_2$  yields  $\text{CH}_3\text{CHO}$  which is then hydrogenated to ethanol:



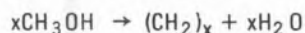
This is a suggested mechanism for the synthesis of methanol to ethanol. But since the reaction is known to occur in the absence of an iodide promoter, the above series of equations is not the only pathway. And studies by Mizoroki and Nakayama (11) shed doubt on  $\text{CH}_3\text{I}$  acting as an intermediate in the iodide-assisted reaction of methanol with CO in the presence of  $\text{CoI}_2$ .

## 7. GASOLINE FROM METHANOL

The conversion of coal into gasoline has long frustrated the chemist who also knows his economics. The Fischer-Tropsch process is capable of making motor fuel from coal or gas-derived synthesis gas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) (12). However, this process produces a wide spectrum of hydrocarbons and oxygen-containing products including low-octane gasoline. Extensive facilities are thus needed to separate and upgrade the products. The cost is very high.

Methanol *per se* is a potential motor fuel that can be made from synthesis gas by existing technology (13). The process produces essentially only methanol though it contains a small quantity of other light alcohols. This process has evolved through several phases and has seen many years of large-scale commercial usage. But using methanol in an internal combustion engine (even as a minor component of gasoline) imposes a «downstream» investment burden on all sectors of society, from the methanol plant gate to the customer. Methanol's affinity for water, its toxicity, and its corrosiveness would all demand new capital were large-scale use to be implemented (14). These investments would encompass automotive engines and accessories, storage facilities, distribution systems, and fuel additive formulations. And since a gallon of methanol has only half the energy content of a gallon of gasoline, the volume produced, shipped, and stored (including storage in the motorist's fuel tank) would essentially be double that of gasoline.

Converting methanol into gasoline would avoid these problems. Ideally, the cost of conversion (in terms of net energy consumed as well as dollars) would be less than the added cost of using methanol as a motor fuel. A simple catalytic process to convert methanol quantitatively to hydrocarbons and water :



has been demonstrated by Mobil Research and Development Corporation (15). The hydrocarbons are predominantly in the gasoline boiling range ( $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{10}$ ) and the gasoline is chemically conventional, with unleaded Research Octane Numbers (RON) of 90 to 100. This new process thus provides the final link in the conversion of coal to gasoline.

We have learned to direct dramatically the selectivity of zeolite catalysts by varying the geometry of their cavities and channel dimensions, as already discussed earlier in reforming reactions. Cracking catalysts, which must handle molecules with a spectrum of structure and molecular weights (as high as 400 and more), are based on the use of faujasite with channels of 9 to 10 Angstroms in diameter. On the other hand, Selectoforming, discussed earlier in this paper, utilizes shape-selective zeolites with pore diameters of only about 5 Å.

A shape-selective zeolite was found with a unique channel structure, approximated by the model in figure 7. This structure is distinctly different from the familiar wide-pore faujasite and the narrow-pore zeolites. Its selective penetrability by molecules of intermediate size is illustrated in figure 8.

In the course of exploring the potential of this catalyst, our research people found that it could convert methanol and other oxygenated compounds into a mixture of hydrocarbons with the composition, octane number, boiling range, and other specifications of high-quality gasoline. The reaction proceeds by the route illustrated in figure 9. In a single pass this material can convert methanol with 99+ % conversion to a mixture of hydrocarbons, the typical

## APPROXIMATE MODEL OF PORE STRUCTURE OF NEW ZEOLITE (17)

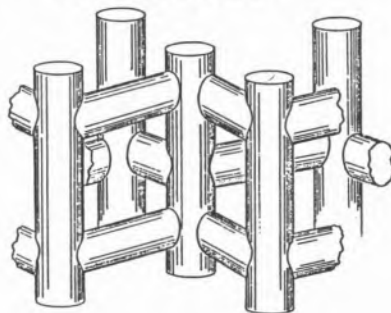


Fig. 7

## PENETRABILITY OF NEW ZEOLITE BY $\text{C}_6$ TO $\text{C}_{10}$ HYDROCARBONS

(Measured at 350°C, Sorption from Vapor Phase) (18, 19)

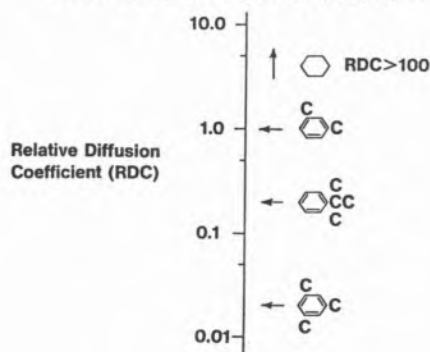


Fig. 8

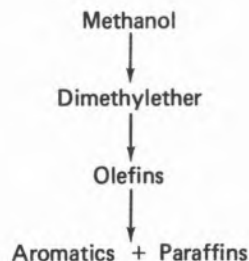


Fig. 9

composition of which is shown in figure 10, column A. Essentially no hydrocarbons are produced above  $\text{C}_{11}$ , which corresponds almost exactly to the end point of conventional gasoline. Some 25 % of the hydrocarbons are gases; less than 3 % of the total product is methane and ethane.

This uniquely narrow range of product molecular weights is consistent with the constrained structure of the zeolite. We see a rapidly diminishing mobility of molecules in the region of  $\text{C}_9$  to  $\text{C}_{10}$  molecular-weight aromatic hydrocarbons. In fact, durene (1, 2,

PRODUCT YIELD FROM CONVERSION OF METHANOL

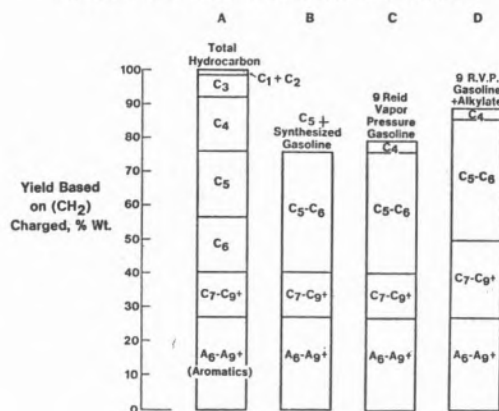


Fig. 10

4, 5-tetramethyl benzene) is of such shape and size that its emanation from the catalyst and appearance in the product is marginal. This means that its production rate can be increased or decreased by various controllable parameters. A study of duren's effect on gasoline performance determined its allowable concentration. Synthesis of larger molecules is virtually eliminated. About 75% of the hydrocarbons produced are in the C<sub>5</sub><sup>+</sup> gasoline fraction (figure 10, column B). But in formulating a gasoline with proper volatility, part of the n-butane is also made part of the gasoline. In this way, total gasoline yield is increased to nearly 80% of the hydrocarbon product (figure 10, column C). Furthermore, among the remaining C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> gases, olefins and isobutane are in proper balance for conversion by alkylation to additional gasoline of high-octane quality. By introducing this step, we can build up our yield to nearly 90% gasoline (figure 10, column D). Most of the remaining 10% is valuable liquefied petroleum gas (LPG). A comparison of the specific new zeolite with other zeolites for methanol conversion is shown in table 11.

Table 11

Comparison of new zeolite with other catalysts in methanol conversion

	Montmorillonite	A Narrow Pore Zeolite (~ 5 Å)	New Intermediate Pore Zeolite	A Large Pore Zeolite (~ 9-10 Å)
% Conversion of Oxygenates	0.4	11.0	100	18.8
Hydrocarbon distribution, wt. %				
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	100.0	100.0	23.7	93.8
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> aliphatics	-	-	48.9	3.9
Aromatics	-	-	27.4	2.3

Variations in yield can be achieved by varying both operating conditions and catalyst properties. However, in all cases, the gasoline octane number is high - in the range of 90-100 RON unleaded. Table 12 gives the properties of a typical gasoline synthesized from methanol by our process. These also are the properties of a typical high-quality gasoline refined from crude oil. We have developed and are now operating, in a jointly financed program with ERDA, fluid and fixed-bed pilot reactors for the new

Table 12

TYPICAL PROPERTIES OF SYNTHESIZED GASOLINE

Reid Vapor Pressure	9
Octane Number	
R+O	94
R+3	101
Specific Gravity	0.720
Molecular Weight	93
ASTM, <sup>o</sup> F	
10%	116
30%	147
50%	202
90%	318

process. The basic reactor technology is simple. However, precise «molecular engineering» of the catalyst, judicious reactor design to control heat, and specific processing conditions are all needed for proper operating cycles as well as high gasoline quality. The proposed new route to gasoline from coal is, of course, competitive with Fischer-Tropsch synthesis. A comparison of products from the two processes is shown in table 13.

Table 13

Comparison of methanol to gasoline conversion with Fischer-Tropsch technology

Product, % Wt.	Fischer-Tropsch*		Methanol to Gasoline
	Fixed bed	Fluid bed	
Light Gases (C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> )	11	23	2
LPG (C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub> )	11	29	22
Gasoline (C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub> )	25	34	76
Fuel oil (C <sub>11</sub> <sup>+</sup> )	51	5	-
Oxygenates	2	9	-
	100	100	100
Octane of gasoline (Clear)		75	95

\* Hydrocarbon Processing 53, No. 11, 143 (1974).

While gasoline made by the Mobil process (or any other coal conversion method) could not compete today with gasoline made from crude oil, the economics of the 1980's could be much more favourable. A probable advantage of the Mobil process is that it could be commercialized earlier in the 1980's than competing methods.

REFERENCES

1. P. B. WEISZ and V. J. FRILETTE, J. Phys. Chem., 44, 382 (1960), also: J. Catalysis 1, 307 (1962).
2. N. Y. CHEN, J. MAZIUK, A. B. SCHWARTZ and P. B. WEISZ,



- Oil and Gas J. 66 (47), 147 (1968).
3. L. RHEUME, R. E. RITTER, J. J. BLAZEK and J. A. MONTGOMERY, *Oil & Gas J.*, May 17, 1976, 104 ff and May 24, 1976, 66 ff.
  4. P. J. GAYLOR, *Pet. Proc.*, Dec. 1953, p. 1913.
  5. U. S. Patent 3,696,025.
  6. F. G. DWYER, J. P. LEWIS, and F. H. SCHNEIDER, *The Mobil-Badger Ethylbenzene Process*, in press.
  7. G. A. MILLS, *Cat. Reviews* 14, 2 (1976).
  8. A. G. OBLAD, *Cat. Reviews* 14, 2 (1976).
  9. IRVING WENDER, *Cat. Reviews* 14, 2 (1976).
  10. I. WENDER, R. A. FRIEDEL and M. OREHIN, *Science* 113, 206 (1951).
  11. T. MIZOROKI and M. NAKAYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 236 (1964).
  12. H. H. STORCH, N. GOLUBIC and R. B. ANDERSON, «*The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*», Wiley & Sons, New York (1951).
  13. C. A. DANNER, ed. «*Methanol Technology and Economics*», Chem. Eng. Progr. Sympos. Series 98, 66 (1970).
  14. *Proceedings Engineering Foundation Conference «Methanol as an Alternate Fuel»*, Henniker, N. H. (1974).
  15. S. L. MEISEL, J. P. McCULLOUGH, C. H. LECHTHALER and P. B. WEISZ, *Chem. Tech.* 6, 73 (1976).

## DISCUSSION

R. MONTARNAL: You have presented the scientific and economic aspects of the methanol aromatisation, rather towards gasoline production. What would be the situation if one consider specifically the petrochemical point of view?

For example, what selectivity can be expected for the obtention of such or such aromatic molecule, and what would be the economic competitiveness with the classical routes (production for example of benzene or of one isomer of the xylenes ...)?

H. HEINEMANN: It is, of course, possible to produce aromatics from methanol by extracting the aromatics out of the gasoline. By proper operation of the process aromatics can be as high as 30 to 40% of the gasoline. Economic evaluation of aromatics production by this route is, of course, a function of such things as cost of coal, cost of gasification, cost of methanol synthesis as well as cost of the conversion of methanol to gasoline. In order to arrive at a meaningful cost, it is necessary to consider which competing route should be evaluated. Is it recovery of aromatics from petroleum fractions or aromatics production from coal pyrolysis? There are numerous cases that could be studied and all of them are sensitive to the cost of raw materials. In general, it can be said that

to produce gasoline and, therefore, aromatics from coal via methanol is probably more expensive than producing the same products spectrum from petroleum at today's prices. However, this situation can change rapidly as the cost of petroleum increases.

G. JABLOTCHKOFF: Would you comment on the relative negative and positive aspects of controlled combustion by promoted catalysts versus direct introduction of the promoter into the system (as sponsored by UOP)?

H. HEINEMANN: I am aware of UOP's proposal to directly introduce promoter into the system. However, I have not seen any commercial data and therefore have no way of making a comparison of the two systems.

F. FIGUERAS: Could you compare the performances of zeolite reforming catalysts with those of modern plurimetallic catalysts?

H. HEINEMANN: I do not have available a direct comparison for the same feedstock with the different catalysts. However, it can be stated that the yield octane curves will cross at some point and that zeolite post reforming will show a better yield octane relationship at very high octane numbers.

## PARES IÓNICOS EM CATÁLISE

## ION PAIRS IN CATALYSIS

*Em muitos casos em que antigamente se supunha que, numa dada solução, se estava em presença de iões livres, verificou-se que os iões se encontram associados em pares ou agregados superiores. Nesta revisão sobre o papel dos pares iónicos na catálise definem-se os vários tipos de pares iónicos, relatam-se estudos sobre a constituição dos pares iónicos e os seus equilíbrios, o seu papel na polimerização aniónica e os métodos de activação aniónica por meio de agentes complexantes de catiões, bem como o princípio e as aplicações da catálise de transferência de fase.*

### 1. INTRODUÇÃO. O CONCEITO DE PAR IÓNICO

Em 1926 Bjerrum constatou a necessidade de que, para estudar adequadamente certos casos de condutividade de soluções de sais, era necessário introduzir o conceito de par iónico, entendendo por par iónico a associação dum catião a um anião.

Estabeleceu, para o estudo desses pares, um modelo muito simples em que se baseava apenas na lei de Coulomb e na lei da distribuição de Boltzmann.

Nessa base, conseguiu derivar uma expressão para a probabilidade de se encontrar um ião à distância  $r$  dum outro ião de carga igual em valor absoluto e de sinal oposto (fig. 1).

Esta análise muito simples leva à conclusão que essa função tem um mínimo à distância  $r_0$ . Para valores de  $r_0$  menores que  $r_0$  está-se em presença dum par iónico; para valores maiores que  $r_0$ , de iões não associados.

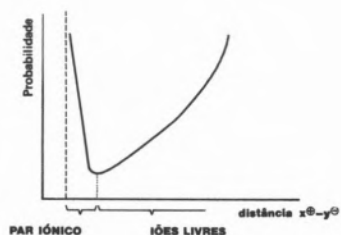


Fig. 1

Função de distribuição de Bjerrum

O modelo serviu na medida em que permitiu calcular algumas condutividades de soluções salinas, que se confirmaram experimentalmente.

No entanto, tinha uma imperfeição notável, resultante do facto de se analisar no modelo utilizado apenas as interações de dois iões de cada vez. É evidente que, se a distância  $r$  entre um ião  $A_1^+$  e um ião  $B_1^-$  aumenta bastante, aparece a certa altura um ião  $B_2^-$  que se encontra mais próximo de  $A_1^+$  que  $B_1^-$ . Não atendendo à interacção entre  $A_1^+$  e  $B_2^-$  comete-se um erro que leva à situação absurda de a probabilidade de encontrar um contra-ião à distância  $r$  de  $A^+$  continuar sempre a aumentar, conforme a distância  $r$  aumenta.

Fuoss apresentou em 1934 um modelo mais aperfeiçoado, em que, embora continue a utilizar apenas as leis de Coulomb e da distribuição de Boltzmann, se corrige os defeitos resultantes de se considerar apenas a interacção de cada ião com um só contra-ião.

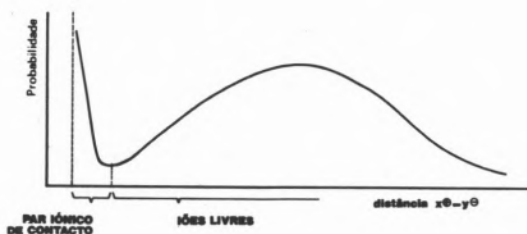


Fig. 2

Função de distribuição de Fuoss

A probabilidade nesse modelo varia com a distância  $r$ , conforme se mostra na Fig. 2.

Durante muitos anos o conceito de par iónico era apenas utilizado para estudar problemas de condutividade de certos electrólitos. O conceito de par iónico penetrou na Química Orgânica a partir de 1954 com os trabalhos de Winstein e Grunwald, que abandonaram os modelos anteriores de interacção entre iões que tratam os iões como «esferas num meio contínuo», introduzindo uma diferenciação entre dois tipos de pares iónicos: os pares de iões de contacto (ou íntimos) e os pares de iões separados por solvente. Esta distinção resulta sobretudo de se deixar de considerar o solvente como um meio contínuo com uma determinada constante dieléctrica, e tratá-lo antes como sendo descontínuo e constituído por moléculas. Num meio desta natureza, e tomando também em conta que os iões e as moléculas de solvente podem não ter uma forma esférica, a remoção duma molécula de solvente, que se encontre por assim dizer «entalada» (Fig. 3) entre dois iões, pode envolver uma energia de activação.



Fig. 3

Molécula de solvente «entalada» entre dois iões

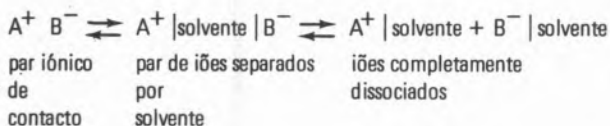
Dai resulta um diagrama da energia em função da distância de dois iões com um máximo situado entre as zonas «par iónico de contacto» e «iões dissociados» (Fig. 4) que Winstein chamou «pares de iões separados por solvente».



Fig. 4

Diagrama de energia dum par iónico

Esta situação pode resumir-se no seguinte esquema :



Este esquema revelou-se muito fértil no estudo do «retorno interno» nas reacções  $S_N1$  de substratos alílicos e na interpretação da estereoquímica das reacções  $S_N1$ .

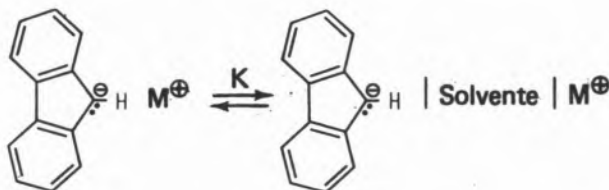
Tem um papel cada vez mais importante para a compreensão não só das reacções de substituição nucleófila, manifestada recentemente pelos trabalhos de Sneen, como doutras reacções.

## 2. ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE PARES IÓNICOS

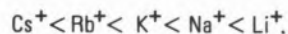
Nos estudos dos mecanismos das reacções orgânicas, a existência de pares iónicos só foi conhecida durante muito tempo através de manifestações de natureza bastante indirecta (efeitos cinéticos e estereoquímicos). Entretanto surgiram, sobretudo durante a década de 60 em diante, muitos trabalhos que provaram directamente a existência de ambos os tipos de pares iónicos, os separados por solvente e os de contacto.

Os estudos surgiram sobretudo para o caso dos aniões orgânicos associados a catiões metálicos alcalinos.

Uma série de trabalhos que teve grande impacto nesse sentido foi a devida a Hogen-Esch e Smid (1965), sobre os pares iónicos em que o anião fluorenilo se encontra associado a catiões alcalinos. Nestes compostos os autores conseguiram distinguir no espectro visível e ultravioleta, em diversos solventes apróticos, absorções características dos dois tipos de pares iónicos: pares iónicos de contacto e pares de iões separados por solvente (normalmente um éter) :



Verificaram que a constante de equilíbrio  $K$  aumenta conforme diminui o raio iónico do metal alcalino. Isto quer dizer que a constante de equilíbrio  $K$  aumenta conforme a natureza de  $M^+$ , na seguinte ordem :



Se ignorarmos por um momento o solvente, vemos, no entanto, que a atracção de Coulomb entre anião e catião devia ser máxima no caso do lítio, por a distância entre os centros das cargas ser a mais pequena de todas, e mínima no caso do céσιο, em que a distância entre os centros das cargas é máxima.

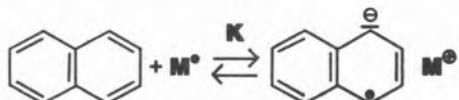
O facto de, contrariamente a estas considerações, o par de iões separados por solvente ser favorecido no caso do lítio e desfavorecido no caso do céσιο mostra que a solvatação dos catiões alcalinos por doadores de electrões é determinante.

Nesta conformidade,  $K$  aumenta também quando aumenta a capacidade de solvatação de catiões pelo solvente, isto é, a sua capacidade de doar electrões.

Finalmente, o estudo termodinâmico da dependência da constante de equilíbrio  $K$  da temperatura mostrou que a solvatação neste tipo

de pares iônicos é mais exoenergética (em termos da energia livre) que o processo de associação: as temperaturas baixas favorecem os pares de íons separados por solvente, enquanto as temperaturas elevadas favorecem os pares iônicos de contacto.

Informações muito precisas sobre a estrutura dos pares iônicos são obtidas pelos estudos dos pares iônicos de radicais-aniões com catiões alcalinos pela técnica da ressonância paramagnética electrónica (RPE). Este tipo de estudos foi iniciado em 1961 por Weissmann e Atherton, que se debruçaram sobre os pares iônicos do radical-anião do naftaleno com catiões alcalinos, obtidos, segundo uma reacção conhecida há muito tempo, do naftaleno com metais alcalinos em solventes apróticos :



Um grande número de autores ocupou-se destes radicais livres e doutros pares iônicos de radicais-aniões e de catiões metálicos derivados de hidrocarbonetos aromáticos. Nestes pares iônicos verifica-se o mesmo tipo de dependência do grau de associação dos solventes, da natureza do catião e da temperatura que nos carbaníons do tipo fluorenilo anteriormente mencionados e estudados por Hogen-Esch e Smid.

Goldberg e Bolton chegaram, em 1970, a estabelecer uma teoria de orbitais moleculares para as constantes de separação hiperfina devida, nos espectros de ressonância paramagnética electrónica, à interacção do electrão celibatário com os núcleos dos metais alcalinos. Com auxílio dessa teoria foi possível, nos radicais-aniões derivados do naftaleno e doutros hidrocarbonetos, chegar a conclusões muito pormenorizadas sobre a estrutura dos respectivos pares iônicos em função da natureza do metal alcalino, do solvente e da temperatura. Essa teoria permite hoje usar as citadas constantes de separação hiperfina e a sua variação, por vezes dramática, com os citados factores, para tirar conclusões importantes sobre a estrutura desse tipo de pares iônicos *em solução*, estabelecendo a localização do catião em relação ao radical-anião com uma precisão apenas comparável à obtida pela difracção de raios X aplicada a materiais cristalinos.

Ao tentar influenciar o grau de associação de íons, os químicos passaram recentemente a dispor duma extraordinária gama de agentes complexantes de catiões alcalinos em meios apróticos.

Trata-se dos *éteres-coroa* de Pedersen e Frensdorff (1967, 1972), que são poliéteres macrocíclicos, que dispõem dum espaço livre junto ao centro da «coroa», que permite alojar um catião. Consegue-se, assim, por adição do éter-coroa a uma solução num solvente aprótico, desagregar os pares iônicos, não permitindo uma aproximação entre o catião alcalino e o anião. Os complexos dos éteres coroa chamam-se coronatos (Fig. 5).

Um efeito mais pronunciado ainda é conseguido pelos poliéteres diazabícclicos sintetizados para esse fim por Dietrich, Lehn e Sauvage em 1969. Esses poliéteres «embrulham», por assim dizer, os catiões alcalinos blindando-os completamente do exterior. Os respectivos complexos chamam-se *criptatos* (Fig. 6).



Fig. 5  
Coronato

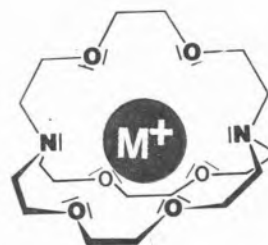


Fig. 6  
Criptato

Enquanto estes complexantes se distinguem através de vários graus de especificidade em relação aos catiões, conforme a maior ou menor adaptação das dimensões relativas da cavidade e do catião, qualquer das chamadas *moléculas polvo* (Fig. 7) de Vögtle e Weber (1974) conseguem complexar qualquer catião metálico, visto os «tentáculos» do polvo se adaptarem exactamente à forma do catião.

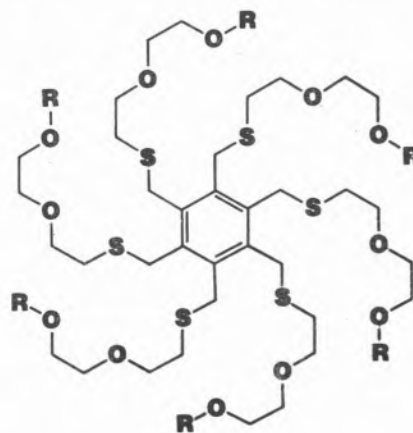


Fig. 7  
Molécula polvo

A termodinâmica do processo de solvatação confirma o mecanismo de solvatação representado na figura 8.

No Instituto Superior Técnico e no Laboratório de Física e Engenharia Nucleares ocupamo-nos dum tipo de pares iônicos de radicais-aniões e de catiões alcalinos, que se situam num extremo oposto aos correspondentes pares iônicos de radicais-aniões derivados de hidrocarbonetos (Figs. 9 e 10).

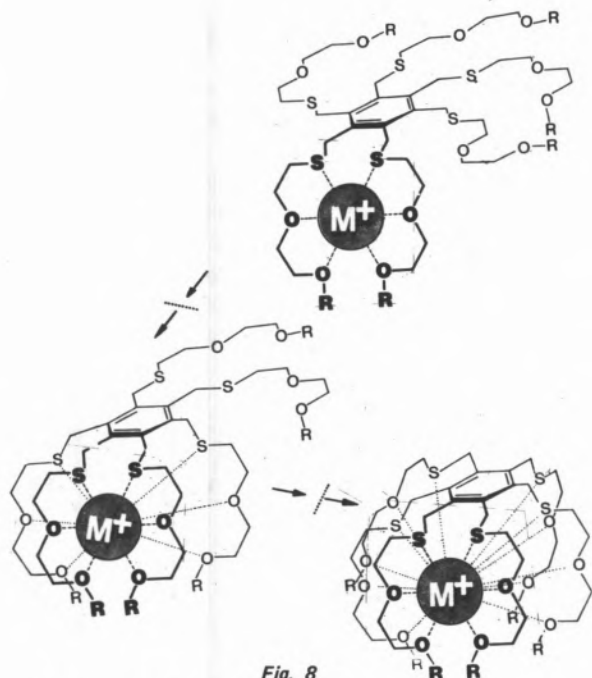


Fig. 8

Complexação dum catião metálico por uma molécula polvo

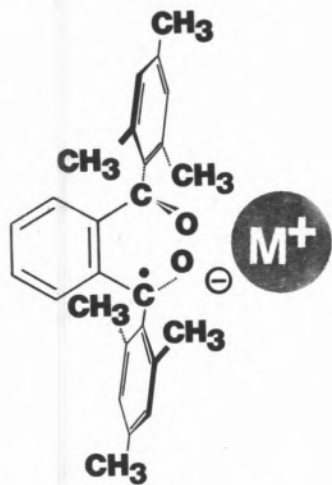


Fig. 9

Par do radical-anião do o-dimesitoilbenzeno com catião alcalino

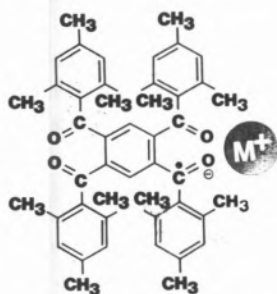


Fig. 10

Par do radical-anião do 1, 2, 4, 5-tetramesitoilbenzeno com catião alcalino

Devido às suas propriedades quelantes e à grande concentração de carga negativa nos átomos de oxigénio, os radicais-aníões derivados de certos diaróilbenzenos formam pares iónicos de contacto, extremamente difíceis de desagregar.

A tabela 1 dá as constantes de separação hiperfina devidas ao sódio nos radicais-aníões do o-dimesitoilbenzeno em vários solventes. Estes valores dão uma escala muito sensível do efeito dos solventes sobre estes pares iónicos. A diminuição da constante de separação hiperfina nos solvatantes mais fortes é devida ao aumento da distância interiónica.

Tabela 1

Constantes de separação hiperfina devido ao sódio  $a_{Na}$  do espectro de ressonância para-magnética electrónica do radical o-dimesitoilbenzeno-sódio em diversos solventes a 25 °C

Solvente	$a_{Na}$ em Gauss
Éter dibutílico	9,5
Éter dietílico	9,0
Dioxano	7,39
Benzeno/per-hidrodibzeno [18] coroa-(6) <sup>a</sup>	7,13
Dimetoxietano	6,98
Tetra-hidrofurano	6,95
Miltetra-hidrofurano	6,88 (7,09 <sup>b</sup> )
Triglima	6,71 <sup>c</sup>
Diglima	6,70 <sup>c</sup>
Tetraglima	6,60 <sup>c</sup>
Dimetilformamida	6,01 <sup>c</sup>
Tetra-hidrofurano/per-hidrodibzeno [18] coroa-(6) <sup>a</sup>	5,98
Amoníaco	5,06 <sup>c,d</sup>
Hexametilfosfotriamida	0,7

<sup>a</sup> Éter-coroa em quantidade equimolar do radical-anião

<sup>b</sup> N. M. Atherton

<sup>c</sup> L. Pasimeni, M. Brustolon e C. Corvaja

<sup>d</sup> A - 70 °C.

Utilizando cálculos de Brustolon e Corvaja (1974), baseados no citado processo de cálculo de Goldberg e Bolton, chega-se à conclusão que as distâncias entre os átomos de oxigénio e o catião sódio vão desde 2,9 Å (correspondendo a 9,5 G) até 3,2 Å (correspondendo a 5,06 G). A constante hiperfina revela-se, assim, como um parâmetro extremamente sensível à distância interiónica. É de notar que, embora o éter-coroa citado na tabela seja extremamente eficiente na desagregação doutros pares iónicos, neste caso apenas consegue aumentar ligeiramente a distância interiónica, colocando-se junto ao catião do lado oposto ao ocupado pelo radical-anião. Apenas em hexametilfosfotriamida se consegue obter pares de íões separados por solvente em lugar de pares de contacto. No tetramesitoilbenzeno a carga negativa do respectivo radical-anião está distribuída sobre quatro átomos de oxigénio, em lugar de dois.

Tal como seria de esperar, a associação iónica é mais fraca. Em tetra-hidrofurano/per-hidrodibenzeno [18] coroa-(6) consegue-se observar no espectro de ressonância paramagnética electrónica duas espécies: o par iónico de contacto e o radical-anião sem interacção detectável com o sódio (provavelmente sob a forma de par de iões separados por solvente). Em hexametilfosfotriamida observa-se um radical-anião sem interacção hiperfina com o sódio e o electrão solvatado.

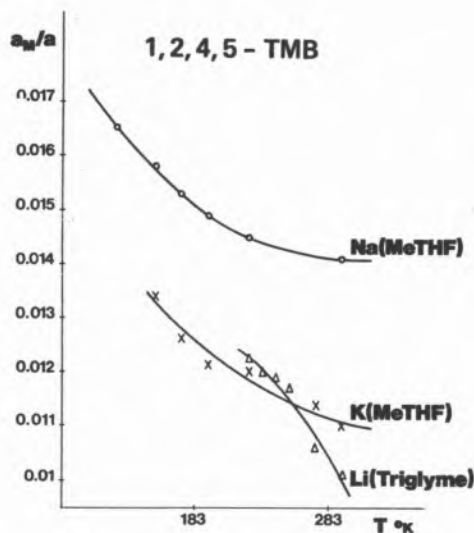


Fig. 11

Gráfico da constante de separação hiperfina  $a_M$  devida ao metal, nos espectros de ressonância paramagnética dos radicais 1,2,4,5-tetramesitoilbenzeno-lítio, sódio e potássio.

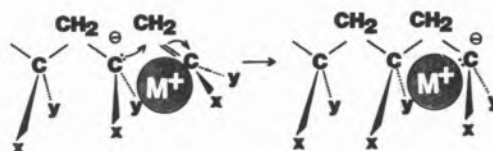
Enquanto no radical-anião do o-dimesitoilbenzeno, a constante de separação hiperfina, devida ao metal alcalino no espectro de ressonância paramagnética electrónica, não varia com a temperatura, no tetramesitoilbenzeno a variação é bastante sensível. A constância no caso do o-dimesitoilbenzeno confirma a elevada força de atracção entre catião e anião, que faz com que a distância interiónica não varie sensivelmente com a temperatura. No tetramesitoilbenzeno essa força é menor, dando a possibilidade de o catião sódio efectuar movimentos de vibração em relação ao radical-anião, com uma amplitude que cresce com a temperatura. Este comportamento é absolutamente oposto ao dos pares iónicos de carbaníons (por exemplo fluorenilo) ou carbaníons-radicais (por exemplo naftaleneto), em que a separação dos iões é favorecida pela diminuição da temperatura, isto é, o processo de solvatação é mais exoenergético que o de associação. Nos o-diaroilbenzenos tudo se passa ao contrário.

Dos muitos tipos de reacção que envolvem pares iónicos como reagentes, intermediários ou produtos reaccionais, seleccionaram-se para esta exposição os dois seguintes, por se tratar de casos de catálise considerada no seu sentido mais geral: em primeiro lugar tratar-se-á da polimerização aniónica e em segundo lugar da catálise de transferência de fases.

### 3. CATÁLISE DA POLIMERIZAÇÃO ANIÓNICA

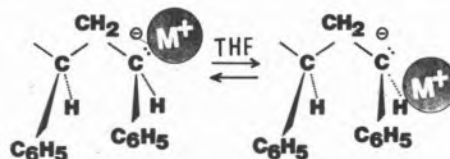
Na polimerização aniónica dos alcenos, o iniciador é uma base forte, por exemplo um composto organometálico que se encontra normalmente num solvente aprótico sob a forma dum par iónico.

No processo de crescimento da cadeia, a espécie reactiva é o extremo aniónico da cadeia em crescimento. A esse extremo está associado um catião metálico. Quando o extremo aniónico da cadeia se adiciona à molécula de monómero, a carga negativa desaparece do átomo de carbono em que se encontra e desloca-se para o átomo de carbono indicado no esquema reaccional seguinte:

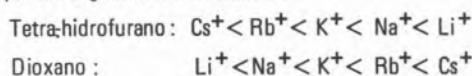


O catião metálico tem de acompanhar a carga negativa. A sua presença algures próximo do carbono portador da carga negativa influencia a reactividade do mesmo.

A cinética de algumas polimerizações aniónicas, particularmente do estireno, foi estudada por Szwarc (1964). Ao estudar a influência da natureza do solvente e do catião sobre as constantes de velocidade, verificou que se tem de considerar em certos casos a existência dum equilíbrio entre pares iónicos de contacto e separados por solvente:



Assim conseguiu explicar os seguintes aumentos das constantes de propagação nos seguintes dois solventes:



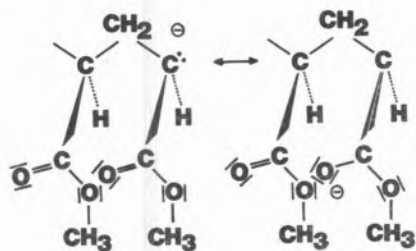
No primeiro, admitiu a existência de concentrações apreciáveis dos dois tipos de pares iónicos. Os separados por solvente são mais reactivos que os de contacto, por a carga negativa do carbaníon estar mais disponível. Os pares separados por solvente são assim os responsáveis pela reacção de propagação que será tanto mais rápida quanto mais favorável o equilíbrio for aos pares separados por solvente. A ordem dos catiões em tetra-hidrofurano é efectivamente a mesma que citamos para os equilíbrios entre pares iónicos do anião fluorenilo e radicais-aniões de hidrocarbonetos (corresponde a uma solvatação dos catiões mais exoenergética que a associação).

Em dioxano, ao contrário, os únicos pares iónicos presentes são os de contacto, que têm uma reactividade mais baixa, variando a mesma na ordem inversa dos catiões: os de raio iónico menor são mais difíceis de separar no estado de transição, por os centros das cargas se encontrarem mais próximos.

A experiência colhida nos estudos espectroscópicos de pares iónicos de carbaníons e de radicais-aniões derivados de hidrocarbonetos

demonstra ser muito fértil no estudo do mecanismo da polimerização aniônica de alcenos.

Para a polimerização aniônica do acrilato de metilo, pensa-se que os radicais-aniões derivados dos o-diaroilbenzenos constituam modelos mais apropriados :



O conceito de par iónico é também de importância fundamental para explicar a ocorrência da estereorregularidade na polimerização aniônica (isotacticidade ou syndiotacticidade).

#### 4. ACTIVAÇÃO ANIÔNICA POR MEIO DE AGENTES COMPLEXANTES DE CATIÕES

Os reagentes aniônicos nos meios reaccionais tradicionais encontram-se normalmente sob uma forma que dificulta a sua reacção com um dado substrato electricamente neutro.

Se o meio reaccional for um solvente prótico, o anião é solvatado por ligações de ponte de hidrogénio. Para um anião nestas condições reagir com um substrato, terá que se fornecer uma energia de activação, da qual faz parte a energia necessária para romper uma ou mais ligações de hidrogénio, como único processo de promover uma interacção entre os electrões do anião e do substrato.

Nos solventes apróticos existe um outro obstáculo que é a associação iónica. Os aniões encontram-se normalmente nestes solventes sob a forma de pares iónicos ou associações superiores (tripletes, etc.) Para um anião nestas condições reagir com um substrato é necessário remover o catião a que se encontra associado. Isso torna também necessário fornecer uma energia adicional para promover o contacto entre anião e substrato.

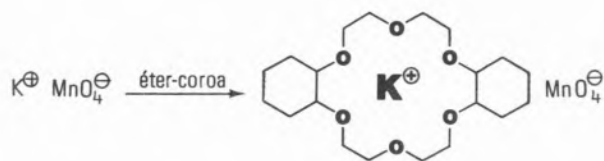
Em qualquer dos casos, seja num solvente prótico, seja num aprótico, a reactividade dum anião encontra-se, portanto, normalmente diminuída em relação àquilo que se poderia chamar a sua reactividade «intrínseca».

O uso dos solventes apróticos é muitas vezes limitado pelo facto de os sais metálicos não serem solúveis nos mesmos e por outros factores de natureza prática.

O uso de meios apropriados para influenciar o estado de associação iónica nos solventes apróticos pode restituir aos aniões a sua reactividade «intrínseca». A transformação dum par iónico de contacto num par de iões separados por solvente pode tornar o anião mais reactivo. A separação completa dos iões tornará o anião mais reactivo ainda. Qualquer destas duas possibilidades é abrangida quando se fala em «activação aniônica».

A descoberta dos poliéteres macrocíclicos deu aos químicos uma possibilidade de conseguir uma activação aniônica como nunca tinha sido atingida anteriormente.

Assim, em 1972, Sam e Simmons usaram o per-hidrodibenzo[18]coroa-(6) e verificaram que se consegue a solubilização do permanganato de potássio em benzeno sob a forma de complexo. Essa solução purpúrea de «coronato» possibilita oxidações à temperatura ambiente em condições admiráveis conduzindo a rendimentos praticamente iguais a 100 %.



Os exemplos seguintes mostram reacções que anteriormente só eram possíveis por meio de aquecimento dos reagentes e com rendimentos muito mais baixos.

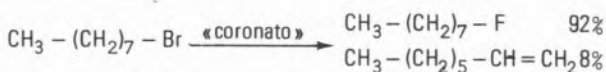
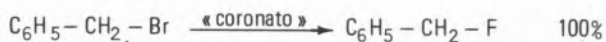


O título sensacionalista que Liotta e Harris deram em 1974 a uma série de trabalhos «A Química dos Aniões Nus» justifica-se perante os resultados inéditos conseguidos. Usando o 18-coroa-(6), solubilizaram o fluoreto de potássio em benzeno e também em acetonitrilo.



«coronato» solúvel em benzeno e acetonitrilo

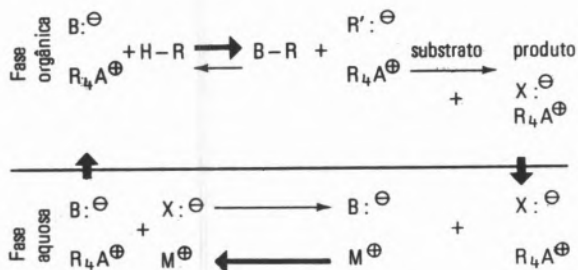
O fluoreto, que erroneamente era considerado como o menos nucleófilo dos halogenetos revela agora a sua reactividade intrínseca, tornando acessíveis fluoracções anteriormente impraticáveis, como mostram os seguintes exemplos :



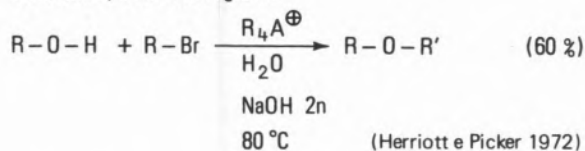
Além duma nucleofilia muito maior que a habitual o fluoreto revela no coronato as propriedades fortemente básicas, que lhe são



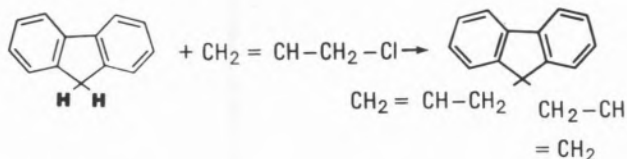
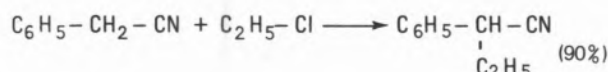




Por este processo a síntese de Williamson dos éteres, que obrigava à preparação de alcoólatos por meio da reacção de álcoois com sódio ou amideto de sódio, pode ser feita por um processo mais económico, cómodo e seguro :



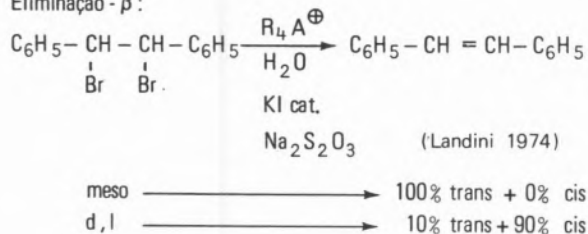
A alquilação-C pode ser feita também por este processo, como mostram trabalhos iniciados em 1965 por Makesza e em 1969 por Brändström, dos quais se seleccionaram os seguintes exemplos :



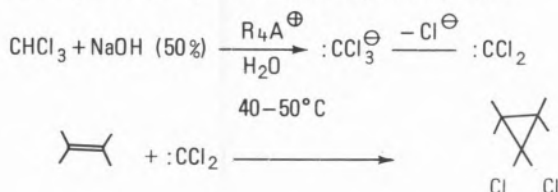
Estes processos evitam o uso de enolatos e de compostos organometálicos.

O mesmo processo serve para reacções de eliminação, como mostram os seguintes exemplos, também seleccionados entre muitos semelhantes :

Eliminação -  $\beta$  :

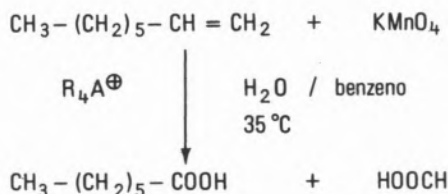


Eliminações -  $\alpha$  (reacções de carbenóides) Makosza 1965 :

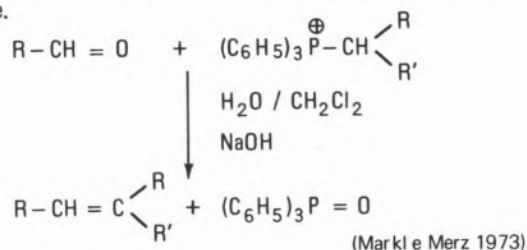


Quer se passe pelo diclorocarbene, quer não, a reacção de ciclopropanação passa a estar ao alcance da viabilidade económica num número de casos muito maior que anteriormente.

No domínio das oxidações, Starks conseguiu, em 1971, efeitos muito semelhantes aos conseguidos com o coronato do permanganato de potássio :



A síntese de Wittig para alkenos, até hoje o processo mais universal e mais flexível para a síntese de alkenos, deixa de ter agora o seu principal inconveniente de obrigar ao uso de compostos organometálicos muito caros como o butil-lítio. Aqui o artifício da catálise de transferência de fase é sofisticado pelo facto de o próprio reagente usado (sal de fosfónio) ser também um catalisador de transferência de fase.



A síntese de Wittig, cuja descoberta foi feita por curiosidade científica inteiramente desinteressada, passará assim a ser o método mais importante sob todos os pontos de vista para síntese de olefinas.

## BIBLIOGRAFIA

- M. SZWARC (editor), Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, vol. 1, vol. 2, J. Wiley, New York 1972, 1974.
- M. SZWARC, Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes, Interscience, New York 1968.
- C. J. PEDERSEN, Angew. Chem., 84, 16 (1972).  
Angew. Chem. International Edition 11, 16 (1972).
- B. DIETRICH, J. M. LEHN, J. P. SAUVAGE, Tetrahedron Letters, 1969, 2885, 2889.
- F. VÖGTLE, E. WEBER, Angew. Chem., International Edition, 12, 814 (1974).
- B. J. HEROLD, M. C. R. L. R. LANZANA, H. M. NOVAIS, Tetrahedron 33, 517 (1977).
- J. DOCKX, Synthesis 1973, 441.
- E. V. DEHMLOV, Angew. Chem., 86, 187 (1974).  
Angew. Chem. International Edition, 13, 170 (1974).

9. A. BRÄNDSTRÖM, Preparative Ion Pair Extraction, Apotekarsocieteten/Hassle, Läkemedel (Suécia) (1974).
10. M. MAKOSZA, Pure and Applied Chemistry, Special Ed. First Conference on Organic Synthesis, Louvain-la-Neuve (1974).
11. F. MONTANARI, La Chimica e l'Industria, 57, 17 (1975).

**Nota:** Esta lista é muito incompleta. Citam-se apenas alguns dos numerosos artigos de revisão e algumas referências das mais recentes.

#### ABSTRACT

*In many cases of solutions which formerly were supposed to contain free ions, it was found that the ions are associated in pairs or higher aggregates. The present review on the part which ion pairs play in catalysis, mentions the several kinds of ion pairs, reports on studies about their structure and on ion-pair equilibria, explains their importance in anionic polymerization, the methods of anionic activation by cation complexing agents as well as the principle and applications of phase transfer catalysis.*

#### DISCUSSION

H. HEINEMANN: I want to compliment you on a fascinating lecture and ask a question which may be irrelevant. Can the type of catalysis you discussed occur in molten salts?

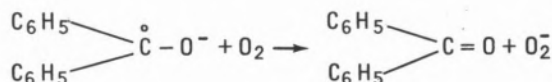
B. HEROLD: I have never thought of this possibility before hearing your question. There is however the possibility of trying to use the principle of phase transfer catalysis by using a molten salt phase instead of an aqueous phase and a thermally stable organic substance, like diphyl as an organic non-polar phase. The problem to find a suitable phase transfer catalyst is a very challenging one because one would have to use instead of the hitherto known quaternary onium cations (or other cations having the same kind of effect).

E. TAYLOR: Can the crown-ether-metal complexes be crystallized?

B. HEROLD: There are many papers published on crystalline complexes of this kind with X-ray structure determinations. A remarkable example is the complex  $[\text{Na}^{\oplus} \text{ macrocycle}] \text{Na}^{\ominus}$ .

J. CUNNINGHAM: I was very much interested in the clear description which Professor Herold gave for the relatively new process of «Phase-Transfer Catalysis». In particular, I noted with great interest the results described which showed that hydroxyl ions transported across the phase-boundary into an organic liquid medium exhibited much greater reactivity of a basic nucleophilic character in that phase. My question concerns the possibility that transfer of such 1 protonated anions to an aprotic solvent phase might represent an elegant method of supplying the analogous deprotonated species — in this case  $\text{O}^{2-}$ . Such a possibility would be of great interest for catalysis by such ions which are otherwise difficult to produce selectively.

B. HEROLD: I guess that the usual phase transfer conditions are not sufficiently vigorous to produce  $\text{O}_2^{\ominus}$ , but it is a question which could be examined experimentally. It is known that  $\text{O}_2^{\ominus}$  is produced in the antioxidation of radical anions, for instance



(le Berre et Goasguen). In comparing the conditions of this reaction with the conditions of phase transfer catalysis my guess is that the latter are too mild, but I may be wrong.

D. G. KLISSURSKI

Institute of General and Inorganic Chemistry  
Bulgarian Academy of Sciences  
Sofia 1113  
BULGÁRIA

and

Faculty of Science  
Lakehead University  
Thunder Bay P7B5E1  
Ontário  
CANADÁ

## REACTIVITY OF OXYGEN IN CATALYSTS FOR SELECTIVE OXIDATION

---

## REACTIVIDADE DO OXIGÉNIO EM CATALISADORES DE OXIDAÇÃO SELECTIVA

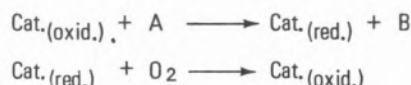
### 1. THE ROLE OF THE REACTIVITY OF OXYGEN IN OXIDATION CATALYSTS AND PRESENT STATE OF THE METHODS FOR ITS DETERMINATION

The oxidation-reduction catalytic reactions are of significant theoretical interest. At the same time they are of primary importance for modern chemical industry.

In the past two decades great attention has been devoted to the reactions of selective oxidation. Numerous investigations directed to the selective oxidation of olefines, primary alcohols, etc. have been carried out (1,2).

It has been shown by many authors, that a large group of this class of reactions proceed according to a redox mechanism. The kinetic equations derived by assuming an oxidation-reduction mechanism describe the experimental data quite satisfactorily (3, 4). Puls-chromatographic and direct kinetic methods have been applied for measuring not only the rate of the catalytic reaction, but also the rate of reduction and reoxidation of the catalyst surface by the reagents (39). A comparison of these rates for a series of reactions confirmed a predominating reduction-oxidation mechanism.

This mechanism involves, as intermediate stages, desorption of oxygen from the surface of the catalyst, facilitated by the formation of an intermediate complex with the molecule to be oxidized and consequent reoxidation of the active sites, i.e.:



In view of this it seems reasonable to assume, that the activity and selectivity of the oxidation catalysts will be influenced by the reactivity of oxygen in their surface layer. On the other hand reactivity should depend on the bonding energy of oxygen and the type of this bond. Such a conception was formulated in our works at the beginning of the 60-thies as well as in the works of some other authors (5-9). It found later an wide confirmation.

For determination of the bonding energy of oxygen in the surface layer of oxide catalysts different methods have been suggested. Some of them are summarized in table 1.

Table 1

Principle of the method
1. Thermochemical calculations $\Delta H_f^\circ / n$ ; $\Delta H_f^\circ (\text{Me}_n \text{O}_m - 1/2 \text{O}_2)$
2. Kinetics or initial temperature of reduction of the catalysts
3. Thermodesorption of oxygen
4. Determination of the dissociation pressure of surface oxygen
5. Calorimetric measurements of the heats of oxygen adsorption
6. Oxygen isotopic exchange
7. Quantum-chemical calculations

The method based on thermochemical calculations and used up to now by some authors should be rejected. Here the main objection is that the catalytic reactions are not accompanied by phase

transitions. In addition to this different bonding energies should correspond to oxygen atoms in multivalent oxides (8). The method suggested by Boreskov et al. possesses definite advantages (9). It is direct and based on determination of the temperature dependence of the surface oxygen dissociation pressure.

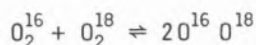
The distribution of surface oxygen with respect to its bonding energy can be determined by consecutive elimination of parts of a monolayer.

Valuable information concerning the reactivity of surface oxygen can be obtained by application of the oxygen isotopic exchange method. I would also like to mention in advance, that useful information can be obtained by some relatively simple methods. In support of this view, data on the bonding energy of surface oxygen in metal oxides and data on the initial temperature of their reduction with hydrogen are compared in fig. 2. As can be seen, a satisfactory correlation exists between these two parameters.

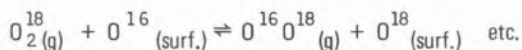
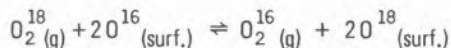
The application of the oxygen isotopic exchange permits not only the bonding energy of oxygen in the surface layer of oxide catalysts to be estimated, but also the degree and the character of the surface heterogeneity and the rate of oxygen self-diffusion to be studied.

It is reasonable to apply :

a) Homomolecular exchange :



b) Heteroexchange :



where  $O_{(surf.)}$  are oxygen atoms on the surface of the catalysts. I shall discuss our results obtained mainly by the method of heteroexchange.

Our studies as well as the works of Winter (10), Boreskov & Muzykantov (11), Jiru & Novakova (12) show that, with respect to the kinetics of exchange, oxide catalysts can be subdivided into 2 groups :

- The reactivity of surface oxygen differed significantly from that of the lattice oxygen for a large number of oxides. In most cases the surface oxygen was more readily exchanged. Moreover within the limits of one monolayer a sharp decrease in the rate of exchange was observed (fig. 3), which indicates that the surface oxygen is energetically non-uniform (13).
- On the other hand, the oxides  $Fe_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $WO_3$  exchanged their surface oxygen and part or all of their lattice oxygen with a practically constant rate (fig. 4). This kinetic behaviour could be regarded as an indication of a high rate of the oxygen self-diffusion in the most of these solid catalysts.

It is noteworthy that a measurable difference between the reactivity of the surface and bulk oxygen is mainly observed for oxides of multivalent metals. Typical of this class of compounds is that they can contain cations whose valency is higher than the

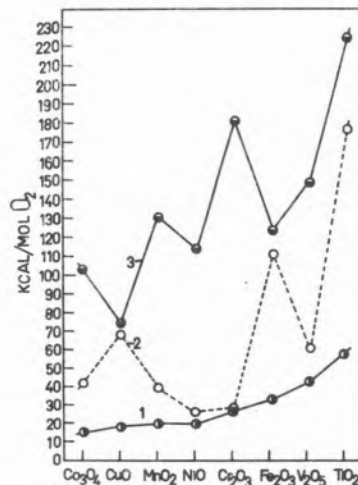


Fig. 1

Comparison of data on the bonding energy of oxygen in metal oxides (kcal/g.-mol O<sub>2</sub>), determined by different methods :

curve 1 — based on data determined from the temperature dependence of the oxygen dissociation pressure.

curve 2 — based on data calculated from the enthalpy change during the transition from a higher to a lower oxide (data for the transitions :  $Co_2O_3 \rightarrow Co_3O_4$ ;  $CuO \rightarrow Cu_2O$ ;  $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ ;  $Ni_2O_3 \rightarrow NiO$ ;  $CrO_2 \rightarrow Cr_2O_3$ ;  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ;  $V_2O_5 \rightarrow V_2O_4$ ;  $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3$ ).

curve 3 — based on data calculated from the standard heats of formation of the oxides.

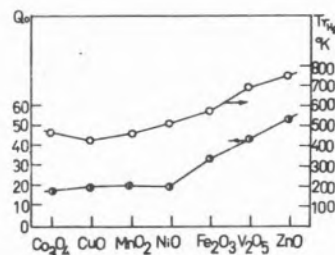


Fig. 2

A comparison between the bonding energy of oxygen in the surface layer of metal oxides and the initial temperatures of their reduction with hydrogen ( $T_r$ )

predominating one, and measurable amounts of non-stoichiometric oxygen. Boreskov & Popovskii assumed the existence of parallelism between the rate of the oxygen isotopic exchange and the content of non-stoichiometric oxygen in oxide catalysts. It was of interest to check this idea. Some of our results treating this problem will be discussed.

## 2. DEVIATIONS IN THE STOICHIOMETRY OF OXIDE CATALYSTS AND THE REACTIVITY OF THEIR OXYGEN

The idea about the existence of a parallelism between the rate of the

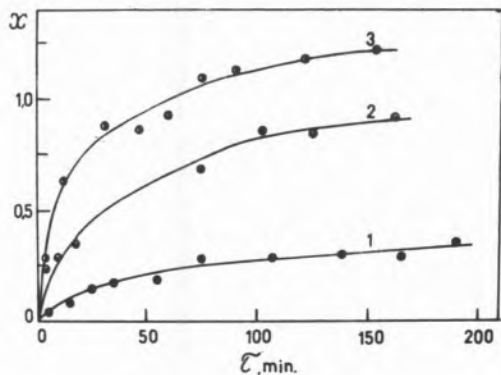


Fig. 3

Exchanged fraction of the surface oxygen of NiO,  $X$ , as a function of the time of exchange at different temperatures ( $P_{O_2} = 10$  Torr).

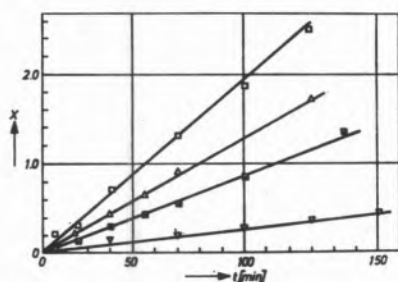


Fig. 4

The dependence of the fraction of surface oxygen attaining the isotopic composition of the gas phase,  $X$ , on time of exchange ( $P_{O_2} = 10$  Torr,  $\nabla$  - 637°C,  $\square$  - 673°C,  $\square$  - 685°C,  $\Delta$  - 697°C,  $2X$  values plotted for 637° and 673°C).

oxygen isotopic exchange and the content of non-stoichiometric oxygen in metal oxides was suggested in 1960 (15). Unfortunately, the verification of this assumption was connected, for a long period, with experimental complications. The proposed experimental methods for determination of non-stoichiometric oxygen in oxide catalysts are indicated and the obtained results have in general a low reproducibility. The main method for such determinations is the iodometric one (16). It consists in determination of the content of metal cations with a higher valency than the basic one in metal oxides. It is assumed that their additional charge is compensated by the ions of the non-stoichiometric oxygen. The calculations are, however, complicated by the fact that the non-stoichiometric oxygen can exist not only in the form of  $O^{2-}$  but also in the form of  $O^-$ . As was shown by Bielanski (16), the ratio between these forms vary in a wide range, being a function of the conditions. In view of this, an attempt was made in our laboratory to develop a new direct thermodesorption method for determination of non-stoichiometric oxygen in oxide catalysts. The method is based on the difference between the bonding energies of stoichiometric and non-stoichiometric oxygen. The different bonding energies determine different dissociation pressures of both types of oxygen. The non-stoichiometric oxygen is usually held in an adsorbed form or in the form of impurities of higher oxides or peroxides. In principle its bond is weaker and it possesses a higher reactivity. The

method proposed by us consists in realization of quantitative desorption of oxygen in excess of the stoichiometric amount and determination of this oxygen by a volumetric or other methods (17). Thermodesorption should be performed under the following conditions:

$$P_{O_2(n.s.o.)} \gg P_{O_2(g.ph.)} > P_{O_2(s.o.)}$$

where  $P_{O_2(n.s.o.)}$  and  $P_{O_2(s.o.)}$  are the pressures of the non-stoichiometric and stoichiometric oxygen respectively, and  $P_{O_2(g.ph.)}$  the pressure of oxygen in the gaseous phase.

Systematic investigations of the content of non-stoichiometric oxygen in a series of transition metal oxides have been carried out. I shall discuss the stoichiometric deviations in NiO and  $Cr_2O_3$  catalysts of different dispersity. Fig. 5 shows data on the content of non-stoichiometric oxygen in specimens of NiO with different specific surface areas calcined at different temperatures in the range 300-700°C. As can be seen, the content of non-stoichiometric

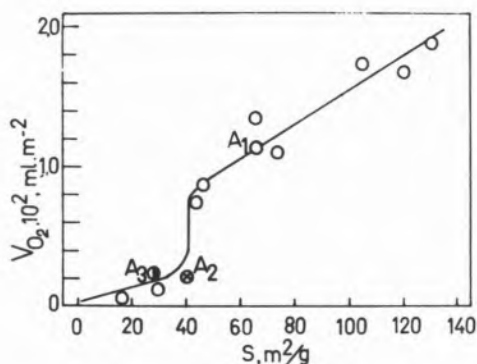


Fig. 5

Desorbed amount of oxygen versus the specific surface area of NiO specimens

oxygen decreases with the decrease of the specific surface area. This conclusion has also been confirmed in the study of nickel oxide samples obtained by calcination of nickel hydroxide at 450°C and different time intervals (fig. 6).

It is important to note that in specific surface areas ranging from 45 to 130  $m^2/g$ , the content of non-stoichiometric oxygen per unit surface area is several times higher than the one established for specimens with smaller specific surface areas. Since the sintering process can lead to structural changes and accompanying changes in the magnetic state of nickel oxide, the magnetic susceptibility of specimens of the transition region was measured. It was found (fig. 7) that the sharp decrease in the content of non-stoichiometric oxygen corresponds to the transition from a paramagnetic to an antiferromagnetic state. A similar effect was described previously by Bliznakov (18). These results show that the non-stoichiometric oxygen in nickel oxide is held in an adsorbed form mainly and that its content changes sharply during phase transitions.

As was noted previously, the non-stoichiometric oxygen can also be held in the form of higher oxides. Our data on  $Cr_2O_3$  calcined for 5 h in air at different temperatures can be given as an example. As can be seen from fig. 8, the content of excess oxygen sharply

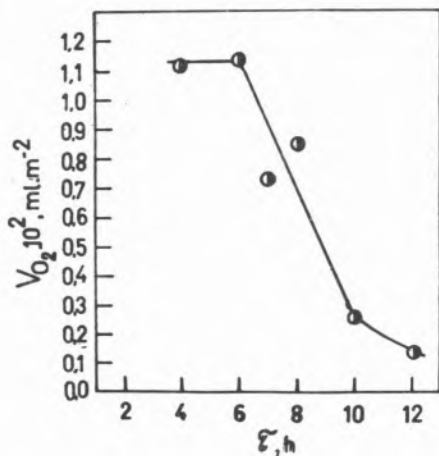


Fig. 6

Desorbed amount of oxygen from NiO specimens versus time of calcination at 450 °C

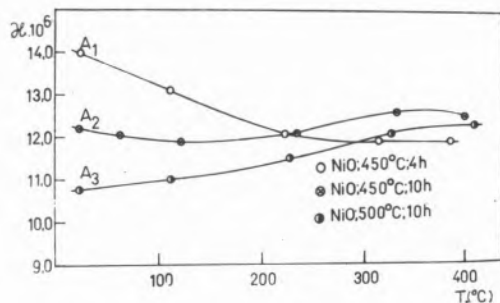


Fig. 7

Temperature dependence of the magnetic susceptibility of NiO specimens.

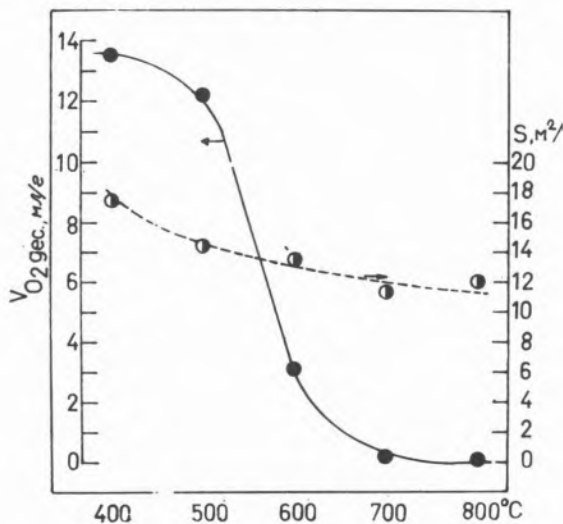


Fig. 8

Desorbed amount of oxygen from  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  specimens calcined for 5 h in air at different temperatures and variation of the specific surface area

changes with the increase of the temperature of calcination. For the samples calcined at 400 °C it reaches 14 ml/g. The samples calcined at 700 °C have practically stoichiometric composition. At the same time, the specific surface area of the specimens changes slowly and decreases less than 2 times. The temperature range of the sharp decrease in the content of non-stoichiometric oxygen corresponds in general to the temperature range of decomposition of the higher chromium oxides (19). This permits the assumption that the high content of non-stoichiometric oxygen in specimens obtained by calcination of chromium hydroxide at relatively low temperatures is due to the impurities of higher chromium oxides formed under these conditions.

Experiments with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  did not show the presence of non-stoichiometric oxygen in this oxide.

A more general conclusion can be drawn, namely, that a significant content of non-stoichiometric oxygen will be observed in oxide catalysts in which the appearance of cations with higher valency than the basic one or formation of peroxides is possible ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ , etc.).

The above data show that the content of non-stoichiometric oxygen in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  can be significantly higher than in the case of NiO. At the same time, the specific rate of exchange of molecular oxygen with the oxygen of nickel oxide is significantly higher than in the case of chromium oxide (11,20). This leads to the conclusion that the reactivity of oxygen in oxide catalysts, which is connected with the presence of non-stoichiometric oxygen depends predominantly on the strength and type of its bond with the solid surface.

About ten years ago we showed (21) that the existence of more loosely bound and highly reactive oxygen in oxide catalysts favours the proceeding of oxidation catalytic reactions up to products of complete oxidation. This conception is in good agreement with experimental data obtained later.

### 3. THE INFLUENCE OF THE PROMOTING ON THE REACTIVITY OF OXYGEN IN OXIDE CATALYSTS

The possibility of variation of the reactivity of oxygen in oxide catalysts by introduction of additives is of both theoretical and practical interest. In many cases the influence of the additive can hardly be predicted and mainly the analogies and comparisons are used. However, definite tendencies can be observed in some cases. Some of our results and the results of other authors (22-2) obtained by other methods support this view. I shall briefly discuss the influence of compounds of alkali and alkali-earth metals on the reactivity of oxygen in vanadium oxide catalysts. The reactivity of oxygen has been estimated by studying the kinetics of the catalysts reduction by hydrogen and the kinetics of oxygen desorption from the same specimens under isothermal conditions. The kinetic isotherms of reduction of vanadium pentoxide and vanadium pentoxide containing alkali metal sulfates in a molar ratio  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,1 \text{M}_2\text{SO}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) are shown in fig. 9. The kinetic curves of oxygen desorption at 450 °C from the same specimens are shown in fig. 10. As can be seen from these figures, the specific rate of reduction sharply changes with the increase of the atomic number of the alkali metal. It is noteworthy that the desorbability of oxygen changes in the same sequence. The anion component of the alkali compounds added has a weaker effect on the reactivity of oxygen in vanadium pentoxide. Our experiments

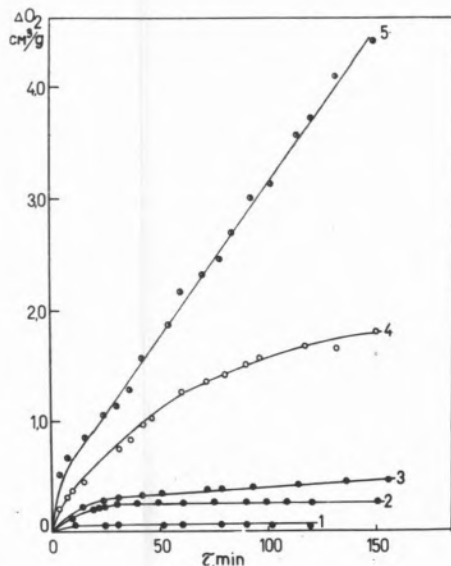


Fig. 9

Kinetic curves of the reduction of  $V_2O_5$  containing alkali sulfates, at  $416^\circ C$  and an initial pressure of hydrogen  $P_{H_2} = 33$  Torr.

curve 1 -  $V_2O_5$ ; 2 -  $V_2O_5 \cdot 0,1Li_2SO_4$ ; 3 -  $V_2O_5 \cdot 0,1Na_2SO_4$ ; 4 -  $V_2O_5 \cdot 0,1K_2SO_4$ ; 5 -  $V_2O_5 \cdot 0,1Cs_2SO_4$

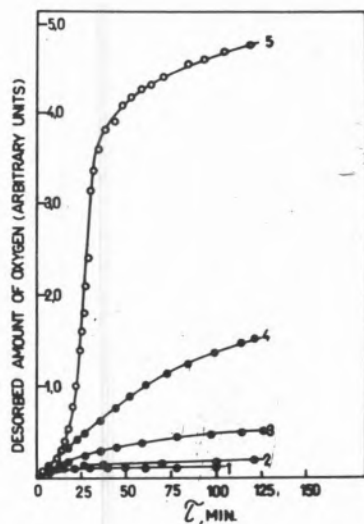


Fig. 10

Kinetic curves of oxygen desorption at  $450^\circ C$  (1 -  $V_2O_5$ ; 2 -  $V_2O_5 \cdot 0,1Li_2SO_4$ ; 3 -  $V_2O_5 \cdot 0,1Na_2SO_4$ ; 4 -  $V_2O_5 \cdot 0,1K_2SO_4$ ; 5 -  $V_2O_5 \cdot 0,1Cs_2SO_4$ )

with addition of alkali metal hydroxides showed an analogical tendency, i. e. an increase in the rate of reduction with the increase in the atomic number of the alkali metal. It is interesting to note that during a study of the influence of sulfates of alkali-earth metals on the desorbability of oxygen from vanadium pentoxide the same tendency was observed (25). In this case the effect increased again from magnesium to barium, i. e. with the increase of the atomic

number of the alkali-earth metal. As was noted previously by Boreskov, with the increase of the atomic number of the alkali metal some of its important parameters (ionic radius, electronegativity, etc.) change. As can be seen from fig. 11 the variation of the reactivity of oxygen correlates well with the variation of these parameters. The experimental results, however, are still insufficient for the formulation of rules concerning promoting. It is hard to predict, for instance, a similar effect of the same additives to molybdena. Studies in this direction are now in progress.

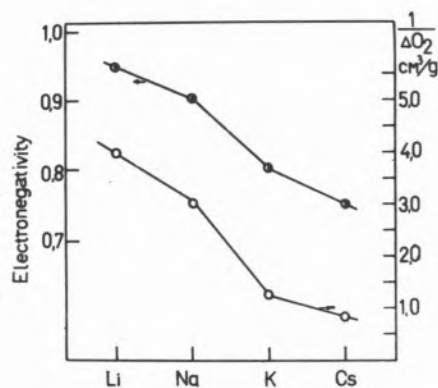


Fig. 11

Relationship between the electronegativity of the alkali metal and the amount of oxygen removed after 30 min of reduction at  $416^\circ C$  and  $P_{H_2} (init.) = 33$  Torr

It should also be noted that the promoting leads not only to a change of the reactivity of oxygen in the surface layer of the oxide catalysts. The chemical composition of the solid surface also undergoes changes and, in principle, this should additionally affect the activity and selectivity of the catalysts.

According to some current conceptions, the increase in the reactivity of oxygen in vanadium pentoxide under the effect of the alkali metal compounds is associated with a labilization of one of the V-O bonds having the character of a double bond. Irrespective of the fact that numerous data obtained mainly by infra-red spectroscopy support such a conception our opinion is that additional data are necessary for elucidating this problem.

#### 4. REACTIVITY OF OXYGEN IN OXYSALTS AND BINARY OXIDE SYSTEMS

Numerous oxysalts and especially molybdates, tungstates, antimonates and phosphates have found an increasing application as catalysts for selective oxidation. Due to this fact it is of interest to study the reactivity of oxygen in their surface layer. Moreover, systematic studies in this field are very scarce.

Recently, the normal molybdates of metals from the IV<sup>th</sup> period of the Periodic Table and the normal molybdates of the rare-earth elements from the cerium subgroup as well as bismuth molybdates have been studied systematically (27-30). High purity samples were synthesized, as was confirmed by X-rays analysis, chemical analysis, infra-red spectroscopy and by other methods. The kinetics of exchange of their surface oxygen with oxygen from the gaseous

phase was systematically studied. The following results were obtained :

a) Transition metal molybdates

It was established that the kinetics of the exchange obeys the exponential law, i. e. it is satisfactorily described by the expression :

$$R = \frac{-2,303 N_s \lg(I-F)}{S(1+\lambda)\tau} \quad (1)$$

where F is the extent to which equilibrium has been approached and is defined as  $F = (C_0 - C)/(C_0 - C_\infty)$ .  $C_0$  is the initial concentration of  $O^{18}$  (at. %) in the gaseous phase, C is the concentration of  $O^{18}$  in the time t and  $C_\infty$  is the equilibrium concentration of  $O^{18}$  (at. %) defined on the basis of a material balance. Thus,  $C_\infty = (C_0 + 0,2)/(1+\lambda)$  where 0,2 is the natural content of  $O^{18}$  (at. %),  $\lambda = N_s/N_g$  where  $N_s$  is the number (or mass) of the exchangeable oxygen atoms in the oxide sample, and  $N_g$  is the number (or mass) of the oxygen atoms in the gas phase. S is the total surface area of the sample ( $cm^2$ ) and R is the exchange rate per unit area in molecules  $cm^{-2}, sec^{-1}$ .

The fraction, X, of the surface oxygen atoms attaining the isotopic composition of the gas phase was calculated from a material balance of the experimental data according to the equation :

$$X = \frac{C_0 - C}{(C - 0,2)} \quad (2)$$

where  $X = (N_{surf}/N_g)$ , is the ratio of the quantities of oxygen in the surface layer of the oxide and in the gas phase.

A small deviation from the linear dependence of  $\lg(I-F) = f(t)$  was observed in the case of cupric molybdate calcined above  $750^\circ C$ . The applicability of eq. (1) is illustrated with data on one of the molybdates studied in fig. 12. The validity of this equation shows that the oxygen of the molybdates under consideration behaves as energetically uniform. The linear dependence  $\lg(I-F) = f(t)$  up to degrees of exchange corresponding to several monolayers indicates a high rate of oxygen self-diffusion in the compounds studied.

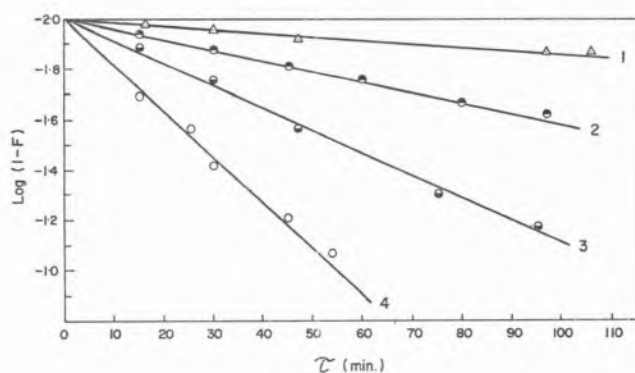


Fig. 12

The dependence of  $\text{Log}(I-F)$  on time of exchange for  $CuMoO_4$ :  $1,522^\circ$ ;  $2,540^\circ$ ;  $3,501^\circ$  and  $4,601^\circ C$  (the values of  $\log(I-F)$  at  $501^\circ C$  are multiplied 10 times)

A comparison of the activation energies of exchange for different molybdates and the corresponding oxides presents a special interest. As is known, in the case of simple oxides the activation energy of

exchange varies in wide limits (from 16 kcal/mol for  $Co_3O_4$  to about 60 kcal/mol for  $TiO_2$ ). For the corresponding molybdates the variation is in very narrow limits (from 42 kcal/mol for cupric molybdate to 56 kcal/mol for  $MnMoO_4$ ). If we take into account the lower thermal stability of cupric molybdate (for which the lowest activation energy of exchange was found) the interval of the variation of the activation energy is still narrower. The difference between the simple oxides and the molybdates with respect to the specific rates of exchange is even more pronounced. While in the case of simple oxides the above parameter varies at isothermal conditions within the range of 5 orders of magnitude, with the corresponding molybdates the changes are in the narrow limits of 1 order magnitude.

Another peculiarity should also be mentioned. In the case of some simple oxides which can be regarded as precursors of the corresponding molybdates the surface oxygen behaves as strongly non-uniform with respect to the oxygen isotopic exchange. It also differs in reactivity from lattice oxygen. This difference is practically not observed in the case of the metal molybdates under investigation. A general characteristic of these compounds is that the reactivity of oxygen in their surface layer is very close to the reactivity of oxygen in  $MoO_3$ . At the same time it is influenced to a significantly smaller extent by the presence of cations of the second metal.

b) Rare-earth molybdates

The reactivity of oxygen has been studied in cooperation with the laboratory of prof. Minachev (30). The exchange of oxygen in  $CO_2^{18}$  with the oxygen of the corresponding molybdates was used as a test reaction. In this case it was also established that the specific rate of exchange varies within relatively narrow limits during the transition from one molybdate to another. The values found are very close to the value established for pure  $MoO_3$ . These results can be regarded as indicative of a more general tendency, namely, the reactivity of oxygen in complex oxide catalysts (oxysalts) is usually close to the reactivity of the oxide which forms the anion component. In the case of molybdates, the reactivity of the surface oxygen is closer to that of molybdena, in the case of vanadates to that of vanadium pentoxide, etc. However, this tendency cannot be regarded as a strict rule. Sharp changes in the reactivity of oxygen in the limits of one kind of oxysalts are also possible. The molybdates of bismuth should be mentioned as an example.

c) Bismuth molybdates

In table 2 some preliminary data on the activation energy of exchange of molecular oxygen with the oxygen of different bismuth molybdates are summarized.

Table 2

Composition	Ea of exchange kcal/mol
$Bi_2O_3$	38
$MoO_3$	56
$Bi_2O_3 \cdot MoO_3$	58
$Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$	105
$Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$	67
$2Bi_2O_3 \cdot MoO_3$	40



As can be seen from this table the activation energy of exchange for a  $2\text{MoO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  composition is strongly different from the activation energies found for  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoO}_3$ . Evidently, the formation of this new compound leads to a sharp increase of the bonding energy of oxygen, and to a sharp decrease of

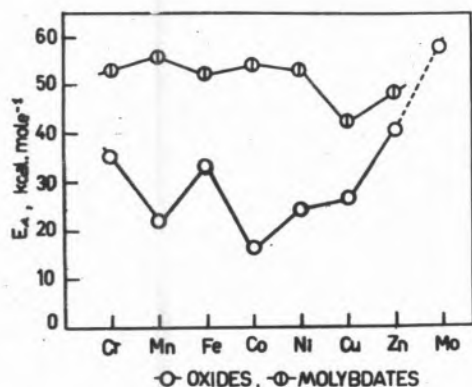


Fig. 13

Activation energies of exchange (kcal/mol) for metal oxides ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ) and for metal molybdates

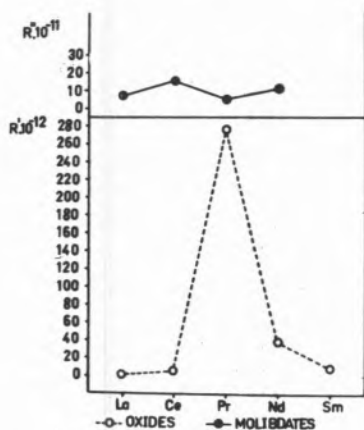


Fig. 14

A comparison between the specific rates of exchange of molecular oxygen with the oxygen of oxides of rare-earth elements ( $370^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 40$  Torr) and the specific rates of exchange of oxygen in  $\text{CO}_2^{18}$  with the oxygen of rare-earth molybdates ( $P_{\text{CO}_2} = 5$  Torr,  $450^\circ\text{C}$ )

the reactivity of surface oxygen, respectively. This our conclusion is also supported by the results of Gelbstein (37).

Evidently, the reactivity of oxygen depends on the space orientation and the character of the oxygen bonds. According to some current conceptions, the oxygen in molybdates which is most active in catalytic processes is bound only to one metal atom. The theoretical

calculations of Popovskii et al. show that binding to more than one metal atoms leads to a sharp increase of the binding energy. Since the activity of the molybdates studied with respect to the oxygen isotopic exchange is close to that of  $\text{MoO}_3$ , it seems reasonable to assume that the most active oxygen is bound to one molybdenum atom. This assumption supports the view that one of the molybdenum-oxygen bonds having a double bond character plays predominating role in molybdates (31). This conception needs, however additional experimental confirmation.

## 5. CORRELATION BETWEEN THE REACTIVITY OF OXYGEN IN OXIDE CATALYSTS AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY AND SELECTIVITY

The kinetics of exchange of molecular oxygen with the oxygen of oxide catalysts reflects the strength of the oxygen bond in the surface layer and to some extent, the character of the oxygen bond. A general tendency can be noted. The oxides which exchange their oxygen with a relatively low rate and high activation energy are predominantly acidic and can usually be regarded as anhydrides of the corresponding acids. Besides, the metal-oxygen bonds in these oxides have a more pronounced covalent character.

The «degree of covalency» of the metal-oxygen bonds may be estimated from the polarizing powers of the metal and oxygen ions and a very useful information for the polarizing power of the cation may be obtained from the charge/radius ratio. Table 3 presents these ratios for a particular oxide group along with data on the rates (14) and activation energies of exchange.

Table 3

Oxide	Charge/radius ratio for cation	Activation energy of exchange kcal/mol	Lg (rate of exchange $300^\circ\text{C}$ , 10 Torr molecules $\text{O}_2 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ )
$\text{TiO}_2^*$	6,0	60	5,1
$\text{V}_2\text{O}_5^*$	8,4	46	7,1
$\text{MoO}_3$	9,7	52	8,4
$\text{WO}_3$	9,2	51	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	7,1	61	

There appears to be no simple proportionality between the surface acidity and the mobility of surface oxygen in these oxides. Vanadium pentoxide, for example, is more acidic than niobium (V) oxide but possesses more reactive oxygen. However, it may be concluded that the kinetics of the isotopic exchange reflects not only the bonding energy of oxygen in the oxides but, to some extent, also the type of this bond. In this connection it is noteworthy that the reactivity of oxygen in oxides of group II<sup>a</sup> changes in the order  $\text{BeO} < \text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO}$  (10) and it may be observed that the ionicity of the metal/oxygen bond in this series changes in the same sequence.

According to current conceptions a correlation may exist between the binding energy of oxygen in the surface layer of oxide catalysts

and their activity and selectivity in a large group of redox type reactions. In the case of loosely bound and highly reactive surface oxygen oxidation processes lead mainly to products of complete oxidation. Surface oxygen possessing lower reactivity favours partial oxidation processes. This general tendency has been discussed in previous publications of ours (20, 33) and proved to be in a good agreement with numerous experimental data.

Concerning the catalytic activity for a series of oxidation reactions, the valid use of a Brønsted-Polanyi expression :

$$E = E_0 \pm q$$

has been demonstrated (39), where  $E$  is the activation energy of the catalyzed reaction and  $q$  is the binding energy of oxygen in the surface layer of the catalysts. The established relationship between  $q$  and the activation energy of the oxygen isotopic exchange  $E_e$  :

$$E_e = bq$$

( $b \approx 1$  for the  $3^d$  mechanism of exchange) permits the activation energy and the rate of exchange to be used for a prognosis of the properties of oxidation catalysts, if the mechanism of exchange is known. An almost linear decrease of the activation energy of numerous oxidation reactions with the decrease of the binding energy of oxygen in the surface layer of oxide catalysts has been experimentally observed (39). Some deviations are also possible due mainly to surface modification and surface heterogeneity.

In fig. 15 the selectivities of a series of metal oxides with respect to the oxidation of methanol to formaldehyde are compared with the binding energy of oxygen in their surface layer. It has also been established in our laboratory that the molybdates studied, which possess surface oxygen with relatively low reactivity are all selective in the oxidation of methanol to formaldehyde. Their selectivity varies from  $\sim 60$  to 100 %.

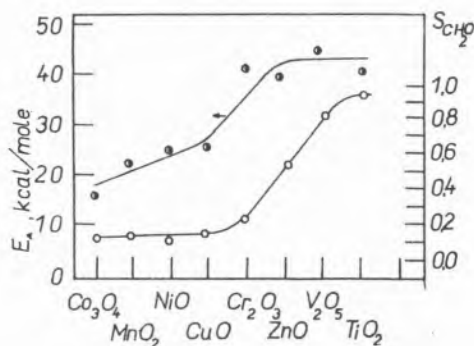


Fig. 15

*Relationship between activation energy of isotopic exchange in molecular oxygen on the surface of metal oxides and the selectivity of their catalytic action in oxidation of methanol to formaldehyde*

In agreement with the above conceptions our results show that the weak bond and the high reactivity of the surface oxygen favours a complete oxidation. A lower reactivity of the surface oxygen is a necessary condition for a selective oxidation. This is a more general tendency, which can be explained by the fact that the lower reactivity of oxygen suppresses a destructive oxidation and a consecutive oxidation of the products of selective oxidation to products of complete oxidation.

It is necessary to note, however, that the selectivity of oxidation should also depend on the specific activation of the molecule to be oxidized. Nevertheless, information concerning the reactivity of surface oxygen permits an approximate prognosis of the selectivity of oxide type catalysts with respect to reactions of partial oxidation. This facilitates the search of efficient catalysts for important industrial processes and especially, for partial oxidation, oxidative dehydrogenation and oxidative ammonolysis of olefines as well as partial oxidation of primary alcohols.

## REFERENCES

- MARGOLIS, L. YA; Heterogeneous Catalytic Oxidation of Hydrocarbons, Ed. Chemistry (1967) (Russ.).
- D. J. HUCKNALL; Selective Oxidation of Hydrocarbons, Acad. Press, London (1974).
- P. JIRU, B. WICHTERLOWA and J. TICHY; Proceedings of the 3<sup>d</sup> Internat. Congress on Catalysis, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, vol. 1, p. 199 (1965).
- G. BLIZNAKOV, P. JIRU and D. KLISSURSKI; Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 31, 2995 (1966).
- S. KYNEV, D. KLISSURSKI and E. VATEVA; Commun. Institute of Physics, Bulgarian Acad. Sci., vol. 9, p. 57 (1962).
- G. I. GOLODETS and V. A. ROITER; Ukrainski Khim. Zhurnal (Russ.), 29, 667 (1963).
- G. I. GOLODETS; Teoret. i Experm. Khimia (Russ.), 2, 755 (1966).
- D. G. KLISSURSKI and R. P. DIKOVA; Zeitschr. für Phys. Chem., 241, 101 (1969).
- V. A. SAZONOV, V. V. POPOVSKII and G. K. BORESKOV; Reports of the Academy of Sciences of USSR (Russ.), 176, 1331 (1967).
- E. R. S. WINTER; J. Chem. Soc. (London), Sec. A, 2889 (1968).
- BORESKOV, G. K. and V. S. MUZYKANTOV; Annal New York Acad. Sci., 137, 213 (1973).
- J. NOVAKOVA; Catalysis Reviews, vol. 4, 77 (1971).
- D. G. KLISSURSKI; Internat. Chem. Engineering (U.S.A.), 5, No. 1, 19 (1965).
- D. G. KLISSURSKI, R. A. ROSS and T. J. GRIFFITH; Zeitschr. Phys. Chem. N. F., 86, 50 (1973).
- G. K. BORESKOV and V. V. POPOVSKII; Kinetics and Catalysis (Russ.), 1, 530 (1960).
- A. BIELANSKI and M. NAJBAR; J. Catalysis, 25, 398 (1972).
- D. G. KLISSURSKI and N. K. NUAN; Proceedings of the 8th Internat. Symposium on the Reactivity of Solids (Preprints), Gothenburg (1976).
- G. M. BLIZNAKOV; Chimica Chronica (Athens), 30 A, 112 (1965).
- J. DEREN, J. HABER; Studies on the physico-chemical and surface properties of Chromium Oxides, Ed. PAN, Krakow (1969).
- E. F. McCAFFREY, D. G. KLISSURSKI and R. A. ROSE; Proceedings of the Vth Internat. Congress on Catalysis, Miami Beach (U.S.A.) (1972), Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1973).
- D. KLISSURSKI; Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences, 19, 297 (1966).
- G. K. BORESKOV, L. A. KASATKINA, V. V. POPOVSKII, YU. A. BALOVNEV; Kinetics and Catalysis, 1, 229 (1960).

23. P. JIRU, D. TOMKOVA and V. JARA; *Zeitschr. anorg. allgem. Chem.*, 375, 24 (1960).
24. D. G. KLISSURSKI and N. ABADZHIJEVA; *React. Kinet. and Catalysis Letters*, 2, No. 4, 431 (1975).
25. D. G. KLISSURSKI, M. KANCHEVA, N. ABADZHIJEVA and N. K. NUAN; in press.
26. K. TARAMA et al.; *Proceedings of the 3d Internat. Congress on Catalysis*, Amsterdam, Elsevier Publ. Co. (1965).
27. D. G. KLISSURSKI, R. A. ROSS and T. J. GRIFFITH; *Can J. Chemistry*, 52, No. 23, 3847 (1975).
28. D. G. KLISSURSKI and R. A. ROSS; *Proceedings of the VIth Internat. Congress on Catalysis*, London, paper P 10 (1976).
29. D. G. KLISSURSKI and M. KANCHEVA; *React. Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 6 (in press).
30. MINACHEV KH. M., D. G. KLISSURSKI, G. V. ANTOSHIN, N. TS. ABADZHIJEVA and N. GUIN; *Proceedings of the 3d Internat. Conference on Catalysis*, Varna (1975).
31. F. TRIFIRO, I. PASQUON and P. CENTOLA; *J. Catalysis*, 10, 86 (1968).
32. N. N. BULGAKOV, YU. A. BORISOV and V. V. POPOVSKII; *Kinetics and Catalysis*, 14, 468 (1973).
33. D. G. KLISSURSKI; *Proceedings of the IVth Internat. Congress on Catalysis*, Moscow (1968), Ed. Akad. Kiado, Budapest, vol. I, p. 477 (1970).
34. B. I. POPOV and V. N. BIBIN; *React. Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 3, No. 3, 337 (1975).
35. D. G. KLISSURSKI; *Kinetics and Catalysis*, II, No. 1, 263 (1970).
36. P. JIRU, F. TRIFIRO, D. G. KLISSURSKI and I. PASQUON; *Dinamica reazioni Chim.*, p. 313, CNR, Roma (1967).
37. YU. A. MISCHTENKO, N. D. GOL'DSTEIN and A. I. GEL'BSCHTEIN; *Zhur. fiz. Khim.* 47, 511 (1973).
38. G. K. BORESKOV, V. S. MUZYKANTOV, G. I. PANOV and V. V. POPOVSKII; *Kinetics and Catalysis*, 10, No. 5, 1043 (1969).

## DISCUSSION

J. HERRMANN: In connection with our communication at the present symposium, I would like to point out that oxygen isotopic exchange, catalyzed by UV irradiated TiO<sub>2</sub> (anatase) at room temperature proceeds only via the mechanism which involves the exchange of one O<sub>2</sub> molecule from the gas phase with one surface oxygen atom at a time.

Accordingly, it seems that activation by UV light may be highly selective as compared with thermal activation which generally results in a mixture of the various mechanisms.

D. G. KLISSURSKI: Thank you for your interesting comments. Such experiments could facilitate a better understanding of the mechanism of some reactions of selective oxidation.

I. MATSUURA: Generally, Bismuth Molybdates 2/1, 1/1 and 2/3 (Bi/Mo ratio) has high selectivity for olefins oxidation. In London Congress Prof. Kolks suggested the activity for these reaction depends to the oxygen diffusion rate in bulk. 2/1 is higher diffusion rate of oxygen than 2/3 correlated to catalytic activity. Would you give me your comment to the relation between the bulk oxygen diffusion and oxygen exchange rate on surface.

D. G. KLISSURSKI: On the basis of the available experimental data one can hardly assume a simple proportionality between the total activity of oxide type catalysts in oxidation reactions and the rate of oxygen self-diffusion. E.g., the rate of oxygen self-diffusion in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is relatively low at temperatures at which it

shows a maximum catalytic activity with respect to a large group of oxidation reactions. From a more general point of view, however, the effect of oxygen self-diffusion in oxygen containing catalysts on the selectivity of catalytic oxidation can be motivated.

G. MUNUERA: What possibility exist that some of the results you ascribe to non-stoichiometric oxygen phases at the surface are really due to formation of new phases? For instance, in the alkalyne oxides the formation of new surface phases of peroxides or superoxides.

D. G. KLISSURSKI: Thank you for your valuable remarks. The considered oxide systems do not form peroxide compounds under the described conditions. The formation of peroxide phases can be established by spectroscopic methods.

H. NOLLER: Do you think that oxygen on the surface can only exist either in the form O<sup>2-</sup> or in the form O<sup>-2</sup>. Would you not make any allowance of intermediate charges?

D. G. KLISSURSKI: Our method permits the quantity of non-stoichiometric oxygen to be determined. The concentration of cations with a higher valency than the basic one can be determined by the iodometric method. By comparing these data, the effective charge of the chemisorbed oxygen can be calculated. As was shown by Bielanski et al. in the case of NiO and CoO, the ratio between O<sup>2-</sup> and O<sup>-2</sup> can vary in a wide range depending on the experimental conditions during the preparation of the specimens.

# CATALYTIC ENGINEERING FOR AUTOMOBILE EMISSION CONTROL

## ENGENHARIA DA CATÁLISE NO CONTROLE DOS ESCAPES DE AUTOMÓVEIS

### 1. INTRODUCTION

Three excellent reviews have recently been published on the problem of Catalysts for Automobile Emission Control: one by Wei, in *Advances in Catalysis* (1), one by Shelef in *Catalysis Review* (2), and one by Hightower at the *Congress on Catalysts Preparation* in Brussels (3).

Although borrowing, of course, much information from these papers, I shall try to give specific insight by looking to see how Catalytic Engineering can help solve this applied catalytic problem. On addition, some new data since the last of these three publications are furnished.

The term Catalytic Engineering must be considered in its more general meaning which can be illustrated from the description of the Figure 1. The final objective concerns the promotion of all desirable

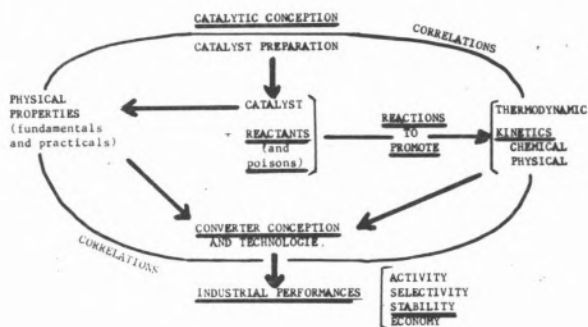


Fig. 1  
 Different aspects of the Catalytic Engineering

reactions. For such a purpose present knowledge in Catalytic Engineering gives some precise ideas for the choice of efficient catalyst formulas. For the next step, catalyst preparation, Catalytic Engineering today gives very useful laws or working principles. The catalyst obtained has then to be used under optimum conditions in the presence of reactants, and unfortunately of poisons. Catalytic Engineering provides kinetic laws or the method of their determination to achieve such optimization. Such studies include the utilization of the concept of Simulation as will be seen later on. Besides, knowledge of the physical properties of the catalytic solid by itself brings, very useful informations both for fundamental comprehension and for the technology of utilization, and this, constitutes another aspect of Catalytic Engineering. All these properties lead, to the reactor conception taking also into account the other element of the Catalytic Unit, which here is the car itself. The final step, may be the most important, has to do with the economic optimization of the whole catalytic process on the basis of the industrial needed performances, of Activity, Stability, and Stability. All these previous elements of the catalytic process are connected by correlations, here represented by the circular line which, through a better comprehension of phenomena, provides a tool for practical optimization.

The truth oblige us to say that reality is not so idyllic as what can be imagined from this schematic description. Firstly, present practical achievements have not exactly been obtained by simple deduction

from this schema on the basis of Catalytic Engineering laws. It is indeed a mixture between rationality and hard experimental research lasting for fifteen years, which has led to the present achievements. But such effort now makes it possible to try to describe the situation rationally. Secondly, numerous problems remain to day unsolved, and cannot be solved by the only aid of deductive methods. We will encounter some examples of these remaining unanswered questions. Due to the breadth of the subject, my talk will be limited to the points underlined in figure 1 :

- reactions to be promoted ;
- choice of catalytic formulas and performances deduced from simple catalytic tests, or more complete kinetic experiments ;
- converter conception ;
- industrial performances with special accent on the problem of their stability, i.e. the problem of aging.

## 2. REACTIONS TO BE PROMATED AND CATALYTIC FORMULAS

Exhaust gases composition depends on the air /fuel ratio, fed to the engine. In the absence of NO production, the stoichiometric ratio enabling complete combustion of hydrocarbons is  $\rho = 14.5$  for conventional gasoline.

For fuel rich conditions with, for example,  $\rho \approx 14$ , exhaust gas composition can have the following value: 3% CO, 1% H<sub>2</sub>, hydrocarbons much smaller, O<sub>2</sub> around 1%, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O around 10%, and compounds with lead, sulfur, phosphorus and halogens. When the air/fuel ratio goes from rich conditions (hydrocarbon excess) to lean conditions (O<sub>2</sub> excess), the composition varies as shown by figure 2. Unburned decrease, while O<sub>2</sub> increases, and NO

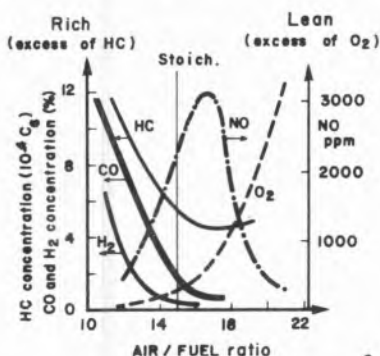


Fig. 2

Pollutant concentrations as a function of A/F ratio

goes through a maximum after the stoichiometric ratio value. The total elimination of pollution would consist in reducing to zero the percentage of unburned and NO. Of course, this is not possible and some realistic norms for elimination have to be defined. These norms have been and will be again subject to numerous modifications in time and in space.

So I shall just give here, as an illustration, the standards stipulated by the Federal Clean Air Act (1970) in the United States.

A difficulty in their definition comes from the eminently transient nature of the driving mode of engines, which causes variations in the air/fuel ratio during the cycle. So an integrated process had to be defined, which was called: (CVS - CH). It concerns :

- a standard typical mode of driving, which includes a cold and a hot start (CH), with a shut down of 10 min during a total cycle of 40 min ;
- a constant volume sampling (CVS), all during the cycle.

The integrated requirements, not yet in force, are given in table 1. They correspond roughly to 90% conversion relative to car emissions around 1970.

Table 1  
Permitted emissions of pollutants during 50.000 miles of utilization (Federal Clean Air Act, 1970, U. S. A.)

Pollutants	HC	CO	NO
g/mile	0,41	3.4	0.4

So, the catalytic species must belong roughly to two categories : catalysts for hydrocarbons and CO oxydation; catalysts for NO reduction. The determination of their basic (or potential) performances brings up the problem of simulation. Indeed, the complexity of real experimentation, which concerns a running car, with complex gas collection and analysis, requires simplified tests simulating reel ones to be developed. Such simulation is an usual notion in Catalytic Engineering. But it represents here a quite special problem, due to the large scale of simulation, which ranges from quite simple laboratory tests concerning oxidation of CO and one hydrocarbon, and NO reduction by H<sub>2</sub> and CO; to almost real tests on an engine dynamometer. Between these extremes cases, there is plenty of room for the utilization of various charges, which can be obtained by synthetic mixtures or by the use of a burner of gasoline, containing more or less typical additives. This simulation also concerns, of course, as seen further on, the aging of catalysts. We must note that the term simulation can designate, besides, the mathematical computer modeling of the kinetic evolution in the converter, which can provide precious informations.

## 3. OXIDATION CATALYSTS

Historically, research and achievements first concerned CO and hydrocarbon oxidation. The efficient catalysts are well known and figure 3 presents the specific activity (per m<sup>2</sup>) of some species for CO or ethylene oxidation. We can see the enormous superiority of some precious metals such as Pt and mainly Pd. Some simple oxides, such as cobalt or copper oxides, or some mixed oxides (of spinel or perovskite structures) are also quite efficient. From the point of view of practical activity, per g. of catalyst, some oxides can support the comparison with precious metals if we consider :

- that precious metals, not very abundant and very expensive, must (and can) be used in quite low percentages on the carrier (0.1 to 1%);
- that base metal oxides can be used in bulk form or with a high percentage on the carrier.

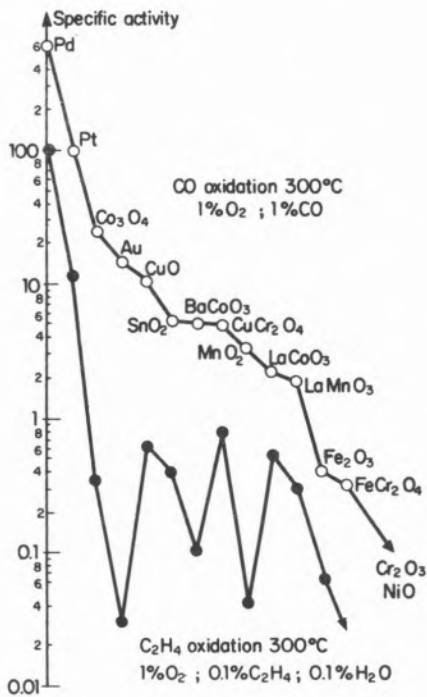


Fig. 3

Specific activity (by  $m^2$ ) of different elements for CO and  $C_2H_4$  oxidation (4)

For defining activity, the turnover number would be a more fundamental characteristic, but the site number can be difficult to define, particularly for oxides. Beyond, classification by activity is not the only basis for selection. The variation of activity with temperature – the apparent activation energy – can be a more important property if we consider cold starting and the transitory period of heating. It should be also emphasized that resistance to aging may be a more important property than fresh activity. Higher resistance of Pt than Pd to lead poisoning, for example, improves the practical interest of Pt.

Moreover, the classification by activity depends on experimental conditions due to the different kinetic expressions for each catalyst. The classification can then be quite different for different pressure or temperature. Considering the importance of kinetic differentiation, figure 4 schematically represents different types of kinetics

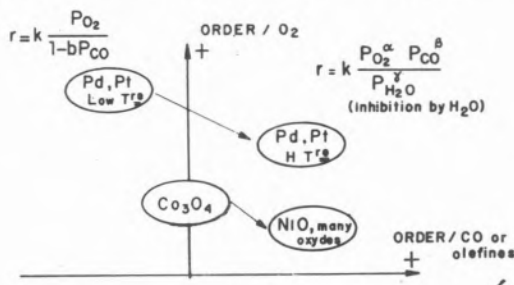


Fig. 4

Domain of variation of formal kinetics order as a function of active species and experimental conditions (4) (5) (6) (7)

observed for standard oxidation catalysts. For Pd or Pt, at low temperature, we observe a positive order for  $O_2$ , but a negative order for CO or olefin; in other terms, an inhibition by CO or olefins. But this inhibition disappears at high temperature. For oxides, we often observe kinetic laws with positive fractional orders for  $O_2$ , CO and olefins, and inhibition by  $H_2O$ . Formally, these results lead to the following rate equations :

– for Pt or Pd at low temperature,

$$r = k \frac{P_{O_2}}{1 + bP_{CO}}$$

with  $bP_{CO} \gg 1$ , at low temperature, and  $bP_{CO} < 1$  at high temperature, due to the decrease of  $b$ , the CO chemisorption coefficient.

$$\text{For oxides } r = k \frac{P_{O_2}^\alpha P_{CO}^\beta}{P_{H_2O}^\gamma}$$

From a fundamental point of view, these different kinetic equations reveal different mechanisms. From a practical point of view, they explain the quite different evolution of conversion, as a function of temperature, as illustrated by figure 5.

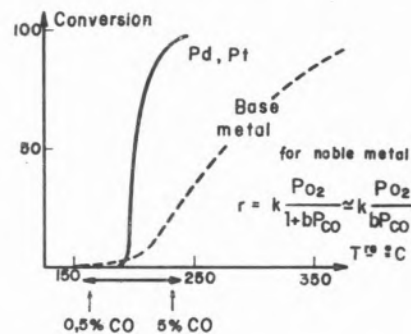


Fig. 5

Activity comparison of base metal and noble metal oxidation catalysts

For precious metals, the drastic increase in conversion corresponds to the elimination of inhibition by CO, by a decrease in the CO chemisorption coefficient,  $b$ . Such a property is particularly important for attaining the required rapid increase in performances during a cold start. The intervention of inhibition by CO appears clearly if we consider the influence of the CO percentage on the threshold temperature for the appearance of CO conversion, as illustrated by figure 5. When going from 0.5 to 5% CO, this temperature increases by  $100^\circ C$  (8). For base metal oxides, the variation in conversion with temperature is smoother, and overall performances are weaker.

For saturated hydrocarbons, the oxidation rate is generally weaker than for CO or olefins. With saturated hydrocarbons and  $H_2$ , inhibition is not observed, for these molecules are not so strongly chemisorbed on precious metals.

Moreover, the real case corresponds, of course, to the mixture of different hydrocarbons and CO, and leads to competition phenomena in their chemisorption, which can decrease the overall performances. The oxidation of SO<sub>2</sub> also has to be considered, due to the noxiousness of SO<sub>2</sub> for health and to the promotion of catalyst aging by the formation of sulfates as seen further on. Fortunately, at high temperature, this oxidation is thermodynamically limited, except, of course, for high concentrations of O<sub>2</sub>.

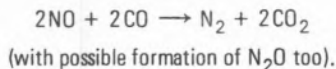
Finally, industrial applications generally including Pd and Pt, exist today and give excellent initial performances and sufficient resistance to aging.

#### 4. REDUCTION CATALYSTS

The NO reduction problem is much more complex and difficult than oxidation of unburned gases. An important factor of complexity comes from the complexity of the exhaust gases themselves, in which several reduction types of molecules exists. Catalytic Engineering principles lead to proceed by an analysis of each possible different elementary reactions, before describing the overall performances and the reactor conception: so, going by growing order of complexity, we shall describe :

- NO reduction by CO alone.
- NO reduction by H<sub>2</sub> alone.
- NO reduction by CO in the presence of H<sub>2</sub>O.
- NO reduction by hydrocarbons.
- NO reduction by CO + H<sub>2</sub>.
- Influence of O<sub>2</sub> on NO reduction.
- NO reduction by NH<sub>3</sub>
- NO reduction in the real atmosphere of exhaust gases.

##### 4.1. NO REDUCTION BY CO ALONE



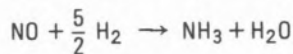
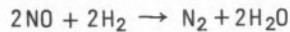
Many catalysts have been tested, and some classifications according to their activity have been proposed as shown below.

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Cu Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > UO > Cu<sub>2</sub>O > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiO > Pt > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MnO > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (9)
- Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > La<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.15</sub>CoO<sub>3</sub> > CuO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > LaCoO<sub>3</sub> (10)

A redox mechanism has been proposed to interpret the experimental results.

##### 4.2. NO REDUCTION BY H<sub>2</sub> ALONE

Two possible ways of evolution, both thermodynamically complete, are to be considered.



Due to the possible reoxidation of NH<sub>3</sub> into NO on an oxidation converter coming after the reduction converter, the best catalysts are those performing selective reduction of NO into N<sub>2</sub>. They will be called «selective catalysts».

Precious metals are quite active, but some of them, such as Pd and Pt, are not selective, while Ru, for example, is quite selective. In reality, the problem is much more complex, and it appears necessary to present, as is done in figures 6 to 10, the characteristics of

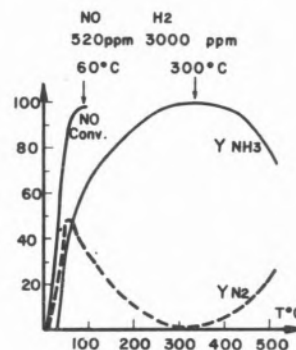


Fig. 6  
NO reduction by H<sub>2</sub>; Pt (or Pd) type catalyst.  
Total conversion of NO, and yields of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub> (2) (11)  
(Total conversion = Y<sub>NH<sub>3</sub></sub> + Y<sub>N<sub>2</sub></sub>)

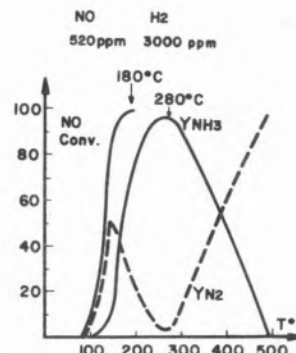


Fig. 7  
NO reduction by H<sub>2</sub>.  
Rh type catalyst (2) (11)

different types of catalysts, according to NO conversion and separate yield of N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>, as a function of temperature. Figure 6 shows the quite good activity of Pt (or Pd); but the yield of NH<sub>3</sub> is quite high, and N<sub>2</sub> appears selectively only above 600 °C. Figure 7 shows that Rh is also very active and that N<sub>2</sub> already appears selectively at the lower temperature of 400 °C. In figure 8, Ru appears like a rather «magic» catalyst, since activity and selectivity are quite good even at low temperature. Unfortunately, we shall see that the

volatility of its oxide severely hampers its use. Figure 9 shows that some base metals such as Ni, Ni-Cu or their oxides (nickel chromites for example) are in an intermediate position, rather similar to Rh. Numerous types of other base metal oxides have been investigated, as presented in figure 10. According to the only criterion of activity, the first four appear good, but selectivity criteria lead to the selection of only the first two.

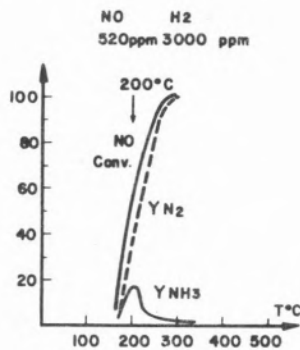


Fig. 8  
NO reduction by H<sub>2</sub>.  
Ru type catalyst (2) (11).

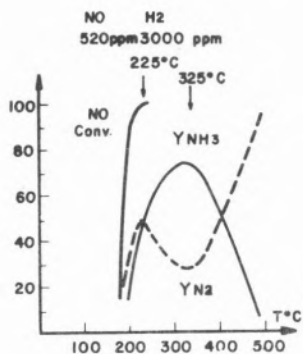
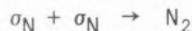


Fig. 9  
NO reduction by H<sub>2</sub>  
Ni Cr type catalyst  
Ni or  
Ni Cu (Monel) (2) (11)

The mechanism of the formation of both products, N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>, can be understood from figure 11 showing, from already formulated interpretation (13) (14), and in a simplified form, the evolutions in the chemisorbed phase. On these basis, NO can be chemisorbed associatively or dissociatively; H<sub>2</sub> is chemisorbed dissociatively. The first reaction occurs between chemisorbed NO and H<sub>2</sub>, to form chemisorbed nitrogen, σ<sub>N</sub>, and σ<sub>OH</sub>. Two σ<sub>OH</sub> give water and σ<sub>N</sub> is able to disappear in two different ways. One by reaction with another σ<sub>N</sub>, to produce molecular nitrogen :



according to a kinetic law such as :

$$r_1 = k_1 \sigma_N^2$$

Ni Cu Ni Cr	MOD	Cu Cr	Cu O	Ni O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe oxide
<b>ACTIVITY</b> Temperature for 90% Conversion						
200	225	275	280	425	480	480
← Active →						
<b>SELECTIVITY</b> Temperature for high N <sub>2</sub> selectivity						
450	480	700	630	500	400	700
← Selective →						
BAUERLE S H E L E F			KOBYLINSKI SHELÉF			

Fig. 10  
Activity and selectivity in NO reduction by H<sub>2</sub>, for oxide catalysts (2) (11) (12).

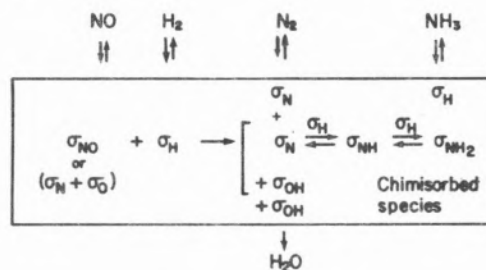
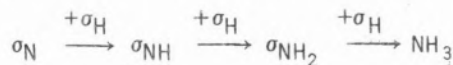


Fig. 11  
NO reduction by H<sub>2</sub> (evolution of adsorbed species)  
- Towards N<sub>2</sub> : r<sub>1</sub> = k<sub>1</sub> σ<sub>N</sub> · σ<sub>N</sub>  
- Towards NH<sub>3</sub> : r<sub>2</sub> = k<sub>2</sub> σ<sub>N</sub> · σ<sub>H</sub>

The other, by reaction with σ<sub>H</sub>, to produce NH<sub>3</sub> :



according to a kinetic law such as :

$$r_2 = k_1 \sigma_N \sigma_H$$

or even, may be, with a higher order with regard to σ<sub>H</sub>.

This mechanism explains the influence of partial pressure of NO or H<sub>2</sub> on the nitrogen selectivity. An increase in NO partial pressure, more or less increases selectivity towards N<sub>2</sub>. This, results from the increase in chemisorbed NO concentration, and therefore in σ<sub>N</sub>, so as to increase selectively r<sub>1</sub> (the second order reaction in σ<sub>N</sub>) with regard to r<sub>2</sub> (the first order reaction in σ<sub>N</sub>) (15) (16). The reverse effect is of course observed for a hydrogen pressure increase, and results only in enhancing r<sub>2</sub> = σ<sub>N</sub> σ<sub>H</sub>.

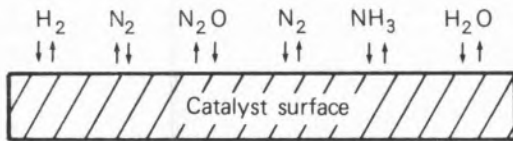
According to these interpretations, the best catalysts for nitrogen selectivity are those that chemisorb NO most strongly. Ru is known to strongly chemisorb NO (16), and may even, do so dissociatively to produce σ<sub>N</sub> and σ<sub>O</sub>, as opposed to Pt. Beyond, considering the high thermodynamic constant of the decomposition of NH<sub>3</sub> at



temperatures higher than 250°C, all catalysts active for this decomposition must have good selectivity towards N<sub>2</sub> above 250 °C. Effectively, the best catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition (Ni, Ru) are selective catalysts for NO reduction by H<sub>2</sub> (14).

In conclusion, the mechanism described here, can altogether take into account the effect of NO chemisorption and the intervention of activity for ammonia decomposition.

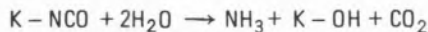
An important point is that such interpretation has led to the designing of dual catalysts, by associating one active and one selective component, such as in Pt-Ni, which seems to be a good catalyst. We can remark that the mechanism can also take into account the possible formation of N<sub>2</sub>O. This product appears as an intermediate between NO and N<sub>2</sub>, in a sort of «rake-like» scheme (17) as illustrated hereunder :



#### 4.3. NO REDUCTION BY CO IN THE PRESENCE OF H<sub>2</sub>O

The introduction of H<sub>2</sub>O decreases the desired selectivity for N<sub>2</sub>, i.e. increases the parasite selectivity for NH<sub>3</sub>. Two explanations have been proposed :

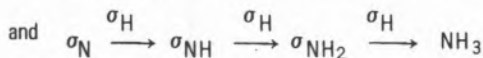
- 1) One involving the so-called isocyanate mechanism. Hydrolysis of the chemisorbed isocyanate formed from CO + NO leads to NH<sub>3</sub> (18) :



- 2) One involving the formation of chemisorbed hydrogen,  $\sigma_H$ , by the water gas-shift reaction, (W.G.S.R.) and the reaction of this highly reactive form of hydrogen to form NH<sub>3</sub> :



with H<sub>2</sub> appearing as  $\sigma_H$  in the chemisorbed phase :



An argument in favour of this last mechanism seems to be the increase toward NH<sub>3</sub> selectivity, by H<sub>2</sub>O addition on active catalysts for W.G.S.R. (2) (19).

#### 4.4. NO REDUCTION BY HYDROCARBONS

Within the limit of the simple ideas imposed by such a general review, hydrocarbons can be considered as being weakly active for NO reduction. This can be explained by their highly difficult dissociative chemisorption, giving small concentrations of chemisorbed hydrogen. Indirect action, by means of steam reforming, giving chemisorbed or molecular hydrogen, also seems to be of little importance.

#### 4.5. NO REDUCTION BY H<sub>2</sub> + CO

The addition of CO to H<sub>2</sub> would seem to be a way to improve the selectivity towards N<sub>2</sub>, compared with the selectivity observed with H<sub>2</sub> alone, due to the sole production of N<sub>2</sub> for NO reduction by CO. Such an improvement is not observed, and moreover the complex influence of CO depends on the catalytic species.

Firstly, figure 12 shows that CO brings on a strong kinetic inhibition

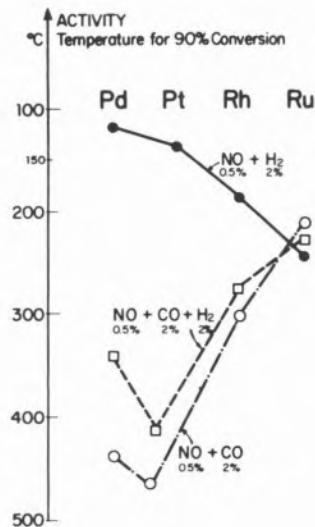


Fig. 12

Activity of precious metals in NO reduction : by H<sub>2</sub>, CO and CO + H<sub>2</sub>

in the NO reduction rate with Pd and Pt (16). On the contrary, no inhibition appears with Ru and inhibition is weak with Rh. Such phenomena would result from the characteristics of the competition in the chemisorption between CO and NO. On Pd and Pt, NO is displaced by strongly chemisorbed CO; on Ru, more strongly chemisorbed NO is only weakly removed. Secondly, authors have observed that CO introduction reduces the selectivity towards N<sub>2</sub> on Ru, and can enhance it on Pd and Pt (15). The explanation would be that on Ru an even small (due to strong chemisorption of NO) removing of  $\sigma_N$  by  $\sigma_{CO}$ , would decrease N<sub>2</sub> formation

$$(r_1 = k_1 \sigma_N^2)$$

compared with NH<sub>3</sub> formation

$$(r_2 = k_2 \sigma_N \sigma_H),$$

while NO conversion hardly remains affected. On Pd or Pt, the removing of  $\sigma_N$  should also produce reducing effect on selectivity toward N<sub>2</sub>. But even in the absence of CO this selectivity is quite low, and so not able to be decreased by the strong CO competitive chemisorption. On the contrary the strong chemisorption of CO would be responsible for some direct NO reduction by CO, giving only N<sub>2</sub>. This discussion essentially concerns selectivity in a certain range of relatively low temperatures.

At temperatures higher than 500°, selectivity towards N<sub>2</sub> is also governed by the catalytic decomposition of NH<sub>3</sub>, which may depend weakly (or differently) on CO chemisorption.

Although all the above described results cannot be extended to other catalytic formulas, they clearly show the intervention of competition of chemisorption between CO and H<sub>2</sub>. Maybe also they give some arguments to attribute an essential role to molecular or chemisorbed hydrogen, in the NO reduction by the mixture of all exhaust gases.

#### 4.6. INFLUENCE OF OXYGEN ON NO REDUCTION

At first view, one might think that O<sub>2</sub> would decrease the reducing power of the medium and, as such, decrease the performances. Figures 13 and 14 present results obtained on different catalysts,

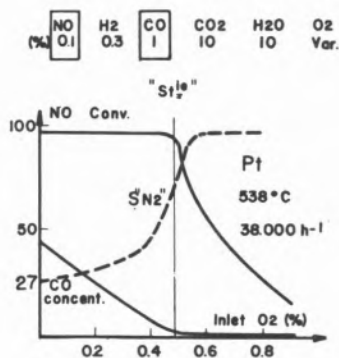


Fig. 13

Effect of O<sub>2</sub> in NO reduction on Pt (20)

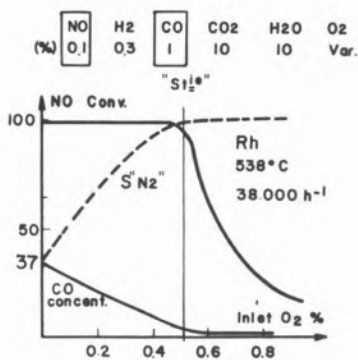


Fig. 14

Effect of O<sub>2</sub> in NO reduction on Rh (20)

with simulated feeds containing increasing percentages of O<sub>2</sub>. Figure 13 shows that with Pt, O<sub>2</sub> does not decrease the NO conversion until a stoichiometric percentage is attained (20). Beyond this value, a decrease in conversion is observed. The interesting point is that selectivity towards N<sub>2</sub> increases regularly. Figure 14 shows that with Rh the same results are observed concerning the activity and also qualitatively concerning the selectivity towards N<sub>2</sub>. But, here, N<sub>2</sub> selectivity starts from a higher value, and is much more enhanced

than for Pt, when the O<sub>2</sub> percentage increases. Similar results are also observed for Ir, Ni-Cu and Cu.

These quite interesting results can be interpreted on the basis of the previously described mechanism, as shown in figure 15. The

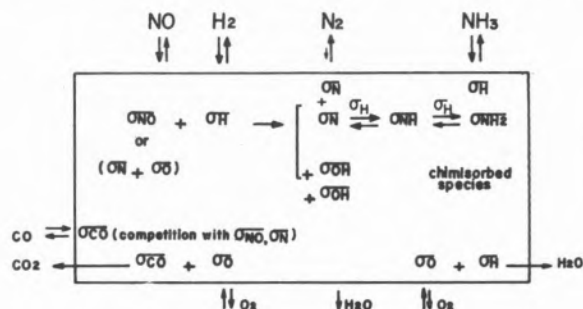
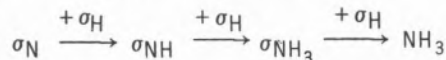


Fig. 15

Influence of O<sub>2</sub> (and CO) in NO reduction

- CO :  $\sigma_{CO}$  reduces N<sub>2</sub> selectivity.
- O<sub>2</sub> : a) Under stoichiometrie :  $\sigma_O$  enhances N<sub>2</sub> selectivity by decreasing  $\sigma_H$  and  $\sigma_{CO}$ .
- b) Excess of O<sub>2</sub> :  $\sigma_O$  reduces, then cancels NO conversion.

chemisorption of molecular oxygen creates  $\sigma_O$  entities, and  $\sigma_O$  reacts with  $\sigma_H$  to produce  $\sigma_{OH}$ , then water. It is understandable that the resulting decrease in  $\sigma_H$  would preferentially affect the overall rate of successive reactions leading to NH<sub>3</sub>



rather than the rate of NO conversion



As long as  $\sigma_H$  remains at a sufficiently high level, the NO conversion may be practically unaffected, while NH<sub>3</sub> formation could be appreciably reduced. This corresponds to the situation observed with Pt or Rh, for low oxygen partial pressure. Of course, when the oxygen pressure, and consequently  $\sigma_O$ , became too high, the drastic decrease in  $\sigma_H$  decreases NO conversion, while selectivity remains excellent toward N<sub>2</sub>. We must note that beyond this effect on  $\sigma_H$  reduction, the chemisorbed oxygen,  $\sigma_O$ , can also eliminate  $\sigma_{CO}$ , whose possible inhibiting power on nitrogen formation has been pointed out above.

#### 4.7. NO REDUCTION BY NH<sub>3</sub>

This reaction can be explained by the previously invoked mechanism. Moreover, ammonia oxidation leads not only to NO, but also to N<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O by possible selective oxidation.

#### 4.8. NO REDUCTION BY EXHAUST GASES

In spite of the complexity of the reactive medium, it seems possible to find again some of the properties described above with elementary reactions. The selective catalysts toward N<sub>2</sub> are those

selective with  $H_2$  alone. The catalysts active for W.G.S.R. appear to make  $NH_3$  formation, possible, perhaps by way of CO conversion to chemisorbed hydrogen. Sufficiently weak oxygen concentrations improve selectivity toward  $N_2$ , without much decreasing the activity.

Finally this fundamental knowledge enables a choice to be made of the best catalytic formulas, of the best operating conditions, and of converter conception as will now be presented.

## 5. APPLICATION TO CONVERTER CONCEPTION

The fundamental performances described above lead, as an application of catalytic engineering principles, to different converter conceptions.

I want, first of all, to mention the two most common geometric forms of industrial catalysts: i) pellet form, which is used, for example, by General Motors with Rhone Poulenc alumina pellets; ii) monolithic form, which is used, for example, by Ford with an Engelhard catalyst (PTX catalyst).

In this latter case, the non-porous honey-comb structure is generally covered by what is called a wash-coat, i.e. a porous material, acting as the carrier of the active species. The diffusion path along the pores is longer through pellets, than through the wash-coat, but this is balanced, or overbalanced, by the higher surface area of pellets. Many other problems are involved in making a comparison between these two solutions, but they would need more time for discussion.

### 5.1. OXIDATION CONVERTER

For such a simple converter, the existing industrial solutions give satisfying results, except maybe, for  $SO_3$  formation, in the presence of excess oxygen.

### 5.2. DUAL-CATALYST CONVERTER

Figure 16 presents its conception, based on the separation of the two functions desired.

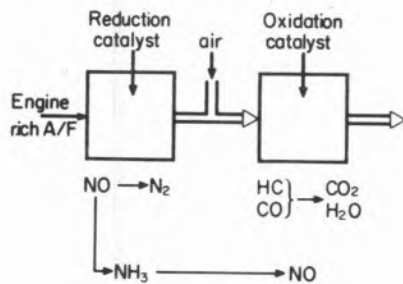


Fig. 16

Dual-catalyst converter (ammonia problem)

- 1) The first converter is designed to selectively reduce NO into  $N_2$ , for an engine working with rich conditions. This leads to using the previously described selective catalysts.
- 2) The second converter is designed to achieve the complete

oxidation of unburned gases, by the aid of secondary air injection.

For steady-state conditions, each converter assumes its own function. But for cold engine starting, the first converter is not able to start the catalytic reduction and even slackens the heating rate and the starting of the oxidizing converter.

Consequently, the secondary air is switched towards the first converter during the beginning of such a driving cycle, to achieve the oxidation in the first converter. Of course, the catalyst of this converter must be active for oxidation as well as for reduction.

The advantage of a dual converter comes from the relative separation of the two functions, which allows a specific optimization for each of them. But several drawbacks are introduced which concern :

- a) The high total quantity of catalyst and high pressure drop.
- b) The economic penalty for rich feeding.
- c) The need for alternating working conditions for the first converter. This would be peculiarly harmful with Ru catalyst, due to the volatility of Ru oxides. But, for any catalyst, alternating oxidizing and reducing conditions can induce detrimental structural strains.
- d) The difficulty to avoid in the first converter, the formation of  $NH_3$ , which is converted back into NO in the oxidizing converter.
- e)  $SO_3$  formation in the oxidizing converter.

### 5.3. THREE WAY CATALYTIC CONVERTER

To avoid the drawbacks of the dual converter, the idea soon arose to bring about, in a single converter, by means of one efficient catalyst, the complete transformation of exhaust gases into  $CO_2$ ,  $H_2O$  and  $N_2$ . This is, of course, possible with an infinitely active catalyst and by feeding the engine at the stoichiometric value ( $A/F \approx 14.5$ ). Such a catalyst would have to promote three reactions: NO reduction, CO oxidation and hydrocarbon oxidation in the complex atmosphere of exhaust gases (hence the name three-way catalyst).

Figure 17 shows what performances can be observed for NO and CO

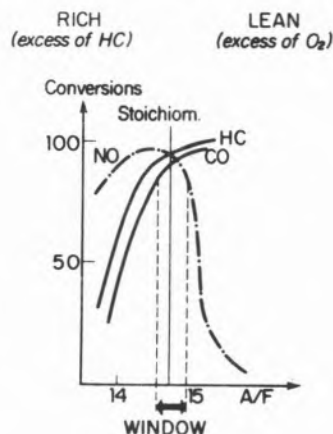


Fig. 17

Performances of a 3 way catalyst, as a function of A/F ratio

conversion, as a function of A/F for a real catalyst having mean performances.

For A/F under the stoichiometric value, NO reduction is high, but CO oxidation becomes limited by the lack of O<sub>2</sub> in this reductive medium. When A/F increases towards excess of O<sub>2</sub>, the CO conversion increases and NO reduction decreases.

A «window» can be defined as the A/F interval allowing 80% conversion for all transformations, as presented in figure 17. The quality of the catalyst will be characterized by the window width, by considering, of course, not only CO, but hydrocarbon oxidation. With a simple catalyst, this width can have the excessively low value of 0.1 to 0.3 A/F units. But the window can be enlarged by the association of several different catalytic elements. On the rich side, highly active elements for oxidation, such as Pt and Pd, are desirable, with the risk of inducing NH<sub>3</sub> formation by NO reduction. On this side, besides, the difficult CO elimination can be improved by active elements for the water-gas shift reaction, again with the risk of inducing NH<sub>3</sub> formation from NO :



On the lean side, highly active elements for NO reduction in the presence of oxygen, are desirable. We have shown with some detail (figure 14) that Rh can be considered as one of them. On the lean side, besides, NO reduction produces mainly N<sub>2</sub>.

To maintain the engine inside the window, the motor feed must be regulated. This is done by means of a sensor, detecting O<sub>2</sub> concentration in the exhaust gases, and acting by a feedback signal on the motor injection (figure 18). Electronic injectors are more efficient than carburetors for such calibrated injection.

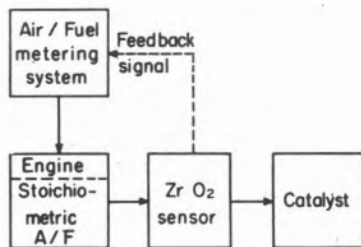


Fig. 18

Three-way catalyst closed-loop

Compared with dual converters, three-way catalyst converters have several advantages :

- a smaller quantity of catalyst for the same efficiency, and hence a smaller pressure drop,
- a much better elimination of NH<sub>3</sub> formation and of its reoxydation into NO,
- an elimination of SO<sub>3</sub> formation.

But, of course, some difficulties remain, which are :

- the obligation to work inside a narrow window of A/F variation, which needs a rather complex regulation of the feed,

- the possible intensive aging and loss of performances, which are understandable if we consider the high level of performances required for the fresh catalyst.

#### 5.4. COMPLEX THREE-WAY CATALYST

To improve the performances of a three-way catalyst and particularly to enlarge the A/F window, the idea arose of adding a metal capable of storing excess oxygen under lean conditions and to give this oxygen back under rich conditions.

Such a metal does not act like a catalyst but by via the following stoichiometric gas-solid reaction :

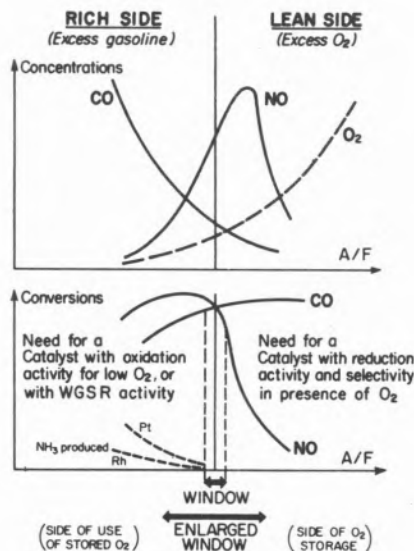
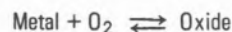


Fig. 19

Simple window for a three-way catalyst. Enlarged window by addition of a metal capable of storing and giving back oxygen

Figure 19 gives an illustration of possible window enlarging. Of course, the quality of the performance depends both :

- On the capacity of O<sub>2</sub> storage,
- on the rate of the two reverse gas-solid reactions,

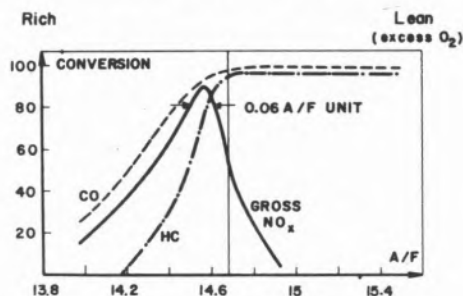


Fig. 20. A

3 way-complex catalyst. Performances without modulation. 538 °C GHSV 50.000 h<sup>-1</sup>.

— and on the structural resistance of the metal (and oxide) to the strains induced by such alternating transformations.

As an illustration, figure 20 presents an example, borrowed from the

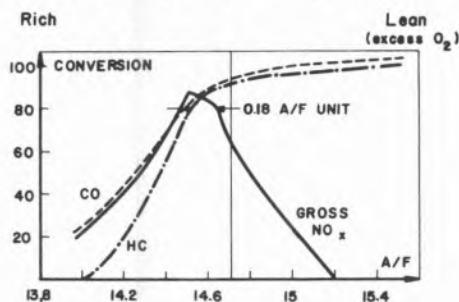


Fig. 20. B

3 way-complex catalyst. Performances with sawtooth modulation of 1.0 Hz and 1 A/F amplitude

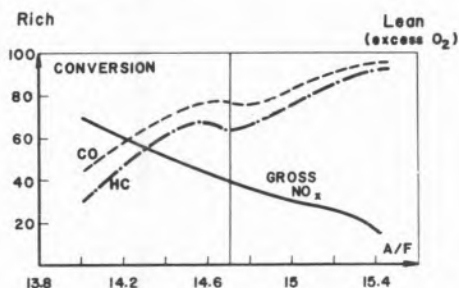


Fig. 20. C

3 way-complex catalyst. Performances with sawtooth modulation of 0.1 Hz and 1 A/F amplitude

literature, of performances obtained with such catalysts (21). The three cases correspond respectively to steady-state conditions and to two types of modulation, simulating temporary ventures into the lean or rich side.

## 6. AGING

Catalytic performances must, of course, be maintained for a sufficiently long time. The Federal Clean Air Act, for example, fixes at 50,000 miles the distance along which the norms are to be obeyed. Studying this problem of stability, or of aging, leads to a one degree rise in the level complexity. Why? Because in addition to the complexity encountered for activity and selectivity problems, there are several ways of aging that, moreover, are often difficult to disentangle.

- 1) Aging by mechanical breaking, whose importance is easily understandable for cars.
- 2) Aging by thermal sintering, due to the high temperature attained in converters. Sintering can concern the different elements of the catalyst:
  - a) The carrier, although thermally stable carriers exist to day,

such as special aluminas of relatively high surface area (50 to 100 m<sup>2</sup>/g) (22).

- b) The deposited metal, whose crystallites can grow according to quite complex laws, depending on the atmosphere surrounding the catalyst (23).
  - c) The catalyst itself, when in an unsupported form, such as for oxides. Some associations, in mixed oxides, considerably increase the resistance to aging (24).
- 3) Aging by chemical and structural modifications. Some well known examples are the deactivation of supported cobalt or copper oxides by their reactions with alumina carriers, to give inactive spinels (25).
  - 4) Aging by volatilization. A well known example concerns the elimination of Ru in oxidative media, by the volatilization of some Ru oxides. Numerous ways of stabilization have been tried without clear success, i.e. alloying with other metals, or incorporation into peculiar structures such as perovskites (26) (27). Another example concerns the formation of volatile halides or oxyhalides of catalytic metal, with halogens coming from the gasoline.
  - 5) Aging, finally, due to poisoning by various elements contained in the fuel, which can be essentially lead, phosphorus, halogens, sulfur, etc. ... Lead is added gasoline as T.E.L. ou T.M.L., to improve octane number. Halogens are added to eliminate lead oxides as volatile lead halides. Phosphorus compounds give detergent properties to the fuel. Sulfur compounds come from insufficient desulfuration of gasoline. I shall describe only, and even briefly, this type of aging, which is quite complex itself due to the numerous parameters of action. Indeed, the poisons are various and can act differently, according to the catalyst nature, the atmosphere surrounding the catalyst, the temperature, the converter type, and so on.  
This description will be made solely for oxidation catalysts, for which a more complete investigation has been made. Then, the overall evolution of performances, during aging, in the case of a three way catalyst, will be presented.

### 6.1. AGING FOR OXIDATION CONVERTERS

It can be useful to disentangle the specific effects of each poison, before seeing the influence of their association which, of course does not necessarily proceeds according additive laws. In each case one would have to determine the nature of initial poison compounds, which governs their possibility of diffusion towards the external catalyst surface, then into the catalyst pores. Considering lead compounds, for example, they are initially in the form of quite small solid particles of lead oxide which can be deposited on the periphery of the catalyst. But they can be quickly transformed into volatile lead halides, and so became, able to penetrate into the catalyst pores. Then, the nature of poisoning has to be examined, i.e.: simple geometric contamination, or chemical poisoning which can be irreversible (therefore cumulative) or reversible (therefore depending on partial pressure of poison compounds). Such properties depend on the geometric position, on the nature, and the stability of poison

compounds fixed on the catalyst surface. Considering phosphorous or sulfur compounds, for example, they act differently, if they are in the form of volatile oxides or in the form of much more stable (and so more harmful) compounds, such as phosphates, sulfates, oxyhalides, etc., formed by eventual combination with the carrier, the metal, the lead, etc. ... Moreover, aging can be quite different for the oxidation of CO or of each hydrocarbon. Generally, but not always, we can consider that hydrocarbon oxidation is more reduced than CO. For all these reasons, it appears impossible, today, to present a synthetic review of aging, even limited to oxidation catalysts. But it seems possible to illustrate, by some examples, some typical aspects of this aging.

It has to be noticed that the works of different authors make extensive use of the simulation concept, and this in two directions. One direction concerns the aging phenomenon itself, by use of synthetic mixtures (or gasoline) containing the studied poisons, and by performing aging in laboratory tests or in burners as well as in engines. The second direction concerns the measurement of catalytic performances, before and after aging, as already presented.

— For aging with lead compounds alone, researchers have shown, for example, the great difference in sensitivity that can exist between elements such as Pt or Pd, as illustrated by figure 21

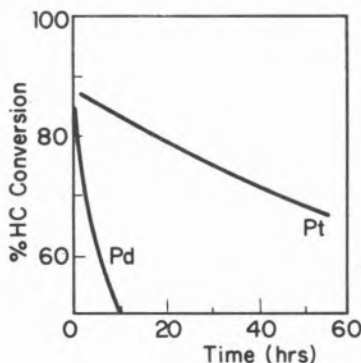


Fig. 21

Resistance of platinum and palladium to poisoning by 0.4 g Pb/gal fuel.

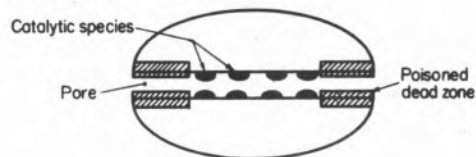
Catalyst: 1000 cm<sup>2</sup> 0.1% Pt or 0.1% Pd on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 550°C

(28). Higher poisoning of Pd has been interpreted as the harmfulness of mutual solubility of Pd and Pb oxides (29).

Moreover, the quite harmful effect of preferential deposition of lead at the periphery of the catalyst has been observed and interpreted as illustrated by figure 22. The inactivity of pore mouths leads to the complete limitation of the overall rate of oxidation, by diffusion through the «dead zone». The fundamental consequence of this, is a very low apparent activation energy in the high temperature range (figure 23). The practical consequence is the impossibility of reaching total conversion, even by using quite high temperatures, as shown by figure 24 (27).

— For aging with phosphorous compounds alone, many researchers have found a higher poisoning effect than with lead compounds

### PELLETS (high limitation)



### WASH-COAT OF MONOLITHS (lower limitation)

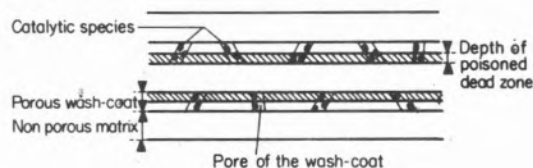


Fig. 22

Pore mouth poisoning inducing diffusional limitation

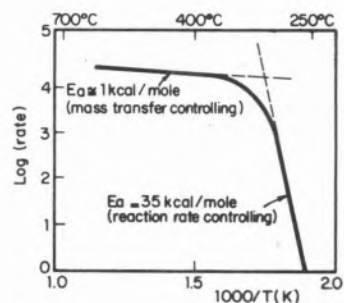


Fig. 23

Arrhenius plot for a lead-poisoned catalyst after 250-hr accumulation using fuel with 0.1 g Pb/gal

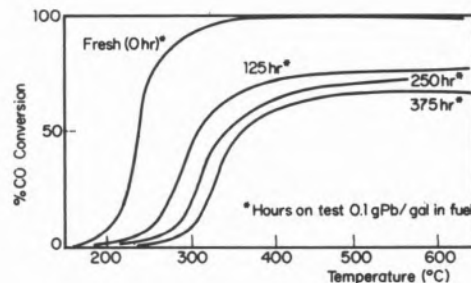


Fig. 24

Laboratory evaluation of a lead-poisoned Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst GHSV: 90,000/hr<sup>-1</sup>; lead accumulation: 0.1 g Pb/gal; converter: 2300 cm<sup>2</sup> radial flow at 590°C

alone, as shown by figure 25 (30). Moreover, it appears in these works that phosphate compounds, formed by combination with the carrier, are accumulated more clearly than for lead compounds, at the periphery, hence the greater reduction in activity.

— With both lead and phosphorus, some researchers have found a

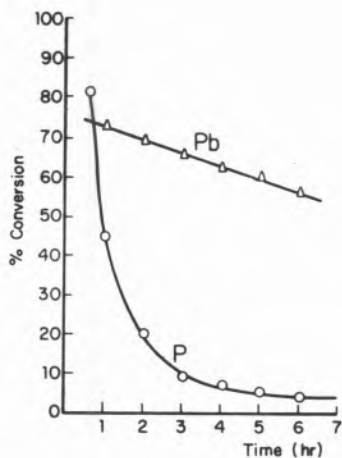


Fig. 25

Typical poisoning deactivation curves simulated experiments; O, phosphorus and  $\Delta$ , lead

weaker poisoning effect than with each one separately (30). This can be due to the formation of less harmful lead phosphate. But it seems that some controversy then exists about the experimental facts themselves.

- Sulfur is undesirable because it leads to the formation of stable sulfates with base metals constituting the catalyst or with lead from the gasoline (figure 26) (31).

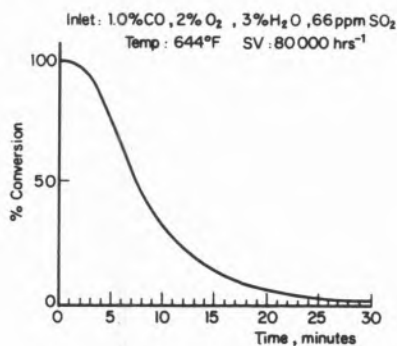


Fig. 26

Decrease in the oxidation of CO upon addition of 66 ppm of  $SO_2$  to the inlet stream as a function of time

We must recall that in spite of thermodynamic limitations, the use of excess oxygen can lead to  $SO_2$  oxidation into  $SO_3$ .

- Concerning halogens, the phenomena seem complex. According certain authors (3) (32), halogens alone, would lead solely to a reversible poisoning effect; in other words to kinetic inhibition, which would disappear by the elimination of these poisons in the feed. According to others, they also lead to metal elimination as volatile oxyhalides or carbonylhalides. Some comparison can be made with the influence of halogen compounds on the Pt/ $Al_2O_3$  catalyst used in catalytic reforming, on which halogens can lead both to the elimination of Pt and to its redispersion, depending on the experimental conditions. We recall that, by combination

with lead, halogens make it possible for volatile lead halides to penetrate into the pores. This gives an altogether much more uniform distribution of lead on the catalyst surface, and an increase in the total fixed lead. The final result is, however, weaker aging than with pore mouth contamination. This can be understood on the basis of the greater harmfulness of the rate limitation by diffusion through dead pore mouths.

- The influence of temperature on poisoning is complex, although some interpretations can be proposed. Some researchers have shown that aging decreases when temperature poisoning increases, as illustrated by figure 27 (33). Some others have found an

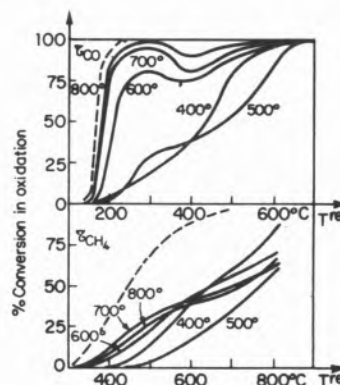


Fig. 27

Catalyst with 0.08% Pd on alumina carrier. Activity after aging during  $30h$  in a burner at different temperatures (0.25 g/l Pb; 1 Cl - 0.5 Br). Laboratory activity test for VVH =  $30,000 h^{-1}$

- - - activity for the fresh catalyst
- activity after aging

enhancement of aging when temperature increases (30). These results can be reconciled by considering the range of stability of poison compounds. As long as the temperature is lower than the limit at which the instability of poison compounds appears, aging increases with temperature, by some kinetic effect. When we reach the range of thermal instability of poison compounds, aging can decrease with temperature. Such an explanation concerns rather the irreversible poisoning. For reversible poisoning, the decrease with temperature can be due to the decrease in the adsorption coefficient of the poison with temperature. Anyway, such a beneficial effect of high temperature is in line with the often claimed possibility of restoring some activity to a partially spent catalyst by forcing it to work, temporarily, at quite a high temperature (28). Of course thermal sintering can intervene at the same time, and this may be an irreversible aging factor when temperature increases.

- Interesting comparisons between sensitivity to sulfur and lead poisoning, of noble metal and base metal oxide have also been made by several researchers (3). It appears that noble metals are weakly sensitive to sulfur (for thermodynamic and maybe kinetic reasons), but that their low percentage, leads them to be sensitive to lead poisoning. On the contrary, base metal oxides are highly sensitive to sulfur (by stable sulfate formation), but their high percentage makes them weakly sensitive to lead poisoning.

In conclusion, all research done on poisoning, and, more generally, aging now casts some light on the comprehension of these problems and provides some means of action to reduce deactivation.

In this way we can see that industrial oxidation catalysts, having excellent activity and stability qualities, have been manufactured. They are used in the U.S.A. and Japan to help out in respecting the standards that now exist in these two countries, concerning maximum CO and hydrocarbon emission rates.

## 6.2. AGING FOR THREE-WAY CATALYSTS CONVERTERS

Only two types of information will be presented. One is taken from a publication accurately describing rigorous experiments with three-way catalysts (21). Two others come from a patent or technical paper (34) (35).

In the first one, I have chosen an example, for a given three-way catalyst, of how aging evolves in reduction and oxidation, as a function of the redox potential, which is a parameter that is quite similar to the A/F ratio. The performances are presented for three states of operating, i.e. for a fresh catalyst; after simulated driving for 40,000 km with lead-free isooctane; and after simulated driving for 40,000 km with isooctane containing 7.93 g/m<sup>3</sup> Pb, 0.56 g/m<sup>3</sup> P, and 0.02 wt % S. Figure 28 shows that aging in the absence of lead induces a narrowing of the window from 0,3 A/F unit to 0.1 A/F unit, while with lead it is impossible to obtain conversions higher than 70 %, for both types of reaction. These results show how difficult it can be to maintain performances within the specifications that governments want to have obeyed.

However, several affirmations appear here and there, by which authors affirm that they have overcome the problem of aging. In a patent by Du Pont (34), a catalyst with a perovskite structure, A B O<sub>3</sub>, such as for example (S<sub>r</sub> L<sub>a</sub>) (Co Ru)<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, with 1-20 % of the B sites occupied by Ru or Pt, is claimed to have excellent performances for reduction and oxidation. Moreover these performances are apparently maintained during a run of 1000 hr with a lead containing gasoline. Another item from the Los Angeles Times (35) tells us that a three-way catalytic converter on a Volvo car has

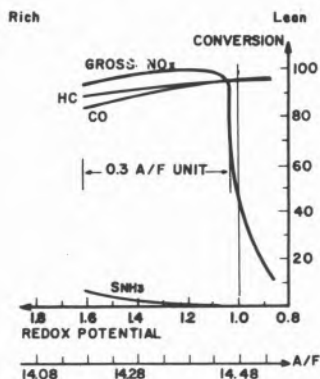


Fig. 28. A

3-way catalyst ; 550 °C ; 60.000 h<sup>-1</sup> . Effect of A/F on conversion. Fresh catalyst.

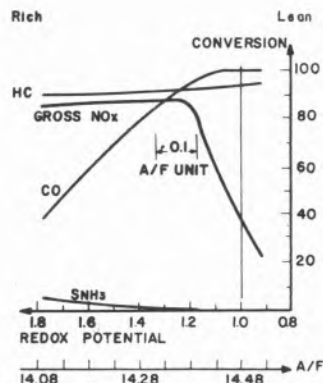


Fig. 28. B

3-way catalyst ; 550 °C ; 60.000 h<sup>-1</sup> . Effect of A/F on conversion. Aged catalyst (lead-free iso-octane, 40 000 km)

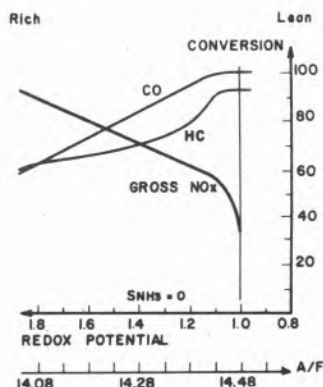


Fig. 28. C

3-way catalyst ; 550 °C ; 60.000 h<sup>-1</sup> . Effect of A/F on conversion. Aged catalyst (iso-octane with 7.93 g/m<sup>3</sup> Pb, 0.56 g/m<sup>3</sup> P, 0.02 wt % S)

performed over a 50,000 mile span at pollution levels lower than required by federal regulations. This catalyst is reputedly made of Pt and Rh to achieve both oxidation and reduction. But it seems that a key question was whether this three-way converter could be adapted to cars with the carburetors found in most American models.

Of course, as far as lead contamination is concerned, another way to reduce aging consists in reducing the lead percentage in gasoline. The problem of a balance between the two solutions is both quite simple and quite complex. It is quite simple in its principle, for we just have to calculate, or estimate, the right economic balance between the cost attributed to aging problems in the presence of lead, and the cost for obtaining high-quality lead-free gasoline. To solve this problem of optimization, we must of course take into account the known fact that the «first» percentages of lead addition (leading thus to slight aging) lead to a greater improvement in antiknock properties, than the ultimate percentages. In a symmetrical way, the «first» improvement, by increasing the proportion of light isoparaffins and of aromatics, in a lead-free gasoline, is less costly than the ultimate one. On the other hand the real problem is quite complex for the following reasons :



- It is difficult to estimate the exact resistance to aging in the presence of lead for each catalyst.
- The production of high antiknock gasoline, in the absence of lead, would lead to a small revolution in the refinery scheme. Moreover, such gasoline could cause health problems due to the high percentage of aromatics.
- All this helps to feed the understandable opposition of the lead industry to lead elimination.

In conclusion, the complex, but not unsolvable, problem of the catalytic control of automobile emissions is governed by the balance between several variable factors. Of course the optimization criterion is the economics of the whole system. At the same time, the price of health must be taken into consideration, but this would make up the subject for another talk. At any rate, through the Minotaur's labyrinth of catalytic emission-control, Catalytic Engineering appears as Ariadne's thread which acts as the guide to attaining the most effective route. At the same time, it is nice to see that this extremely applied type of research makes extensive use of all fundamental knowledge acquired in the field of catalysis.

#### REFERENCES

1. J. WEI, *Advances in Catalysis*, Vol. 24, Academic Press (1975).
2. M. SHELEF, *Catalysis Reviews*, Vol. II, Marcel Dekker (1975).
3. J. W. HIGHTOWER, *Preparation of Catalyst. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Brussels (1975). Elsevier (1976).
4. Y. F. YU YAO, *J. Catal.* 39, 104 (1975).
5. Y. MORO-OKA, Y. MORIKAWA and A. OZAKI, *J. Catal.* 7, 23 (1967).
6. Y. MORO-OKA, SYOJITAN and A. OZAKI, *J. Catal.* 17, 125 (1970).
7. T. MATSUSHIMA, D. B. ALMY, D. C. FOYT, J. S. CLOSE and J. M. WHITE, *J. Catal.* 39, 277 (1975).
8. M. PRIGENT, *Internal Report* (Institut Français du Pétrole).
9. M. SHELEF and J. T. KUMMER, *Proceedings 62nd Annual Meeting AIChE*, Nov. (1967) Washington.
10. M. W. CHIEN, I. M. PEARSON and KEN NOBE, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 14, 131 (1975).
11. G. L. BAUERLE and KEN NOBE, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 13, 185 (1974).
12. T. P. KOBYLINSKI and B. W. TAYLOR, *J. Catal.* 31, 450 (1973).
13. M. SHELEF and H. S. GANDHI, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11, 1 (1972).
14. K. C. TAYLOR and R. L. KLIMISCH, *J. Catal.* 30, 478 (1973).
15. M. SHELEF and H. S. GANDHI, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11, 393 (1972).
16. T. P. KOBYLINSKI and B. W. TAYLOR, *J. Catal.* 33, 376 (1974).
17. P. BOUTRY and R. MONTARNAL, *Compte Rendu Acad. Sc.* 263, Série C, 1102 (1966).
18. M. L. UNLAND, *J. Catal.* 31, 459 (1973).
19. M. SHELEF and H. S. GANDHI, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 13, 80 (1974).
20. K. C. TAYLOR, *The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides* p. 173, Edited by KLIMISCH and LARSON Plenum Press (1975).
21. H. S. GANDHI, A. G. PIKEN and M. SHELEF, S. A. E. 76 O201, *Automotive Engineering Congress Detroit Michigan* (1976).
22. R. GAUGUIN, M. GRAULIER and D. PAPEE, *Catalysts for the Control of Automotive Pollutants Advances in Chemistry, Series 143*, American Chemical Society (1975).
23. *Sintering and Catalysis, Materials Science Research, Vol. 10*, Edited by KUCZYNSKI Plenum Press (1975).
24. C. A. LEECH and L. E. CAMPBELL, *Catalyst for the Control of Automotive Pollutants, Advances in Chemistry, Series 143*, A. C. S. (1975).
25. J. C. SUMMERS and R. L. KLIMISCH, *Fifth International Congress of Catalysis Miami (1972) Paper 15*.
26. W. A. MANNION, K. AYKAN, J. G. COHN, C. E. THOMPSON and J. J. MOONEY, *Catalysts for the Control of Automotive Pollutants, Advances in Chemistry, Series 143*, A. C. S. (1975).

27. R. L. KLIMISCH and J. M. KOMARMY. The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides. Plenum Press (1975).
28. R. L. KLIMISCH, J. C. SUMMERS and J. C. SCHLATTER. Catalysts for the Control of Automotive Pollutants. Advances in Chemistry, Series 143. A. C. S. (1975).
29. F. L. WILLIAMS and K. BARON. J. Catal. 40, 108 (1975).
30. G. J. K. ACRES, B. J. COOPER, E. SHUTT and B. W. MALERBI. Catalysts for the Control of Automotive Pollutants. Advances in Chemistry, Series 143. A.C.S. (1975).
31. J. T. KUMMER. Catalysts for the Control of Automotive Pollutants. Advances in Chemistry, Series 143. A. C. S. (1975).
32. K. OTTO and C. N. MONTREUIL. Environmental Science and Technology 10, 154 (1976).
33. M. PRIGENT and A. SUGIER. V Ibero American Symposium on Catalysis, July 1976, Lisbon.
34. U. S. P. 3,897,367.
35. LOS ANGELES TIMES. Sun. May 30 1976 E-10-295 FALA.

## DISCUSSION

R. DARRAS : It seems to me that the originality and difficulty of cleaning automotive exhaust gases by catalysis is that the catalyst must be efficient and resistant in a large range of temperatures, corresponding to the various working conditions of the motor. Could you indicate some ways of ideas to choose or to find a catalyst filling this unusual condition ?

R. MONTARNAL : The problem of good performances at low temperatures, concerns mainly the oxidation activity, which is specifically needed early in a driving cycle beginning by a cold start, because the reducing atmosphere caused by functioning of the choke, creates large amounts of CO and HC initially. It can be solved by using precious metals, which generally are quite active at low temperature. For an simple oxidation converter, or for a three-way catalyst converter, Pt and Pd can be used, as being highly active species. For a dual converter, the reducing converter is used as oxidation reactor during cold starting. It seems however better to use Rh or Ir in this reactor instead of Pt or Pd, to be able to promote the selective reduction of NO into N<sub>2</sub>, during reductive utilisation. But then, during oxidative period, the activity with Rh or Ir is lower than it would be with Pt or Pd.

The problem of high temperatures concerns specifically the resistance to aging and more peculiarly to sintering. For deposited

catalysts, it needs to dispose of thermally resistant carriers. Such carriers exist to day for temperatures as high as 1000°C (alumina carriers for example). Moreover, one must avoid sintering of the deposited species, or avoid their elimination as volatile compounds. The optimal catalytic formulas can then be more difficult to define due to the complex influence of the reactional atmosphere (oxygen, halogens, sulfides or sulfur oxides ...).

D. TRIMM : Can you precise the best means to realize the NO reduction in presence of a great excess of oxygen ?

R. MONTARNAL : In the case of spark ignition engines, excess of oxygen in the exhaust gas can be avoided by operation in the air/fuel region rich of stoichiometry. The adverse effect of short time incursion in the region lean of stoichiometry can be compensated by the use of catalysts containing an «oxygen-storage» component.

For lean-burn gasoline engines or for Diesel engines both giving great excess of oxygen in the exhaust gases, NO reduction rate becomes very low due to the elimination of reducing reactants (H<sub>2</sub>, CO, hydrocarbons) by reaction with oxygen.

NO decomposition to nitrogen and oxygen proceeds likewise at a rate several order of magnitude to low to be of practical interest.

JOSÉ L. DE SEGOVIA

Instituto de Física de Materiales del C.I.F.

« L. Torres Quevedo »  
Madrid - 6  
ESPAÑA

## METODOS FISICOS EN EL ESTUDIO DE LA INTERACCION GAS-SUPERFICIE

## PHYSICAL METHODS IN GAS-SURFACE INTERACTION

*Se describen algunos de los aspectos de los métodos físicos actuales en relación con la físico-química de superficies: Interacción electrón-fotón / superficie (Espectroscopías Auger y de fotoelectrones), juntamente con los de desorción electrónica inducida, emisión de campo y desorción térmica.*

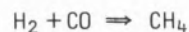
## 1. INTRODUCCION

La aplicación de métodos físicos<sup>(\*)</sup> al estudio de la caracterización y la interacción de gases con superficies, ha experimentado un crecimiento extraordinario durante los últimos años. Venema, en una revisión del impacto de la tecnología de ultra alto vacío en el estudio de superficies, puso de manifiesto el tremendo crecimiento que durante estos años han tenido los trabajos científicos relativos a: LEED (Low energy electron diffraction), A.E.S. (Auger electron spectroscopy) y estructura de superficies, señalando, al mismo tiempo, una disminución en el interés por la tecnología de ultra alto vacío. Esto nos lleva a considerar, que los especialistas en la física de bajas presiones han desplazado su campo de actividad a los problemas de la interacción con superficies, problema que, en definitiva, limita el logro de presiones cada vez más bajas. De otra parte, los teóricos y experimentalistas del «estado sólido», a la vista de nuevos y reproducibles resultados, han mostrado un interés creciente en estos estudios. Estimulados, ambos, por un amplio espectro de actividad en quimisorción, catálisis, problemas de corrosión, contaminación, etc. Restringiéndonos a la «catálisis», repetiremos la frase de Gwathney y Cunningham (6) :

«Intentar comprender la catálisis heterogénea sin definir la estructura superficial, es análogo a tratar de comprenderla sin conocer la composición química del catalizador.»

A esto agregaremos que tampoco será posible abordar los problemas de las reacciones en superficies, si, previamente, no resolvemos los problemas de la «quimisorción».

Para dar una idea acerca de la magnitud de estos problemas, podemos poner el ejemplo, por todos conocido, de metanización :



reacción en principio muy simple, pero que no es conocida a pesar de su gran importancia y nos preguntamos: Por qué es tan específico el Ni como catalizador de la reacción? Desafortunadamente no tenemos todavía la respuesta.

En definitiva, en los problemas de físico-química de superficies primeramente encontramos los relativos a la «caracterización de la superficie», es decir: determinar la identidad de los átomos, su disposición geométrica, distribución de electrones que rodean el átomo superficial, tanto en energía como en el espacio. Y dentro del sistema adsorbato-superficie: Estática y dinámica de la adsorción, desorción, tratamientos térmicos; incluyendo las cinéticas, caminos de la reacción y especies intermedias.

Aunque más adelante insistiremos en las técnicas que nos permiten abordar experimentalmente estas determinaciones, insistiremos en los problemas fundamentales de la superficie y la perturbación que experimenta, cuando un átomo o molécula se aproxima a la misma.

(\*) Descripción de las técnicas analíticas más usuales en la físico-química de superficies pueden encontrarse en las Refs. (1) (2). Los aspectos teóricos de la interacción e<sup>-</sup>, fotón, ión/superficie, así como los relativos a «catálisis heterogénea», se describen ampliamente en la Ref. (3). Revisión de aspectos de la caracterización de superficies aparecen en la Ref. (4).

La teoría de la estructura electrónica de superficies, al tratar de determinar los niveles energéticos y la distribución de densidad de estados de superficie, está poniendo a nuestra disposición la herramienta necesaria para poder componer las funciones correspondientes, con las propias de la partícula que se acerca a la superficie. En este sentido, Duke (3), Schrieffer y Soren (4), han revisado el estudio actual de las teorías de la estructura electrónica. Al adicionar las funciones de onda de la superficie y del átomo extraño, los bien definidos niveles electrónicos del átomo se ensanchan y desplazan en energía al formarse el enlace. Así, cuando la teoría de los estados electrónicos del sólido se aplica a la superficie, sufre complicaciones debidas a que :

- Cambia la simetría del lugar donde se produce la adsorción y no es conocida la localización precisa de los átomos relacionados con el enlace; en este aspecto, las técnicas de LEED y espectroscopía fotoelectrónica de resolución angular, están ayudando a comprender el proceso.
- La estructura superficial del sólido requiere abordar la suma (combinación) de un continuo de estados «deslocalizados», con los estados discretos del adsorbato. De forma similar al sólido, el potencial efectivo que causa esta combinación de funciones, cambia como resultado del enlace.
- Los efectos de correlación electrón-electrón, son mucho más importantes en quimisorción que en el sólido.

Otro aspecto importante que ha recabado la máxima atención dentro de la caracterización de superficies, en relación con la reactividad de superficies, Sanders (7), es si la presencia de sitios especiales (centros activos), tales como dislocaciones, ejercen alguna influencia sobre la reacción, aunque los resultados son contradictorios. En principio parece ser trivial la tensión creada por un defecto (protuberancia), en comparación con la de la superficie: tomando como valor de la tensión de una dislocación  $2 \cdot 10^{-12}$  ergios/átomo superficial, y una concentración de dislocaciones de  $10^{12}/\text{cm}^2$ , la energía total sería de 2 ergios/cm<sup>2</sup>, que es pequeña comparada con los  $2 \cdot 10^3$  ergios/cm<sup>2</sup> de la superficie.

Pretender dar una visión de los métodos actuales es, naturalmente, una tarea imposible en este corto espacio de tiempo; por ello, preferimos insistir en algunos aspectos de aquellos que más incidencia tienen en la caracterización, tanto de la superficie como del sistema adsorbato-superficie, así como en las relacionadas con la estequiometría de la adsorción (desorción térmica).

## 2. INTERACCION PARTICULA SUPERFICIE

Aparte de que el sistema adsorbato-superficie incluye la interacción correspondiente, en los problemas que vamos a abordar por «interacción» queremos significar una serie de procesos físicos y físico-químicos, entre una partícula incidente (proyector) y la superficie, con el fin de obtener un análisis cualitativo-cuantitativo de las propiedades de la superficie y el sistema adatom/superficie.

En este sentido, en la figura 1 hemos representado algunas de las interacciones más importantes, entre el «proyector» y la superficie,

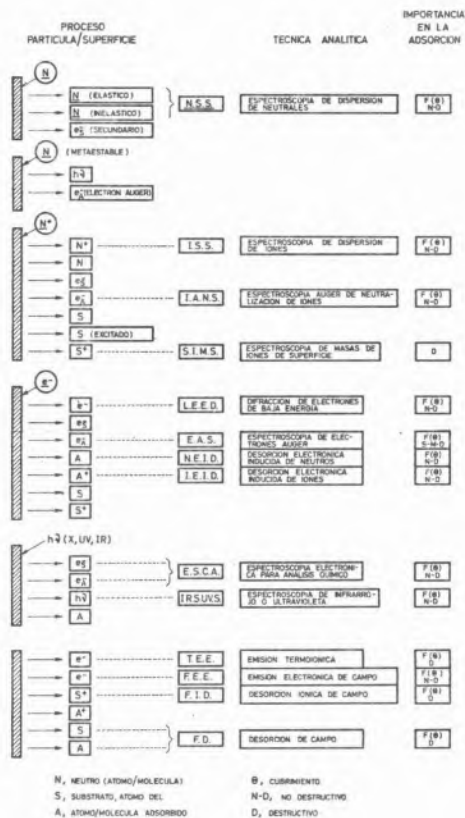


Fig. 1

### Principales interacciones partícula superficie y productos secundarios

así como los productos secundarios creados por la interacción. También se ha indicado la técnica analítica correspondiente. No se ha indicado en esta tabla la desorción térmica («flash» y desorción térmica controlada). En la última columna, se ha significado su importancia en la adsorción; es decir, si es función del cubrimiento y si es destructiva del adatom o la superficie. El simple examen de esta tabla nos da una idea del número de interacciones (algunos de los subspectros no se han especificado) que pueden utilizarse en estos estudios, aunque ya puede suponerse que una sola técnica no podrá contestar a las preguntas que habíamos formulado.

Dentro de estas técnicas nos vamos a restringir a algunas de las que utilizan la interacción e<sup>-</sup> superficie, a la desorción térmica controlada, y la microscopía de emisión de campo. Esto no quiere decir que otras técnicas como la interacción neutrón o ion/superficie, no nos suministren una información muy valiosa, aunque los problemas de interpretación de espectros o efectos secundarios son todavía motivo de especulaciones teóricas.

## 3. INTERACCION ELECTRON-FOTON SUPERFICIE

Entre las técnicas que se basan en la interacción de electrón o fotón, superficie y el correspondiente análisis del espectro de emisión secundaria, se encuentran: espectroscopía electrónica Auger (A.E.S.), difracción de electrones de baja energía (LEED), espectroscopía de

potencial de aparición (A.P.S.), espectroscopía de emisión de radiación X blanda, espectroscopía de fotoelectrones (inducidos por radiación X) (X.P.S.) (ESCA), espectroscopía de fotoelectrones (inducidos por radiación ultravioleta) (U.P.S.) y espectroscopía de pérdidas características (CH.E.L.S.). Además de la de desorción electrónica inducida, tanto de iones como neutros (E.I.D.).

En la figura 2, hemos representado un espectro típico de emisión secundaria. De derecha a izquierda aparecen el pico correspondiente a electrones elásticamente reflejados, inmediatamente después una serie de picos que representan las pérdidas del plasma, una zona aparentemente sin información y, por último, el pico correspondiente a los verdaderos secundarios.

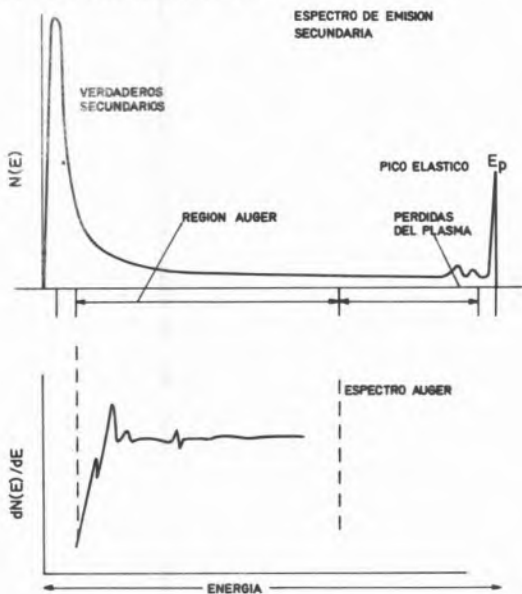


Fig. 2

Espectro total de emisión secundaria. Primera derivada respecto de la energía, mostrando los picos «Auger»

Si en la curva de  $N(E)$ , tomamos la primera derivada respecto de la energía, encontramos el espectro que aparece en la parte inferior de la figura, que es el que comprende a los electrones Auger, y formado por una serie de picos agudos, característicos de los átomos del sustrato bombardeado. Esta forma de análisis aplicada a los átomos superficiales, fue desarrollada por Landø (8) y revisada con un aumento considerable en sensibilidad por Harris (9), es la base de la espectroscopía electrónica Auger.

El pico elástico es el utilizado en el análisis mediante la difracción de electrones de baja energía (LEED). Esta técnica, juntamente con la emisión de campo de iones (F.I.M.), son las que han suministrado la mayor parte del conocimiento que tenemos acerca de geometría superficial. Estrup y Mc Rae (10) y Webb y Lagally (11) han descrito y revisado esta técnica y más recientemente Duke (3). Sin embargo estas técnicas no son de fácil aplicación: para LEED se requieren superficies muy planas y pulidas y en la microscopía de emisión de iones, la muestra debe tener forma puntual, de radio extraordinariamente pequeño, algunos cientos de angstroms. Todo ello restringe la clase de materiales que pueden utilizarse. Sin embargo, ambas técnicas son las que nos pueden dar información acerca de como

están dispuestos los átomos en la superficie y como se distribuyen las moléculas en la adsorción. Todavía, en FIM, existe una restricción más, no todos los materiales pueden soportar la tensión creada por los campos eléctricos tan intensos necesarios para la ionización del gas emisor. Para dar idea de la capacidad de esta técnica basta con una breve descripción del experimento de Graham y Ehrlich (12): uno de los problemas más importantes en la interacción átomo/superficie, es conocer su exacta localización en la adsorción. En ese trabajo, por primera vez, pudo comprobarse como al evaporar un átomo de volframio se adsorbía en un sitio específico en la cara (111) de W.

En LEED, además de la información suministrada por la propia imagen de difracción, es necesario conocer la intensidad del «perfil» del espectro, con el fin de situar los átomos en la celda unidad. Para ello se registra la variación de la intensidad de un haz en función de la energía del haz incidente. Los resultados experimentales se comparan con la intensidad obtenida en un modelo teórico superficial. Mediante el método de «prueba y error», se va ajustando hasta obtener las coordenadas del átomo.

Respecto a las transiciones que ocurren en la superficie a nivel atómico en las que intervienen electrones de las capas internas y no localizados, en la figura 3 se ha representado el diagrama esquemático de los niveles de energía. En primer lugar, aparece una transición Auger (A.E.S.). Después, emisión de radiación X blanda, fotoelectrón espectroscopía (X.P.S./ESCA), excitado con radiación X. Potencial de aparición (A.P.S.). Fotoelectrón espectroscopía (U.P.S.), excitado con radiación ultravioleta y, por último, espectroscopía de pérdidas características.

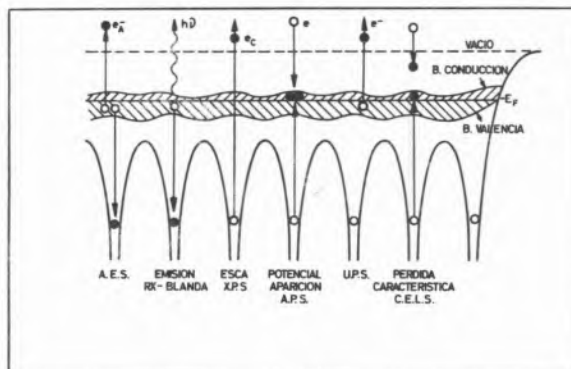


Fig. 3

Diagrama esquemático de niveles energéticos en la superficie, mostrando las principales transiciones de «capas internas», bandas de valencia y conducción

En las transiciones Auger y radiación X blanda, la energía se conserva después de que un electrón de la banda de valencia se recombina con el hueco de la capa cortical. En la espectroscopía de potencial de aparición (A.P.S.), la energía del electrón cortical se determina mediante la energía que puede excitarle. En ESCA y U.P.S., la superficie absorbe un fotón y basta determinar la energía del electrón eyectado. En la espectroscopía de pérdidas características basta determinar la energía mínima del electrón incidente capaz de crear un «hueco».

Por último, no representado en la figura, está la transición que da lugar a un ión o neutro de la entidad adsorbida; es decir, la desorción electrónica inducida.

#### 4. ULTRA ALTO VACÍO Y DETERMINACIÓN DE PRESIONES PARCIALES

Obvio es indicar que todas las técnicas y procesos que hemos señalado, se realizan en «vacío», y que desde la introducción de la tecnología del ultra alto vacío ( $10^{-9}$  torr) por Alpert en 1950, estas técnicas han experimentado el desarrollo más espectacular.

El número de moléculas que inciden por unidad de área y tiempo, viene dado por

$$\nu = 3,5 \cdot 10^{22} P (\text{torr}) (\text{MT})^{-1/2} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$$

Así, a una presión de  $10^{-6}$  torr, y suponiendo un coeficiente de captura unidad, una superficie quedaría cubierta con una monocapa de gas en aproximadamente un segundo. Tiempo tan pequeño, que no sería posible realizar ningún experimento. Por ejemplo en ESCA son necesarios, para registrar un espectro, tiempos de hasta 5 minutos. Si las condiciones de presión fueran las mencionadas, antes de concluir el experimento, la superficie estaría contaminada por la presencia de otros gases. Sin embargo, a  $10^{-10}$  torr, el tiempo de formación de una monocapa es de unos 3600 seg. Actualmente hay equipos de alto vacío disponibles comercialmente o, también, la tecnología permite con relativo poco esfuerzo, construirlos en los laboratorios.

Respecto de la espectrometría de masas, insistimos en que existen una gran variedad de clases que permiten todos los trabajos en U.A.V., con resoluciones unidad hasta masas 300 u.a.m., sensibilidades capaces de detectar décimas de p.p.m. y sensibilidades de  $10^{-13}$  y  $10^{-14}$  torr. Al mismo tiempo que presentan velocidades de barrido, que permiten obtener el espectro completo en milisegundos.

#### 5. ESPECTROSCOPIA AUGER (A.E.S.)

La técnica experimental aparece descrita en los trabajos mencionados de Lander y Harris. Taylor (13), hace una descripción del sistema de medida y sus aplicaciones a la contaminación de superficies.

En pocas palabras, la técnica consiste en lanzar un haz de electrones con energías comprendidas entre 2 y 3000 eV, 100  $\mu$ A y de 0,2 a 0,5 mm. de diámetro. Los átomos superficiales, incluyendo impurezas, mediante el mecanismo indicado en la figura 2, emiten electrones cuyo análisis en energía nos da el espectro característico Auger. Este análisis puede realizarse mediante el sistema de rejillas retardadoras (cuatro rejillas), sector electrostático (usualmente de  $127^\circ$ ) y el analizador cilíndrico. Una revisión de la técnica, sus aplicaciones y comparación con otras técnicas ha sido realizada por Chang (4).

Respecto de la quimisorción, A.E.S., permite obtener información acerca de la energía del enlace del átomo con la superficie, aunque la interpretación del espectro en términos de esa energía está todavía

en desarrollo. En la figura 4 se representa un espectro típico de Si (111). La parte superior corresponde a Si no contaminado ( $E_p = 2800$  V,  $I^- = 20 \mu$ A) a una presión de  $2 \cdot 10^{-10}$  torr. Puede observarse el pico característico a 92 eV. La parte inferior, representa el cambio tan drástico que experimenta el espectro, cuando la superficie se expone a una presión de  $O_2$  de  $6 \cdot 10^{-6}$  torr (aproximadamente unas dos monocapas de  $SiO_2$ ). El pico correspon-

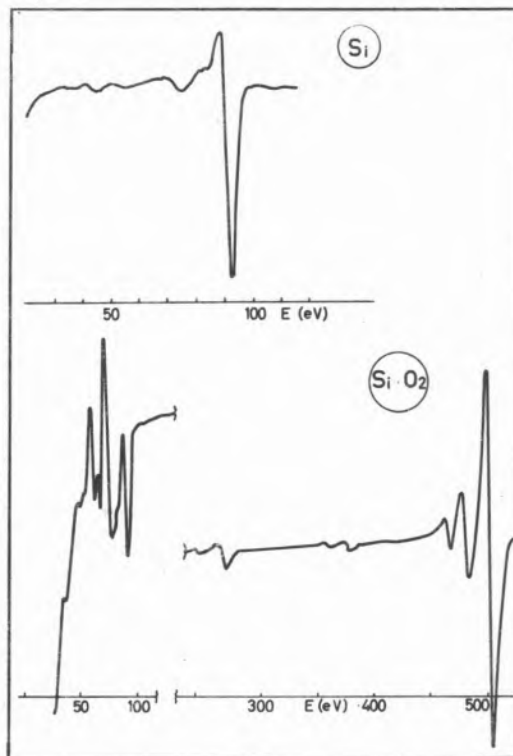


Fig. 4

Espectro Auger de Si y  $SiO_2$  (J. L. Sacedón y M. C. Muñoz. Instituto de Física de Materiales)

diente a 92 eV, sufre una drástica reducción por un factor de 6,5 y una variación de 0,5 eV en la energía. También puede observarse el pico a 510 eV correspondiente del oxígeno y una ligera contaminación con C (pico a 272 eV). En la figura 5 se ha representado esquemáticamente, la transición característica del Si. Desde el nivel de vacío hasta el final de la banda de valencia la escala es lineal y desde ésta hasta la capa K, es logarítmica. El pico a 92 eV es el característico de la transición  $L_{23}W$ .

La nomenclatura de las transiciones Auger, sigue la notación de los niveles energéticos de rayos X. Es decir: los electrones de número cuántico  $n=1$ , llamados electrones K, son los de mas baja energía (mayor energía de ligadura). Para los de  $n=2$ , capa L,  $n=3$ , capa M, etc. Cada capa, contiene otra serie de  $n$  «subcapas», caracterizadas por el valor particular del número cuántico,  $\ell$ , correspondiente al momento angular orbital.

Si un electrón es removido de una capa completa, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauling, los restantes electrones tendrán la misma estructura energética que un electrón simple que tuviera los mismos números cuánticos que el electrón removido. Así los niveles

energéticos serían :

Capa	Momento	j	Niveles energéticos
K	$l = 0$	$1/2$	K
L	$l = 0$	$1/2$	$L_1$
	$l = 1$	$1/2$	$L_2$
	$l = 1$	$3/2$	$L_3$
M	.....	.....	.....

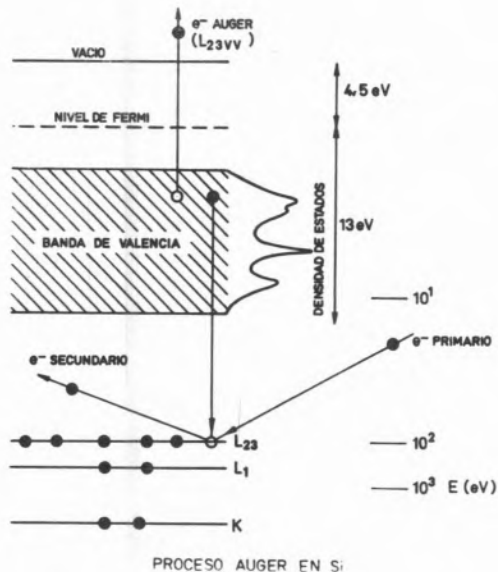


Fig. 5

Esquema de la transición «Auger» típica del Silicio ( $L_{23}VV$ )

Bergstron y Nordling (15) analizan la estructura de niveles energéticos de los átomos como función de esta estructura. La energía de los electrones emitidos, vendrá dada, aproximadamente, respecto del nivel del vacío, por :

$$E_B^V = E_K - E_V - E_V$$

en la que  $E_K$ , es la energía del nivel K y  $E_V$ , la del electrón en la banda de valencia.

Otro parámetro importante, es la profundidad de escape de los electrones dada por Feldman (16) :

$$R = 250 (A/S Z^{n/2}) E^n$$

$$n = 1,2 (1 - 0.29 \log Z)$$

R es el máximo rango detectable en Å. E, energía cinética (KeV); Z, número atómico; A, el peso atómico y S; la densidad en grs.cm<sup>-3</sup>. Por ejemplo para el Si, con E = 92 eV, daría una profundidad máxima de escape de 3.86 Å.

La anchura de los picos Auger depende de los niveles energéticos que

participan en la transición, aumentando debido a la pérdida de energía de electrones en su trayectoria hacia la superficie.

## 6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES (P.E.S.)

Fotoelectrones pueden ser excitados mediante la interacción de energía radiante,  $h\nu$ , con la superficie. Tradicionalmente se emplean dos energías para la excitación :

$$E = 1400 \text{ eV} \quad \text{RX.PS (ESCA)}$$

$$E = 5\text{-}40 \text{ eV} \quad \text{UV.PS}$$

En el primer caso se trata de espectroscopia fotoelectrónica estimulada por radiación X y, en el segundo, espectroscopia fotoelectrónica estimulada por radiación ultravioleta. Para RX, se utiliza la línea  $K_{\alpha 1,2}$  del aluminio (1456.6 eV) o del magnesio (1253.6 eV). En el caso de UV, las líneas de emisión del He (I) (21 eV) y He (II) (40 eV).

Como hemos indicado en la figura 2, en ESCA se liberan electrones de las capas internas, mientras que en UV-PS, intervienen los electrones de las bandas de valencia y conducción. La energía del electrón eyectado viene dada por :

$$E_B^V = h\nu - E_K$$

es decir, la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía del electrón en el estado inicial.

El análisis de los electrones emitidos se realiza mediante las mismas técnicas que en espectroscopia Auger.

Una revisión de las aplicaciones de (P.E.S.), ha sido realizada por Menzel (17). Dentro de los especialistas en catálisis, esta técnica goza de gran favor, en cuanto que suministra información acerca de la identificación del átomo superficial, y, además, la intensidad es proporcional al número de átomos presentes. Hecho que se justifica al asumir que no existe influencia de los átomos vecinos sobre la transición.

De otra parte, las energías de unión pueden cambiar ligeramente por la influencia del medio químico. Este «desplazamiento químico», Siegbann (18), puede utilizarse para obtener información acerca del estado químico del átomo, lo que quiere decir, nuevamente, obtener la distribución de valencia de los electrones, como ha establecido Siegbahn (17).

## 7. MICROSCOPIA DE EMISION DE CAMPO

Desde que en 1957 Müller descubrió el microscopio de emisión de electrones, a partir de la década de los 50 ha venido utilizándose en el estudio de la interacción gas superficie. Con el descubrimiento, también por Müller, del microscopio de emisión de iones en 1954, esta técnica produjo un gran impacto, al poder ser observados átomos individuales.

El principio de funcionamiento es el siguiente : (Gomer (19)) : a una punta del material emisor de radio muy pequeño, se le aplica un potencial que produce un campo muy intenso. En estas condiciones,

el metal es capaz de emitir electrones a bajas temperaturas. La razón radica en que el campo eléctrico deforma la barrera de potencial, con lo que, por efecto túnel, los electrones en la proximidad de nivel de Fermi pueden pasar al vacío. Estos electrones inciden sobre una pantalla fluorescente, dando una imagen de emisión como la que se muestra en la figura 6, donde se aprecian las distintas orientaciones cristalográficas. Esta imagen tiene su orientación principal según (110). Con radios de 500 Å y distancia punta pantalla de 5 cm, pueden obtenerse aumentos de hasta  $10^6$ . La resolución es del orden de 20 Å.

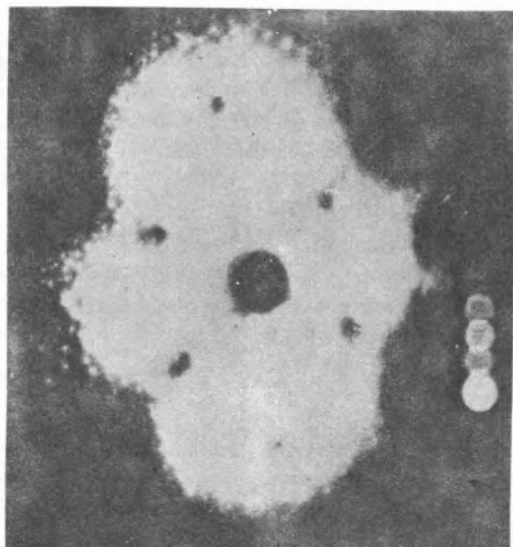


Fig. 6

Imagen típica de emisión de campo de una punta de W (110)

Las aplicaciones, tanto de emisión electrónica como iónica, a los estudios de quimisorción han sido revisadas recientemente por Müller (20), y permite la caracterización geométrica de la superficie y el estudio de las migraciones superficiales;

En la figura 7 hemos representado el diagrama esquemático de una superficie (Sanchez Avedillo et al. (21)) cuando se le aproxima una

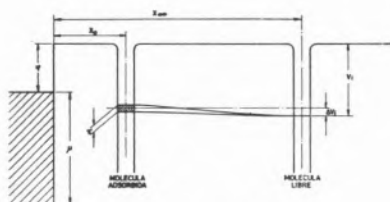


Fig. 7

Diagrama de la emisión de campo con una molécula adsorbida

molécula o átomo desde el infinito hasta la distancia de equilibrio. Puede observarse como el bien definido nivel de ionización del átomo ( $d \sim \infty$ ), se ensancha ( $\tau$ ) como consecuencia de la

deslocalización que sufre, debido a la acción de los átomos superficiales. En la figura 8, parte superior, vemos la misma situación pero con emisión de campo, y la consiguiente deformación de la barrera de potencial. Si en esta situación, hicieramos un análisis de energía de los electrones, la curva presentaría un pico correspondiente a la distribución de los estados electrónicos de la molécula en el estado adsorbido. Recientemente Young y Gomer (22) han determinado experimentalmente la distribución de energía del sistema CO/W.

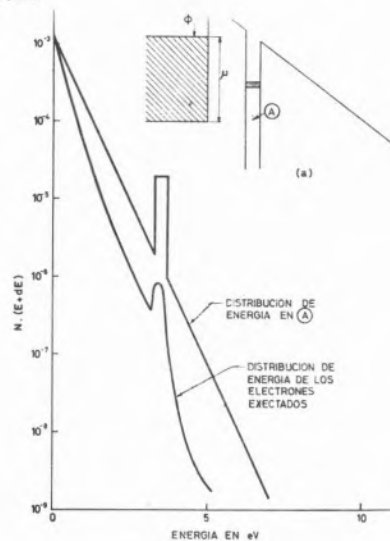


Fig. 8

Diagrama energía-distancia desde la superficie (a) y distribución de energía de los electrones eyectados

## 8. DESORCIÓN ELECTRONICA INDUCIDA

En adición a los electrones secundarios emitidos por la superficie y bajo ciertas condiciones, una superficie cubierta con un gas puede promover la emisión de neutros e iones de las especies adsorbidas. Esta técnica denominada «desorción electrónica inducida» (E.I.D.), ha sido ampliamente aplicada a sistemas de  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $Ba$ ,  $Th$ ,  $Si$ , etc. sobre metales (transición), grafito y óxidos de magnesio y estroncio. Una revisión de esta técnica ha sido realizada por Madey et al. (23); dispositivos experimentales han sido descritos por López Sancho y Segovia (24) y Ashcroft et al. (25).

El haz de electrones de baja intensidad ( $\sim 10 \mu A$ ) y energía ( $\sim 100 eV$ ) bombardea la muestra; como consecuencia, son eyectados neutros e iones correspondientes a las entidades adsorbidas. La corriente iónica producida, depende de:

$$I^+ = I^- \sigma^+ n_A$$

siendo  $n_A$ , el número de átomos o moléculas adsorbidas por unidad de área ( $cm^2$ ).  $\sigma^+$  la sección eficaz de ionización del proceso ( $cm^2$ ).  $I^-$  corriente electrónica (A).

El número de neutros desorbidos, por  $cm^2$  y segundo será:

$$-dn_A/dt = (I^-/Ae) \delta \cdot n_A$$



A, área de la superficie bombardeada ; e, la carga del electrón (cul.);  $\delta$ , la sección eficaz del proceso.

Tanto los iones como los neutros son recogidos en un espectrómetro de masas que permite su análisis e identificación. Además, un sistema de rejillas retardadoras permite el análisis de energía de los iones emitidos. Las secciones eficaces de ionización son del orden de  $10^{-18}$  cm<sup>2</sup> (CO/W) y la de desorción de neutros ( $10^{-17}$  cm<sup>2</sup>).

Mediante esta técnica, en la figura 9, Lopez Sancho y Segovia (24), presentamos la adsorción de O<sub>2</sub> sobre volframio policristalino a diferentes presiones de adsorción ( $5 \cdot 10^{-7}$  a  $2,6 \cdot 10^{-9}$  torr). Obsér-

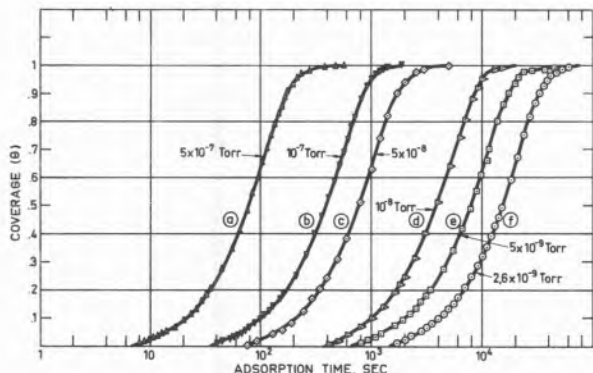


Fig. 9

Curvas normalizadas,  $I_S^+ / I_{Sj}^+ \max$ , en función del tiempo, durante la adsorción de O<sub>2</sub>, a diferentes presiones y temperatura de adsorción de 77°K

vese como siguiendo las indicaciones de la señal de O<sup>+</sup>, podemos estudiar la adsorción, pues  $I_{O^+}^+ \approx n_A$ . En estos experimentos, al adsorberse el O<sub>2</sub> no aparece inmediatamente la señal O<sup>+</sup>, lo que indica que existe un estado previo de adsorción que no es excitado por el bombardeo electrónico. La relación existente entre el tiempo cero y el de aparición de la señal O<sup>+</sup>, es de la forma :

$$t = 3,5 \times 10^{-6} / P$$

Para confirmar la existencia de este primer estado, se hicieron experimentos de desorción térmica, con el resultado de la figura 10. Primeramente aparece el estado  $\beta_1$  (no produce ionización, o la

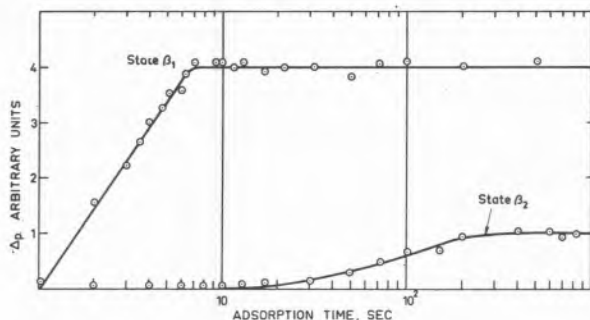


Fig. 10

Aumento de presión,  $\Delta P$ , producida durante el «flash» de la muestra en función del tiempo de adsorción (O<sub>2</sub>/W)

sección eficaz del proceso es muy baja) y seguidamente el estado  $\beta_2$  (que produce O<sup>+</sup>), el tiempo de aparición del  $\beta_2$ , coincide con el tiempo necesario para que aparezca la corriente O<sup>+</sup>. Lo que nos lleva a la conclusión de que el estado  $\beta_2$  no se forma hasta completar el  $\beta_1$ , de energía de unión a la superficie más alta.

Este experimento nos confirma la aplicabilidad de la desorción electrónica inducida a los procesos de adsorción. Recientemente Tumer (26) ha tomado estos experimentos como base en la interpretación de las cinéticas de quimisorción, en relación con la representación de Eyring.

## 9. DESORCION TERMICA

La desorción térmica es una de las técnicas más ampliamente utilizadas y que con la incorporación de los modernos espectrómetros de masas, ha cobrado nuevo impulso no solamente como técnica aislada sino en combinación con la mayoría de las descritas. Revisiones de esta técnica se encuentra ampliamente descrita y no vamos a insistir en ella, aunque señalamos la ventaja que representa la desorción térmica controlada, en que la temperatura de la muestra varía linealmente con el tiempo, y la de que sigue siendo el único método capaz de determinar el cubrimiento absoluto de una superficie.

Algunos de los resultados obtenidos en nuestro laboratorio sobre desorción térmica, darán una idea de la información que puede obtenerse utilizada conjuntamente con la espectrometría de masas, y otras técnicas.

## 10. CO/W

En la figura 11 (M. Sanchez Avedillo (27) y Lopez Sancho et al. (28)), hemos representado un experimento en que la superficie cubierta con CO a saturación y 77 K es analizada, mediante la desorción electrónica inducida, microscopía de emisión de campo y desorción térmica. El experimento representa el tratamiento de la superficie en función de la temperatura. El CO, al bombardearse con electrones se caracteriza por desorber iones O<sup>+</sup> y CO<sup>+</sup>, aparte del CO neutro.

Al elevar la temperatura, la señal de CO<sup>+</sup>, después de un ligero aumento, disminuye, al mismo tiempo que se desorben moléculas a la fase gas (M-28). La señal O<sup>+</sup> aumenta hasta alcanzar un máximo (400 K), desapareciendo simultáneamente la señal de CO<sup>+</sup>. Después, la señal de O<sup>+</sup> disminuye, con aparición simultánea de CO en la fase gas (M-28) y presenta una inflexión, con una variación muy pequeña hasta los 800 K, donde desaparece definitivamente. Hasta esta temperatura la función de trabajo, se comporta como si fuera una combinación de ambas señales.

A partir de los 800 K, ocurren cambios muy drásticos en la superficie, ha desaparecido totalmente la señal de O<sup>+</sup> y la función de trabajo cambia de positiva a negativa, sin que aparezca ninguna señal en la fase gas. La función de trabajo alcanza un mínimo a 930 K, y después tiende al valor correspondiente a superficie limpia. Al mismo tiempo, en la fase gas, aparecen dos picos de desorción, característicos de los conocidos estados  $\beta$ , del CO/W.

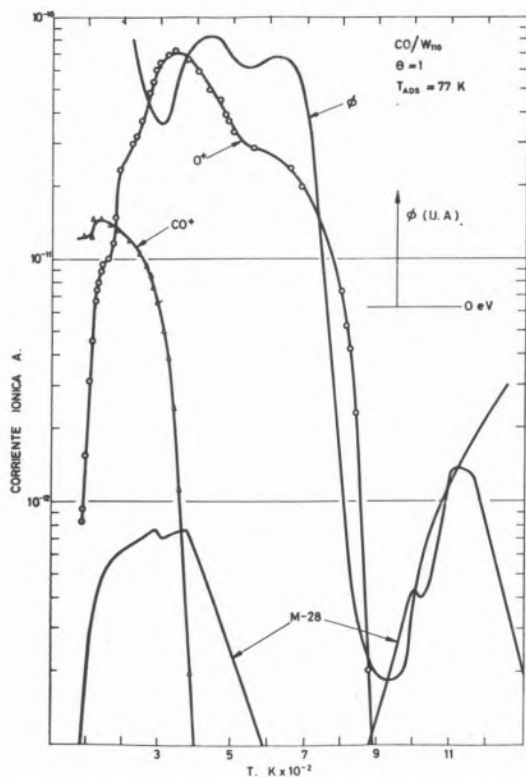


Fig. 11

Tratamiento térmico de una capa adsorbida de CO sobre W (110): espectro de desorción térmica (M-28). Variación de la función de trabajo  $\phi$ . Desorción electrónica inducida ( $O^+$  y  $CO^+$ )

La interpretación cualitativa que podemos dar en este momento, es como sigue: el CO, se adsorbe, primeramente, en un estado que denominamos PRE- $\beta$ , después se adsorben los conocidos estados  $\alpha_1 \alpha_2$ . Esta es la situación durante la adsorción a 300 K. Al elevar la temperatura el estado  $\alpha_1$  ( $CO^+$ ) se desorbe a la fase gas, al mismo tiempo que parte de él pasa al estado  $\alpha_2$  ( $O^+$ ). Después el estado  $\beta$  se desorbe a la fase gas, quedando el PRE- $\beta$ , en la superficie. Al elevar la temperatura por encima de los 800, este estado se transforma en los  $\beta_1$  y  $\beta_2$  identificados en la desorción térmica.

## 11. $H_2/W$ POLICRISTALINO

El hidrógeno ha sido uno de los gases más ampliamente estudiados por desorción térmica. El método Auger no es sensible a  $H_2$ . El interés por este sistema permanece, por cuanto la interpretación satisfactoria no ha sido lograda.

En la figura 12 (E. Román (29)), aparece el espectro de desorción del  $H_2$  adsorbido a temperatura ambiente sobre W policristalino. Claramente se pueden descomponer en tres estados  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  (probablemente formado por otros estados).

La interpretación de la cinética no es tan simple como se deduce de la facilidad con que se ha descompuesto el proceso. En el momento presente se están analizando el estado  $\beta_1$ , sin haber podido concluir si es de primer o segundo orden, si es un estado simple o si la presencia de las distintas orientaciones es causa de la presencia

aparente de dos estados  $\beta_1$ . Para el análisis de las formas de la curva de desorción, la ayuda de los modernos computadores es valiosísima.

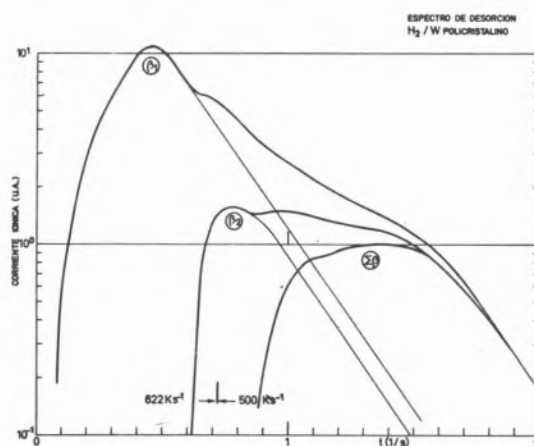


Fig. 12

Espectro de desorción de  $H_2/W_{Polij}$ : descomposición en distintos estados de desorción ( $\beta, \beta_2, \beta_3$ )

En la figura 13 se ha representado un ajuste mediante el «método de máxima verosimilitud» realizado en IBM-360, suponiendo distintos modelos de la cinética de desorción.

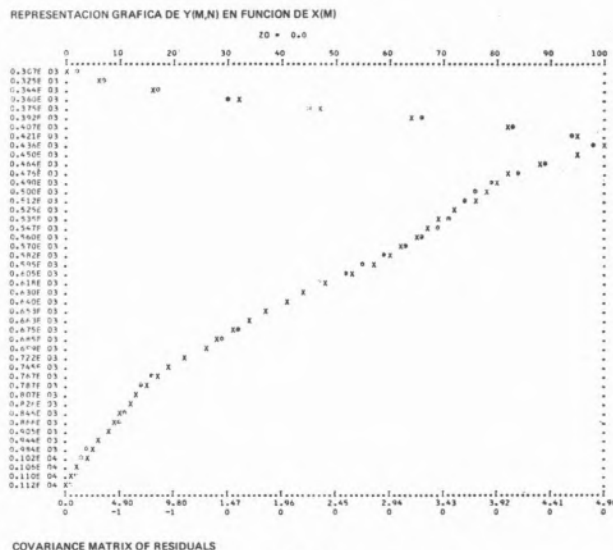


Fig. 13

Ajuste de un espectro de desorción por el método de «máxima verosimilitud» de un espectro de desorción de  $H_2/W_{Polij}$  ( $X$ , puntos experimentales.  $x$ , ajuste teórico)

En resumen hemos presentado algunos aspectos de los métodos físicos, que permiten abordar los problemas de la caracterización de superficies e interacción partícula/superficie. Desafortunadamente un sólo método no suministrará toda la información deseada y es uno de los objetivos principales del experimentalista, la elección del método que satisfaga las condiciones del problema planteado.

## AGRADECIMIENTO

Quedo muy agradecido al Comité Organizador del V Congreso Iberoamericano de Catálisis por esta oportunidad que me ha brindado de exponer estas técnicas y algunos de nuestros resultados. Al grupo de Físico-Química de Superficies del Instituto de Física de Materiales del C.I.F. «L. Torres Quevedo», por su valiosa colaboración.

## REFERENCIAS

1. «Systematic Materials Analysis». Vols. I-II J. A. Richardson y R. V. Deterson, Eds, Academic Press (1974).
2. «Modern Methods of Surface Analysis». Surface Sci. 25 (1971).
3. «Aspetti dinamici della Fisica della superficie». Proc. of the Internatl. School of Phys. «Enrico Fermi». Course LVII, Editrics Compositori. Bologna, Italy (1974).
4. «Surface Physics», Physics Today, Abril, pag. 23 (1975).
5. A. VENEMA, Electron Fis. Apli., 17, 9 (1974).
6. A. T. GWATHEEY y A. E. CUNNINGHAM, Adv. Catalysis, 10, 57 (1968).
7. J. W. SANDERS, Proc. 2nd Internatl. Conf. on Sol. Surf. pag. 479 (1974).
8. J. J. LANDER, Phys. Rev. 91, 1382 (1953).
9. L. A. HARRIS, J. Appl. Phys., 39, 1419 (1968).
10. P. J. ESTRUP, E. G. McRAE, Surface Sci. 25, 1 (1971).
11. M. B. WEBB, M. G. LAGALLY, Solid State Phys. 28, 301 (1973).
12. W. R. GRAHAM, G. EHRLICH, Surface Sci. 45, 530 (1974).
13. N. J. TAYLOR, J. Vac. Sci Technol. 6, 241 (1969).
14. CH. C. CHANG Surface Sci. 25, 53 (1971).
15. I. BERGSTROM, C. NORDLING, «Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy». K. Siegbahn, Ed. Vol. II, pag. 1523. North Holland Publ. Amsterdam.
16. C. FELDMAN, Phys. Rev. 117, 455 (1960).
17. D. MENZEL, Electron. Fis. Apli. 17, 113 (1974).
18. K. SIEGBAHN et al. «Electron Spectroscopy for Chemical Analysis». Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsala Ser. IV 20 (1967).
19. R. GOMER, «Field Emission and field ionization». Harward Uni, Cambridge, Mass (1961).
20. E. W. MÜLLER, «Dynamic Aspects of Surface Physics». Proc. of the Internatl. School of Physics «Enrico Fermi». Editrice Compositori. Bologna, Italy (1974).
21. M. SANCHEZ AVEDILLO, J. M. LOPEZ SANCHO y J. L. DE SEGOVIA, Electron. Fis. Apli. 14 (1971).
22. D. L. YOUNG y R. GOMER, J. Chem. Phys. 61, 4965 (1974).
23. T. E. MADEY y J. T. YATES JR, J. Vac. Sci. Technol. 8, 525 (1971).
24. J. M. LOPEZ SANCHO y J. L. DE SEGOVIA, Surface Sci. 30, 419 (1972).
25. K. W. ASHCROFT et al, J. of Phys. E. Scientific Instrum. 5, 1107 (1972).
26. N. H. TURNER, J. of Catalysis 36, 262 (1975).
27. M. SANCHEZ AVEDILLO, Instituto de Física de Materiales (Tesis para ser presentada).
28. J. M. LOPEZ SANCHO y J. L. DE SEGOVIA, Comunicación presentada a la XVII Reunión Bial de R.S.E.F.Q. Alicante, Nov. (1975).
29. E. ROMAN, Instituto de Física de Materiales, (Tesis para ser presentada).

## ABSTRACT

Some aspects of these physical methods are presented, specially those related to the physico-chemical aspect of the interaction. Auger electron spectroscopy (A.E.S.), photoelectron spectroscopy. Field electron emission, induced electron desorption and thermal desorption.

## DISCUSSION

J. CUNNINGHAM : My question to Professor Segovia concerns values for the efficiencies observed in his work upon the evolution of neutral molecules or positively charged ions from surfaces exposed to electrons of mean energies 11 eV. I am interested in values of such efficiencies in order to be able to compare them with relative efficiencies which we have measured at University College Cork from surfaces exposed to an intense flux of protons of energies 6 → 2 eV.

J. L. SEGOVIA : Efficiency for electron induced desorption of CO/WPOLY are

PRIMARY BEAM  $\approx 100$  eV  $10 \mu$  A

SURFACE :  $\theta = 1$

CROSS SECTION OF THE PROCESS :

NEUTRALS :  $\tau \approx 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>

IONS (CO<sup>+</sup>) :  $\tau \approx 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>

O<sup>+</sup> :  $\tau \approx 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>

EFFICIENCY :

NEUTRALS :  $\sim 10^{-3}$  neutrals/electron

IONS :  $\sim 10^{-5}$  ions O<sup>+</sup>/electron

These data are experimental.

D. L. TRIMM

Department of Chemical Engineering and  
Chemical Technology  
Imperial College  
London S. W. 7  
ENGLAND

## CATALYTIC ROUTES TO THE MORE EFFICIENT USE OF CRUDE OIL

## PROCESSOS CATALÍTICOS PARA A UTILIZAÇÃO MAIS EFICIENTE DE RAMAS DE PETRÓLEO

## 1. INTRODUCTION

In considering the more efficient use of crude oil, it is necessary to consider both the objective and the means to attain the objective. In this connection, perhaps the most relevant information is summarised in table 1, in which the world energy resources and consumption are estimated. Although the figures are approximate, they form a useful basis to the discussion of objectives.

Table 1  
World energy resources (1)

Resources				Consumption	
Source	Q	Total Q	Consumer	Q	
Fossil	Coal	88	World, 1974 America, 1974 Possible world consumption/year	0.19 0.06 2.8	
	Liquid oil	6			
	Shale oil	6			
	Tar sands	6 106			
Nuclear Fission	Rich ore	330			
	Poor ore	$>10^6$			
Nuclear Fusion		$10^9$		$10^9$	
Geothermal	Natural	$10^{-1}$			
	Water onto hot rock	$\sim 10$		$\sim 10$	
Solar	1% of earth's surface at 10% conversion efficiency per annum	2.6		2.6	
Hydroelectric		$10^{-1}$		$10^{-1}$	
Tidal		$\sim 10^{-3}$		$\sim 10^{-3}$	
Wind		$\sim 10^{-3}$		$\sim 10^{-3}$	

$$Q = 10^{18} \text{ Btu} = 10^{21} \text{ joules} = 1.7 \times 10^{11} \text{ barrels oil} \\ = 10^{18} \text{ cu. ft. gas} = 4 \times 10^{10} \text{ tons coal}$$

It is immediately obvious that fossil fuels availability is limited, and that serious thought should be devoted to optimising their use. Assuming present technology, and bearing in mind that the development of more efficient batteries could change the picture, it seems reasonable to suggest that «static» energy (house heating, etc.) could be easily obtained from non-fossil fuel, while for «mobile» energy (automobile engines, etc.), fossil fuels would seem to offer the only practicable alternative. In addition, and this is not shown in table 1, fossil fuels represent the only major source of chemicals which form the basis of our every day life.

Even from this cursory examination, it is obvious that attention should be focused on the more efficient extraction of fossil fuels from the earth, and on their maximal conversion to mobile energy sources and to useful chemicals. It is in these latter areas that catalysis has an important role to play.

The analysis may be taken further by considering the economics of processing and the special case of countries in the Iberian Peninsula and in South America. Of course, complete generalisation is impossible, but two examples may be considered.

The first of these, typified by Portugal, is a country that has no crude oil of its own, is not rich, but which has an adequate labour force. Crude oil must be imported, in order to meet the basic requirements, to supply feedstock to those industries that exist

already (such as olefins for the manufacture of plastics and of vinyl chloride), and to produce chemicals that can be exported to earn foreign exchange. There are obviously no grounds to build an extensive petrochemical industry, but there is a real need to optimise existing plant.

The other example, typified by Venezuela, is a country which is rich, has large supplies of crude oil but which has limited supplies of trained labour. It can, of course, export crude oil, but it is obviously more valuable to treat the crude within the country and to export more valuable products. In that there is not a well developed petrochemical industry, the development of appropriate complexes – and the training of manpower – are obvious necessities.

Now, if we consider a successful innovation, some 5-10% of the cost is due to research and development, while some 50-80% of the cost comes from plant design, engineering and construction. Thus it is obvious that most advantage can be gained by optimising existing plant: if it is necessary to construct new plant, then the operation must be planned for greatest efficiency. Neglecting improvements in plant design or operation, the real gains are to be made at the heart of the process i.e. with the chemical reaction.

If this reaction is to be catalysed, we can also identify general areas where improvements can be sought. Obviously we need a highly active catalyst, but this should also be highly specific towards the production of desirable chemicals. In addition, if the plant is shut down for any reason (such as replacing or reactivating the catalyst), then the investment will not give adequate returns. As a result, it would be very desirable to produce catalysts which deactivate (by sintering or by poisoning) very slowly. Considering that an ammonia synthesis catalyst can have a life of seven years, while a reforming catalyst may have to be replaced in six months, the potential gain is easy to see. Research is relatively cheap, and the possible gains in profitability can be large.

It is necessary to be more specific as to areas of research that could prove beneficial, and here we must consider the processing of the raw material. The basis of the treatment of crude oil is the refinery, which is a versatile plant capable of relatively easy adaptation to produce a variety of products. Let us consider some of the alternative configurations, and what they mean in practice.

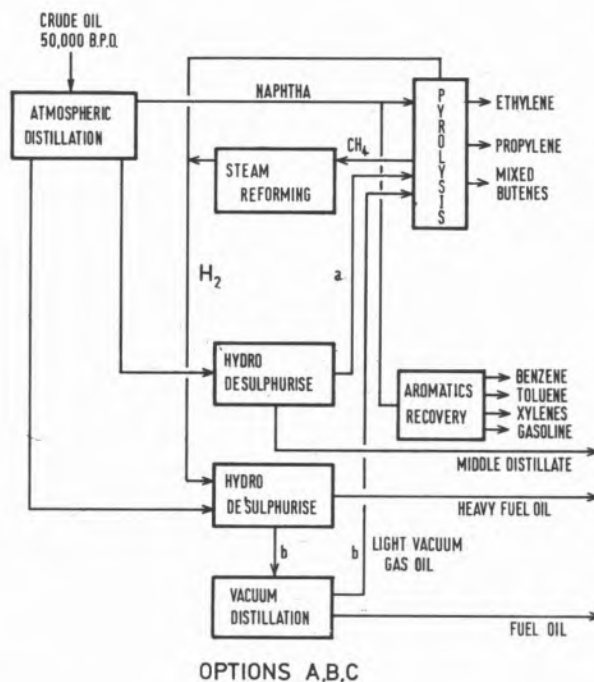
Taking a typical present-day plant designed to produce petrochemicals and fuels, as represented in figure 1, crude oil is split into naphtha, middle distillate and heavy fuel oils (option A). The relative importance of the cuts depends, of course, on the nature of the crude. Hydrogen, used for hydrodesulphurisation, is obtained by steam reforming.

Of course, using the same or slightly modified equipment, it is possible to alter the product mix. Thus, for example, if the middle distillate is sent to the pyrolysis unit after desulphurisation (line a, figure 1), a different range of products will be obtained (option B), and the addition of a vacuum distillation unit (option C) will change the yields once again. Typical product yields are given in table 2.

However, there are other processes currently available, as summarised, in general terms, in table 3. Thus, for example, if the vacuum gas oil is fluid cracked, and the products are hydrotreated to saturate the product olefins (figure 2), a new product distribution will be obtained (option D, table 2). Replacement of both these

units by a hydrocracker gives yet another range of products (option E, figure 3).

The number of options is very large, but it is worthwhile considering, finally, a plant designed to produce maximal amounts of petrochemicals (option F, figure 4) and a plant designed to produce both petrochemicals and fuels (option G, figure 5). In the latter case, all of the naphtha may be pyrolysed to produce maximal olefins (a), or it is possible to maximise the total yield of C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub> aromatics (b) or we may maximise the sum of the olefins and the aromatics (c).



OPTIONS A,B,C

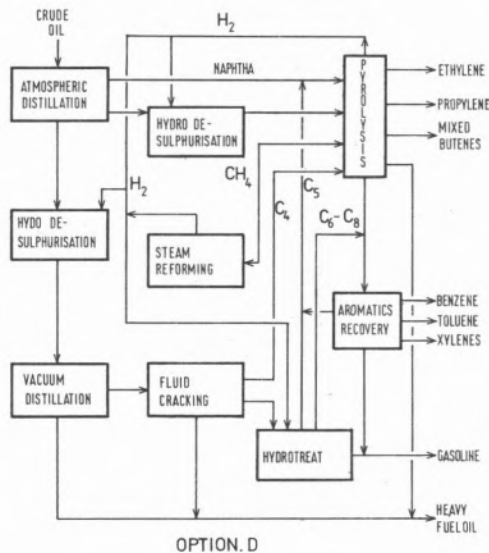
Fig. 1

Table 2  
Yields of petrochemicals from oil (2)  
(weight percentages)

Option	A	B	C	D	E	F	Ga	Gb	Gc
Ethylene	8.7	16.1	18.3	18.9	22.5	26.0	8.7	6.6	7.2
Propylene	4.6	9.1	11.0	12.9	12.8	15.0	4.6	3.8	4.4
Butadiene	1.5	2.8	3.4	3.1	3.9	4.6	1.5	0.8	1.0
Aromatics	4.9	8.2	9.7	14.4	12.0	13.9	5.9	10.1	9.3
Gasoline	2.3	3.9	4.7	8.4	5.6	6.4			
Fuel Products	69.8	47.6	38.3	22.6	25.5	12.7			
Total investment x 10 <sup>6</sup> \$	150	195	224	247	258	297			
Processing cost \$/BBL	3.56	4.83	5.71	6.03	6.49	7.44			

**Table 3**  
*Commonly available refinery processes*

Name	Feedstock	Catalyst	Products
Atmospheric distillation	Crude oil	None	Distillation split, naphtha, middle distillates, heavy fuel oil
Pyrolysis	Naphtha	None	Olefins and aromatics
Steam reforming	Methane or naphtha	Ni/support	Hydrogen or methane
Hydrodesulphurisation	Middle distillates or heavy fuel oil plus hydrogen	Cobalt molybdate Nickel molybdate	Desulphurised products
Aromatics recovery	From bottom end of pyrolyser	None	Aromatics
Cracking	Vacuum gas oil	Zeolites	Olefins
Hydrotreating	Olefins	Supported metal	Paraffins
Reforming	Olefins	Pt/Re on support	Isomers and aromatics



**Fig. 2**

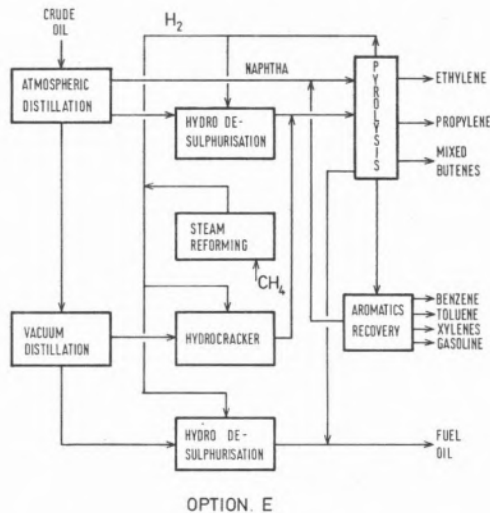
Of course, the final choice depends on world markets for various crudes and for different products, and the choice cannot be generalised. A rough breakdown of costs can be given as in table 2, but these may fluctuate to a wide degree. We can, however, see general trends which can be used to direct research.

It is obvious that the availability of desirable (sulphur and metal free, light) crude oils is limited, and that this will necessitate the use of less desirable feedstocks. Hence, it is possible to predict that desulphurisation, demetallation and degradation of heavy oil will become of increasing importance.

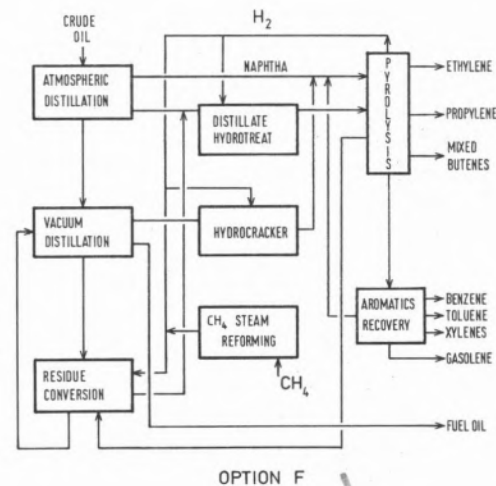
Secondly, we know that highly active catalysts that are selective towards given products will be needed. From our identification of the need for mobile energy fuels, catalysts used in connection with

the processing of gasolines are obviously of interest. These may be directly connected with the processing (reforming or hydrocracking catalysts) or be connected with the production of hydrogen to be used in the processing (steam reforming). For all examples, our attention is focused on supported metal catalysts.

Thirdly, we must be interested in prolonging the life of the catalysts, both by minimising sintering and by reducing poisoning.



**Fig. 3**



**Fig. 4**

Finally, we must also be concerned with the production of petrochemicals, and — in particular — with light olefins, which are the basic building blocks.

Let us now examine one of these proposals in detail, and try to predict areas in which research could be of maximal benefit.

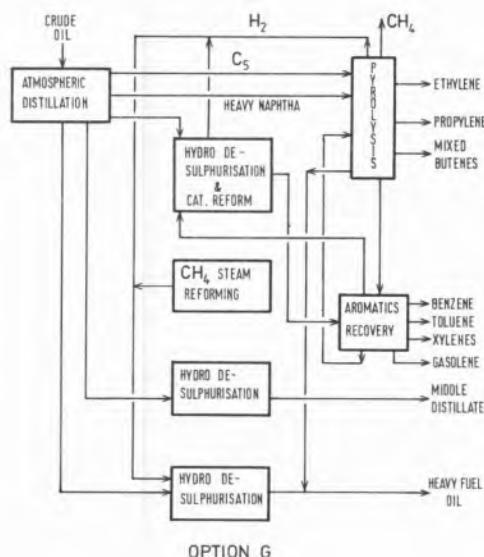


Fig. 5

## 2. CATALYST SINTERING

It is perhaps of value, before considering a specific example in some detail, to consider the philosophy of research. Particularly in my country, there is a continuing debate on the relative merits of «academic» and «applied» research, but this, I would submit, is the wrong distinction. To formulate a research programme, the most important stage is the recognition, by all concerned, of the final objective, and the relevance of a particular aspect to that objective. Due to lack of time it is not possible to consider all of the research problems that have been recognised above in these terms, but let us turn our attention to one important example – catalyst sintering. In that it offers a case-study of sufficient complexity, we may do this by reference to supported metal catalysts.

In general, such catalysts are used for reforming, hydrocracking and steam reforming reactions. The metal is widely dispersed on a high melting point oxide, and – for the purposes of the discussion – both metal and oxide may be considered to be catalytically active, as would be the case for a reforming catalyst (3,4,5).

Formulation of the objective may, initially, be carried out in general terms, when three distinct problems emerge. It is well known that particular geometric arrangements of the same material can have very different catalytic activities (3 – 6): as a result, we need to know which arrangements are preferred and how we can stop the surface from re-ordering during reaction to a less preferred arrangement (sintering or reorganisation on a micro scale). It is also well known that gross rearrangements can occur, leading to particle agglomeration or to changes in porosity (sintering): again we wish to

know what causes these and how they may be prevented. Finally, as a result of recent studies, it has been recognised that metal-support interaction may be important (6,8 – 11): here, we need to identify systems in which this is the case, and to ensure that any such interaction is not affected by «sintering».

Within this framework, we may now examine the relevance of both «basic» and «applied» research, and identify areas where further work is needed.

### 2.1. MICRO-REORGANISATION

A noble metal catalyst is known to promote a variety of related reactions but, to optimise the system, both activity and selectivity are required. Geometric factors have been found to be important in the control of selectivity, particularly as a result of the recognition of «demanding» reactions, which depend on the geometry of the metal site, and «facile» reactions, which do not (4,5). In a typical reforming situation, the metal may catalyse a variety of reactions, some of which are facile and some of which are demanding. Hence, by altering the geometric factor, it is possible to change the product spectrum and to improve overall selectivity.

Geometric effects can be expected to manifest themselves in the dependence of catalytic activity on lattice spacing (12) and on numbers of defect sites which favour a particular reaction. Van Hardeveld and Van Montfoort have attempted to quantify this (13) calculating the numbers of edge and corner sites, and the average coordination number, as a function of particle size. As a result, it is expected that geometric effects will be most obvious with metal crystallite sizes in the range 20-50 Å. Using this kind of catalyst, there is a growing interest in the effect of geometric factors on individual reactions and, hence, on the overall selectivity (4).

The pattern that emerges is not simple. Rather surprisingly, hydrogenation, dehydrogenation and hydrogenolysis reactions are found to be largely independent of crystallite size, although ethane hydrogenolysis over silica supported rhodium was found to be only one of a large number of exceptions (14). Isomerisation reactions, on the other hand, can be both facile and demanding (4,5). As a general guideline, based only on experimental observations, it is possible to assess the nature of a reaction from table 4. If two or more of the criteria are met, then there is a good chance that a given reaction will fall into that class.

As a result, we may be able to impose greater selectivity on the overall reaction by control of geometric factors. However this, in turn, produces two problems: how should the catalyst be prepared in order to maximise preferred sites, and how should we stop the preferred sites from rearranging during reaction? The first of these questions is particular to a catalyst, and cannot be discussed in general terms (15). In the second case, however, we can consider general guidelines.

Micro-reorganisation of a surface occurs readily at high temperatures and, at low temperatures, there is good evidence that adsorbed gas (either reactants or an impurity) can facilitate surface restructuring (7,16). Perhaps the best recorded studies on the phenomenon are due to Somorjai (16) who has combined modern surface

Table 4

General criteria shown by facile and demanding reactions

	Facile		Demanding
1	Reactions involving a large decrease in free energy	1	Reactions/adsorption is known to occur preferentially on certain sites e.g. N <sub>2</sub> adsorption on W
2	Reactants have significant strain energy	2	The reaction involves single C-C bond breakage
3	Addition reactions leading to saturation of double bonds	3	The reactants (other than H <sub>2</sub> ) have no lone pair electrons, pi bonds or strain energy
4	Elimination reactions	4	The reactants have unpaired electrons
5	Reactants possess electrons in lone pairs or pi bonds	5	The catalyst is multifunctional
6	The catalyst is not multi-functional	6	The catalyst is less active
7	The catalyst is highly active	7	The lattice changes with dispersion
8	The lattice of the metal does not change with dispersion		

examination techniques, such as LEED and Auger spectroscopy, with studies of catalytic reactions on single crystals. Typically, for example, he reports that small concentrations of sulphur adsorbed on predominantly (111) platinum results in the rearrangement of the surface to give (100) orientation (17) while, on chromium, the presence of sulphur favours the (100) crystal face – even though the (110) face has a lower free energy (16).

The inherent difficulty with this finding is that it may be difficult to stop such reorganisation. On a macroscopic scale, where gross rearrangement of the metal may take place (sintering), it may be more possible to control.

## 2.2. SINTERING

In that all catalysts and supports are high surface area solids with a distinct porosity, there will always be a thermodynamic driving force to decrease free energy i.e. to minimise surface area. That catalysts do not sinter immediately is due to kinetic limitations, which depend on the nature and physical arrangements of the solids. Although the chemical nature and the ambient atmosphere are important, temperature is usually the dominant factor. At low temperatures, sintering occurs predominantly by surface diffusion (7,18) with, as the temperature increases, volume diffusion (19), phase changes (20), and evaporation-condensation (21) becoming more important.

In most catalytic situations, a guide to the onset of sintering can be obtained from the Tamman temperature, based on an empirical finding that sintering started at temperatures near to one half (22) or one third (23) of the melting point. In recent years, considerable effort has been expended to study scientifically the process (7,8,24,25), and it does appear that surface diffusion is the most common mechanism of sintering under operating conditions. Thus silver, under ethylene oxidation conditions, sinters by surface diffusion (7), and the process can be minimised by adjusting the

surface energy of the support (8). Nickel, under steam reforming conditions (26) and platinum, under reforming conditions (25) also sinter, at least in part, by a surface diffusion mechanism. Platinum-rhodium gauzes, on the other hand, catalyse the oxidation of ammonia at much higher temperatures, and evaporation-condensation contributes significantly to metal sintering (27).

Prevention of sintering of metals can be effected by the use of spacer materials, in which a high melting point inert oxide is co-precipitated with the metal and forms a barrier to particle-particle agglomeration (28). Recently however, there has been much attention paid to the possibility of forming a chemical bond between the metal and the support, in which the metal retains its catalytic activity, but is firmly anchored to a site on the support (29, 30). Further work in this area would certainly prove to be of considerable interest.

As opposed to metals, supports sinter largely as a result of phase transformations, which can be accelerated in the presence of gases such as steam (28,31,32). The position is complicated by the fact that phase changes are accelerated by the presence of «impurities», such as the catalyst. Thus, for example, less than 3 wt% of Pt reduces the temperature of phase transformations of aluminas significantly (32), as does low concentrations of group I and group II oxides (33). Similar effects have been noted with zeolites, another important component of bifunctional catalysts.

Although specific remedies for sintering are well established (28), and many «spacer» materials are used in industrial catalysts, as a long term policy, satisfactory minimisation of these gross rearrangements can only come from understanding the mechanism of sintering and applying remedies. Thus, for example, the use of «spacer» additives can not be expected to be useful if evaporation-condensation leads to sintering.

## 2.3. CATALYST – SUPPORT INTERACTION

One other phenomenon deserves further attention in this area: the interaction between metal and support. Considerable attention has been paid to «spillover» in these systems, in which a gas adsorbs on the metal, and then migrates across the surface to the support (34). This can be a very desirable phenomenon in that the support can act as a storehouse for reagents, to be supplied – on demand – to the catalyst.

Interaction is also important in that the support can influence the geometry of the metal. Perhaps the best example of this has been recognised with supported metal oxides, where electron spin resonance is particularly suited to identify the effect. Thus, for example, Kazansky et al. (9,10,11) have studied the formation of various forms of adsorbed oxygen on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/silica (tetrahedrally coordinated V<sup>4+</sup>) and on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (square pyramidal or truncated octahedrally coordinated V<sup>4+</sup>). The amounts of the various adsorbed species, and the catalytic activity of the complexes for oxidation reactions (35) is found to depend markedly on the geometry of the catalyst as induced by the support. Although reliable information is not common (with the possible exception of metals in zeolites) there is good evidence that similar effects are important with supported metals (8). In that the phenomenon has been recognised only recently, perhaps the best opportunities lie in

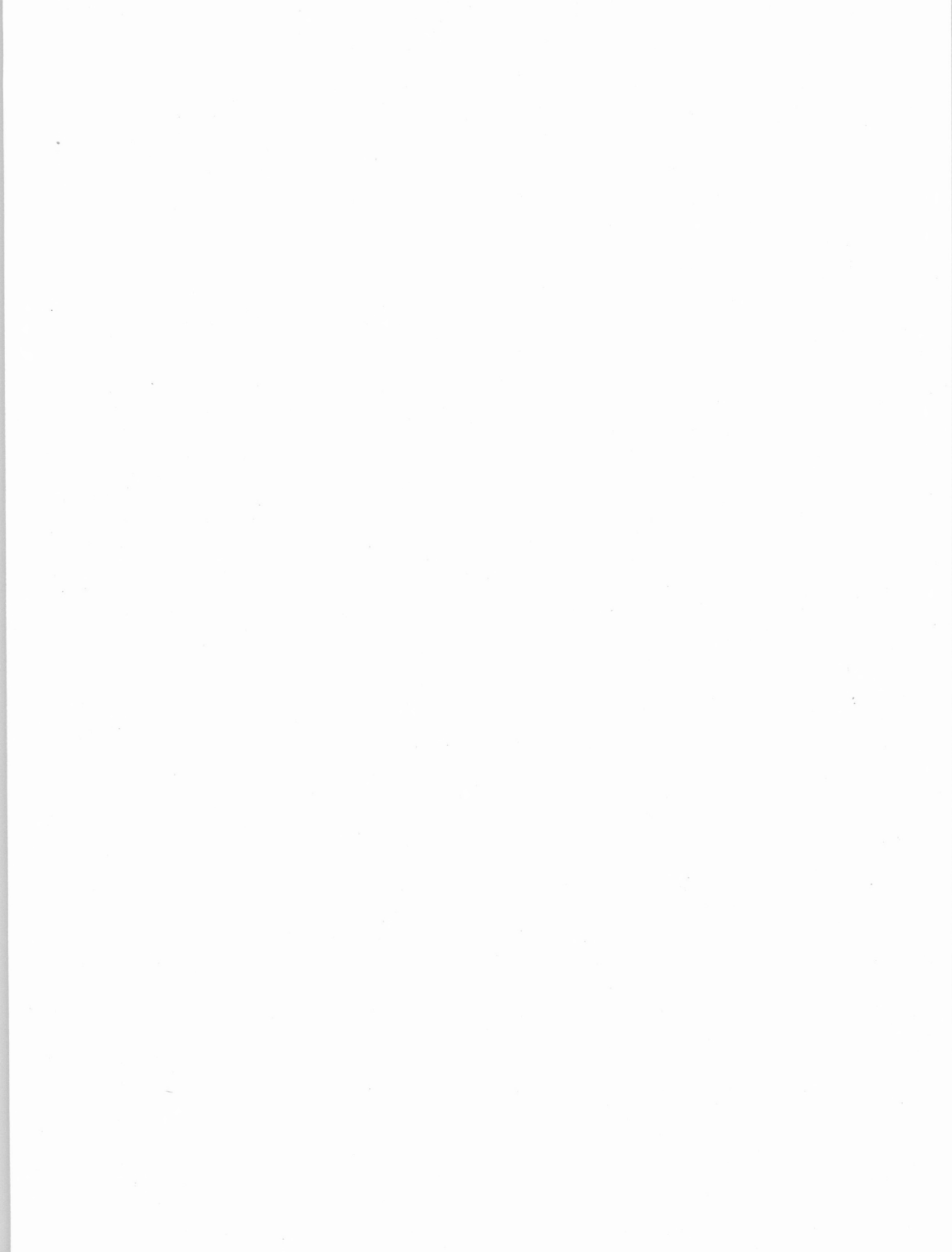


the recognition and development of other catalysts where such interaction is important. In addition to imposing a preferred geometry on the catalyst, the system has obvious advantages in that it leads to «anchoring» of the catalyst and to minimisation of sintering.

Obviously, I have turned my attention to one specific problem, and have ignored other research areas which are, perhaps, of even greater importance. I hope, however, that I have indicated areas in which research objectives can be defined, and illustrated how both «basic» and «applied» catalysis research can improve, at a comparatively small cost, our use of one of our most valuable commodities – crude oil.

#### REFERENCES

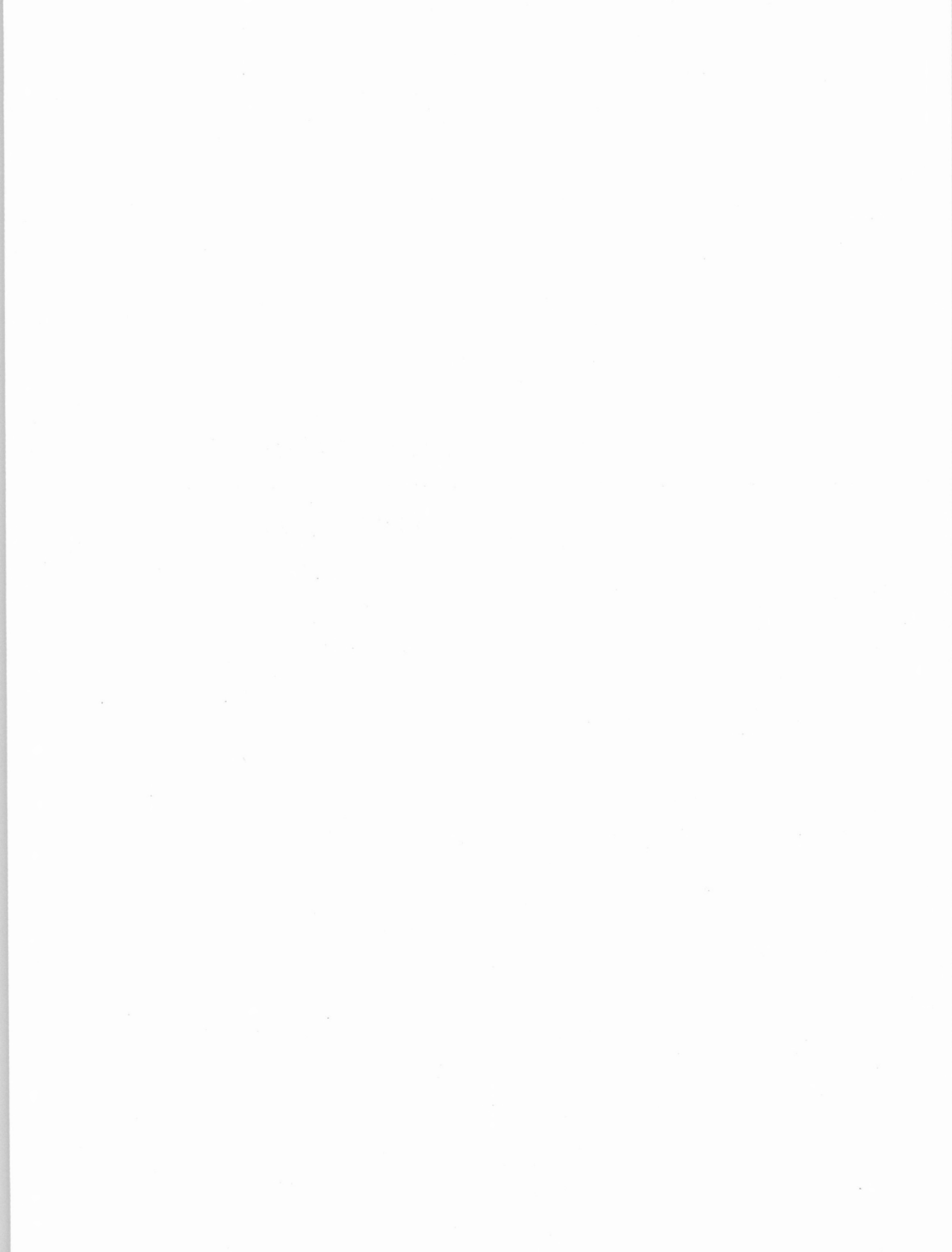
1. TUCK J. L.; Solar Energy, Editors Messel H. and Butler S. T., Pergamon (1975).
2. STORK K., ABRAHAMS M. A. and RHOE A.; Hydrocarbon Processing, 157 (1974).
3. EMMETT P. H.; Catalysis, Vols. 1-7, Reinhold (1957).
4. CINNEIDE A. D. O. and CLARKE J. K. A.; Cat. Revs. 7, 213 (1973).
5. SINFELT J. H.; Cat. Revs. 9, 147 (1974).
6. ANDERSON J. R.; Structure of Metallic Catalysts, Academic (1975).
7. PRESLAND A. E. B., PRICE G. L. and TRIMM D. L.; Progr. in Surf. Sci. 3, 63 (1972).
8. RAISSIAN M., TRIMM D. L. and WILLIAMS P. M.; Farad. Trans. 72, 925 (1976).
9. SHVETS V. A., VOROTINEZ V. M. and KAZANSKY V. B.; Kin. Katal. 12, 678, 935 (1971).
10. FENIN V. M., SHVETS V. A. and KAZANSKY V. B.; Kin. Katal. 12, 1255 (1971).
11. SHVETS V. A. and KAZANSKY V. B.; J. Cat. 25, 123 (1972).
12. BEECK O.; Disc. Farad. Soc. 8, 118 (1950).
13. VAN HARDEVELD R. and VAN MONFOORT A.; Surface Sci. 4, 396 (1966).
14. YATES D. J. C. and SINFELT J. H.; J. Cat. 8, 348 (1967).
15. Proc. Conf. on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Brussels (1975).
16. SOMORJAI G. A.; Cat. Revs. 7, 87 (1973).
17. SCHMIDT L. D.; J. Cat. 22, 269 (1971).
18. MULLINS W. W.; Trans. Met. Soc. A. I. M. E. 218, 354 (1960).
19. GJOSTEIN N. A.; Metal Surfaces, Am. Soc. for Metals, Ohio (1967).
20. VINNIKOVA G. S., DZISKO V. A., KEFELI L. M. and PLYASOV L. M.; Kin. and Cat. 9, 1331 (1968).
21. NOWAK E. J.; Chem. Eng. Sci. 24, 421 (1969).
22. TAMMANN G. and MANSURI Q. A.; Z. Anorg. Allg. Chem. 126, 1197 (1923).
23. HUTTIG G. F.; Disc. Farad. Soc. 8, 215 (1950).
24. FLYNN P. C. and WANKE S. E.; J. Cat. 34, 390, 400 (1974).
25. PULVERMACHER B. and RUCKENSTEIN E.; J. Cat. 35, 115 (1974).
26. MOAYERI M.; Ph. D. Thesis, University of London (1976).
27. BUSBY J. A.; Ph. D. Thesis, University of London (1976).
28. Catalyst Handbook: Wolfe Scientific Texts (1970).
29. BASOLO F. and BURWELL R. L. (Editors); Catalysis – Progress in Research, Plenum (1973).
30. ALLUM K. G., HANCOCK R. D., HOWELL I. V., MCKENZIE S., PITKETHLY R. C. and ROBINSON P. J.; J. Organometallic Chem. 87, 203 (1975).
31. ROSTRUP-NIELSEN J. R.; Steam Reforming Catalysts, Tekniske Forlag A/S, Copenhagen (1975).
32. KOZLOV N. S., LAZAREV M. YA., MOSTOVAYA L. Y. and STRENKOV I. P.; Kin and Cat. 12, 1130 (1971).
33. LEVITSKII E. A. and GAGARINA V. A.; Kin. and Cat. 13, 695 (1972).
34. NEIKAM W. C. and VANNICE M. A.; J. Cat. 27, 207 (1972).
35. GOLDWASSER M. and TRIMM D. L.; in press.



**COMUNICAÇÕES**

---

**SUBMITTED PAPERS**



J. CERVELLO  
E. HERMANA  
F. MELO\*

Investigación Química Industrial, S. A.  
Arapiles, 13  
Madrid-15  
ESPAÑA

## PREPARACION DE CATALIZADORES BIMETALICOS

## PREPARATION OF BIMETALLIC CATALYSTS

*Se presenta un estudio teórico del proceso de impregnación de pastillas de un soporte poroso previamente mojado con una y con dos especies activas, para preparar un catalizador bimetalico. En la impregnación de dos especies activas se han estudiado dos secuencias de impregnación: sucesiva y simultaneamente, considerando un modelo competitivo de adsorción. La impregnación se ha considerado como un proceso de difusión-adsorción siendo la difusión la etapa controlante. El soporte se emplea en forma de pastillas cilíndricas, y se considera una distribución al azar de poros cilíndricos. Se ha estudiado la influencia de los parámetros y variables que regulan en proceso sobre la distribución — interna de especie o especies activas en el soporte. Los parámetros considerados son: tiempo de impregnación, constante de equilibrio de adsorción, concentración máxima de centros activos para la adsorción de cada especie impregnante y competitividad de las dos especies por los centros de adsorción.*

## 1. INTRODUCCION

Un método que se usa frecuentemente para la preparación de catalizadores soportados es la impregnación del soporte poroso con un líquido en el que se encuentra disuelto la sustancia catalítica.

Si el catalizador tiene dos o más especies activas, ya sea como catalizadores propiamente dichos o como promotores, la relación de concentración entre ellos es un factor importante, y a veces determinante de la actividad del catalizador. Esta proporción puede variar dentro del catalizador y de hecho varía cuando los perfiles de distribución de la concentración de los impregnantes no son uniformes dentro del soporte.

El presente trabajo es un estudio teórico de la influencia de la competitividad por los centros de adsorción, secuencia y tiempo de impregnación sobre el perfil de concentración de dos especies activas dentro de un soporte, al impregnarlo con disoluciones de dichas especies o de compuestos que con un tratamiento posterior las originan.

La literatura sobre este tema es bastante escasa, pues los procedimientos empleados al preparar un catalizador, o son puramente empíricos, o son de propiedad privada.

Varios autores (1,5) han dado evidencia a la existencia de heterogeneidad al preparar catalizadores por impregnación, nombrando solamente los efectos de algunas de las variables del proceso de impregnación de una manera cualitativa.

Harriott (6) considera la heterogeneidad de los catalizadores producidos por impregnación e intenta establecer alguna causa que lo origina.

Weisz et al. (7,9) han realizado un estudio teórico sobre impregnación de fibras con colorantes, estableciendo una teoría general de difusión-adsorción que permite conocer que etapa es la controlante del proceso global. El estudio lo realizan para condiciones estacionarias y sin variación de la concentración de la disolución impregnante.

Costa, Oltra y Blasco (10,12) estudian procesos de adsorción gas-sólido sobre lechos porosos en condiciones no estacionarias y teniendo en cuenta la disminución de la concentración.

Vincent y Merrill (13) proponen un modelo de impregnación de un poro cilíndrico simple, previamente seco, con control por cinética de adsorción, o en la interfase líquido-sólido: Su estudio concluye al llenarse el poro del líquido, y no considera la difusión posterior de soluto debida al gradiente de concentración en el interior del poro. Cervelló et al. (14) estudian teóricamente y experimentalmente la impregnación de la fase activa para el sistema Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la influencia de las distintas variables sobre la distribución final de la especie impregnante, así como los efectos particulares que esta heterogeneidad interna tiene sobre las distintas facetas cinéticas (15, 19) de la actividad catalítica.

\* Instituto de Catálisis del C.S.I.C.  
Serrano, 119  
Madrid - 6  
ESPAÑA

## 2. MÉTODO DE CALCULO

El proceso de impregnación se puede considerar que consta de las siguientes etapas :

- Difusión del soluto o solutos desde la solución externa a la superficie exterior de las pastillas de soporte a través de la capa límite.
- Difusión del soluto desde la superficie externa al interior de los poros, en caso de soporte previamente mojado, o penetración por capilaridad de la solución impregnante hasta el llenado de los poros junto con difusión, en caso de soporte inicialmente seco.
- Fijación por adsorción de la especie o especies activas.

Se ha partido de las siguientes condiciones e hipótesis :

- Partículas del soporte cilíndricas.
- Estado no estacionario, con disminución de la concentración de la disolución impregnante durante la impregnación.
- Solución impregnante homogénea, sin gradientes de concentración en la solución externa.
- Migración superficial despreciable de las moléculas adsorbidas.

Para la impregnación de una sola especie sobre un soporte previamente mojado, la ecuación general de balance de un sistema binario de dos componentes, A y B, soluto y disolvente, en el que la difusión se debe únicamente a gradientes de concentraciones, es :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \vec{v} \nabla c_A = D_{AB} \nabla^2 c_A + R_A \quad (1)$$

donde  $c_A$  es la concentración del componente A;  $\vec{v}$  la velocidad de flujo del sistema; y  $R_A$  es el término de generación del componente A. La velocidad de flujo del sistema puede despreciarse, ya que el único movimiento se debe a la agitación exterior. Aplicando la ecuación (1) a partículas adsorbentes cilíndricas, con transferencia radial y transversal, la ecuación de balance es :

$$D_{AB} \left( \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (2)$$

Para su resolución se ha seguido el método de cálculo empleado por Cervelló (14) siendo la etapa controlante del proceso la difusión del soluto en el interior de los poros y considerando la transferencia de materia en las dos direcciones: radial y transversal.

En el caso de dos especies impregnantes con adsorción competitiva, impregnadas sucesivamente y con insolubilización de la primera especie previa a la impregnación de la segunda, la impregnación de la segunda especie es una impregnación de un componente, teniendo en cuenta que parte de los centros de adsorción del soporte están ocupados por la primera especie impregnada. Si llamamos  $c_1$  a la concentración del primer impregnante en la superficie del soporte, el número de centros de adsorción libres para la adsorción de la segunda especie,  $c_2$ , será función de  $c_1$  y variará dentro del soporte. Esta función no se conoce, pues dependerá, entre otros factores, de la mayor o menor agrupación de las moléculas adsorbidas en el

proceso de insolubilización.

Proponemos una expresión simple para definirla, de la forma :

$$S_2(r,z) = S_{20} - \beta c_1(r,z) \quad (3)$$

donde  $S_{20}$  es el número máximo de centros de adsorción para el segundo impregnante para una superficie «limpia» del soporte; y  $\beta$  un factor de corrección comprendido entre 0 y 1, que nos indica el efecto de agrupación de las moléculas ya adsorbidas del primer impregnante.

El sistema de ecuaciones que definen el sistema en este caso es el mismo que para la impregnación de un componente, junto con la ecuación (3) que nos define en cualquier punto del soporte la concentración máxima de centros de adsorción. Su resolución se realiza por un método numérico.

En el caso de impregnación de dos componentes A y B simultáneamente, y suponiendo que el coeficiente de difusión en cada una de las especies es independiente de la presencia de la otra, la ecuación de balance en el interior de los poros del soporte es análoga para cada componente, como si estuviese sólo. La relación entre la concentración adsorbida y la del líquido que llena los poros depende de como se considera la competencia por los centros de adsorción. Si hay un sólo tipo de centros de adsorción, que difiere en su accesibilidad a los dos componentes, siendo así el número máximo de centros de adsorción diferente para cada uno de ellos, por ejemplo  $S_B < S_A$ , las ecuaciones que definen este comportamiento en el equilibrio son :

$$c_{aB}(\text{eq}) = \frac{S_A C_{PB} K_B}{1 + C_{PB} K_B + C_{PA} K_A} + \frac{(S_B - S_A) C_{PB} K_B}{1 + C_{PB} K_B} \quad (4)$$

$$c_{aA}(\text{eq}) = \frac{S_A C_{PA} K_A}{1 + C_{PB} K_B + C_{PA} K_A} \quad (5)$$

El balance de la solución externa es análogo al de un sólo componente para cada uno de ellos y asimismo las condiciones de contorno e iniciales. El sistema formado se resuelve por un método numérico.

En el caso de soporte previamente seco, el proceso de impregnación difiere inicialmente del soporte mojado, en que la disolución impregnante penetra por capilaridad hasta llenar los poros del soporte; una vez llenos el soporte del líquido, el proceso de impregnación continúa igual que en soporte mojado. Consecuencia de esto es que, al ser la velocidad de penetración rápida comparada con la velocidad de difusión, puede ser que durante el llenado de los poros el paso controlante no sea la velocidad de penetración, y no se pueda considerar las cantidades adsorbida y líquida en el interior de los poros se encuentren en equilibrio. Este caso no lo trataremos en este trabajo.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se presentan los valores utilizados de los parámetros que definen el proceso de impregnación y las condiciones de operación ensayadas.

Los valores del soporte son reales, y corresponden a una alúmina suministrada por Girdler-Sudchemie T-126, tratada a 700°C durante seis horas. Los valores de los parámetros de los impregnantes son del mismo orden que los determinados experimentalmente con diversos

impregnantes sobre este soporte (14).

Para comparar los resultados de los diferentes ensayos realizados, se ha representado la concentración de la especie, o especies impregnantes, vs. la distancia relativa al centro de la pastilla en la dirección radial.

**Tabla 1**

Valores de los parámetros que intervienen en el proceso

Soporte	
Porosidad .....	0,62
Densidad aparente, kg/l .....	1,38
Altura pastilla, cm .....	0,44
Radio pastilla, cm .....	0,22

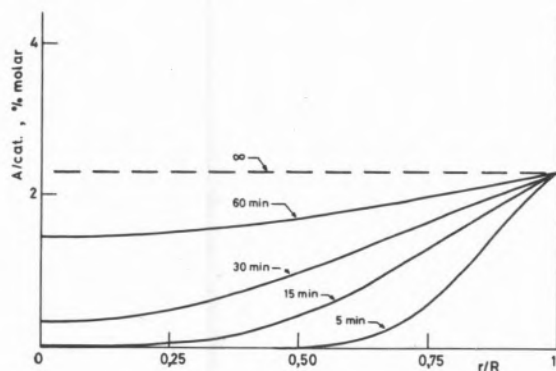
Sistema adsorbato-adsorbente

	Impregnantes	
	A	B
Concentración solución, mol/l .....	0,3	0,1
Concentración máxima de centros de adsorción, mol/kg .....	0,2	0,4
Constantes de equilibrio de adsorción-desorción, l/mol .....	5,0	10,0
Coefficiente de difusión, $\text{cm}^2/\text{s}$ .....	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Coefficiente de película, $\text{cm}^2/\text{s}$ .....	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Condiciones de operación

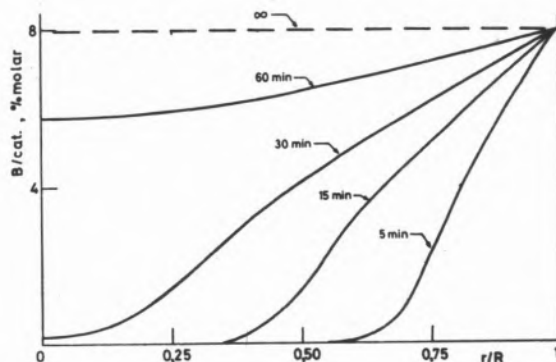
Número de pastillas de soporte .....	95
Volumen de solución impregnante, l .....	0,2
Tiempo máximo de impregnación, min .....	60
Relación molar de especies impregnantes, A/B .....	0,3

En las figuras 1 y 2 se presentan los perfiles de concentración de cada componente para una impregnación simple a diferentes tiempos de impregnación; estos perfiles sirven como base para ver el efecto de la competitividad al impregnar los dos componentes.



**Fig. 1**

Impregnación simple del componente A.



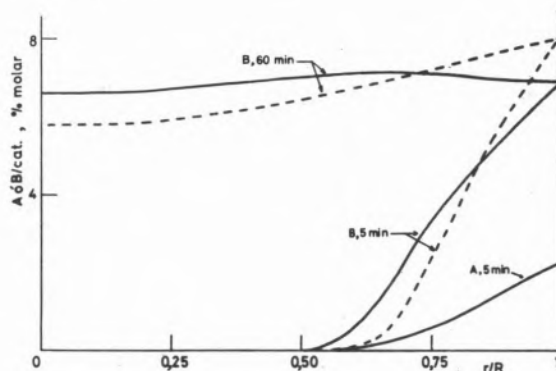
**Fig. 2**

Impregnación simple del componente B.

En las figuras 3 a 6 se presenta el efecto de la competitividad al impregnar los dos componentes sucesivamente. En ellas se representan los perfiles de concentración para los dos especies impregnantes. Para el segundo componente, la línea continua representa el perfil para  $\beta = 1$  y la línea discontinua el perfil para  $\beta = 0$ , que coincide, como es lógico, con el correspondiente a la impregnación simple de dicho componente.

En todos los casos, la concentración en la zona más externa del soporte del segundo componente es menor para  $\beta = 1$ , ya que lo es el número de centros de adsorción desocupados, y por lo tanto penetra más, adsorbiéndose en la zona más interna.

Este efecto es más acusado cuando el primer impregnante se encuentra adsorbido solamente en la zona más externa del soporte (figuras 3 y 5) llegando a tener mayor concentración el segundo en la zona más interna del soporte. Como se verá más tarde (tabla 2), la cantidad del segundo impregnante introducida en el soporte es menor para  $\beta = 1$ .



**Fig. 3**

Impregnación sucesiva.

Tiempo de impregnación del primer componente A, 5 min.

Segundo componente, B. Línea continua  $\beta = 1$ , línea discontinua  $\beta = 0$ .

En la figura 7 se presentan los perfiles de concentración de los dos impregnantes al impregnarlos simultáneamente para dos tiempos de impregnación. Para una impregnación de cinco minutos, el efecto es análogo al de la impregnación del segundo componente en una impregnación sucesiva, ya que al adsorberse en un menor número de

centros de adsorción los impregnantes penetran más, originando perfiles más uniformes. La concentración total adsorbida es siempre menor que la correspondiente a la impregnación simple de cada uno de ellos.

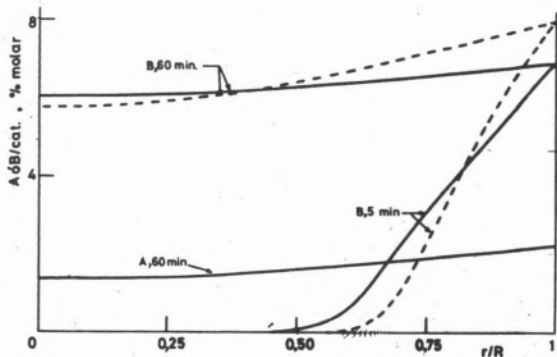


Fig. 4

**Impregnación sucesiva.**

Tiempo de impregnación del primer componente A, 60 min. Segundo componente, B. Línea continua  $\beta = 1$ , línea discontinua  $\beta = 0$

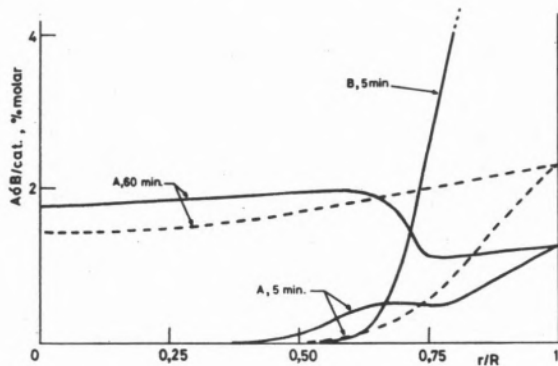


Fig. 5

**Impregnación sucesiva.**

Tiempo de impregnación del primer componente B, 5 min. Segundo componente, A. Línea continua  $\beta = 1$ , línea discontinua  $\beta = 0$ .

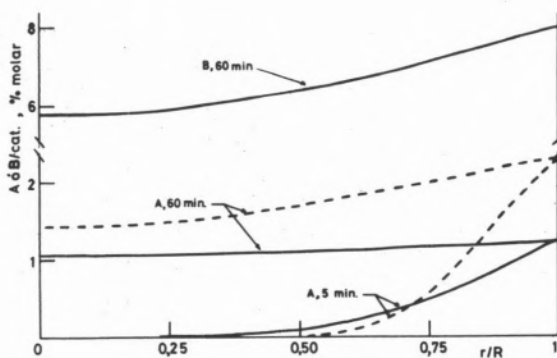


Fig. 6

**Impregnación sucesiva.**

Tiempo de impregnación del primer componente B, 60 min. Segundo componente, A. Línea continua  $\beta = 1$ , línea discontinua  $\beta = 0$

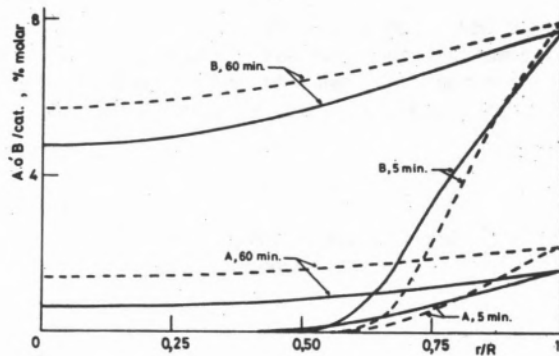


Fig. 7

**Impregnación simultanea.**

Línea continua  $\beta = 1$ , línea discontinua  $\beta = 0$

En las figuras 8 a 11 se presenta la relación entre las concentraciones de los dos impregnantes, correspondiente a las impregnaciones sucesivas para  $\beta = 1$  (figuras 3 a 6). Para un tiempo pequeño de impregnación de cualquiera de los dos impregnantes, dicha relación varía mucho dentro del soporte, lo cual es lógico si hay zonas en las que la concentración de uno de ellos es prácticamente nula. Para un tiempo de impregnación de sesenta minutos para los dos impregnantes, el orden o secuencia de impregnación altera la relación entre las concentraciones de los dos impregnantes, siendo mayor en la zona más externa cuando se impregna primero el impregnante A. Para tiempos iguales de impregnación, se obtiene mayor relación para una secuencia de impregnación A-B.

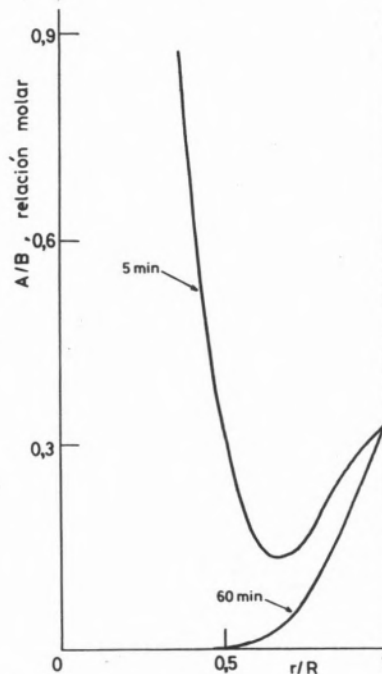


Fig. 8

**Impregnación sucesiva. Relación A/B.**

Tiempo de impregnación del primero componente A, 5 min



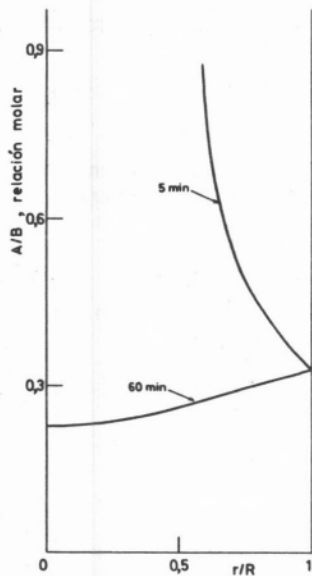


Fig. 9

Impregnación sucesiva. Relación A/B.  
Tiempo de impregnación del primer componente A, 60 min.

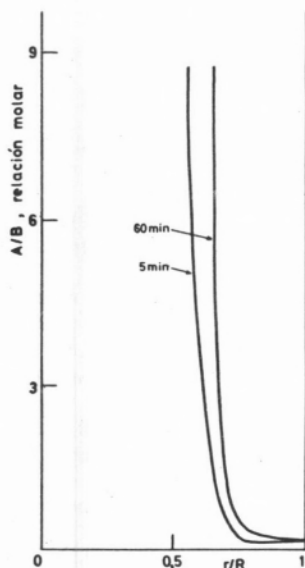


Fig. 10

Impregnación sucesiva. Relación A/B.  
Tiempo de impregnación del primer componente B, 5 min.

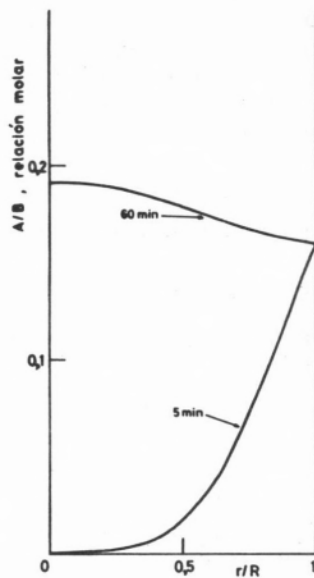


Fig. 11

Impregnación sucesiva. Relación A/B.  
Tiempo de impregnación del primer componente B, 60 min.

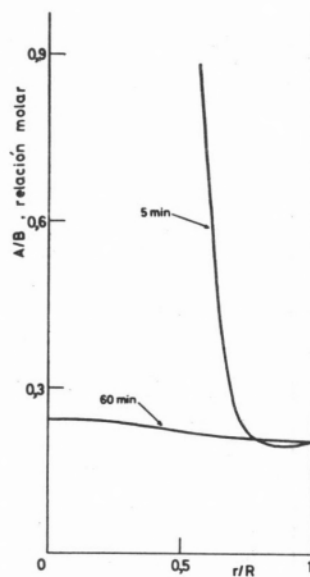


Fig. 12

Impregnación simultánea. Relación A/B.

En la figura 12 se expresa la relación entre las concentraciones de los dos impregnantes para la impregnación simultánea. A los cinco minutos de impregnación la relación presenta la misma forma que en la impregnación sucesiva, la penetración de A es mayor que la de B ya que su capacidad para adsorberse es menor. A sesenta minutos de impregnación resulta un perfil más uniforme que cuando se realiza la impregnación de una manera sucesiva.

En la tabla 2 se expresan los valores integrales de las concentraciones adsorbidas en todos los casos ensayados y la relaciones correspondientes entre los dos impregnantes. La competitividad origina menores cantidades adsorbidas que cuando se impregnan solos. Para igual tiempo de impregnación, la relación entre las cantidades

**Tabla 2**  
**Concentraciones medias adsorbidas**

<u>Impregnación simple</u>					
Impreg.	Tiempo, min	Concentración adsorbida, % molar	Impreg.	Tiempo, min.	Concentración adsorbida, % molar
A	5	1,080	B	5	3,639
A	60	2,222	B	60	6,978

Impregnación sucesiva

Impreg. 1	Tiempo, min	Impreg. 2	Tiempo, min	Concentración adsorbida, % molar	A/B ( $\beta=1$ )	A/B ( $\beta=0$ )
A	5	B	5	2,600	0,300	0,297
A	5	B	60	6,716	0,161	0,155
A	60	B	5	3,519	0,631	0,611
A	60	B	60	6,352	0,350	0,318
B	5	A	5	0,731	0,201	0,297
B	5	A	60	1,570	0,431	0,611
B	60	A	5	0,701	0,100	0,155
B	60	A	60	1,278	0,183	0,318

Impregnación simultánea

Tiempo	Concentración adsorbida (A), % molar	Concentración adsorbida (B), % molar	A/B
5	0,771	3,468	0,222
60	1,436	6,575	0,218

impregnadas, exceptuando cuando el primer impregnante es el A, es menor que la relación inicial entre las concentraciones de los impregnantes en la disolución, ya que al tener el componente B mayor capacidad de adsorción se impregna en una proporción mayor. Este efecto es más acusado cuanto mayor es el tiempo de impregnación, disminuyendo la relación entre las concentraciones de los dos componentes al aumentar el tiempo de impregnación.

Los valores diferenciales, expresados en las gráficas 8 a 12 demuestran que no cabe explicar sencillamente efectos catalíticos, en catalizadores bimetalicos, en función de una expresión integral para la relación molar entre ambas especies.

Los valores integrales expuestos en la tabla 2 muestran la dificultad de predicción simple de tal relación molar a partir de datos simples de las condiciones de impregnación.

**SIMBOLOS**

$C_{ai} (eq)$	Concentración adsorbida del componente i para $t = \infty$	mol. kg <sup>-1</sup>
$C_i$	Concentración del componente i en la solución impregnante	mol. l <sup>-1</sup>
$C_{pi}$	Concentración del componente i en el líquido que llena los poros	mol. l <sup>-1</sup>

DAB	Coefficiente de difusión molecular de A en B	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$K_i$	Constante de equilibrio de adsorción-desorción del componente i	l. kg <sup>-1</sup>
$R_i$	Velocidad de generación del componente i	mol. l <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
r	Radio de la pastilla	cm
$S_i$	Concentración máxima de centros activos para la adsorción del componente i	mol. kg <sup>-1</sup>
t	Tiempo	s
v	Velocidad de flujo del sistema	cm s <sup>-1</sup>
Z	Longitud característica de la pastilla en dirección axial	cm
$\beta$	Factor de corrección definido por la ecuación (3)	

**BIBLIOGRAFIA**

1. MAATMAN, R. W. y PRATER, C. D.; Ind. Eng. Chem, 49, 253 (1957).
2. SATTERFIELD, C. N., PELOSSOF, A. A. y SHERWOOD, T. K.; A. I. Ch. E. Journal 15, 226 (1969).
3. CHEN, C. C. y ANDERSON, R. B.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 12, 122 (1973).
4. WYNSBERGHE, J. y L'HOMME, G. A.; J. Chim. Phys. 70, 50 (1973).
5. HANSON, D. L., KATZER, J. R., GATES, B. C., SCHUIT, G. C. A. y HARNBERGER, H. F.; J. Catal. 32, 204 (1974).
6. HARRIOT, P.; J. Catal. 14, 43 (1969)
7. WEISZ, P. B.; Trans. Faraday. Soc. 63, 1801, 1807, 1815, 1967.
8. OTT, R.; Tesis doctoral. Technischen Hochschule Zurich, Zurich (1971).
9. OTT, R.; y RYS, P.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 69, 1694, 1705 (1973).
10. OLTRA, F. y COSTA NOVELLA, E.; An. Real Soc. Esp. Fis. y Quim, 67, 665 (1971).
11. OLTRA, F.; Tesis Doctoral. Universidad de Madrid, Madrid (1969)
12. BLASCO, J. M.; Tesis Doctoral. Universidad de Madrid, Madrid (1973).
13. VINCENT, R. C. y MERRILL, R. P.; J. Catal. 35, 206 (1974).
14. CERVELLO, J. HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F. y MELO, F.; Preparation of Catalysts Elsevier. Sci. Pub. Co. Amsterdam (1976), p.252.

15. CERVELLO, J., HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F.; IV Simposio Iberoamericano de Catálisis, México, Noviembre (1974).
16. CERVELLO, J., HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F.; An. Quím. 72, 13 (1976).
17. CERVELLO, J., HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F.; An. Quím. 72, 20 (1976).
18. CERVELLO, J., HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F.; An. Quím. 72, 27 (1976).
19. CERVELLO, J. GARCIA DE LA BANDA, J. F., HERMANA, E. y JIMENEZ, J. F.; Chem. Ing. Tech., 48, 520 (1976).

#### ABSTRACT

*A theoretical study of the porous pellet impregnation considering one or two active species to prepare a bimetallic catalyst is showed. Successive and simultaneous sequences in the impregnation of two active species has been considered supposing a competitive model of adsorption. A diffusion-adsorption model with diffusion as controlling step has been used to study the support impregnations. Cylindrical support pellets with a random cylindrical pore distribution have been considered. The influence of significative parameters of the process on the internal distribution of active species has been studied. The studied parameters are: time of impregnation, adsorption equilibrium constant, and maximum concentration of the active sites for adsorption. The system of equations defining every case has been solved by means of a numerical method.*

#### DISCUSSION

E. H. TAYLOR: Is there experimental evidence for an effect upon reactivity or selectivity of the sort of catalyst inhomogeneity which the authors describe? Such evidence might be obtained by grinding off successive layers of a pellet and examining their catalytic properties separately, layer by layer.

F. MELO: We know of experimental evidence for alumina supported iron oxides pellets. Some of us have published several papers on experimental results of reaction with shell, uniform and core concentrated catalysts (1-4). The reaction order, effectiveness factor, selectivity and activation energy are significantly modified. We don't know of any experimental evidence for bimetallic catalysts as those mentioned in this paper.

Regarding the suggestion of the second part of your question, we think it could be easier to compare results obtained from homogeneous and heterogeneous catalysts with the same integral concentration of each active specie.

- (1-4) Cervelló, J., Hermana, E. and Jiménez, J. F.: «Estudio cinético en catalizadores no uniformes. Oxidación de propano sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . I. Datos básicos. II. Efecto de la distribución de la fase activa en los catalizadores sobre su actividad. III. Efecto de la distribución de la fase activa en los catalizadores sobre los órdenes de reacción. IV. Efecto de la distribución de la fase activa en los catalizadores sobre la selectividad». An. Real. Soc. Esp. Fís. y Quím., 72, 13, 20, 27 y 30 (1976).

M. HERNANDEZ LUNA

E. BARZANA

A. LOPEZ MUNGUIA

S. RODRIGUEZ

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

México 20, D. F.

MEXICO

## PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA LA REACCION DE CLAUS

## PREPARATION OF A CATALYST FOR CLAUS REACTION

*Se describe la secuencia de etapas llevadas a cabo en el laboratorio, para preparar un catalizador a base de alúmina, para ser empleado en la reacción de Claus. Se parte como materia prima del trihidróxido de aluminio (gibbsita), el cual se impregna con una solución de nitrato férrico, de tal forma de obtener el 2.5% en peso de  $Fe_2O_3$ . A continuación la alúmina impregnada se calcina a  $420^\circ C$  durante 30 minutos controlando la velocidad de calentamiento para lograr la obtención de la  $\gamma$ -alúmina con una área superficial de  $300-320 m^2/g$  y con microporos de un radio promedio de  $25 \text{ \AA}$ . Posteriormente se somete el catalizador a un proceso de peptización, mediante el empleo de soluciones diluidas de ácido nítrico, permitiendo llevar la reacción a una temperatura de  $120^\circ C$ , con lo cual se obtiene un sólido con una resistencia mecánica considerable.*

*El establecimiento de las condiciones de operación de la impregnación se hizo en base a los resultados obtenidos de las pruebas de actividad del catalizador, en un reactor de flujo continuo tubular. La conversión de reactivos se determinó evaluando la composición del  $H_2S$  y el  $SO_2$  a la salida del reactor mediante cromatografía de gases, empleando un detector de diferencia de densidades. Las condiciones para la calcinación se determinaron mediante la evaluación del área superficial, con ayuda de un B.E.T. estático y la identificación de la  $\gamma$ -alúmina mediante rayos X. Por medio de microscopía electrónica de barrido se cuenta con información de la distribución del Fe sobre la alúmina. La dureza del catalizador fué medida con la ayuda de una columna «fluidizada», en donde se hace fluir aire a alta velocidad a través de los granos durante 30 minutos.*

*La actividad del catalizador preparado se comparó con muestras de productos comerciales porocel y alúmina Kayser: mostró una actividad del orden de 3 veces superior a la bauxita, y prácticamente la misma actividad que la alúmina Kayser, en términos de  $H_2S$  convertido.*

## 1. INTRODUCCION

Existen varios métodos para recuperar azufre a partir de gases naturales amargos y gases de refinería. Uno de los más importantes es el proceso catalítico de Claus, comercializado por primera vez por C. F. Claus en 1883 (1). Este proceso consistía en oxidar ácido sulfhídrico con aire sobre bauxita o mineral de hierro como catalizadores en un solo reactor, lográndose bajas conversiones y quemando el gas sulfhídrico no reaccionado por producir dióxido de azufre arrojado a la atmósfera (2). Un avance significativo al proceso fue realizado por la I. G. Farben Industrie en 1937; al oxidar una tercera parte del  $H_2S$  a  $SO_2$  en un horno a  $500-550^\circ C$ , y haciendo reaccionar posteriormente con las 2/3 partes del  $H_2S$  restante el  $SO_2$  sobre bauxita en un convertidor catalítico entre  $350^\circ C$  y  $400^\circ C$ . A partir de este proceso se han hecho modificaciones principalmente en los volúmenes de gas por tratar y en el establecimiento de las concentraciones de alimentación de  $H_2S$  y  $SO_2$ , obedeciendo a los reglamentos sobre contaminación ambiental. La presencia de hidrocarburos en la alimentación puede dar lugar a especies de carbón que se depositan en la superficie del catalizador, disminuyendo su actividad (3). Para evitar este efecto, en un horno a alta temperatura se convierten los hidrocarburos casi en su totalidad en sulfuro de carbonilo, el cual junto con el ácido sulfhídrico se oxidan en un convertidor catalítico: la bauxita como catalizador promueve satisfactoriamente ambas reacciones (4).

En los últimos años se han desarrollado algunos métodos tendientes a limpiar de contaminantes los gases de salida de las unidades Claus antes de ser arrojados a la atmósfera. Tal es el caso del proceso SCOT (Shell Claus off-gas treating) (5), constituido de un paso de reducción a la salida de la unidad Claus, en el cual todos los compuestos de azufre son reducidos a ácido sulfhídrico y una etapa de absorción, en donde el  $H_2S$  se recircula a la unidad Claus.

El proceso BSRP (Beavon Sulfur Removal Process), lo constituye una primera etapa de reducción y en el segundo paso se emplea una solución de  $Na_2CO_3$  que reacciona con el  $H_2S$  para formar hidrosulfuro de sodio, el cual se oxida a azufre por la presencia del vanadato de sodio; el vanadio se regenera a su estado pentavalente con aire y en presencia de disulfato de sodio antraquinona como catalizador (6). En el proceso IFP (Instituto Francés del Petróleo), los gases provenientes de la unidad Claus son alimentados a un reactor en fase líquida que contiene un catalizador homogéneo (3), que opera a una temperatura superior a la de fusión del azufre, permitiendo que este sea recuperado por decantación. Se cuenta en la actualidad de una revisión exhaustiva de estos procesos (7).

Numerosas proposiciones se han hecho para catalizar la reacción de Claus, las cuales incluyen alúmina, bauxita, carbón activado, gel de sílice, silicatos de aluminio y hierro, sulfuros de metales, compuestos alcalinos y cobalto-molibdeno (4). De éstos, la bauxita y la alúmina parecen ser los más importantes, pues combinan bajo costo, durabilidad y alta actividad. En el proceso Claus, la bauxita llega a tener períodos de empleo mayores a los dos años sin necesidad de ser cambiada (8) y (9). Algunos autores recomiendan el uso de bauxita con alto contenido en óxido de hierro, mayores al 20% (2), (10), (9); otros por el contrario, sugieren el uso de bauxita con bajo contenido de óxido férrico, en un intervalo de 5 a 15% (11), (12).

## 2. MECANISMOS DE REACCIÓN PROPUESTOS

La reacción de Claus, considerablemente rápida, con una conversión de equilibrio cercana a la unidad, no exigió en algún momento la necesidad de estudios profundos del comportamiento del catalizador. En 1943, J. K. Chowdhury y R. M. Datta (13) estudiaron varios sólidos como adsorbentes de ácido sulfhídrico, siendo el formado por una mezcla alúmina-óxido férrico el más activo, al obtenerse por precipitación simultánea y calcinarse a 240°C durante hora y media, conteniendo 6.86 % en peso de agua y 25.11 en peso de alúmina. B. W. Gamson (4) concluye que el establecimiento de un mecanismo para la reacción de Claus es un problema complejo, debido al número de especies de azufre presentes y a la existencia de reacciones competitivas. Concluye sin embargo que ésta ocurra por un mecanismo de radicales libres al igual que otras oxidaciones. S. E. Khalafalla y L. A. Hass (14) estudiaron la reducción de dióxido de azufre con monóxido de carbono en muestras de alúmina, óxido férrico y una mezcla de ambos, siendo ésta última la de mayor actividad y presentando un valor máximo con 41% de hierro. En un estudio posterior (15), se observó que esta reducción se lleva en base a la adsorción del dióxido de azufre en la superficie del catalizador. Se puede concluir de los trabajos de Chowdhury y Khalafalla, que los catalizadores constituidos por una mezcla de alúmina-óxido férrico adsorben fuertemente al ácido sulfhídrico y al dióxido de azufre, pudiéndose por tanto, asignar un carácter bifuncional a este catalizador.

El mecanismo de la adsorción de dióxido de azufre en alúmina ha sido estudiado por S. E. Khalafalla y colaboradores (15) en base a la estructura cristalina de la gama alúmina. Durante el proceso de deshidratación de la gibsita es sabido se forman sitios con carácter ácido de tipo Lewis y de tipo Bronsted; sobre éstos últimos se quimisorbe el dióxido de azufre cuya configuración electrónica le confiere propiedades electrofílicas, identificándolo como un ácido fuerte de Lewis. I. G. Dalla Lana y colaboradores (16) estudiaron la adsorción y reacciones superficiales de ácido sulfhídrico y dióxido de azufre en muestras de gama alúmina con áreas superficiales entre 50 y 100 m<sup>2</sup>/g, empleando espectroscopía en infrarrojo en base a la relación que establece J. B. Peri (17) de la presencia de tres bandas de frecuencia, en la alúmina, con grupos hidroxilos diferentes en número y orientación respecto a los iones vecinos (O<sup>2-</sup>) y (Al<sup>+3</sup>). Cuando el H<sub>2</sub>S es adsorbido, desaparece la banda de mayor intensidad y surge un nuevo producto de puentes de hidrógeno entre el H<sub>2</sub>S y grupos hidroxilos de alta frecuencia. Al pasar una corriente de SO<sub>2</sub> sobre el H<sub>2</sub>S adsorbido, aparece entonces una banda correspondiente a la frecuencia de vibración del agua, producto de la reacción de Claus. Durante la adsorción de SO<sub>2</sub>, desaparece también la banda de alta frecuencia y surge otra atribuible a la formación de un puente de hidrógeno, y cuando el sistema es calentado arriba de 400°C una vez adsorbido el SO<sub>2</sub>, se detecta una serie compleja de bandas y la reaparición de la banda original. De lo anterior I. G. Dalla Lana y colaboradores (18) sugieren, dada la adsorción física de ambos reactivos, que el papel del catalizador es colocar a los reactivos juntos en una orientación adecuada y que la presencia de moléculas de SO<sub>2</sub> quimisorbidos puede constituir un intermediario en la reacción de Claus. Cabe señalar que en estos trabajos, no ha sido abordado el efecto del hierro como promotor de la reacción de Claus, aspecto que completaría el modelo del mecanismo. Sin embargo se puede establecer la similitud entre la reacción de reducción de dióxido de azufre mediante monóxido de carbono en

presencia de un catalizador alúmina-ferro, con la reacción de Claus, ya que se cuenta con un mecanismo bien establecido en el que se aprecia claramente la intervención del Fe (19), al formarse FeS, FeS<sub>2</sub> jugando un papel determinante en la reacción. Es probable, por lo tanto, la formación de sulfuros de hierro en la reacción de Claus al emplearse un catalizador alúmina-ferro, lo que permitiría precisar el carácter bifuncional del mismo.

## 3. METODO DE PREPARACION DEL CATALIZADOR

### 3.1. TRATAMIENTO TERMICO DE LA ALUMINA

La materia prima empleada es un trihidróxido de aluminio, Alcoa, con las siguientes especificaciones:

	% en peso
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65.0
SiO <sub>2</sub>	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01 - 0.02
Na <sub>2</sub> O	0.2 - 0.3
pérdida por calcinación	34.5
Distribución granulométrica:	50 % abajo de 50 μ
Densidad:	2.4 g/c.c.

La cual al ser sometida a un tratamiento térmico, se le modifica su estructura cristalina, dando lugar a cambios en dos aspectos de particular importancia: Área superficial y actividad química. Russel (20) obtiene resultados sobre la variación del área superficial dependiendo de la velocidad de calentamiento, el tiempo de calentamiento y la atmósfera bajo la cual se lleva a cabo; el área obtenida a una velocidad constante de 5°C/min. es muy parecida a la obtenida mediante un calentamiento rápido; la deshidratación completa es muy lenta, se pierde un 29 % en peso durante la primera hora y tan solo se llega a un 33% durante las siguientes 150 hrs. Otros investigadores muestran resultados similares. La Lande (21) concluye que la temperatura es más importante que el tiempo de activación; obtuvo un área de 289 m<sup>2</sup>/g para bauxita con 85 % de gibsita a 340 °C durante media hora de calentamiento. Russel (22) obtuvo 304 m<sup>2</sup>/g por una hora a 400 °C y 258 m<sup>2</sup>/g por 5 min. a 400°C. En relación a la actividad química, dependiendo de las condiciones de preparación, podrán estar presentes otros componentes en la superficie de la alúmina; tal es el caso del Na<sub>2</sub>O, cuya presencia hace decrecer su actividad catalítica en la deshidratación de propanol (23). Rubinshtein (24) encontró que la adsorción de hidrógeno en alúmina es debida a la reducción de las trazas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes en la alúmina; la presencia de sulfatos en otros aniones generalmente incrementan la naturaleza ácida de la alúmina. Condiciones de operación — Las muestras — malla 250 — inicialmente secadas durante 5 hrs. a 120 °C, se sometieron a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. y un tiempo de activación de media hora; las áreas superficiales obtenidas a diferentes temperaturas se encuentran en la figura 1. Las muestras que fueron activadas durante 30 minutos mediante un calentamiento brusco, es decir introduciendo la muestra en el horno a la temperatura deseada, presentan las áreas indicadas en la figura 2. No se observó una diferencia considerable entre el área obtenida con un tiempo de activación de 1 hr. y con 16 hrs.; sin embargo, al calcinar a 450°C durante 5 minutos, se obtuvieron alúminas de 40 m<sup>2</sup>/g. También a 450 °C

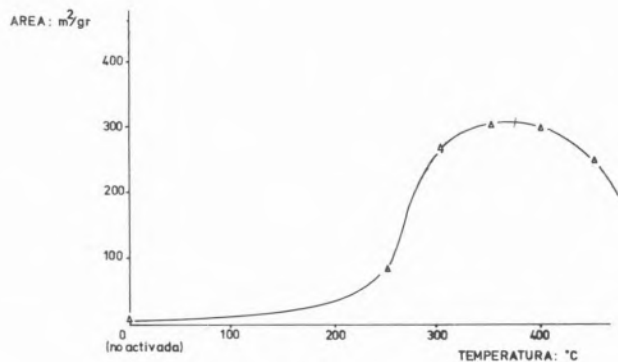


Fig. 1

Gráfica comparativa de los valores obtenidos de Area Vs. Temperatura para el tratamiento de activación: Vel. 5 °C min. Tpo. act. 30 min.

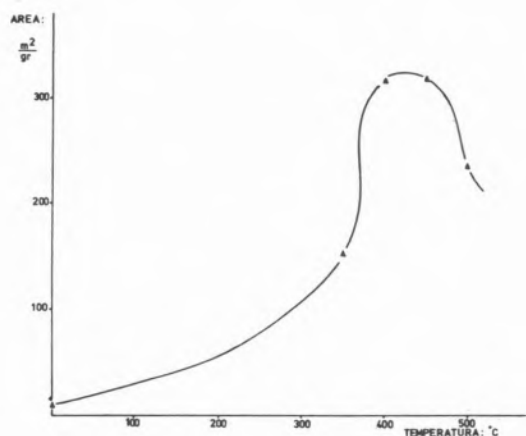


Fig. 2

Gráfica comparativa de los valores de Area obtenidos Vs. Temperatura para el tratamiento de 1/2 hora de activación.

durante 30 minutos, se calcinaron muestras con un tamaño de partícula de 8-10 mallas obteniéndose áreas de 320 m<sup>2</sup>/g. Las áreas superficiales fueron determinadas en un B.E.T. estático.

En relación a la distribución del tamaño de los poros de las muestras activadas, no se encontraron diferencias notables entre ellas, presentando el radio más frecuente entre 22 y 25 Å. Las curvas de histeresis correspondientes a la adsorción de nitrógeno sobre las muestras, son características de poros tipo «tintero» o de placas abiertas, de acuerdo a De Boer (25); resultados coincidentes con los obtenidos por Lippens (26). Cabe hacer notar que todas las muestras presentan la misma forma y tamaño de poro, lo cual nos indica que el aumento del área específica con la temperatura es debido a la formación de una mayor cantidad de poros y el decremento posterior se presenta cuando estos poros comienzan a modificarse dando origen a otra forma de alúmina.

Los diagramas obtenidos del análisis de rayos X señalan que el trihidróxido de aluminio se descompone totalmente en bohemita, la cual se encuentra presente en todas las muestras calcinadas. Se encuentra la  $\gamma$ -alúmina en las muestras de mayor área y en menor

proporción en las muestras activadas tanto a menor como a mayor temperatura. No se encontró X-alúmina en ninguna de las muestras.

### 3.2. IMPREGNACIÓN

Las mezclas de alúmina y Fe proporcionan un catalizador eficiente para la reducción del SO<sub>2</sub> (27), y en especial cuando Fe está impregnado en alúmina exhibe mejores resultados, siendo una pequeña cantidad de Fe la que ayuda a formar la especie activa (28). La experimentación llevada a cabo consistió de los siguientes métodos, mediante el empleo de soluciones de FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O grado reactivo :

- Impregnación con agitación mecánica.
- Impregnación por pasos sucesivos de la solución a través de un lecho fijo de alúmina.
- Impregnación al vacío.

Se varió la concentración de la solución conteniendo el Fe, el tiempo de impregnación y algunos casos se utilizó alúmina calcinada de 450 °C.

En la tabla 1, se encuentran los resultados de la impregnación, en términos de % en peso de Fe contenido en la alúmina.

Tabla 1  
Resultados de la impregnación

Peso de la muestra; 50 g. de gibsitá.  
Volumen de la solución de FeCl<sub>3</sub>: 100 ml.  
Concentración de la solución: 5.0%

Agitación Mecánica		Paso de la solución sobre la alúmina.		Agitación previo vacío.	
t.mín.	% Fe	t.mín.	% Fe	t.mín.	% Fe
10	1.14	10	1.10	10	1.40
20	1.24	20	0.91	20	1.78
20	1.55	20	1.12	30	1.80

Agitación Mecánica.					
Tiempo de contacto 3 horas		Concentración de la solución, 15%		Alúmina calcinada, tiempo de contacto 30 min, previo vacío.	
Concentración de la solución, %	% Fe	t.mín.	% Fe	Concentración de la solución, %	% Fe
5	2.3	60	3.4	5	0.99
10	2.7	30	2.3	10	1.92
15	3.5				

Temperatura de secado, 97°C durante 1 hr.

Temperatura de calcinación, 450°C, durante 1 hora.

De estos resultados puede apreciarse que el tiempo de contacto y la concentración de la solución son factores importantes. El paso de la solución sobre la alúmina no presenta ventaja alguna y el efecto del vacío previo a la agitación juega un papel secundario en la impregnación

Otro método de impregnación consistió en adicionar a la alúmina la cantidad precisa de ión férrico para obtener la relación deseada de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto se logró mediante la adición de una solución de alta concentración, de tal forma de evitar la operación de filtrado y pasar directamente el secado del lodo. Cabe señalar que este método

permite, en principio, el llenado de los poros de la alúmina por la solución.

Con el objeto de contar con información sobre la distribución del hierro sobre la alúmina, se tomaron microfotografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido. Para la muestra preparada por el método de llenado de poros, se aprecia aparentemente una impregnación defectuosa, debido probablemente a las condiciones de precipitación del Fe. Sin embargo, en la misma muestra ya calcinada, se observa un acomodado y uniformidad de los cristales.

### 3.3. COMPACTACION

Se han propuesto diferentes métodos para lograr la compactación de la gibsita, basados fundamentalmente en la aglomeración gradual de partículas húmedas (29,30), y también mediante la peptización por medio de ácido nítrico (31). Partiendo de las condiciones de peptización propuesta por Olechowska se lograron determinar condiciones satisfactorias para aglomerar la gibsita Alcoa que se utiliza como materia prima: a 50 gr. de gibsita con un tamaño de partícula de 325 malla se le calcina a 450 °C durante 45 min. se deja enfriar a temperatura ambiente y se le agregan 37 ml. de agua y 2.3 ml. de una solución de ácido nítrico al 2 %. Se mezcla la pasta y en un recipiente cerrado se lleva a cabo la peptización a 110 °C durante 18 horas. Cabe señalar que con tiempos más largos de peptización no se obtuvieron sólidos con dureza considerablemente mayor.

### 4. PRUEBAS DE ACTIVIDAD

Para determinar la actividad de los diferentes catalizadores preparados, se llevaron a cabo corridas en un reactor tubular integral construído en vidrio.

La instalación experimental se encuentra descrita en la figura 3 y cuenta con nitrógeno (99.9 %), dióxido de azufre (99.7 %) y ácido sulfhídrico, Matheson (99.9 %). A la salida del reactor se permite la condensación del azufre y los gases restantes son enviados por su análisis a un cromatógrafo Gow-Mac, con detector de diferencia de densidades conteniendo, una columna chromosorb-P de 4' x 1/4", que opera a 30 °C. La composición de la mezcla de gases a la entrada del reactor, en porcentaje de volumen, fue H<sub>2</sub>S: 10 %, SO<sub>2</sub>: 9.5 %

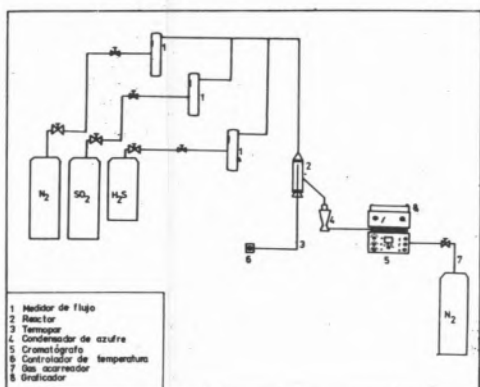


Fig. 3

Instalación Experimental

y N<sub>2</sub>: 80.5 %; las relaciones masa de catalizador, a gasto molar en H<sub>2</sub>S, W/F, se hicieron variar de 90 a 360 gr-hr/gr ml. Se operó a 300 °C y una presión de 590 mm Hg, cargando al reactor muestras de 10 gr de catalizador, con un tamaño de partículas de 14-20 mallas.

Tabla 2  
Catalizadores empleados

Muestra			
A	Kayser S-201	} Productos Comerciales	
B	Porocel, Guayana RASE Grade Calcined Bauxite		
C	Alúmina activada		
Condiciones de Impregnación			
	Conc. de la solución de FeCl <sub>3</sub> , en % en peso.	Tiempo de Contacto min.	Contenido de vaclo previo. Fe, % en peso
D	"Llenado de poros"	-	2.5
E	5	180	2.5
F	15	30	2.5
G	15	30	3.1
H	15	60	3.4

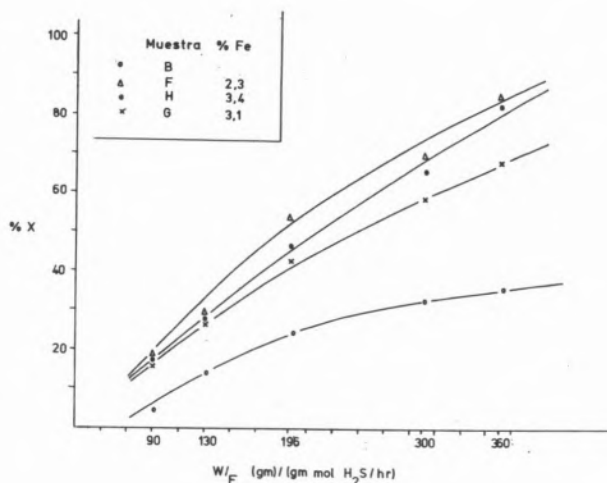


Fig. 4

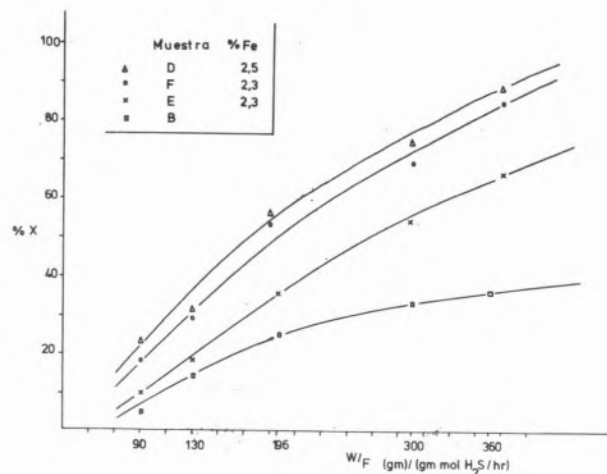


Fig. 5

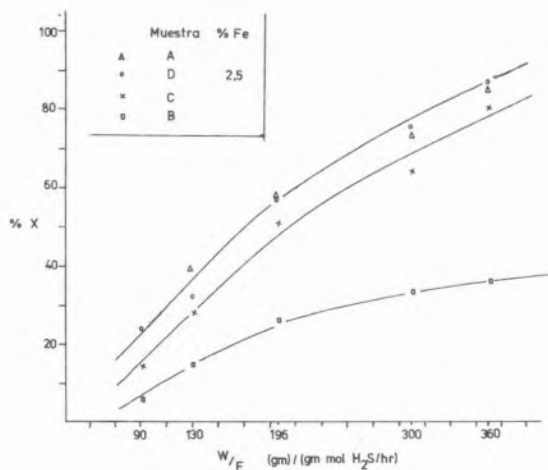


Fig. 6

En la tabla 2 se presentan los catalizadores que fueron sometidos a pruebas de actividad. En las figuras 4, 5 y 6 se muestran los resultados de la actividad en términos de por ciento de la conversión de  $H_2S$  en función de  $W/F$ .

## 5. CONCLUSIONES

En relación al proceso térmico de activación de la alúmina, podemos señalar que un calentamiento lento,  $5^\circ C/min$ , da lugar a la formación de un área superficial considerable  $320 m^2/g$ , sin necesidad de exceder una temperatura de  $400^\circ C$ . Por el contrario, si el calentamiento de la alúmina se lleva a cabo en forma súbita, es necesario alcanzar temperaturas cercanas a los  $450^\circ C$ , afin de obtener áreas superficiales cercanas a los  $320^\circ C m^2/g$ . En lo que se refiere al tiempo de la activación, 30 minutos son suficientes para alcanzar los máximos valores de área; prolongaciones en tiempo al tratamiento no dieron lugar a aumentos sensibles en el área. Sin embargo, al tratar partículas de mayor dimensión, 8-10 mallas, el tiempo necesario para lograr esta misma área superficial fue de 60 min. El hecho de que todas las muestras activadas presenten la misma forma y tamaño de poro, nos lleva a la conclusión que el crecimiento en el área específica en función de la temperatura es debido a la formación de una mayor cantidad de poros, en el intervalo  $250^\circ - 450^\circ C$ . El análisis por rayos X demostró la presencia de cantidades considerables de  $\gamma$ -alúmina en las muestras de mayor área; la proporción de la  $\gamma$ -alúmina era menor en las muestras activadas a menor temperatura, correspondientes a una área menor, así como las activadas a  $500^\circ C$  también con una área menor. Es decir, se muestra una cierta proporcionalidad entre el incremento del área específica y el contenido de  $\gamma$ -alúmina.

Los resultados de las pruebas de actividad ponen de manifiesto dos aspectos: el contenido del catalizador en Fe afecta sensiblemente su actividad, siendo la muestra D, con 2.5 % en peso, más activa; un aumento apreciable al 2.5 % no se tradujo en un aumento de la actividad. El otro aspecto a señalar son las condiciones de impregnación; el hecho de haber determinado la actividad a 4 muestras de catalizadores de diferente composición, impregnadas con soluciones diluidas, y obtener de ellas actividades similares, nos lleva a sugerir que la mayor actividad mostrada por la muestra F se

debe a que fue impregnada con una solución de alta concentración. Lo mismo se aprecia de la figura 5, donde las muestras E y F, ambas con 2.3 %, presenta mayor actividad aquella que fue impregnada con una solución concentrada de  $FeCl_3$ .

Si bien estos resultados permiten señalar algunos lineamientos generales sobre la composición y condiciones de impregnación del catalizador, resulta evidente el continuar un estudio exhaustivo sobre el proceso de impregnación, así como el papel específico que juega el hierro durante la reacción de Claus.

## BIBLIOGRAFIA

1. C. F. CLAUS, British Patent 5958, diciembre 1883.
2. F. G. SAWYER, Ind. & Eng. Chem., octubre 1950.
3. H. S. BRYANT, The Oil & Gas Journal, marzo 16, 1973.
4. B. W. GAMSON, Che. Eng. Prog., vol. 49, No. 4, abril 1953.
5. J. G. NABER, Chemical Engineering Progress, vol. 69, No. 12, diciembre 1973.
6. D. K. BEAVON, Chemical Engineering, diciembre 13, 1971.
7. C. B. BARRY, Hydrocarbon Processing, vol. 51, No. 4, abril 1972.
8. H. GREKEL, Chem. Eng. Prog., vol. 61, No. 9, septiembre 1965.
9. Recovery of sulfur from petroleum, Oil Canada, octubre 1957.
10. J. G. VLEK, The Oil & Gas Journal; julio 1953.
11. R. A. GRAFF, The Oil & Gas Journal; febrero 1949.
12. T. F. DOUNANI, Ind. & Eng. Chem., vol. 36, No. 4; abril 1944.
13. J. K. CHOWDHURY, J. Indian Che. Soc., 20, 253-260; 1943.
14. S. E. KHALAFALLA, Ind. & Eng. Prog., vol. 10, No. 2, 1971.
15. S. E. KHALAFALLA, Journal of Catalysis 24, 121-129; 1972.
16. I. G. DALLA LANA, Journal of Catalysis, 21, 270-281; 1971.
17. J. P. PERI, J. Phys. Chem., 69, 220, 1965.
18. I. G. DALLA LANA, Proceeding of the 5th European International Symposium on Chemical Engineering, 24 mayo 1972, Amsterdam Paper, Section 2, pp B 2-9 to B 2-18.
19. S. E. KHALAFALLA, Journal of Catalysis 29, 264; 1973.
20. A. S. RUSSEL and C. N. COCHRAN, Ind. and Eng. Chem., vol. 42, No. 7; 1950.



21. W. A. LA LANDE, W. S. MC. CARTER and J. B. SANBORN  
Ing. and Eng. Chem., 1946.
22. A. S. RUSSEL and N. COCHRAN, Ind. and Eng. Che., vol. 42,  
No. 7, 1950.
23. STEINIKELL, Z. anorg. allg Che., 338, 78; 1965.
24. RUBINSHTEIN, A. M., SLOVETSKAYA et al., Dokl. Akad.  
Navk. SSSR., 167 (6), 1308-10, 1966.
25. DE BOER J. H., Colston, Res. Symp. Bristol, 1958.
26. B. C. LIPPENS, Tesis de Doctorado. Delfit University of  
Technology.
27. KHALAFALLA, S. E., FOERTER, E. F. and HASS, L. A., Ind.  
and Eng. Che., Prod. Res. and Evelop, vol. 10, p. 133-37; 1971.
28. HASS, L. A., MCCORMICK, T. H., and KHALAFALLA, S. E.,  
Bureau Mines, Rept. of Inv. 7647. J. S. Dept of the Interior.
29. OSMENT, H. E. and JONES, R. L., U. S. A. Patent 3226191,  
1965.
30. OSMENT, H. E. and EMERSON, R. B., U. S. A. Patent 322129,  
1965.
31. OLECHOWSKA, J., BERAK, M., POPOWICZ, M., Intern Chem.  
Eng., vol. 14, No. 1, p. 90-93, 1974.

#### ABSTRACT

*The sequence of steps carried out in the laboratory in order to prepare a catalyst based on alumina to be used in Claus reaction is described. The original material is the Aluminum trihydroxide (gibbsite) which is impregnated with a Ferric Chloride solution in such a way that 2.5% by weight of  $Fe_2O_3$  is obtained. The next step consists of a calcination at 420 °C during 30 minutes with a certain heating velocity to produce  $\gamma$ -alumina with an specific area of 300 - 320  $m^2/g$  and micropores with average diameter of 20 Å. Afterwards the catalyst is subjected to a peptization process, using diluted solutions of nitric acid which allows the reaction to be carried out at 120 °C, at which the solid obtained presents a considerable mechanical resistance.*

*After taking into account the results obtained in the activation experiments, the operation conditions were established in a continuous*

*flow tubular reactor. The reactants conversion was determined by evaluating the exit concentration of the  $H_2S$  and  $SO_2$  by gas chromatography, using a density detector.*

*The calcination conditions were established by evaluating the specific area with the aid of a static BET and the identification of the  $\gamma$ -alumina by X-rays. By means of electronic microscopy scanning, information of the iron distribution over the alumina was obtained. The catalyst hardness was measured using a fluidized column, operated at high flow rates of air for 30 minutes.*

*The activity of the prepared catalyst was compared with comercially available products such as porocel and alumina Kayser. It showed an activity three times higher than that of bauxite and almost the same of the alumina Kayser in terms of  $H_2S$  conversion.*

J. M. CAMPELO\*  
 J. M. MARINAS\*\*  
 R. PEREZ-OSSORIO

Departamento de Química Orgánica  
 Facultad de Química, Univ. Complutense de Madrid  
 Madrid, ESPAÑA

## SISTEMAS ORTOFOSFATO DE ALUMINIO-ALUMINA FRENTE A LA REACCION ORGANICA

### II – Características texturales de sistemas obtenidos en medios oxiránicos

## ALUMINIUM ORTOPHOSPHATE-ALUMINA AGAINST THE ORGANIC REACTION

### II – Textural and acid characteristics of systems obtained in oxiranic mediums

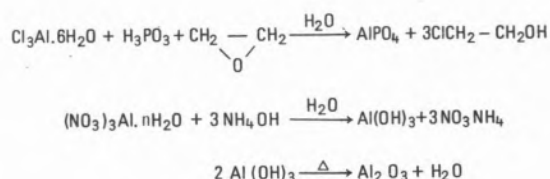
*Se han sintetizado sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina en medios de óxido de propileno y de etileno y en medios mixtos constituidos por oxiranos y amoniaco. En principio, se ha pretendido obtener catalizadores de contacto, para procesos catiónicos orgánicos, con mejores características texturales y de acidez que las de los sintetizados en un medio amoniaco exclusivamente.*

## INTRODUCCION

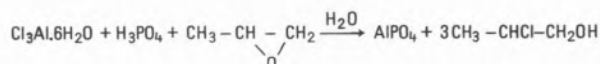
En una serie de publicaciones recientemente aparecidas, hemos puesto de manifiesto la utilidad que presentan los ortofosfatos de aluminio tipo Kearby (1) como catalizadores de reacciones catiónicas orgánicas. Siguiendo en esta línea de investigación hemos comenzado el estudio de sistemas catalíticos bicomponentes en los que intervengan dichos ortofosfatos.

En un trabajo anterior (2) se realizó el estudio de la síntesis, textura y acidez de los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina coprecipitados en un medio amoniaco. Con base a este trabajo, se ha procedido a la síntesis de estos sistemas variando los medios de floculación y, en algunos casos, las condiciones de síntesis, con el propósito de estudiar la variación experimentada en las propiedades químico-texturales. El hecho de que en la obtención de los ortofosfatos de aluminio puros, los que presentan mejores propiedades catalíticas sean los obtenidos en medios oxiránicos (3), nos ha llevado a comenzar la floculación de los sistemas con óxidos de propileno y de etileno.

El procedimiento de obtención está basado, esencialmente, en la coprecipitación de los constituyentes del sistema, según el siguiente esquema de reacciones, en el caso de utilizar óxido de etileno :



En el caso del óxido de propileno, la primera reacción toma la forma :



En base a los estudios realizados utilizando como medio de floculación uno amoniaco, se ha procedido a la síntesis de sistemas constituidos por un 75 % de  $\text{AlPO}_4$  y un 25 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ya que en aquel caso, esta constitución era la que conducía a geles con mejores propiedades texturales.

En el caso del óxido de propileno, se han ensayado tres procedimientos de obtención diferentes :

1. Deposición del ortofosfato sobre hidróxido de aluminio previamente formado.
2. Precipitación del hidróxido de aluminio sobre el ortofosfato.
3. Adición de hidróxido de aluminio sobre un medio en el que se ha iniciado la floculación del ortofosfato de aluminio por la acción del óxido de propileno, completándose la precipitación de aquél por agregación de hidróxido amónico a la mezcla.

\* Facultad de Ciencias de Baleares, Palma de Mallorca, ESPAÑA

\*\* Facultad de Ciencias, Avda. Medina – Al Zahara, Córdoba, ESPAÑA

El primer procedimiento fue desechado por resultar antieconómico, debido a la grand cantidad de óxido de propileno requerido. Por otra parte se ha observado que por el procedimiento 3 se llega a sistemas que presentan mayor acidez total, superficie específica, volumen acumulado de poros y radio medio de los mismos que con 2. Estos hechos nos han llevado a la elección de este método por considerarse óptimo.

Utilizando óxido de etileno, se ha seguido, en esencia, este método de obtención, pero con dos ligeras variantes :

- a) Precipitación final del ortofosfato de aluminio por adición de amoníaco a la mezcla.
- b) Precipitación del mismo con óxido de etileno.

Las diferencias observadas, en cuanto a propiedades texturales y de acidez se refiere, nos ha conducido a la elección del primer método. El hecho de que los sistemas sintetizados vayan a ser utilizados en procesos de deshidratación de alcoholes, preferentemente, hace que el estudio de sus propiedades texturales y de acidez resulte drástico. En efecto, en este tipo de reacciones compiten los procesos de deshidratación unimolecular, que conduce a olefinas; bimolecular, a éteres; isomerización de los alquenos obtenidos y deshidrogenación de los alcoholes a los correspondientes oxocompuestos. En general, el proceso de deshidrogenación se favorece a expensas de la deshidratación, en alcoholes primarios y secundarios, cuando se logra aumentar el tamaño de los cristales y decrecer su superficie específica y volumen total de poros. Estos hechos hacen pensar que la deshidrogenación es una reacción superficial mientras que la deshidratación se produce en los poros del catalizador. Por otra parte la isomerización de las olefinas suele realizarse sobre centros muy ácidos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. OBTENCION DE CATALIZADORES

#### A) EN OXIDO DE PROPILENO

##### SISTEMA P1

Una mezcla de 11,9 g de cloruro de aluminio hexahidrato, 15 cc de agua bidestilada y 3,5 cc de ácido fosfórico (del 85 %) se agita enérgicamente y se enfría a 0 °C. Se agregan seguidamente 30 cc de óxido de propileno, en pequeñas porciones, con agitación continúa. Tras dicha adición el fosfato floclula por completo.

Por otra parte, una mezcla de 11,5 g de  $(\text{NO}_3)_3\text{Al}_4,5\text{H}_2\text{O}$  y 50 cc de agua bidestilada se agita enérgicamente y se enfría a 0 °C. A continuación se añade el fosfato gelificado obtenido en el paso anterior, se homogeneiza el conjunto y se precipita totalmente el hidróxido de aluminio por adición de hidróxido amónico.

El pH final de las agua madres es de 5,8-6,0. El gel se abandona en reposo durante toda la noche y, seguidamente, se lava con alcohol isopropílico varias veces, se filtra a la trompa y se seca en estufa durante 24 horas, a 100-110 °C, siendo calcinado a continuación durante 3 horas a 650 °C.

##### SISTEMA P2

Una mezcla de 23,1 g de  $(\text{NO}_3)_3\text{Al}_4,5\text{H}_2\text{O}$  y 80 cc de agua bidestilada se agita enérgicamente y se enfría a 0 °C. A continuación

se le añade una solución acuosa de amoníaco, en pequeñas porciones, con agitación enérgica para mantener el pH lo mas homogéneo posible en el seno de reacción. Dicha adición se prosigue hasta completa precipitación del hidróxido de aluminio.

Por otra parte 23,8 g de cloruro de aluminio hexahidrato, 50 cc de agua bidestilada y 7,0 cc de ácido forfórico (del 85 %) se agita enérgicamente y se enfría a 10 °C. Se agregan, seguidamente, 40 cc de óxido de propileno, en pequeñas porciones.

Se mezclan y homogeneizan ambas soluciones, continuandose la adición de hidróxido amónico hasta total precipitación del fosfato de aluminio. El gel se deja en reposo durante toda la noche. El pH final de las aguas madres es, como en todos los casos, de 5,8-6,0.

El producto obtenido se divide en tres fracciones. La primera, denominada P2A, se seca directamente en estufa a las temperaturas habituales de trabajo, siendo calcinada a continuación, durante 3 horas a 650 °C.

Otra fracción denominada P2B, se lava con alcohol isopropílico varias veces, se filtra a la trompa y seca en estufa en las mismas condiciones habituales, siendo calcinada durante 3 horas a 650 °C.

La tercera fracción denominada P2C, se macera con alcohol isopropílico durante 15 días, se filtra a la trompa y se somete al mismo tratamiento térmico que el compuesto P2B.

### B) EN OXIDO DE ETILENO

#### SISTEMA B1

Una mezcla de 36,8 g de  $(\text{NO}_3)_3\text{Al}_9\text{H}_2\text{O}$  y 25 cc de agua bidestilada se agita enérgicamente y se enfría a 0 °C. Se le añade a continuación una solución acuosa de amoníaco, en pequeñas porciones, hasta completa precipitación del hidróxido de aluminio. Por otra parte 29,7 g de  $\text{Cl}_3\text{Al}_6\text{H}_2\text{O}$ , 36,5 cc de agua bidestilada y 8,7 cc de ácido fosfórico (del 85 %) se agitan enérgicamente y enfrían a 0 °C. Se añaden, a continuación, 20 cc de óxido de etileno en pequeñas porciones.

Se mezclan y homogeneizan ambas soluciones, completándose la precipitación del ortofosfato por adición de hidróxido amónico a la mezcla. El gel se deja en reposo durante toda una noche (pH final de las aguas madres 5,8-6,0). Se divide en dos fracciones denominadas B1A y B1B cuyo significado es el mismo que en los casos anteriores.

#### SISTEMA B2

La síntesis de este sistema coincide completamente con la del sistema anterior, en sus dos primeras partes. Una vez mezcladas las soluciones de nitrato de aluminio y de ortofosfato de aluminio a punto de precipitar, se prosigue la precipitación de éste por adición de más óxido de etileno, requiriéndose una gran cantidad de este oxirano para la precipitación total.

El gel obtenido se divide en dos partes, denominadas B2A y B2B cuyo significado es totalmente análogo a los casos anteriores.

### 2. DETERMINACION DE LAS CARACTERISTICAS TEXTURALES DE LOS SISTEMAS

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los diferentes sistemas, determinadas a la temperatura del nitrógeno líquido en un sistema tipo BET (3), aparecen representadas en las figuras 1 a 4.

A partir de dichas isotermas se han determinado las superficies

específicas, volumen total de poros y distribución del tamaño de los mismos, siguiendo el modelo de platos paralelos. El cálculo se ha realizado a partir de las ramas de desorción de las isothermas.

En la tabla 1 se dan las superficies específicas ( $S_{esp.}$ ) expresadas en  $m^2/g$ , el volumen adsorbido de nitrógeno ( $V_{ad} N_2$ ) por gramo de catalizador, así como su volumen total de poros ( $\Sigma V_p$ ) y los máximos valores de  $\bar{d}$  (separación entre platos) obtenidos al representar la denominada curva de distribución de volumen de poros de los sistemas:

$$\frac{\Delta V_p}{\Delta d} \times 10^4 \frac{cc/g}{\text{A}}$$

frente a los valores medios de  $d$  ( $\bar{d}$ ).

En dicha tabla 1, también aparecen las características texturales de los sistemas precipitados totalmente en medio amoniacal ( $F_4$ ) que ha servido de base para la síntesis de estos nuevos sistemas.

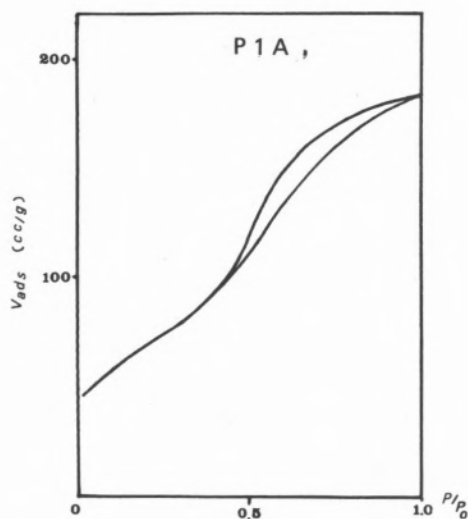
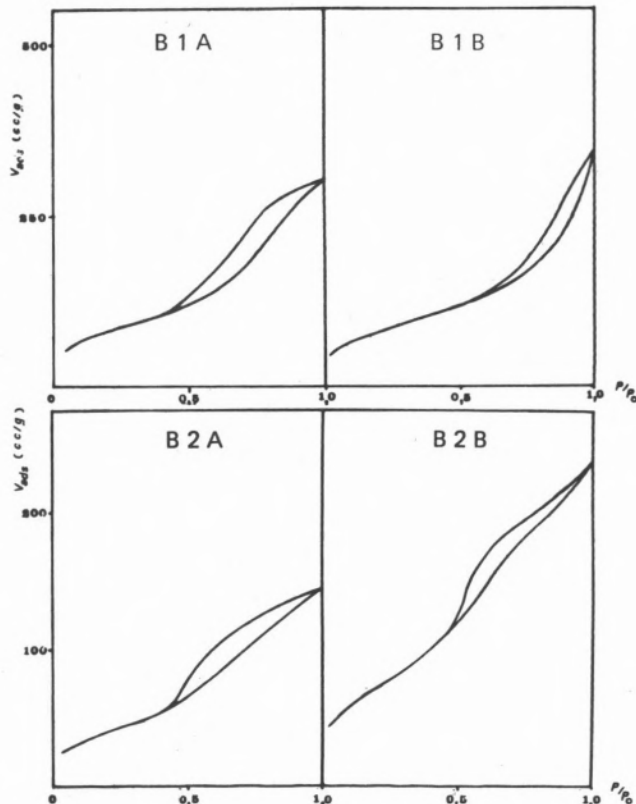


Fig. 1

Isotherma de adsorción-desorción del sistema P1.



Figs. 3 y 4

Isothermas de adsorción-desorción de los sistemas B1 y B2 en sus variantes A y B.

Tabla 1

Características texturales de los sistemas fosfato de aluminio-alúmina

Catalizadores		$S_{esp}$ ( $m^2/g$ )	$V_{ad} N$ ( $cc/g$ )	$\Sigma V_p$ ( $mls/g$ )	$\bar{d}$ máx. ( $\text{A}$ )
F4	A	268	232	0,39	24,9
	B	294	349	0,59	29,6
	C	272	257	0,44	21,1
P1	A	250	183	0,29	24,9
	B	349	340	0,56	21,1
P2	B	310	530	0,85	46,6
	C	300	425	0,69	46,6
	A	294	308	0,50	29,6
B1	B	294	340	0,53	36,3
	A	136	141	0,23	24,9
B2	B	265	133	0,38	24,9

### 3. DETERMINACION DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL

La acidez superficial de los sistemas ha sido determinada según el procedimiento de Benesi (4), utilizando los indicadores señalados en la tabla 2, y cuyas constantes de Hammett ( $H_0$ ) se indican. Este procedimiento permite conocer la fuerza relativa de los diferentes centros ácidos de compuestos sólidos. Las valoraciones se

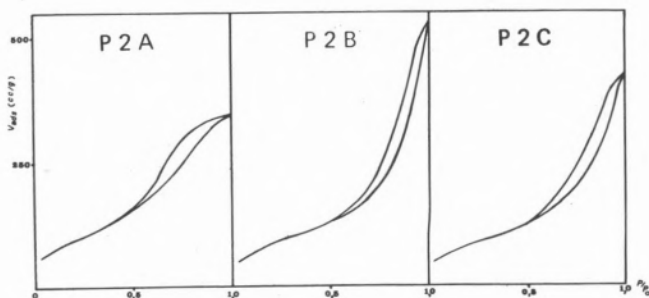


Fig. 2

Isotherma de adsorción-desorción del sistema P2 en sus tres variantes A, B y C.

han realizado en medio bencénico totalmente anhidro, utilizándose n-butilamina como base valorante.

**Tabla 2**  
Fuerza relativa de los centros ácidos presentes en los catalizadores estudiados

Catalizadores	Acidez (meq/g) frente a :			
	Rojo Neutro pK = 6,8	p-Dimetilamino azobenceno pK = 3,3	p-Amino azobenceno pK = 2,8	
F4	A	1,01	0,84	0,74
	B	1,02	0,85	0,77
	C	1,03	0,85	0,76
P1	A	0,92	0,83	0,77
P2	A	1,23	1,11	0,98
	B	1,24	1,10	0,99
	C	1,19	1,08	0,99
B1	A	1,13	0,93	0,74
	B	1,13	0,93	0,77
B2	A	0,49	0,43	0,40
	B	0,59	0,45	0,40

#### 4. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS

Han sido efectuados con una termobalanzana tipo «Chevenard» modelo 93, de «Adanel», provista de horno vertical y registro fotográfico. La velocidad de calefacción, constante, es de 300 °C/h. y su sensibilidad es de 2,3 mg/min, con una temperatura máxima alcanzable de 1250°C.

Todos los sistemas permanecen estables en un intervalo de 350-1000°C de temperatura.

En la figura 5 aparece representado el termograma correspondiente al sistema P2B, secado durante 24 horas en estufa a 100-110 °C.

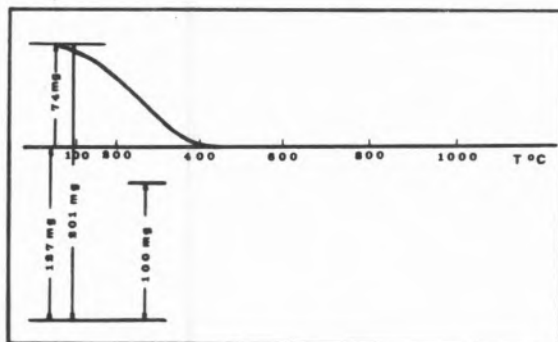


Fig. 5

Termograma del sistema P2B.

#### 5. CONCLUSIONES

1. En general, las isoterms de adsorción física de nuestros sistemas pueden involucrarse en el cuarto tipo de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (B.D.D.T.), con un ciclo de histéresis de adsorción-desorción más o menos acentuado y una pequeña rama horizontal a presiones relativamente próximas a la unidad. Esto sucede, asimismo, con los ortofosfatos de aluminio puros gelificados en amoníaco o en medios oxiránicos (3).
2. De todos los sistemas sintetizados, los obtenidos por adición de hidróxido de aluminio a un medio en el que se ha iniciado la floculación del ortofosfato con óxido de propileno (Serie P2), seguida de precipitación total con amoníaco, son los que presentan mejores características de superficie específica, volumen total de poros y  $\bar{d}$  máximo de los mismos. Asimismo la acidez total, medida por procedimientos de valoración en medios no acuosos, también resulta óptima en este sistema.
3. Dentro de esta serie, el sistema P2B, lavado con alcohol isopropílico resulta ser el mejor en lo que se refiere a volumen total de poros y  $\bar{d}$  máximo de los mismos, así como acidez. Sin embargo, la superficie específica óptima (349 m<sup>2</sup>/g) la presenta el sistema P2A, sin lavar con alcohol isopropílico.
4. El sistema P1A (obtenido por precipitación del hidróxido de aluminio sobre el ortofosfato previamente formado), presenta unas características texturales y de acidez del mismo orden de magnitud que las de los sistemas gelificados en un medio exclusivamente amoníaco (Serie F4).
5. En lo que se refiere a los sistemas en cuya obtención interviene óxido de etileno, los que presentan mejores características texturales y de acidez, son los precipitados en un medio mixto amoníaco-oxirano etilénico (Serie B1) y, dentro de estos, los lavados con alcohol isopropílico (B1B), de forma semejante a lo que sucede con óxido de propileno-amoníaco. De todas formas éste último medio conduce a propiedades mejores.
6. En todos los casos estudiados, el lavado con alcohol isopropílico (Serie B) hace aumentar el volumen acumulado de poros, hecho ya comprobado con todos los ortofosfatos de aluminio puros gelificados en diferentes medios (3).
7. La estabilidad térmica de todos los sistemas estudiados parece ser muy elevada, permaneciendo constante en el intervalo 350-1000°C, hecho ya observado en los sistemas precipitados en medio amoníaco.
8. A la vista de los resultados precedentes, parece ser que hemos llegado a la obtención de sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina muy eficientes en el campo de las reacciones catiónicas orgánicas, como se está poniendo de manifiesto en la deshidratación de alcoholes (5), transposición de Beckmann (6), etc.

## BIBLIOGRAFIA

1. KEARBY K. K.; (ESSO Research Eng. Co., Linden MJ), Actes Congr. Inter. Catalysis, 2e, Paris, 2, 2267 (1960).
2. CAMPELO J. M., MARINAS J. M. y PEREZ-OSSORIO R.; An. de Quim. (En prensa).
3. MARINAS J. M.; Tesis Doctoral, Fac. Química Universidad Complutense Madrid Serie A, no. 141 (1971).
4. BENESI H. A.; J. Phys. Chem., 61, 970 (1953).
5. CAMPELO J. M.; Tesis Doctoral. Observaciones no publicadas.
6. COSTA A.; Tesis Doctoral. Observaciones no publicadas.

## ABSTRACT

*Aluminium orthophosphates-alumina systems have been prepared in propylene and ethylene oxides mediums and in mixed mediums constituted by oxiranes and ammonia. We have pretended to obtain contact catalysts for organic cationic processes, with textural and acid characteristics better than the corresponding to the catalysts prepared in an exclusively ammoniacal medium.*

M. ROSA-BRUSSIN

N. TESORERO

R. WIX

N. CARRION

Escuela de Química  
Facultad de Ciencias  
Universidad Central de Venezuela  
Caracas  
VENEZUELA

## DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE CRAQUEO EN SOLIDOS NATURALES

### GENERATION OF CATALYTIC ACTIVITY OF NATURAL CLAYS

*Se estudian los parámetros que influyen en las cualidades de algunos sólidos de origen natural, con el fin de optimizarlos como catalizadores de craqueo y emplearlos a posteriori para la desmetalización de crudos pesados. Se emplea como materia prima, dos tipos de arcilla, las cuales son sometidas a diferentes tratamientos ácidos con el objeto de remover elementos indeseables en su composición como lo son los metales pesados que inducen la formación de coque y los metales alcalinos. Se estudia, la influencia de distintas variables sobre: las propiedades texturales de los catalizadores, la eliminación de elementos metálicos no deseables, la actividad de los catalizadores y la resistencia mecánica del catalizador. Para este estudio, se prepararon alrededor de ochenta sólidos a partir de los cuales se obtuvieron una serie de catalizadores de craqueo con actividad catalítica satisfactoria en la desmetalización y mejoramiento de crudos pesados.*

### INTRODUCCION

Desde hace tiempo se conoce, que las arcillas generalmente poseen propiedades catalíticas, las cuales no están presentes en el mismo grado, ni en la misma forma en las distintas clases de arcillas. El empleo de arcillas catalíticas en el craqueo de crudos pesados y en la manufactura de gasolina ha sido de particular importancia, fué introducido en 1936, requiriéndose más de 500 toneladas de catalizador para ese propósito. En este proceso de craqueo, el crudo pesado en estado de vapor era puesto en contacto con el catalizador a (425-500°C) bajo presión atmosférica y a un tiempo de contacto de 6 a 20 segundos.

El procedimiento preciso, para la producción de catalizadores de craqueo, a partir de arcillas no ha sido publicado por los fabricantes; sin embargo un examen de las patentes (1) (2) y de la literatura conlleva entre otros el siguiente procedimiento general: la arcilla natural o calcinada previamente, es tratada químicamente en medio ácido o en medio básico. Luego es lavada para eliminarle los álcalis, reducir el contenido de hierro y desarrollar la composición deseable de magnesio y aluminio. Se calcina (400-600°C) con el fin de activarla, así como darle dureza mecánica. Por último, se estudian sus propiedades fisico-químicas.

### PARTE EXPERIMENTAL

**Catalizador.** Una cierta cantidad de arcilla es sometida al ataque ácido, en caliente, con o sin agitación durante un cierto tiempo. Una vez efectuado el tratamiento, se procede al filtrado por succión, lavando lo suficiente para eliminar así los cationes intercambiables; se deja secar a temperatura ambiente y presión atmosférica durante 24-48 horas y luego el sólido es sometido a calcinación bajo corriente de aire seco (400-600°C) durante seis horas.

La solución de filtrado, es llevada a un volumen conocido del cual se toma una alícuota para determinar por absorción atómica el porcentaje de hierro y de aluminio extraídos en el tratamiento ácido. Se determinan las isothermas de absorción-desorción mediante sistema termogravimétrico (electrobalanzana Sartorius, sensibilidad de 0,01 mg), obteniéndose de estos resultados el área específica, volumen poroso y la distribución porosa de los sólidos preparados. Por último, se determina la actividad de craqueo del terbutilbenceno en un sistema de flujo continuo, con un reactor de tipo integral.

### RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación, se presentan y discuten los principales resultados experimentales, obtenidos del estudio parcial realizado con una serie de catalizadores desarrollados a partir de las arcillas. Para todos los catalizadores, la temperatura de craqueo del terbutilbenceno era de 355°C.

#### 1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCI- NACION

La tabla 1 muestra los resultados comparativos del sólido B-0 (arcilla sin tratar) y del sólido B-1 (arcilla calcinada).

Tabla 1

sólido	temp. de calcinación (°C)	SBET	V <sub>p</sub> (ml/g)	$\bar{d}_p$ (Å)	l (%)	SBET - S <sub>acum</sub>	X (%)
B-0	-	2,55	0,05	42	56	1,45	5
B-1	524	1,60	0,03	36	35	0,70	10

SBET: superficie específica relativa, V<sub>p</sub>: volumen poroso,  $\bar{d}_p$ : diámetro promedio de poro, l (%): incidencia de poros de un cierto diámetro, S<sub>acum</sub>: superficie acumulada, X: conversión molar de craqueo después de una hora de uso del catalizador.

El sólido B-0 sufre una disminución en su superficie específica por efecto de la calcinación, posiblemente debido al fenómeno de sinterización causado por el efecto térmico. La diferencia entre SBET y S<sub>acum</sub> da una medida de la incidencia de los microporos en relación a los de mayor tamaño. La contribución al volumen poroso total de los sólidos, proviene en su casi totalidad de los poros con diámetros menores de 50 Å. De los resultados anteriores, se concluye que la calcinación disminuye la microporosidad del sólido, disminuyendo así su área superficial y volumen poroso. Sin embargo, se observa un aumento en la actividad de craqueo, posiblemente debido a la creación de sitios activos por deshidroxilación de la superficie.

## 2. EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL ACIDO

Con el objeto de estudiar su efecto y el tiempo de tratamiento sobre la superficie, actividad de craqueo y la remoción de metales en el sólido, se realizaron las siguientes experiencias: se prepararon soluciones clorhídricas de diferentes concentraciones, manteniendo constante la relación masa de sólido/volumen solución ácida y se procedió a realizar un barrido de tiempo de tratamiento con cada una de las soluciones, manteniendo la temperatura en 25°C y agitando el sistema de reacción. De esta forma se obtiene una serie de sólidos tratados químicamente. En la figura 1 y la tabla 2, están resumidos los datos de las experiencias.

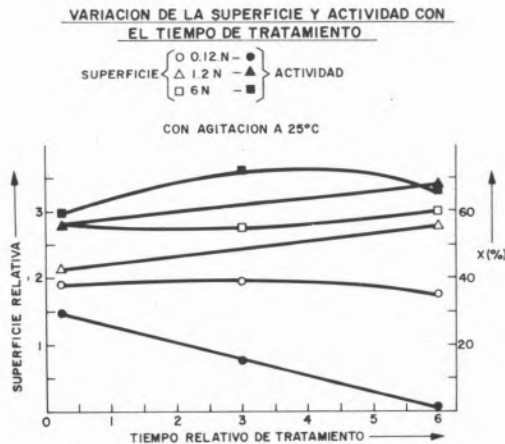


Fig. 1

Tabla 2

Concentración de ácido (N)	Tiempo relativo de tratamiento (tr)					
	0,25		3		6	
	% Al	% Fe	% Al	% Fe	% Al	% Fe
6	5	24	9	76	9	78
1,2	5	35	-	-	6	39
0,12	0	0	0	0	0	0

En esta tabla se muestran los porcentajes de hierro y aluminio removidos en función de la concentración a los diferentes tiempos de tratamientos.

La figura 1, muestra que la actividad de craqueo y la superficie del sólido B-0 varía poco con el tiempo de tratamiento y con la concentración de ácido, salvo para el HCl muy diluido (0,12 N) donde se observa una marcada disminución de la actividad catalítica. Aparentemente, los sólidos que presentan mayor superficie y con menor contenido de hierro, son los que tienen una mayor actividad de craqueo.

## 3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA AGITACION Y DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO

Con el fin de estudiar su efecto sobre la superficie, extracción de hierro y actividad de craqueo del sólido, se realizaron experiencias bajo las siguientes condiciones: relación m/v de 0,1 de 0,1 temperatura de tratamiento de 100°C, concentración de HCl de 1,2 N y 6 N, sin agitación mecánica. Los resultados de estas experiencias se representan en la figura 2 y la tabla 3.

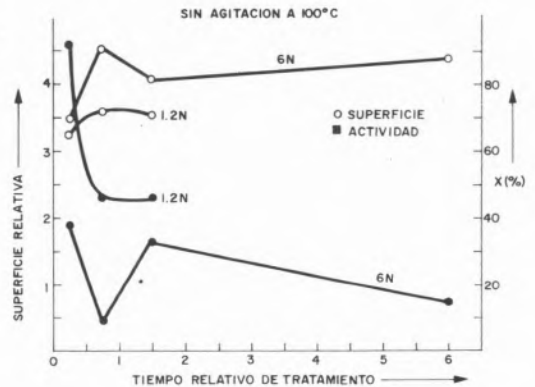


Fig. 2

Tabla 3

Concentración de ácido (N)	Tiempo relativo de tratamiento (tr)							
	0,25		0,75		1,5		6	
	% Al	% Fe	% Al	% Fe	% Al	% Fe	% Al	% Fe
6	10	74	24	74	17	75	41	91
1,2	6	44	9	64	12	67	-	-



La figura 2 compara los resultados para dos concentraciones de ácido (1,2 N y 6 N) sin agitación mecánica y a una temperatura para el tratamiento ácido de 100°C. Se observa que el catalizador más activo presenta la menor área superficial; este sólido corresponde al tratamiento ácido de 1,2 N y un tr = 0,25. Estos resultados muestran la no conveniencia de tratar la arcilla original con el ácido más concentrado, a pesar de obtenerse sólidos con una mayor superficie. Resultados similares fueron obtenidos con los dos tipos de arcillas estudiados. Este resultado, unido al análisis de los resultados de la tabla 3, indican la conveniencia de trabajar en condiciones experimentales, donde la remoción de hierro y aluminio sea relativamente pequeña.

Para las masas de sólidos tratados, el efecto de la agitación mecánica sobre los parámetros estudiados, no tiene un efecto apreciable respecto a tratamientos similares llevados a cabo sin agitación.

#### 4. ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DE DIFERENTES ACIDOS

La arcilla original B-0, fué sometida a tratamiento con soluciones de diversos ácidos bajo las siguientes condiciones: relación m/v de 0,1 temperatura de tratamiento de 100°C, concentración del ácido-6N (salvo para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que era de 17 N). Los resultados de estas experiencias están resumidos en la figura 3.

Se procedió al análisis del contenido de hierro y aluminio (%) de las aguas madres, encontrándose los resultados señalados en la tabla a continuación:

Tabla 4

Acido	Tiempo relativo de tratamiento (tr)									
	0,25		0,75		1,5		3		6	
	%Al	%Fe	%Al	%Fe	%Al	%Fe	%Al	%Fe	%Al	%Fe
HCl	22	76	45	76	52	76	58	99	59	99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75	99	80	99	85	99	89	99	89	99
HNO <sub>3</sub>	22	63	27	91	47	94	46	97	82	99
Agua regia	20	69	32	94	50	99	60	99	84	99

Nota: %Al y %Fe son los porcentajes de metal removido del sólido

Se determinaron las isotermas de adsorción-desorción de los sólidos obtenidos mediante los siguientes tratamientos:

- sólido B-20; HCl 6N, tr de 0,75
- sólido B-21; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 17N; tr de 0,75.

se seleccionaron estos sólidos por ser los que arrojaron el mayor y el menor aumento en la superficie específica.

A partir de las isotermas se determinaron los parámetros indicados en la tabla 5.

Tabla 5

sólido	V <sub>p</sub> (ml/g)	$\bar{d}_p$ (Å°)	SBET	SBET - S <sub>acum</sub>	X(%)
B-20	0,17	40	4,80	1,05	25
		I = 36%			
B-21	0,13	26	3,60	0,80	3
		I = 45%			

VARIACION DE LA SUPERFICIE Y ACTIVIDAD CON EL TIEMPO DE TRATAMIENTO

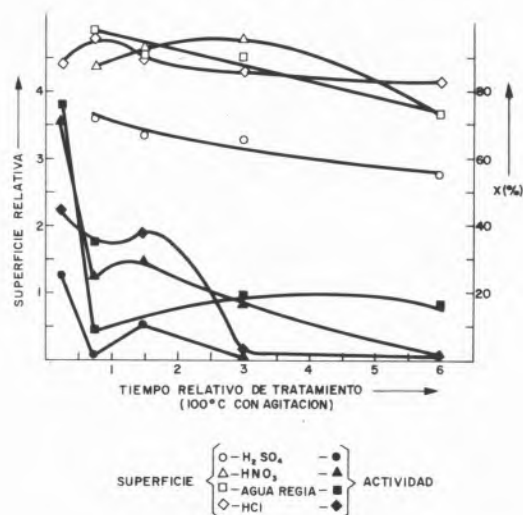


Fig. 3

De estos tratamientos, se concluye un aumento apreciable del volumen poroso y de la superficie específica de los sólidos con relación al sólido B-0, manteniendo casi inalterada la incidencia de la microporosidad.

Este estudio indica que las muestras tratadas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 17N, son las que presentan menor superficie y la menor actividad de craqueo, esto posiblemente sea debido a la destrucción de la textura y estructura del sólido. Esto se confirma parcialmente, por la remoción casi total del hierro (ver tabla 3) de las muestras, aún a tiempos de tratamientos cortos, así como por la cantidad de aluminio removido. La comparación entre la actividad y la cantidad de hierro y aluminio removido, para los resultados con todos los ácidos, marca una tendencia muy clara dentro del rango analizado; es decir, cuanto mayor es la remoción menor es la actividad de craqueo de los sólidos.

#### 5. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD EN FUNCION DEL TIEMPO DE USO DE ALGUNOS CATALIZADORES

La figura 4, muestra la actividad de craqueo de los sólidos B-0, B-1, así como la de algunos sólidos que fueron sometidos a tratamiento con ácido clorhídrico.

El estudio más detallado aunque incompleto fué efectuado con HCl, encontrándose las siguientes mejores condiciones para el craqueo del terbutilbenceno. Concentración: 1,2 N, tr: 0,25, temperatura de la reacción con el ácido: 100°C, relación m/v = 0,1. Condiciones estas que corresponden al catalizador B-10, para una conversión del alquilbenceno en benceno y olefina de 92% después de una hora de uso de la masa de contacto. El catalizador, después de tres horas de uso sin regeneración tiene una actividad de 75%.

De manera general, se encuentra que dependiendo de la cantidad de hierro removido, es decir por debajo de un cierto rango (aproximadamente 50 a 60%) un aumento en la superficie incrementa la actividad de craqueo de los sólidos estudiados. Por encima de este rango, los sólidos de mayor superficie, no son los más activos.

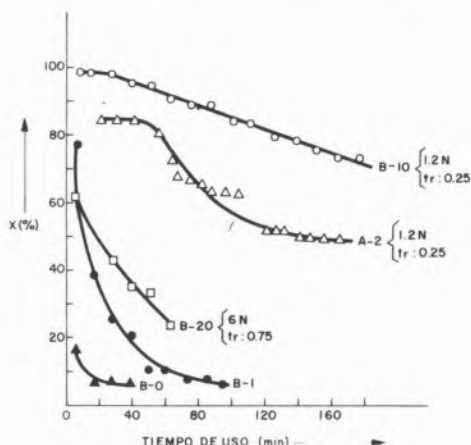


Fig. 4

6. DESMETALIZACION Y MEJORAMIENTO DEL CRUDO PESADO (MORICHAL) DE LA FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO

Se comparan los resultados de la desvanadización, desulfuración, gravedad API y viscosidad para el crudo, antes y después de ser sometido al proceso de reacción en presencia de los catalizadores B-1, B-10 y A-2 respectivamente. El crudo es diluido con kerosen en una relación de cuatro partes de crudo y una parte del diluyente. Las propiedades del crudo una vez diluido y después del tratamiento catalítico en presencia de hidrógeno, están resumidas en la tabla 6 (3).

Tabla 6

Características del crudo	antes de procesar	procesado con B-1	procesado con B-10	procesado con A-2
gravedad API	13,9	18,5	20,7	25,5
viscosidad (s.s.u. 100 °F)	3800	550	300	130
ppm de vanadio	388	HDV: 57 %	HDV: 68 %	HDV: 91 %
(%) peso de azufre	2,89	HDS: 36 %	HDS: 36 %	HDS: 32 %

HDV: hidrodesvanadización

HDS: hidrodesulfuración

Estos resultados parciales, indican que el crudo obtenido después de procesarlo con los catalizadores desarrollados, es un producto considerado en la escala de los crudos medianos (>21°API). Además ha disminuido su contenido de vanadio en un 91% y azufre en un 31%; aumentando así su valor agregado.

BIBLIOGRAFIA

1. WRIGHT W. G., Pat. U.S.A., N° 2, 464, 127, 43, 4004 ee (1949).
2. TALVENHEINO G., Pat. U.S.A., N° 2, 973, 328, 55, 11825 (1961).
3. SEPULVEDA, G., DELGADO A., WIX R., TESORERO N., ROA P., CARRION N., ROSA-BRUSSIN M., GARCIA J., «Un proceso para la desmetalización de petróleos pesados venezolanos», VI Cong. Interam. Ing. Quim., Caracas, julio 1975.

ABSTRACT

The properties of some natural solids have been studied in order to optimize their craking activity for subsequent use as demetalization catalysts for heavy crude oil. Two kinds of clay were used as raw material, which underment different acid pretreatments to remove undesirable contaminants such as heavy and alkaline metals. The former are known to promote coke formation. The effect of the pretreatment upon catalyst activity, mechanical strength, contaminant removal and texture properties is described. A serie of catalysts which satisfactory catalytic activity for demetalization and improvement of crude oils were developed from these clays.

DISCUSION

A. CORTES: Como Ud. sabe las arcillas tratadas se utilizaron ya hace años en estas reacciones de craqueo previamente a la silice-alúmina sintética, a los tamices moleculares. Entonces una variable fundamental estudiada era la acidez producida durante el tratamiento.

Mi pregunta es han tratado de medir la acidez de sus catalizadores y relacionarla con la actividad catalítica?

M. ROSA-BRUSSIN: Pensamos completar el estudio, incluyendo las mediciones de la acidez superficial.

H. PEREZ-VILLAGOMEZ: Cuando usted habla de sus arcillas naturales, se refiere a las que comunmente se conocen como tipo mont-morillonito? — quiero decir, montmorillonítico estructuralmente hablando?

M. ROSA-BRUSSIN: Nuestra arcilla, contiene en parte el tipo montmorillonito.

J. BLANCO: La silice-alúmina amorfa natural o sintética pré utilizada como catalizador de craqueo hasta que fué sustituida por silico-aluminatos cristalinos (zeolitas). Que objeto práctico tiene volver á utilizar aquellos productos?

M. ROSA-BRUSSIN: Hemos utilizado arcillas, con el fin de tratar un petróleo pesado (10° API) para mejorarlo, aumentando así su gravedad API y reduciendo el contenido de metales y azufre. Las arcillas empleadas, se encuentran en grandes cantidades en Venezuela, con un costo de explotación y optimización, inferior al de las zeolitas sintéticas. Además del aspecto económico favorable, el empleo de materia prima nacional reduce en cierta medida la dependencia tecnológica en materia de catalizadores.

G. ETIENNE BERUMEN: Cual es el % de C en el catalizador usado?

M. ROSA-BRUSSIN: Alrededor de 3%.

C. NUNES: Qual é o principal metal alcalino que se pretende remover?

Concorda que o ácido sulfúrico é o mais eficaz na remoção de Fe e Al?

M. ROSA-BRUSSIN: Se pretende remover el sodio y el potasio.

J. CARRIÓN  
J. M. CRIADO  
F. GONZÁLEZ  
E. J. HERRERA\*

Departamento de Química Inorgánica  
Universidad de Sevilla  
Sevilla  
ESPAÑA

## CAMBIOS EN LA ACTIVIDAD DEL POLVO DE NIQUEL ORIGINADOS POR LA MOLIENDA

## CHANGES IN THE CATALYTIC ACTIVITY OF A NICKEL POWDER CAUSED BY MILLING

*En el presente trabajo se ha estudiado la influencia de la molienda del polvo de níquel sobre su actividad catalítica para la transformación del para en orto-hidrógeno. El polvo fue triturado durante 3 y 120 minutos, respectivamente, y tanto las muestras molidas como la original fueron sometidas a tratamientos de recocido a diversas temperaturas.*

*El polvo más activo en la zona de 100 a 250°C fue el polvo molido durante 3 minutos. El exceso de tiempo de molienda (120 minutos) hace disminuir la actividad catalítica, como consecuencia de la oxidación y de la disminución de superficie específica. Estos factores, junto a la presencia de defectos reticulares, determinan la actividad catalítica de las muestras.*

### 1. INTRODUCCION

Ultimamente se han publicado diversos trabajos encaminados a demostrar la influencia positiva ejercida por diversos tipos de defectos reticulares presentes en metales y aleaciones sobre su actividad catalítica (1, 2). Otras investigaciones, por el contrario, han llevado a sus autores a conclusiones opuestas (3) al atribuir a los distintos planos cristalográficos expuestos por la superficie de la muestra la causa de la diferente actividad catalítica exhibida por catalizadores distintos pero de la misma composición química. Algunos autores han llegado incluso a afirmar que las muestras deformadas plásticamente presentan una actividad catalítica inferior a la correspondiente a la especie original (4). Recientes trabajos (5) han puesto, sin embargo, de manifiesto la importancia de la deformación plástica en la actividad catalítica de aleaciones metálicas, como consecuencia de la introducción de defectos reticulares.

Por lo que respecta a polvos metálicos, este tipo de investigaciones es menos frecuente, a pesar de que los catalizadores industriales suelen utilizarse en forma de polvo.

En el presente trabajo se compara la actividad catalítica para la reacción de conversión del para en orto-hidrógeno de polvos de níquel molidos y sin moler, tras ser sometidos a desgasificaciones previas a temperaturas sucesivamente crecientes. Tras estos tratamientos todos los polvos fueron caracterizados en lo relativo a superficie específica, contenido en oxígeno por la técnica de desorción térmica programada y presencia de defectos reticulares según medidas de difracción de rayos X.

### 2. MATERIAL Y METODOS

Se ha usado un polvo de níquel de gran pureza, menor de 40 micras. Una parte del mismo se deformó durante 3 y 120 minutos, respectivamente, en un molino vibratorio de discos, alternando cada minuto de vibración con una pausa de 2 minutos para restringir el calentamiento.

Para las medidas de superficie específica se utilizó el método de B.E.T., con nitrógeno como gas de adsorción. Previamente se desgasificaron las muestras en sistema convencional de vacío a  $10^{-6}$  torr, a temperaturas entre 50 y 400°C. A temperaturas superiores, las muestras sinterizaban, por lo que no pudo medirse su superficie. La muestra molido 120 minutos presentaba tan pequeña superficie específica que no pudo ser medida ésta con el sistema experimental del que se disponía.

Dada la relación que puede existir entre las imperfecciones cristalinas de un sólido y su propiedades como catalizador, se procedió al estudio de los diagramas de rayos X de las muestras, empleando un aparato Philips PW 1060, radiación  $\text{CuK}\alpha$  y filtros de níquel.

El análisis de la anchura media integral de las bandas de difracción de rayos X, definida por el cociente entre el área encerrada por la reflexión y la altura del pico, permite determinar simultáneamente el tamaño de dominios coherentes de difracción y las microtensiones mediante la ecuación de Williamson y Hall (6). Sin embargo, aun cuando se han desarrollado teóricamente métodos de análisis de

\* Departamento de Materiales, E.T.S.I.I.  
Universidad de Sevilla  
Sevilla  
ESPAÑA

datos de difracción de rayos X para calcular la concentración de defectos en polvos cristalinos, en la práctica es problemático el cálculo cuantitativo riguroso de los parámetros necesarios (7) debido a la distribución anisotrópica de tales defectos en el retículo. Habida cuenta de la proporcionalidad existente entre la concentración de defectos reticulares y la anchura media integral, hemos hecho un estudio de la evolución de esta magnitud con la temperatura.

Para el estudio de la desorción del oxígeno adsorbido sobre las muestras de polvos de níquel deformados y sin deformar, se ha utilizado la técnica de desorción a temperatura programada (D.T.P.), descrita por Amenomiya y Cvetanovic (8), utilizando un reactor de cuarzo y lecho de lana del mismo material para soportar la muestra, y helio como gas portador. Los gases desorbidos por las muestras son medidos por un detector de conductividad térmica.

Se ha utilizado la reacción de conversión del para en orto-hidrógeno en un sistema convencional de vacío con presiones de  $10^{-6}$  torr. Un cierre de mercurio y un baño de nitrógeno líquido aislaba al reactor del resto del sistema, y como celda de medida se empleó un Pirani, basado en las diferencias de conductividades caloríficas de los gases. Para las medidas de actividad catalítica se ha utilizado la expresión:

$$k_e = (2,303/t) \cdot \log \Omega_0 / \Omega_t,$$

siendo  $k_e$  la constante experimental, en minutos;  $t$ , el tiempo;  $\Omega_0$ , la diferencia entre las resistencias del Pirani con hidrógeno normal y el hidrógeno enriquecido en para-hidrógeno; y  $\Omega_t$ , la correspondiente diferencia entre el hidrógeno normal y la mezcla de gases tras de un tiempo,  $t$ , de reacción.

Tras del cálculo de  $k_e$ , se procedió a su conversión en  $k_m$ , velocidad absoluta de reacción, expresada en moléculas.seg $^{-1}$  . g $^{-1}$ , mediante la expresión:

$$k_m = k_e \cdot PV/60 a kT,$$

donde  $P$  es la presión;  $V$ , el volumen del reactor;  $a$ , la masa de catalizador;  $k$ , la constante de Boltzmann, y  $T$ , la temperatura absoluta.

Los polvos metálicos, previo a su uso como catalizadores, fueron sometidos a desgasificaciones de 1 hora a temperaturas sucesivamente crecientes.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Como consecuencia del tratamiento mecánico aplicado a los polvos metálicos, es de destacar la aparición de gruesas partículas de las mismas y, sobre todo, en el níquel molido 120 minutos (Ni-G120) un ostensible aumento del tamaño de grano por soldadura en frío de partículas, debido a la molienda. Así, mientras el tamaño medio de grano inicial de la muestra molida 3 minutos (Ni-G3), deducido a partir de medidas de B.E.T., es de 2,25 micras, el de la muestra sin moler (Ni-NG) es de 0,86 micras. El tamaño de grano del Ni-G120 es muy superior a los anteriores, siendo en algunos casos de hasta 750 micras.

En la tabla 1 se recogen los datos de superficie específica de las muestras Ni-NG y Ni-G3 en función de la temperatura de recocido. En ella se puede observar cómo la muestra deformada presenta un aumento de aquella magnitud con la temperatura de desgasificación hasta alcanzar un valor máximo a 200°C, en que comienza a

disminuir de nuevo. De semejante comportamiento no conocemos antecedentes bibliográficos. Una explicación que podría aducirse es que la desorción de oxígeno durante la desgasificación del material conduciría a la formación de partículas de níquel metálico finamente divididas, que soldarían entre sí al seguir elevando la temperatura por simple difusión superficial.

Tabla 1

Influencia de la temperatura de recocido sobre la superficie específica del Ni-G3 y Ni-NG

Temperatura de recocido (°C)	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	
	Ni-NG	Ni-G3
50	0,39	0,14
100	0,39	0,15
200	0,42	0,36
300	0,43	0,14
400	0,39	0,16

### 3.1. DIFRACCION DE RAYOS X

Para el análisis de la anchura media integral de las bandas de difracción de rayos X se escogió el plano (311), siendo necesario la separación del doblete CuK $\alpha$  en sus dos componentes, lo que se hizo por el método de Rachinger (9), tras de lo cual se calculó la anchura media integral de la componente más intensa,  $K\alpha_1$ , dividiendo los 2/3 del área encerrada por las bandas de los diagramas por la altura del pico de dicha componente. En la figura 1 se reproducen los perfiles de las líneas correspondientes al plano (311) de los diversos polvos tras haber sido previamente tratados a varias temperaturas. Se observa que el recocido del Ni-NG no ejerce ninguna influencia en la anchura media integral de la reflexión, lo que indica que la muestra está bien recristalizada.

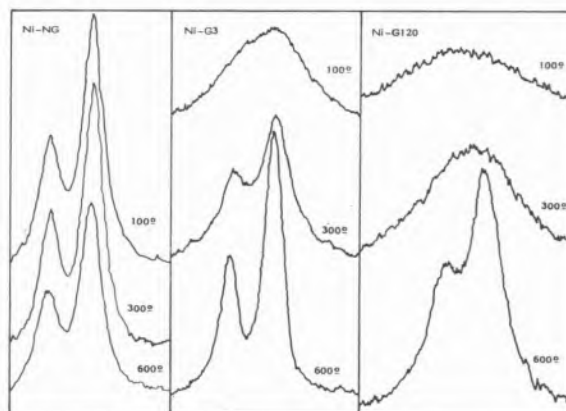


Fig. 1

Diagramas de difracción de rayos X de la reflexión del plano (311) de los diversos polvos de níquel a distintas temperaturas.

Puede apreciarse en la tabla 2 que la anchura inicial de las bandas aumenta con el grado de deformación de las muestras, siendo sensible a los tratamientos térmicos. Así, la muestra Ni-G3

experimenta alrededor de 300°C no solo un desdoblamiento de las componentes  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , fig. 1, sino un estrechamiento de las bandas, lo que indica un incremento del grado de cristalinidad del material, debido a una disminución del contenido en defectos reticulares. A 600°C el desdoblamiento es total.

Tabla 2

Anchura media integral de la componente  $K\alpha_1$  de la reflexión en el plano (311) de los diversos polvos de níquel tras diversos tratamientos térmicos

Temperatura (°C)	Anchura media (20 grad.)		
	Ni-NG	Ni-G3	Ni-G120
100	0,22	0,40	0,67
300	0,20	0,32	0,49
600	0,23	0,18	0,33

En la muestra molida 120 minutos es patente su mayor grado de deformación como lo demuestra la anchura de la banda, de gran amplitud, tabla 2. Es interesante anotar que solo a un calentamiento de 600°C existe ya un esbozo de desdoblamiento de las componentes  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . Esta observación experimental es contraria a lo que ocurre normalmente en muestras deformadas no pulverulentas, en las que la temperatura de recristalización del material disminuye con el grado de tratamiento mecánico previo (10). Este comportamiento puede explicarse por la existencia de una dispersión de óxido de níquel en el níquel metálico, como consecuencia de la soldadura de partículas previamente oxidadas durante el proceso de molienda a mayores intervalos de tiempo, suponiendo esto una fuerte barrera al movimiento de las dislocaciones (11). Los resultados de D.T.P., confirman esta interpretación.

### 3.2. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

En la figura 2 se incluyen los diagramas de D.T.P. de oxígeno de las diversas muestras. En todos ellos puede observarse la aparición de un pico entre 200 y 400°C, que puede atribuirse al oxígeno adsorbido

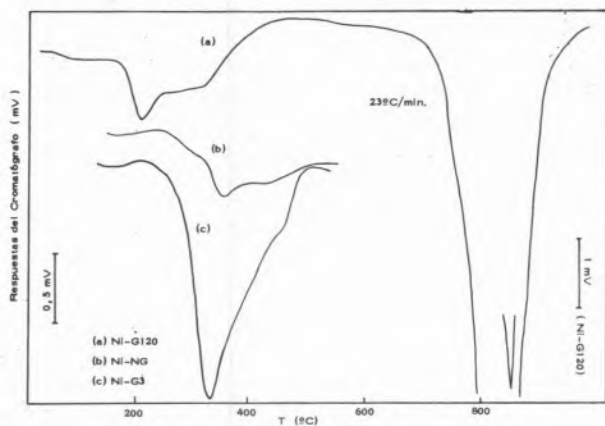


Fig. 2

Desorción térmica programada de oxígeno de diversos polvos de níquel.

en la superficie. Como las áreas normalizadas de dichos picos son proporcionales al volumen de gas desorbido, se han empleado para estimar las cantidades relativas adsorbidas sobre las distintas muestras. De acuerdo con ello, como consecuencia de la desorción habida entre 200 y 400°C, las cantidades de oxígeno adsorbidas por unidad de superficie sobre las Ni-G3 y Ni-NG están en la proporción 100 : 11, siendo para el Ni-G120 casi inapreciable. La baja superficie específica de este último determina la pequeña intensidad de este pico de desorción, que no se pudo detectar mas que utilizando mayores cantidades de muestra y las más altas velocidades de calentamiento de nuestro sistema. Sin embargo, contrariamente a los restantes polvos, es significativo el pico extraordinariamente intenso que se registra del Ni-G120 a 850°C, hecho que puede atribuirse a la pérdida de oxígeno existente en el interior de las partículas del mismo, como consecuencia de la soldadura de otras previamente oxidadas, según se postuló anteriormente.

### 3.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

El estudio físico de las muestras ha puesto de manifiesto que éstas empiezan a recristalizar a temperaturas del orden de 250°C, lo que hizo aconsejable medir la actividad catalítica a temperaturas más bajas, habiéndose realizado a 50°C.

En todas las muestras, la reacción fue de orden cero.

La figura 3 representa la velocidad absoluta de reacción,  $k_m$ , referida a peso, frente a la temperatura de desgasificación. Los tratamientos térmicos fueron de 1 hora.

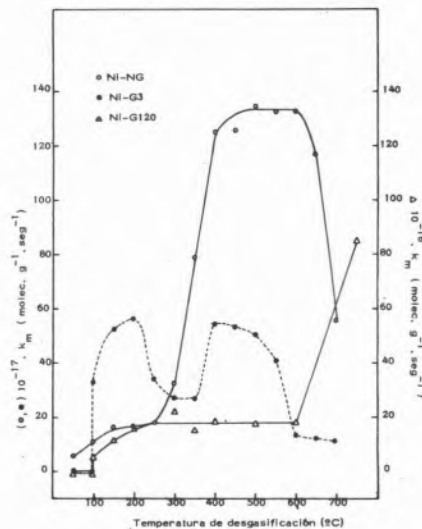


Fig. 3

Variación de la velocidad absoluta de reacción con la temperatura de desgasificación.

La actividad inicial a 50°C de la muestra sin moler, Ni-NG, es superior a la de las deformadas, explicable por el mayor grado de oxidación de las mismas. A 100°C el polvo Ni-G3 experimenta un brusco aumento de actividad catalítica en relación con el observado para la muestra Ni-NG en idénticas condiciones. Se atribuye tal comportamiento a la desorción de cierta forma de oxígeno quimiadsorbido sobre la muestra deformada, lo que parece confirmarse al tratar con hidrógeno a 100°C, ya que, mientras que el polvo Ni-NG no sufre alteración en su actividad, el Ni-G3, que es

prácticamente inactivo a dicha temperatura, sufre un fuerte incremento en aquella. El polvo molido 120 minutos, Ni-G120, presenta en casi todo el intervalo de temperaturas estudiado una pequeñísima actividad, atribuible a su baja superficie específica y su alto estado de oxidación.

La disminución experimentada por la actividad catalítica del Ni-G3 entre 200 y 350°C, coincidiendo aproximadamente con el estrechamiento de las bandas de rayos X, parece indicar que el decrecimiento de actividad está relacionado con la eliminación de defectos reticulares creados en el material durante el tratamiento mecánico (12). Por el contrario, la muestra sin moler incrementa su actividad en este mismo intervalo. De todo ello parece desprenderse que entre 200 y 350°C se solapan dos fenómenos: el de desgasificación creciente, que induciría un aumento de actividad, y el de recristalización del material que traería consigo una disminución de la misma por desaparición de defectos reticulares.

Al aumentar la temperatura de desgasificación las muestras Ni-NG y Ni-G3 sufren a partir de 300°C un notable aumento de actividad catalítica en la conversión del para en orto-hidrógeno, hasta alcanzar un valor estable a 400°C. Puesto que la desorción del oxígeno quimiadsorbido sobre dichas muestras tiene lugar en un intervalo de temperaturas próximo al citado, según se deduce de los datos de D.T.P. (fig. 2), el incremento observado en la actividad catalítica parece ser debido en este caso a la reducción superficial del níquel oxidado.

El descenso en la actividad catalítica de las muestras Ni-NG y Ni-G3 a partir de 550°C se explica por el fenómeno de sinterización del material, como pudo observarse experimentalmente, que contrasta con el súbito aumento en actividad que presenta el níquel molido 120 minutos, que coincide de un modo aproximado con la gran desorción de oxígeno habida en dicha muestra a partir de 750°C. Juntamente con dicho fenómeno parece cooperar el aumento de superficie específica del mismo por rotura de partículas durante la citada desorción, efecto que era ostensible a simple vista.

Los resultados experimentales indican, en resumen, que los defectos reticulares introducidos en el polvo por la molienda, aumentan su actividad catalítica pero ésta queda determinada, además, por el efecto asociado del contenido de oxígeno y los cambios en la superficie específica.

## BIBLIOGRAFIA

1. UHARA, I., YANAGIMOTO, S.; TANI, K.; ADACHI, GIN-YA. and TERATANI, S. — J. Phys. Chem. 66, 2691 (1962).
2. KEATING, K. B.; ROZNER, A. G. and YOUNGBLOOD, J. L. — Journal of Catal. 4, 608 (1965).
3. JAEGER, H. — Journal of Catalysis, 9, 237 (1967).
4. WOODWARD, J. W.; LINDGRE, R. G. and CORCORAN, W. H. — Journal of Catal. 25, 292 (1972).
5. CARRIÓN, J.; CRIADO, J. M.; GONZALEZ, F.; HERRERA, E. J. y TRILLO, J. M. — Electron. Fisc. Apli., 17, 221 (1974).
6. WILLIAMSON, G. K. and HALL, W. H. — Acta Met., 1, 22 (1953).
7. PEARCE, C. E. and LEWIS, D. — J. Catalysis, 26, 318 (1972).
8. CVETANOVIC, R. J. and AMENOMIYA, Y. — Adv. in Catal., 17, 103 (1967).
9. RACHINGER, W. A. — J. Sci. Instr. 25, 254 (1948).
10. CRIADO, J. M.; HERRERA, E. J. and TRILLO, J. M. — Proc. 5th Int. Congr. Cat. Miami, 35-541 (1972).
11. HERRERA, E.; RAMASWAMY, V. and WEST, D. R. F. — J. Iron Steel Inst. 229 (1973).
12. KISHIMOTO, S. — J. Phys. Chem., 66, 2694 (1962).

## ABSTRACT

*In the present investigation the influence of milling on the catalytic activity of nickel powder for the para-ortho-hydrogen conversion has been studied. The powder was ground during 3 and 120 min., respectively. Milled and as-received powders were subjected to annealing treatments at various temperatures.*

*Catalytic results showed that in the range 100-250°C the 3-min-milled powder is the most active one. Excessive milling time (120 min) diminishes activity, as a consequence of oxidation and a decrease in specific surface. These two factors, associated to lattice defect content, determine catalytic activity of samples.*

F. MACHADO

P. HOBBS

L. KATAN

Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Caracas

VENEZUELA

## PREPARACION DE UN SOPORTE DE ALUMINA ACTIVA (GAMMA ALUMINA) A PARTIR DE ALUMINA INACTIVA (ALFA ALUMINA)

## PREPARATION OF AN ACTIVE ALUMINA (GAMMA ALUMINA) CATALYTIC SUPPORT USING INACTIVE ALUMINA (ALFA ALUMINA) AS THE STARTING MATERIAL

*El objeto del presente trabajo fué obtener y caracterizar un soporte catalítico de alúmina activa (Gamma alúmina) a partir de alúmina inactiva (Alfa alúmina) de relativamente baja área superficial.*

*El proceso se desarrolló de acuerdo a las siguientes etapas :*

1. *Disolución de Alfa alúmina en medio ácido.*
2. *Precipitación del gel de hidróxido de aluminio (Bohemita) mediante ajuste del pH con solución amoniacal.*
3. *Lavado y secado del gel hasta que adquiera consistencia plástica.*
4. *Extrusión del gel.*
5. *Tratamiento térmico apropiado para obtener el soporte catalítico de alúmina activa.*

*Del proceso anterior se obtienen dos fases diferentes de alúmina: Alfa alúmina con una superficie específica mayor que la inicial y Gamma alúmina con una superficie específica cinco veces mayor que la inicial.*

*El rendimiento de alúmina activa a través del proceso descrito fué de un 45% y la superficie específica pudo alcanzar hasta 360 mt<sup>2</sup>/g.*

*En conclusión, se propone un posible proceso industrial para la obtención de este tipo de soportes, una vez que comience la extracción y procesamiento de la bauxita en Venezuela.*

## 1. INTRODUCCION

La industria de la refinación del petróleo requiere, en algunos de sus procesos, catalizadores sólidos que consisten principalmente en óxidos no reductibles como la alúmina, impregnados con metales, promotores de ciertas reacciones involucradas en dichos procesos. Así, en el proceso de hidro-reformación catalítica, el cual incluye reacciones tales como la isomerización y aromatización, los catalizadores consisten en metales de transición, como el platino, ó mezclas de ellos soportados sobre alúmina activa. La información sobre la forma de obtención de estos catalizadores es de difícil acceso por razones obvias. El presente trabajo tiene por objeto desarrollar un proceso para la obtención de alúmina activa a partir de alúmina inactiva (Alfa alúmina), para posteriormente preparar y caracterizar un soporte de catalizador.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. PROCESO DE TRANSFORMACION

#### 2.1.1. DESCRIPCION

Son factibles dos métodos para la transformación de Alfa alúmina en Gamma alúmina:

- a) Disolviéndola en solución alcalina con posterior precipitación del gel mediante ajuste del pH entre 7 y 9 tratamiento térmico adecuado ;
- b) Disolviéndola en medio ácido, precipitando el gel mediante ajuste del pH entre 5 y 7 y tratamiento térmico adecuado.

En el presente trabajo se intentará desarrollar el método (b) en base a una patente encontrada en la literatura (1).

Cierta cantidad de alfa alúmina de áreas específicas aproximada de 50 mt<sup>2</sup>/g, se hace reaccionar con una solución que contenga: una sal formada por un anión divalente y un catión monovalente y un ácido orgánico relativamente fuerte, a la mezcla anterior se le agrega un volumen determinado de agua; la solución así preparada (debe poseer un pH entre 3 y 4), se introduce en un reactor estático cerrado tipo Parr, provisto de un sistema de agitación continua y de una camisa de calentamiento de forma tal que la temperatura de la solución pueda alcanzar un valor comprendido entre 100 y 300°C, la presión dentro del reactor oscila bajo estas condiciones entre 100 y 300 psig, el tiempo de reacción debe situarse entre,5 y 10 horas, al cabo del cual, se deja en digestión la solución por espacio de 12 horas; luego de este tiempo, se decanta la solución y se filtra el sólido sobrenadante. La parte insoluble, se seca por 12 horas a temperatura de 100°C para eliminar el exceso de agua, un tratamiento térmico posterior a 150°C bajo presión reducida, elimina el resto del agua absorbida, finalmente el sólido es calcinado a temperaturas entre 400 y 600°C durante 10 horas bajo corriente de aire seco. El sólido resultante se aglomera en forma de pastilla para ser usado como soporte inerte de Alfa alúmina con una superficie específica el doble de la inicial.

Las aguas madres, poseen un pH entre 3 y 4 e iones Al<sup>+</sup><sup>3</sup> en solución; la precipitación del gel se lleva a cabo con una solución amoniacal, utilizando una técnica combinada entre la descrita por VOGEL (2) y la descrita por CIAPETTA y PLANK (3).

El gel precipitado se deja reposar durante 12 horas, entonces se

decanta el líquido y se filtra por succión, se lava con una solución al 1/100 de  $\text{NH}_3$  para evitar peptización. El gel lavado, se seca a temperatura de  $100^\circ\text{C}$  por un tiempo suficiente para que adquiera contéxura moldeable; entonces se extrude y se corta en forma de cilindros con un diámetro 6 veces mayor que el requerido. Se continúa luego el tratamiento térmico en forma similar al expuesto para la fase no solubilizada con el tratamiento, obteniéndose de esta manera un soporte de alúmina activa con una superficie específica mayor de  $200\text{ mt}^2/\text{g}$ .

## 2.2. OPTIMIZACION DEL PROCESO

El cuadro 1, resume las pruebas realizadas para determinar la forma de secado, la sal orgánica a utilizar y la temperatura de reacción; el criterio establecido para la selección del parámetro fué el área específica de la fase insoluble (Alfa alúmina), luego de cada tratamiento.

Cuadro 1

Temperatura $^\circ\text{C}$	Forma de secado	Sal de amonio	Area específica de fase insoluble $\text{mt}^2/\text{g}$
100-110	AIRE	CARBONATO	67
		SULFATO	69
		OXALATO	75
	VACIO	CARBONATO	65
		SULFATO	65
		OXALATO	70
150-180	AIRE	CARBONATO	70
		SULFATO	103
		OXALATO	116
	VACIO	CARBONATO	68
		SULFATO	90
		OXALATO	100
240-250	AIRE	CARBONATO	70
		SULFATO	73
		OXALATO	75
	VACIO	CARBONATO	64
		SULFATO	69
		OXALATO	71

Del cuadro 1 se deduce que la temperatura óptima debe situarse entre  $150$  y  $180^\circ\text{C}$ , la sal: Oxalato de amonio y la forma de calcinación: bajo corriente de aire seco.

La figura 1, muestra las curvas encontradas experimentalmente en la optimización del proceso de transformación, para un rango de pH entre  $3,5$  y  $4,5$  se obtiene el máximo porcentaje de transformación de Alfa alúmina en alúmina activa. Así mismo, para un tiempo de reacción de  $8$  horas, el porcentaje de transformación es óptimo si se considera que el rendimiento marginal entre  $8$  y  $10$  horas es muy pequeño en comparación con el costo del proceso.

La temperatura de calcinación escogida en el proceso, fué de  $500^\circ\text{C}$  en base a las características texturales obtenidas por el soporte de

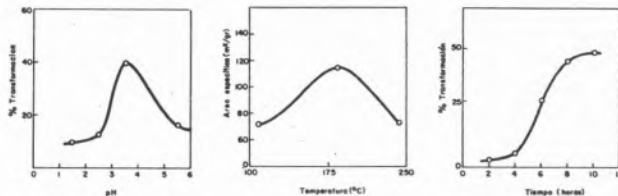


Fig. 1

### Condiciones óptimas de transformación

alúmina activa, luego de cada tratamiento térmico.

A  $500^\circ\text{C}$ , se obtuvieron los siguientes valores a partir de la isoterma a adsorción-desorción de nitrógeno.

- $S_{B.E.T.} = 280\text{ mt}^2/\text{g}$
- Volumen de poros,  $V_p = 0,311\text{ ml/g}$
- Diámetro de poro promedio,  $d_p = 26\text{ \AA}$

Luego de diferentes ensayos realizados con varios ácidos orgánicos, se seleccionó el ácido oxálico por haber presentado mayor poder de disolución de la Alfa alúmina a las temperaturas estudiadas.

En síntesis, las condiciones óptimas encontradas para el proceso fueron :

- pH de la solución inicial : entre  $3,5$  y  $4,5$ .
- Temperatura de reacción : entre  $150$  y  $180^\circ\text{C}$ .
- Tiempo de reacción :  $8$  horas.
- Presión en el reactor : entre  $170$  y  $200$  psig.
- Velocidad de agitación : entre  $200$  y  $300$  rpm.
- Solución inicial : oxalato de amonio.
- Acido : oxálico.
- Temperatura de calcinación :  $500^\circ\text{C}$ .

La figura 2, muestra el flujograma de un posible proceso industrial para la obtención de soportes de catalizadores de alúmina.

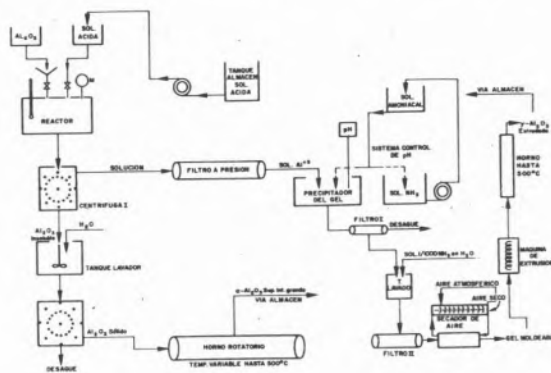


Fig. 2

### Diseño de un proceso industrial para obtención de soportes de catalizadores, de $\alpha$ y $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 2.2.1. DESCRIPCIÓN DEL FLUJOGRAMA

La materia prima (Alfa alúmina de baja superficie), se introduce al reactor de disolución, donde se mezcla con la solución ácida; ésta se supe constantemente, desde un tanque almacén, por medio de un sistema de bombeo. Luego de cumplirse el tiempo de reacción



deseado, la mezcla pasa a un separador centrífugo donde se separa la fase no solubilizada (Alfa alúmina de alta superficie) de la fase solubilizada (Iones  $Al^{+3}$  en solución); la solución se filtra y es enviada al reactor de precipitación, donde se obtiene el gel por ajuste del pH con solución amoniacal que se suministra al reactor continuamente desde un tanque almacén. Un dispositivo automático, controla el pH en este punto. El gel precipitado se deja reposar, se filtra y se envía a un tanque de lavado donde se realiza éste con una solución al 1/1000 de  $NH_3$ . Luego de lavado, el gel se filtra de nuevo antes de pasar a un secador por donde fluye aire seco; cuando el gel adquiere consistencia plástica, se extrude en forma de cilindro y se pasa a un horno donde se calina a  $500^\circ C$ , obteniéndose así un soporte catalítico de alúmina activa.

Por su parte, la alúmina no solubilizada, se lava en un tanque de lavado, luego de lo cual se envía a un separador centrífugo para separarla del líquido. El tratamiento térmico posterior se realiza en un horno de temperatura variable hasta  $500^\circ C$ . Se obtiene de esta manera Alfa alúmina de alta superficie que puede ser aglomerada en forma de pastilla y ser usada como soporte inerte.

### 2.3. CARACTERIZACION DEL SOPORTE

Se realizó un estudio comparativo entre los soportes de Alfa y Gamma alúmina obtenidos, la alúmina de partida y un soporte industrial de Gamma alúmina de existencia en el mercado, denominados  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  respectivamente. Los resultados de este estudio se muestran a continuación:

#### 2.3.1. ESTRUCTURA CRISTALINA

La figura 3, muestra los espectros de difracción de rayos X, el soporte  $A_4$ , no mostró espectro de difracción (4).

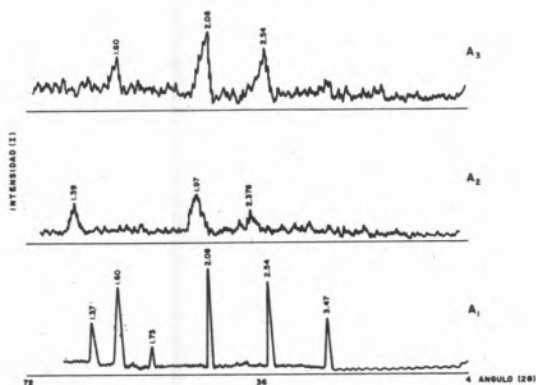


Fig. 3

Espectros de difracción de rayos X de las alúminas  
 $A_1$  ( $\alpha-Al_2O_3$ ),  $A_2$  ( $\gamma-Al_2O_3$ ),  $A_3$  ( $\alpha-Al_2O_3$ )

Los espectros de difracción de las alúminas  $A_1$  y  $A_3$ , corresponden a la variedad Alfa y el de  $A_2$  corresponde a la variedad Gamma, puede observarse también que existe mayor amorfismo en las alúminas  $A_3$  y  $A_2$ . La alúmina  $A_4$  es completamente amorfa por lo que no presentó espectro de difracción.

### 2.3.2. CARACTERISTICAS TEXTUALES

Los datos de las columnas 3 hasta la 6 del cuadro 2, fueron obtenidos del método desarrollado por LIPPEN, LISEN y DE BOER (5).

Cuadro 2

Alúmina	SB.E.T. mt <sup>2</sup> /g	S <sub>acm</sub> . mt <sup>2</sup> /g	V <sub>p</sub> ml/g	d <sub>p</sub> Å	SB.E.T. - S <sub>acm</sub> . mt <sup>2</sup> /g
A <sub>1</sub>	55	55	0.146	53	0
A <sub>2</sub>	242	200	0.480	42	42
A <sub>3</sub>	116	85	0.200	27	31
A <sub>4</sub>	280	195	0.311	26	85

### 2.3.3. ACIDEZ SUPERFICIAL

El método para medir la acidez es el de quimisorción de amoníaco (6,7). Los resultados se recogen en el cuadro 3.

Cuadro 3

Alúmina	m-eq. NH <sub>3</sub> /g. Cat. anhidro
A <sub>1</sub>	0.018
A <sub>2</sub>	0.375
A <sub>3</sub>	0.104
A <sub>4</sub>	0.418

### 2.3.4. ACTIVIDAD CATALITICA

La actividad catalítica se midió solo para los soportes  $A_2$  y  $A_4$  a tres diferentes temperaturas luego de su impregnación tanto con promotores ácidos (cloro) como con el catalizador metálico (platino). La reacción escogida fué la isomerización de n-pentano y se llevó a cabo en un microrreactor a presión.

Cuadro 4

Catalizador	% craqueo	% isomerización	% transformado
Temperatura 400°C			
A <sub>2</sub>	menos de 1	5,0	5,0
A <sub>4</sub>	menos de 1	menos de 1	menos de 1
Temperatura 450°C			
A <sub>2</sub>	4,5	18,0	22,5
A <sub>4</sub>	menos de 1	10,0	10,0
Temperatura 480°C			
A <sub>2</sub>	9,8	38,0	47,8
A <sub>4</sub>	menos de 1	26,0	26,0

## 2.4. DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

1. Se encontró una relación entre la cristalinidad y el área específica: A mayor área específica, menor cristalinidad, ello se debe a las mayores deformaciones de la estructura cristalina de la alúmina debido al tratamiento ácido.
2. A mayor área específica, la acidez superficial es mayor, la estructura defectuosa tipo espinela (4) en comparación con la variedad Alfa, a 1ª vez, la mayor capacidad de adsorción de agua, explican estos resultados.
3. La actividad catalítica del catalizador patrón A<sub>2</sub>, es mayor que el obtenido A<sub>4</sub>, es posible que el soporte A<sub>2</sub> se impregnara en mayor proporción que A<sub>4</sub> con los promotores ácidos y el metal dado su mayor volumen de poros y su amplia distribución.
4. Como conclusión general del trabajo, se propone el proceso mostrado en la figura 2, para la obtención de este tipo de soportes una vez que comience la explotación de la bauxita en Venezuela.

## BIBLIOGRAFIA

1. HUGHES, DAVID A., Chemical Abstract, 69, 3524 (1969).
2. A. VOGEL, «A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis», (1972).
3. F. G. CIAPETTA y C. J. PLANK, Catalysis, 1, 340, Reinhold (1961).
4. G. W. BRINDLEY, «The X Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals» (1961).
5. B. C. LIPPENS, B. G. LINSEN y J. H. DE BOER, J. of Catalysis, 3, 32-37 (1964).
6. L. FORNI, Catalysis Reviews, 8 (1), 66 (1973).
7. H. ESPAILLAT, Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, U.C.V. (1973).

Otros artículos consultados :

- S. J. GREGG y K. S. W. SING, «Adsorption surface area and porosity» - Academic Press (1967).
- SHAO E. TUNG y E. MCINICH, J. of Catalysis, 3, 229-238 (1964).
- FEACHEM G. y SWALLOW, «Alumina Catalysis for vapour phase Organic Dehydration ...», J. Chem. p. 267-272 (1948).
- L. KATÁN, «Trabajo de Ascenso», U. C. V. (1970).

## ABSTRACT

The purpose of the present work was to prepare and characterize an industrial catalytic support of active alumina (Gamma alumina) starting from inactive alumina (Alpha alumina) of relatively low specific surface area.

The process developed in this laboratory for the transformation of Alpha alumina into Gamma alumina, consists of the following five stages :

1. Solution of Alpha alumina in acid medium.
2. Precipitation of aluminium hydroxide gel (BOHEMITE) by means of adjusting the pH with ammonia solution.
3. Washing and drying of the gel up to the point where it becomes of plastic consistency.
4. Extrusion of the gel.
5. Baking to the appropriate temperature in order to obtain the active alumina support.

Through the process previously described, two different phases of alumina are obtained: namely, Alpha alumina with surface area larger than the initial and Gamma alumina with a specific surface area five times as large as that of the starting material.

The yield of the Gamma alumina obtained in this manner is 45% and its surface area can reach up to 360 m<sup>2</sup>/g.

In conclusion, it may be inferred that there exists the possibility of developing a national industrial process for the preparation of catalytic supports of alumina once the extraction and processing of bauxite begins in Venezuela.

## DISCUSION

G. MUNUERA: Ha citado la determinación de acidez mediante la adsorción de NH<sub>3</sub>. Ha tratado de ver la proporción de acidez Lewis y Bronsted en su alúmina dada la importancia que ello puede tener en su comportamiento como soporte?

F. MACHADO: Hemos centrado nuestra atención en la determinación de acidez total puesto que nuestro interés es relacionar este parámetro con la actividad catalítica en forma comparativa. No obstante existe la evidencia de que el aforde de la acidez tipo Brønsted es determinante.

G. MUNUERA: La acidez medida por Ud. viene dada en mgramos de NH<sub>3</sub> adsorbidos, como es posible entonces hacer la comparación entre diversos catalizadores?

F. MACHADO: La acidez medida por nosotros es una acidez específica, es decir miliequivalentes de NH<sub>3</sub> por gramo de catalizador anhidro con lo cual es posible realizar comparaciones.

G. MUNUERA: A cual presión se realiza la reacción?

F. MACHADO: La presión viene determinada por la temperatura de la reacción ya que se trabaja en un reactor estático, cerrado. Para el rango de temperatura de trabajo, la presión oscila entre 100 y 300 Psig.

G. MUNUERA: Se logró reproducir los datos obtenidos?

F. MACHADO: Si, los valores encontrados para el porcentaje de disorción de la  $\alpha$ -alúmina son valores promedios. Se logró alcanzar un porcentaje de disorción del 45% pero en promedio fué de 40%.

G. MUNUERA: Cual es la importancia del proceso en medio ácido?

F. MACHADO: Se trata de desarrollar una tecnología propia, con materia prima venezolana, en el desarrollo de catalizadores con lo cual romperíamos con la dependencia tecnológica que genera a su vez dependencia político-económica.

G. MUNUERA

V. RIVES

Departamento de Química Inorgánica

Facultad de Ciencias

Universidad de Sevilla

Sevilla

ESPAÑA

## STUDY OF THE INCORPORATION OF Cr<sup>III</sup> IONS INTO AN YNa ZEOLITE

## ESTUDIO DE LA INCORPORACION DE IONES Cr<sup>III</sup> A UNA ZEOLITA YNa

The incorporation of Cr<sup>III</sup> ions to an YNa zeolite has been studied as a function of the thermal treatments under different atmospheres.

Analysis of the data obtained by X-ray, TGA, DTA DR-ultraviolet/visible and magnetic susceptibilities, indicate that Cr<sup>III</sup> ions go into the supercavities during the exchange process as Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> species. After heating at  $t < 350^{\circ}\text{C}$  migration of the cations occurs to the hexagonal openings where they form (O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>3+</sup> species, completing their six-fold coordination with three oxygen ions from the framework. In a second stage, at  $t > 350^{\circ}\text{C}$ , (O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>3+</sup> and (O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cr<sup>3+</sup> species are formed.

Oxygen treatment lead to the formation of CrO<sub>4</sub><sup>X-</sup> species inside of the sodalite cavities, where they become stabilized up to c.a. 800 °C due to a «clatrate effect» of the zeolite network.

## 1. INTRODUCTION

The chemistry of di- and trivalent transition metal ions incorporated to A, X and Y zeolites is being widely studied during the last years (1,2) due to the possibility of stabilization of unusual oxidation and/or coordination states inside the zeolite framework, leading to characteristic adsorption and catalytic properties.

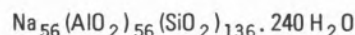
In this sense, the incorporation of Cr<sup>III</sup> into A, X, and Y zeolites has been studied by Khodakov et al. (3), showing that the exchanged materials have a high catalytic activity for cracking of n-butane (4). However, only in the case of the Y type zeolite the network remains unchanged after thermal treatments in air up to 650 °C necessary for regeneration of the samples, though reoxidation did not restore their catalytic activity. In a recent paper, Taarit et al. (5) have observed, using e.p.r. methods, that treatments in oxygen at 500 °C oxidize Cr<sup>III</sup> incorporated to one YNa zeolite giving CrO<sub>4</sub><sup>X-</sup> species with chromium ions in several oxidation states. This probably explains the incomplete oxidative regeneration of these catalysts in Khodakov's work.

On the basis of the above results, we have studied in this work the mechanism of incorporation of Cr<sup>III</sup> ions into a YNa zeolite under several conditions in order to analyze the role played by redox processes in the chemistry of Cr<sup>III</sup> incorporated to this zeolite.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIALS

Zeolite YNa (SK-40 from Linde Division), with an empirical formula



after equilibration with a saturated NH<sub>4</sub>Cl solution, was used as starting material for exchange with chromium acetate solutions at their own pH under the conditions given in table 1. The exchanged samples have been labelled YCr-21, YCr-43, and YCr-83 indicating the percentage of Na exchanged in each case.

Table 1

Exchange conditions and analysis of chromium exchanged YNa zeolites

Sample	Exchange (%eqNa <sup>+</sup> )	Solution (AcO) <sub>2</sub> Cr	Starting material	Temp. (°C)	Treatment number	hours	Cr <sup>III</sup> ions introduced per unit cell
YCr-23	23	0.2 M	YNa	20	1	36	4
YCr-43	43	0.1 M	YCr-23	60	1	16	8
YCr-83	83	0.2 M	YCr-23	60	3	36	15.5

Analysis of the exchanged samples was carried out for Na<sup>+</sup> in the solution by flame spectrophotometry and only for the sample YCr-21 the Cr<sup>III</sup> content of the sample was also analyzed spectrophotometrically giving a good concordance (21 and 22 % respectively). After preparation, the samples were stored in a desiccator with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at room temperature for more than two months. In their standard conditions the samples had a pale green-blue colour which increased in intensity with the percentages of exchange.

## 2.2. APPARATUS AND PROCEDURES

X-ray diffractometry was used to check the crystalline state of the exchanged samples, using a PW 1060 Philips diffractometer. A detailed study of the thermal evolution of all three samples was carried out by a combination of several techniques using two sets of samples. The first one was formed by the samples in their storage conditions and the second one by the same samples after a pretreatment in a flowing oxygen stream at 530°C for 2 hrs. After this treatment the samples (that will be labelled hereafter YCr-21/O, YCr-43/O, and YCr-83/O), had a pale yellow colour that remember to that of  $K_2CrO_4$ .

Differential Thermal Analysis (DTA) of both sets of samples were carried out with a sensitivity of 2°C/mV on an Aminco mod. 4-4442A at a heating rate of 24°C/min under flowing air or nitrogen. A Cahn RG electrobalance with a sensibility better than 1 µgr. was used for Thermogravimetric Analysis (TGA) of the samples at a pressure of 20 kN/m<sup>2</sup> of dry air and with a heating programme of 12°C/min.

Visible and ultraviolet Diffuse Reflectance (DR) spectra were recorded on a Beckmann DU spectrometer using MgO as a reference. A specially designed pyrex cell, that allows evacuation of the samples at  $\sim 10^{-4}$  N/m<sup>2</sup> up to temperatures of 500°C, was used to record DR-spectra of the samples in the visible region under vacuum, following their evolution after different thermal treatments in vacuo. Infrared spectra (IR) were recorded using KBr discs on a Beckmann IR-5A at routine conditions, while Magnetic Susceptibilities of the samples were measured at room temperature using a Stanton MC-5 Gouy balance provided with a Newport C electromagnet.

## 3. RESULTS

### 3.1. SAMPLES CRYSTALLINITY

Exchanged samples were studied by X-ray diffractometry in order to compare their crystalline state with that of the YNa starting material, that had a diffractogram similar to the one given in ASTM tables (6), though differences in relative intensities were observed. All the samples retained their crystalline state after exchange with chromium acetate. However, differences between the line intensities of the YNa starting material and of the YCr and YCr/O sets were observed. Thus, table 2 shows that the lower index line (111) has a

Table 2  
X-ray diffraction lines for YNa, YCr-83 and YCr-83/O samples

Plane	(111)	(331)	(511)	(440)	(533)	(642)	(660)
YNa (ASTM)	14.30 100	5.66 100	4.76 80	4.36 80	3.76 100	3.29 80	2.93 80
YNa	14.48 100	5.68 63	4.77 31	4.37 48	3.78 74	3.30 52	2.86 69
YCr-83	14.36 60	5.68 102	4.77 55	4.39 67	3.78 92	3.31 83	2.86 67
YCr-83/O	14.25 111	5.64 45	4.73 42	4.35 38	3.75 100	3.29 71	2.84 47

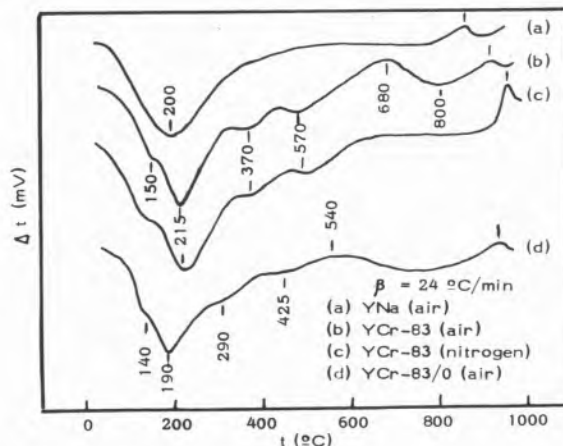
relative intensity for YCr-83 that is only 60 % of its original value in the YNa material, while all other lines have higher intensities for the YCr-83 sample.

After the oxidizing treatment at 530°C the intensity of the (111) line increases even to values higher than those in the YNa material while most of the other decrease, though their intensities remain at a higher level than in the YNa zeolite. These changes should be ascribed to the mobility of the Cr<sup>III</sup> ions into the zeolite framework during the treatments, thus giving rise to interference diffraction planes that may reinforce or weaken the diffraction pattern of the zeolite network.

### 3.2. DTA AND TGA OF THE SAMPLES

Fig. 1 shows representative DTA-traces for several of the samples in air or nitrogen streams. As shown in this figure, the sample YNa only has an endothermic peak at c.a. 200°C due to the loss of all its water and an exothermic effect at 870°C that corresponds to the breakdown of the zeolite framework. DTA for the YCr-83 sample shows several endothermic effects at 150, 215, 370, and 510°C followed by a broad exothermic peak centered at 680°C and a broad endothermic shoulder at c.a. 800°C before the network breakdown peak at 915°C. The two broad peaks at 680 and 800°C were not observed when the DTA-scanning was carried out in a nitrogen stream, suggesting that they are related to an oxidation process. In fact, if the DTA-scanning in air is stopped at 700°C the sample shows the pale yellow colour characteristic of the YCr/O sets of samples, supporting the above assumption. However, if the DTA is carried out up to 1000°C the sample was pale green, suggesting the presence of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is also worthy of note that the peak due to the breakdown of the zeolite framework appears under the nitrogen atmosphere at a higher temperature (955°C) than when air was used as flowing gas (only 915°C).

Fig. 1  
DTA of the samples YNa, YCr-83 and YCr-83/O



In the same figure, DTA for the sample YCr-83/O has been included. The number of peaks in this case is rather similar to that observed for the original YCr-83 sample though they are less intense and appear all displaced toward lower temperatures.

The above DTA results can be compared with those obtained by TGA, shown in figure 2, for the same two samples. In this figure it can be seen that YNa loses almost all its water at  $t < 300^\circ\text{C}$ , including the coordination water of the  $\text{Na}^+$  ions. However, for the YCr-83 sample a detectable weight loss occurs in the range  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  in fair agreement with the previously observed DTA endothermic effects at these temperatures. When the  $600^\circ\text{C}$  limit was reached in TGA experiments the YCr-83 sample showed the pale yellow colour characteristic of the oxidation of  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in air, thus

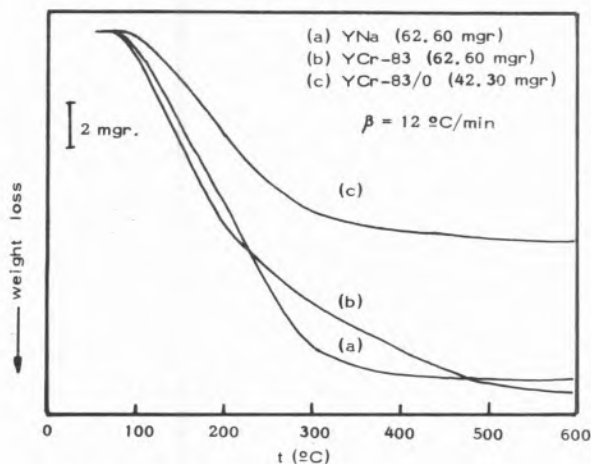
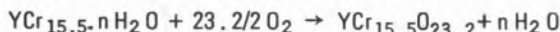


Fig. 2

TGA of the samples YNa, YCr-83 and YCr-83/O

indicating that besides the removal of water, the sample became oxidized during the TGA experiments, what should be taken into account to evaluate the actual loss of water.

Weight loss recorded in fig. 2 gives  $231 \text{ H}_2\text{O/u.c.}$  as the water retained by the YNa sample equilibrated with  $\text{P}_2\text{O}_5$ , which is somewhat lower than for the sample exposed to  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturated solution. For YCr-83 the evaluation of the water loss must take into account the oxidation of  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ions to  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  according to the reaction:



giving a water content of  $264 \text{ H}_2\text{O/u.c.}$  though values 3% lower were obtained if oxidation up to  $\text{Cr}^{\text{V}}$  is assumed.

Evaluation of the number of water molecules per unit cell for the sample YCr-83/O, also included in fig. 2, is rather more difficult. If we assume that all the  $\text{Cr}^{\text{III}}$  have been oxidized during the treatment at  $530^\circ\text{C}$  in oxygen,  $197 \text{ H}_2\text{O/u.c.}$  are calculated, though this value should increase c. a. 3% if only oxidation of 50% of the  $\text{Cr}^{\text{III}}$  occurred during the oxidation treatment. The rather small amount of water retained by this sample suggest that formation of  $\text{CrO}_4^{2-}$  species may block in some way the incorporation of water to the zeolite.

### 3.3. UV-V DR-SPECTRA AND IR-SPECTRA

Fig. 3 shows the DR-spectra in the range 10-50 kK ( $1 \text{ kK} = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) for the three exchanged samples and for the

YNa starting material. All the three spectra of the YCr sets are rather similar showing only differences in the intensities of the bands. Two of the three characteristic bands due to  $d \rightarrow d$  transitions in  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $d^3$ , ions are clearly detected at 17.1 and 23.8 kK. Using appropriate expressions for the energies of the excited states of a  $d^3$  ion (7), values of  $10 \text{ Dq} = 17.1 \text{ kK}$  and  $B = 0.63 \text{ kK}$  were obtained from the spectrum, while the position of the third band could be calculated to be at 37.2 kK, then overlapping with the broad absorption at 42.4 kK due to the zeolite network. The nephelauxetic parameter,  $\beta$ , calculated from B was 0.69 indicating that  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ions interact with their surrounding through a somewhat covalent bonding. The band at 17.1 kK in the sample YCr-83 shows a very weak shoulder at lower wavenumbers that suggests a somewhat asymmetric environment of some of the  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ions in this sample.

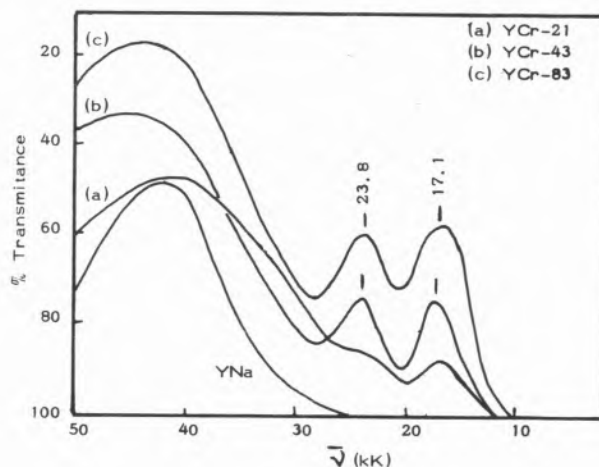


Fig. 3

DR-spectra of YNa, YCr-21, YCr-43 and YCr-83 samples

The sets of YCr/O samples gives DR-spectra that, as shown in fig. 4, are very different to those for the original samples. As could be

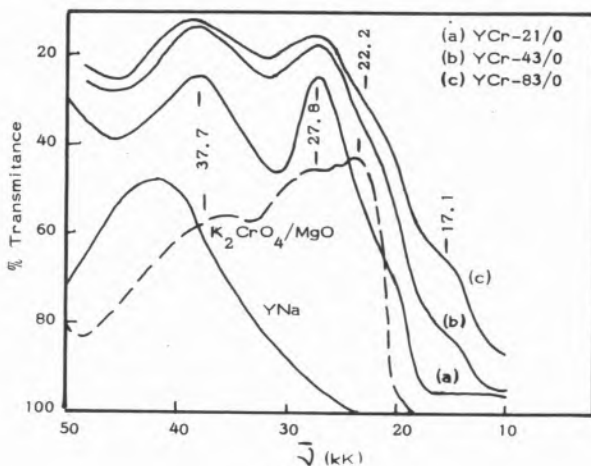


Fig. 4

DR-spectra of YNa, YCr-21/O, YCr-43/O and YCr-83/O samples

observed in this figure, for all three samples, two intense bands are now recorded at 27.8 and 37.7 kK, while weak shoulders are also observed at 17.1 and 22.2 kK in the more exchanged samples. The DR-spectrum of  $K_2CrO_4$ , included in this figure, confirms that the new aspect of the spectra is due to the formation of  $CrO_4^{2-}$  species. However, in the case of the YCr-43 and YCr-83 samples the presence of well defined bands at 17.1 and 22.2 kK indicates that some Cr III ions remain in their original oxidation state and coordination, after the treatment at 530 °C in oxygen. This conclusion is confirmed by the DTA-trace for YCr-83/O sample in fig. 1, where endothermic effects due to coordinated water are observed at 290 and 425 °C together with an exothermic effects at 540 °C due to a deeper oxidation of the sample.

The evolution of the visible RD-spectrum of the YCr-83 sample in vacuo as a function of outgassing temperatures up to 450 °C is shown in fig. 5. Outgassing at 150 °C and  $10^{-4}$  N/m<sup>2</sup> for 2 hrs.

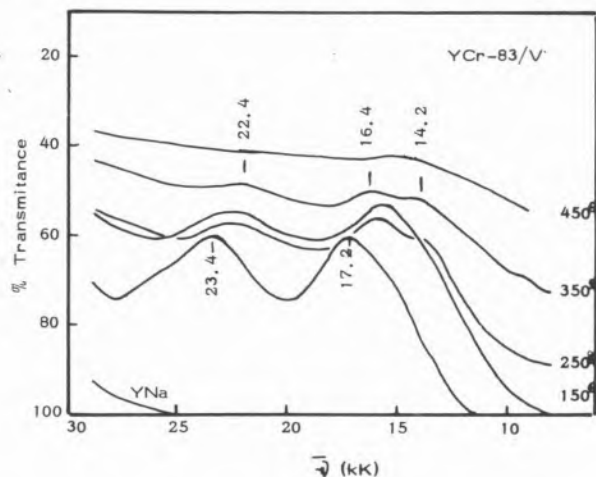


Fig. 5

DR-spectra of YCr-83 sample after progressive outgassing at increasing temperatures.

moves the original bands at 17.2 and 23.8 kK toward 16.0 and 22.4 kK, what corresponds to values of  $10Dq = 16.0$  and  $\beta = 0.75$ . After outgassing at 250 °C the 16.0 kK band became splitted into two overlapping new ones at 14.2 and 16.4 kK, suggesting a lowering of the original  $O_h$  symmetry around the Cr III ions. The exposure of the sample to the atmosphere during several hours did not restore the original spectrum indicating that the process giving these changes was irreversible. A final outgassing at  $t > 350$  °C up to 450 °C increases the absorbance of the sample in all the regions of the recorded spectrum while the bands become almost undistinguishables.

IR-spectra of the samples YCr-83 and YCr-83/O are shown in fig. 6 together with those recorded for the YNa zeolite and  $K_2CrO_4$ . Bands at 1150 and 1050  $cm^{-1}$  have been ascribed to Si-O and Al-O stretching modes of the zeolite network. In the YCr-83 sample two new bands were observed at 1470 and 1560  $cm^{-1}$  that were not present in the other two samples of this sets, and that suggest the presence of traces of acetate species in the YCr-83 sample. After treatment in oxygen at 530 °C the two bands were removed but a new band appeared at c. a. 900  $cm^{-1}$  that coincides with the  $\nu_3$

and  $\nu_1$  modes of  $CrO_4^{2-}$  species in  $K_2CrO_4$ , shown in the same figure.

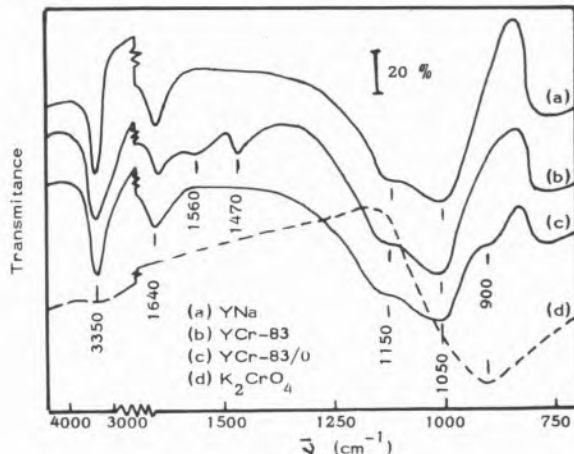


Fig. 6

IR spectra of YNa, YCr-83 and YCr-83/O samples

### 3.4. MAGNETIC SUSCEPTIBILITIES

Magnetic susceptibilities of samples YCr-83 and YCr-83/O measured at 27 °C have been compiled in table 3. Corrections were made using the experimental value for the starting YNa zeolite corrected for different contents in  $Na^+$  and  $H_2O$ . As shown in table 3, YNa zeolite was slightly paramagnetic probably due to the presence of Fe III in the place of Al III at the framework (8).

Table 3

Magnetic properties of YNa, YCr-83 and YCr-83/O samples

Sample	Equivalent weight (gr)	Molar magnetic susceptibility measured ( $\times 10^6$ ) corrected	Effective magnetic moment (BM)
YNa	17090	34120	-----
YCr-83	17130	120850	3.66
YCr-83/O	16300	75150	2.50

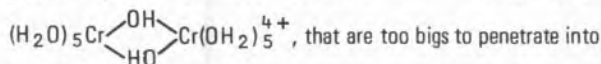
The effective magnetic moment,  $\mu_{eff}$ , for the YCr-83 sample was 3.66 BM which is somewhat lower than the theoretical value of 3.87 BM for Cr III ions, probably due to the high network corrections.

For the YCr-83/O sample, evaluation of  $\mu_{eff}$  was rather more uncertain. Assuming a complete oxidation of all Cr III to Cr V the calculated  $\mu_{eff}$  was 2.50 BM that indicates only a partial oxidation after the treatment at 530 °C on oxygen.

### 4. DISCUSSION

The exchange of  $Na^+$  ions by Cr III ions in a YNa zeolite under the conditions used in this work leads to a maximum incorporation of 15.5 Cr III /u.c. which is higher than the previously reported values under less severe conditions (3). This value (83 %) is higher than the percentage of  $Na^+$  ions in the supercages of the YNa zeolite (71 % in sites I and II). Several possibilities exist to explain this result. First

at all, the hydrolysis constant for  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  ions ( $\text{pK}_a = -4$ ) indicates that some of these ions must be as  $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$  species which should exchange with  $\text{Na}^+$  ions, increasing the percentage of  $\text{Cr}^{\text{III}}$  incorporated to the zeolite. However, analysis of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cr}^{\text{III}}$  for sample YCr-21 support a selective exchange of  $\text{Na}^+$  by  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  ions. This may be due to the well known ololation of the hydrolyzed species to form dimers, e. g.

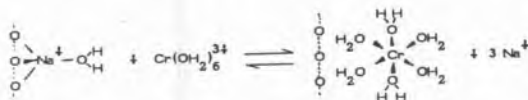


the zeolite cavities even through the widest openings (8-9A). The maximum exchange, in YCr-83, corresponds to one  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  ion incorporated through the 16 wide openings (8-9A) that give access to the supercavities in each unit cell, and it must represent the displacement of the 8  $\text{Na}^+$  in sites (III) and the 32 sodium ions in sites (II) together with some  $\text{Na}^+$  on the surface of the zeolite microcrystals and/or some of the 16 sodium ions in positions (I) at the prisms, that are probably very slowly removed during the exchange treatments for this sample (36 hrs. at 20°C plus 108 hrs. at 60°C). If this latter process actually occurs the hydration sphere of the hexaquo-ions should be stripped before they went into the sodalite cages, through their 2.5 Å openings, as previously suggested for lanthanide ions (9). However, partial rehydration must occur inside of the sodalite cavities.

The existence of aquo-complexes was confirmed by the d → d DR-spectra of the original samples. The slightly asymmetric shape of the band at 17.2 kK in the YCr-83 zeolite suggests that some of the  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ions in this sample may have distorted environment.

The initial location of the  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  ions at the openings of the supercavities has been confirmed by X-ray methods in  $\text{Cr}^{\text{III}}$  exchanged natural faujasite (10), though as the wide of the opening (8-9A) is bigger than the size of the hexaquo-ion, ~6 Å, blocking would not occur, and incorporation of the hexaquo-ions into the supercages would take place, thus remaining floating in the «zeolitic water» or weakly interacting with the oxygen at the zeolite network with or without displacement of some of the  $\text{H}_2\text{O}$  ligands. In highly hydrated samples the ions are probably moving throughout the zeolitic supercavities where they must contribute to a diffuse interference plane for X-ray diffraction, thus explaining the observed changes in the intensity of the diffraction line in table 2. Moreover, slow exchange of the  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  with the  $\text{Na}^+$  in the prisms may occur in the final stages of the process in the case of the YCr-83 sample.

Assuming that all the 40 sodium ions/u.c. in the supercages (sites II and III) have a three-fold coordination to oxygen atoms of the zeolite network and a fourth  $\text{H}_2\text{O}$  ligand (11), the exchange process can be schematically written as follows :

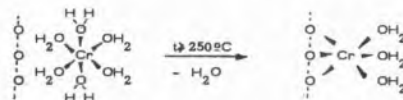


Using data from TGA, the amount of «zeolitic water» (Water not bonded to cations) under standard conditions in the YNa sample can be evaluated as 191  $\text{H}_2\text{O}$ /u.c. If we assume that the hydrated  $\text{Na}^+_{\text{aq}}$  and  $\text{Cr}^{\text{III}}_{\text{aq}}$  ions have rather similar sizes, the amount of water in YCr-83 should be then 284  $\text{H}_2\text{O}$ /u.c., according to the above

equation. The experimental value of 264  $\text{H}_2\text{O}$ /u.c. corresponds to an average coordination of the  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ions of 4.5  $\text{H}_2\text{O}$  in fair agreement with the 4.7  $\text{H}_2\text{O}$  reported by Khodakov et al. (3) from water titration with Fisher reagent in their 68% exchanged sample. The value above supports a partial displacement of  $\text{H}_2\text{O}$  ligands from some of the  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  species. Assuming an average coordination for all the  $\text{Cr}^{\text{III}}$  corresponding to  $(\text{O}_2)_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4^{3+}$  species in the YCr-83 sample (where  $\text{O}_2$  represents oxygen atoms from the zeolite framework) the spectroscopic parameter for the  $\text{O}_2$  ligand may be calculated using the «average field rule» and tabulated data for 10 Dq of  $\text{H}_2\text{O}$  ligands (17.4 kK). The value for 10 Dq obtained in this way for  $\text{O}_2$  ligands was 16.5 kK, while a  $\beta = 0.52$  was calculated for an hypothetical  $\text{Cr}(\text{O}_2)_3^{3+}$  species in which the cation was coordinated to six oxygen atoms from the zeolite network, a situation that could be expected for  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ions at the hexagonal prisms in the zeolite network. The value of  $\beta$  above was only slightly lower than the  $\beta = 0.54$  calculated for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (12) indicating that the interaction of  $\text{Cr}^{\text{III}}$  with  $\text{O}_2$  ligands in the prisms should be only slightly more covalent than in the oxide.

A parallel analysis of the results obtained by DTA and DR-spectroscopy is rather informative on the evolution of the aquo-ions under progressive outgassing treatments. The first endothermic effect observed in the DTA of YCr-83 sample at 150°C indicates the loss of a small amount of «zeolitic water» under such a mild conditions and leads to a displacement of the DR-bands toward lower wavenumbers in fig. 5, indicating a new situation for the  $\text{Cr}^{\text{III}}$  that implies an expansion of the coordination sphere of the cations leading to less covalent interactions.

The loss of water in the range 150-300°C in YCr-83 corresponds to removal of the remaining «zeolitic water» together with some of the  $\text{H}_2\text{O}$  ligands bonded to the  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ions. This leads to splitting of the 16.1 kK band into the two overlapping bands at 16.4 and 14.2 kK, that indicates a lowering of symmetry from  $\text{O}_h$  to probably  $\text{C}_{3v}$  in a  $(\text{O}_2)_3\text{Cr}(\text{OH}_2)_3^{3+}$  species. This conclusion is supported by the loss in the range 300-600°C calculated from TGA in fig. 2 (c.a. 45  $\text{H}_2\text{O}$ /u.c.). The formation of  $(\text{O}_2)_3\text{Cr}(\text{OH}_2)_3^{3+}$  species probably attached to half of the hexagonal openings of the sodalite cages in the unit cell of YNa zeolite seems to be an irreversible process as supported by the unchanged DR-spectrum after exposure to air during several hours.



From 350 to 600°C DTA of YCr-83 still shows two endothermic effects at 370 and 510°C not observed in the YNa sample and that should be ascribed to the loss of two and one  $\text{H}_2\text{O}$  ligand from the  $(\text{O}_2)_3\text{Cr}(\text{OH}_2)_3^{3+}$  species to give  $(\text{O}_2)_3\text{Cr}(\text{OH}_2)_2^{3+}$  and  $\text{Cr}(\text{O}_2)_3^{3+}$  species. Taking the spectroscopic parameters for  $\text{O}_2$  ligands above, the approximate spectrum for  $(\text{O}_2)_3\text{Cr}(\text{OH}_2)_2^{3+}$  could be calculated assuming  $\text{Dq/B} < 2$  (weak field). Two of the three bands of these species will give absorptions in the 11-13 kK region where the absorbance of the DR-spectra in fig. 5 shows an increase after outgassing at  $t > 350^\circ\text{C}$ .

As previously mentioned the removal of the last  $\text{H}_2\text{O}$  ligand at

510°C must lead to Cr<sup>III</sup> ions in a rather unstable three-fold coordination so that migration into the sodalite cages must occur, followed in the final stages, by incorporation into the prisms where they must displace sodium ions attaining a six-fold coordination, stabilized by a high crystal field energy. This migration process seems to be responsible for the increase in stability of the zeolite network that, according to DTA data in fig. 1, only breakdown now at 955°C, about 85°C higher than the temperature for YNa.

However, when heating is carried out in air, Cr<sup>III</sup> in a low coordination must readily react with oxygen as shown in the DTA-traces by the shoulder at 680°C immediately after removal of the latter H<sub>2</sub>O ligand at 510°C; CrO<sub>4</sub><sup>x-</sup> species must be formed then at the hexagonal openings of the sodalite cages. For YCr-83/O the amount of Cr<sup>III</sup> that has been oxidized after the treatment at 530°C in air could be calculated from data in fig. 2. The amount of water lost by this sample at t > 300°C, corresponding to H<sub>2</sub>O ligands in (O<sub>z</sub>)<sub>3</sub>Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>3+</sup>, was c.a. 26 H<sub>2</sub>O/u.c. Thus, about 50% of the Cr<sup>III</sup> / u. c. must retain their original state while the other 50% should be oxidized to CrO<sub>4</sub><sup>x-</sup> species. The calculated amount of «zeolitic water» in this sample, c. a. 161 H<sub>2</sub>O/u.c., is about 30 H<sub>2</sub>O lower than in the YCr-83 sample. This suggests that CrO<sub>4</sub><sup>x-</sup> species are probably inside of the sodalite cavities while the remaining (O<sub>z</sub>)<sub>3</sub>Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>3+</sup> localized into the supercages must block some of the remaining hexagonal openings of the sodalite, thus making difficult the incorporation of water into these partially filled cages.

The selective formation and stabilization of CrO<sub>4</sub><sup>x-</sup> species inside the sodalite units can be explained by considering that CrO<sub>4</sub><sup>x-</sup> species formed in the supercages should decompose at 500-600°C reforming Cr<sup>III</sup> ions that readily migrate to the sodalite units where they can be reoxidized to CrO<sub>4</sub><sup>x-</sup> becoming stabilized (up to c.a. 800°C) by the «clatrate effect» of the cage. A similar situation has been observed previously by Boudart et al. (13) in the case of a YFe(II) zeolite, where Mössbauer spectroscopy detects the formation of Fe(III) - O<sup>=</sup> - Fe(III) species into the sodalite units.

The actual oxidation state of the chromium ions at the CrO<sub>4</sub><sup>x-</sup> species in the YCr-83/O can be approximately determined using magnetic susceptibility data in table 3. From the calculated μ<sub>eff</sub> for this sample an average μ<sub>eff</sub> of 1.11 BM can be determined for the 50% of the ions forming CrO<sub>4</sub><sup>x-</sup> species in this sample. This value is higher than the expected one for Cr<sup>VI</sup> ions in CrO<sub>4</sub><sup>=</sup> (d<sup>0</sup>, μ<sub>eff</sub> = 0) but lower than the values for Cr<sup>V</sup> and Cr<sup>IV</sup> (1.73 and 2.83 BM respectively), therefore several oxidation states, including Cr<sup>VI</sup>, must be present in the oxidized YCr/O samples as has been reported previously by Taarit et al. (5) from e.p.r. studies in their oxidized YCr samples.

In summary, we may conclude that Cr<sup>III</sup> ions are incorporated into the YNa zeolite as hexaquo-ions exchanging with all three types of Na<sup>+</sup> ions provided the exchange process is long in off. Thermal treatments in vacuo lead to the formation of (O<sub>z</sub>)<sub>3</sub>Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>3+</sup>, (O<sub>z</sub>)<sub>3</sub>Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>3+</sup> and (O<sub>z</sub>)<sub>3</sub>Cr<sup>3+</sup> species in the hexagonal openings of the sodalite units inside the supercages, while in the presence of oxygen oxidation to CrO<sub>4</sub><sup>x-</sup> species occurs, these species being stabilized into the sodalite cages up to 800°C.

The possibility of oxidation of Cr<sup>III</sup>, and probably many others transition metal ions, in the sodalite cages during thermal treatments of exchanged zeolites in air is an important factor that must be taken into account for a correct interpretation of their behaviour as catalysts, now that oxidation processes may lead to irreversible

changes of these catalysts. This effect is not present in the case of lanthanides exchanged zeolites, where higher oxidation states for Ln<sup>III</sup> do not exist.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors thanks Dr. A. López-Agudo from the «Instituto de Catálisis» in Madrid, for the supply and analysis of the samples.

#### BIBLIOGRAPHY

- ROBERTS M. W., THOMAS J. M., «Surface and Defect Properties of Solids», Specialist Periodical Reports Chem Soc. 4 I (1976).
- REES L. V. C., Annual Reports 67, 191 (1970).
- KHODAKOV YU. S., MIKHEILIN, I = D., NAKHSHUNOV V. S., SHVETS V. A. KAZANSKII V. B., MINACHEV KH. M., Izv. Akad. Nauk. SSSR 3, 523 (1969).
- KHODAKOV YU. S., NESTOROV V. K., NAKHSHUNOV V. S., Minachev Kh. M. Neftekhimiya 10, 366 (1970).
- NACCACHE, C., TAARIT Y., J. C. S. Faraday I 69, 1475 (1973).
- ASTM «Powder Diffraction File» (1966).
- JORGENSEN C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, New York (1963).
- DEROUANE E. G., MESTDAGH M., VIELVOYA L., J. Catalysis 33, 169 (1974).
- SHERRY H. S., J. Colloid Interf. Sci. 28, 288 (1968).
- OLSON D. H., KOKOAILLO G. T., CHARNEILL J. F., Nature 215, 271 (1967).
- STONE F. S., Act. Cient. Venez. 24, 32 (1973).
- REINEN D., Structure and Bonding 6, 30 (1969).
- GARTEN R. L., DELGASS W. N., BOUDART M. J., J. Catalysis 18, 90 (1970).



## RESUMEN

Se estudia la incorporación de iones  $\text{Cr}^{\text{III}}$  a una zeolita YNa en función de los tratamientos térmicos bajo diferentes atmósferas.

El análisis de los datos obtenidos mediante rayos X, ATG, ATD, RD-ultravioleta/visible y susceptibilidades magnéticas, indican que los iones  $\text{Cr}^{\text{III}}$  penetran en las supercavidades en forma de  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  durante el intercambio. Por calentamiento en vacío a  $t < 350^\circ\text{C}$  tiene lugar la migración de dichos iones a las ventanas hexagonales donde forman especies  $(\text{O}_2)_3\text{Cr}(\text{OH}_2)_3^{3+}$  que completan su coordinación seis con tres átomos de oxígeno de la estructura. En una segunda etapa a  $t > 350^\circ\text{C}$  se forman especies  $(\text{O}_2)_3\text{Cr}(\text{OH}_2)_3^{3+}$  y  $(\text{O}_2)\text{Cr}^{3+}$ .

El tratamiento en oxígeno conduce a la formación de especies  $\text{CrO}_4^{x-}$  dentro de las cavidades sodalita, donde permanecen estabilizadas hasta  $\sim 800^\circ\text{C}$  debido a un «efecto clatrato» de la estructura zeolítica.

## DISCUSION

O. LEAL : Cuando el catalizador se calentó en presencia de aire, Ud. observó que ocurrió un proceso de oxidación de los iones  $\text{Cr}^{3+}$  a cromato lo cual previene la migración de los iones  $\text{Cr}^{3+}$  hacia el interior de los cubos hexagonales de la zeolita. Fue esta migración completamente reprimida o sólo parcialmente ?

G. MUNUERA : El tratamiento a  $530^\circ\text{C}$  en oxígeno conduce a la formación de especies  $\text{CrO}_4^{x-}$  como muestran claramente las figuras 4 y 6 en el trabajo. No obstante, en la muestra YCr 83 % y YCr 43 % se puede observar aun su espectro UV-V la presencia de bandas que poderan adsorberse a iones  $\text{Cr}^{\text{III}}$  probablemente alojados en los prismas despues de dicho tratamiento por lo que creemos que la oxidación solo establece una competencia con el proceso de migración que no resulta, al menos en estas dos muestras, totalmente reprimido. El desplazamiento del pico exotermico de ATD debido a la destrucción de la red, podría ser una medida de la incorporación de iones  $\text{Cr}^{\text{III}}$  a los prismas.

Las medidas de susceptibilidad, discutidas en el trabajo, en Tabla III, sugieren que en la muestra YCr 83 % la oxidación solo fue del 50 %.

MANUELA BROTAS DE CARVALHO

M. REGINA SALES GRADE

MARIA DE FÁTIMA MORAIS

Centro de Química Física e Radioquímica  
Universidade de Lisboa  
Lisboa  
PORTUGAL

## FIXAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS SOBRE RESINAS PERMUTADORAS DE IÕES

## HETEROPOLYACID SORPTION ON ION EXCHANGE RESINS

*Os sais dos heteropoliácidos têm um interesse considerável na retenção selectiva de certos catiões. Em trabalhos anteriores, realizados neste Centro, com ácido fosfotúngstico fixado numa resina aniónica, obtiveram-se bons resultados no que respeita à capacidade de retenção do céσιο. Desenvolveu-se então uma investigação mais aprofundada sobre a fixação destes aniões complexos em permutadores orgânicos. Estudou-se, em particular, a fixação do ácido 12-fosfotúngstico e 12-silicomolibdico numa resina aniónica, Dowex 21 K, em diferentes intervalos de concentração, à temperatura de 25 °C. Compararam-se os resultados obtidos com os dois ácidos em relação às diferenças de valência e de estabilidade dos respectivos aniões. A cinética do processo é extremamente lenta, e, para além dum certo grau de recobrimento da resina, a velocidade de retenção varia linearmente com  $\ln t$ . Tal característica permite supor que neste processo de troca iónica a velocidade global é controlada pela velocidade das reacções na superfície.*

### 1. INTRODUÇÃO

O problema da separação e concentração de elementos vestigiais na água do mar deu origem, na última década, a uma vasta investigação, no domínio da química pura e aplicada, sobre os sistemas com propriedades permutadoras ou adsorptivas.

Para além da simples utilização de resinas aniónicas ou catiónicas, da associação destas com agentes complexantes na fase líquida, e das resinas quelantes, desenvolveram-se estudos sobre os compostos inorgânicos com a propriedade de permutarem selectivamente alguns dos seus catiões. Entre estes compostos têm actualmente lugar de relevo na bibliografia os heteropoliácidos, considerados particularmente úteis para a retenção dos catiões de maiores dimensões. Empregam-se com este objectivo, e como tal são comercializáveis, sais insolúveis de heteropoliácidos, fixados em sílica ou asbesto (1), (2), (3).

A fixação de heteropoliácidos em substratos orgânicos poderá vir a constituir uma considerável vantagem, tanto no aspecto das propriedades físico-químicas destes sistemas (durabilidade, selectividade, capacidade e velocidade de retenção de catiões) como na simplificação das manipulações dos materiais envolvidos.

Os resultados positivos obtidos em trabalhos anteriores realizados neste Centro com ácido fosfotúngstico fixado numa resina aniónica, no que respeita à capacidade de retenção do céσιο (4), justificaram, por um lado, ensaios com outras resinas e outros permutadores inorgânicos e, por outro, uma investigação mais aprofundada sobre cada um destes sistemas.

Foi nesta última perspectiva que realizámos o trabalho que se apresenta, sobre a fixação de ácido 12-fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) e 12-silicomolibdico, ( $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ), que designamos respectivamente por (PWO) e (SiMoO), numa resina aniónica.

### 2. PROCESSO EXPERIMENTAL

Utilizou-se uma resina aniónica, macrorreticulada, do tipo base forte, (Dowex 21 K), adquirida na forma de cloreto, e, mediante as operações usuais, substituíram-se os iões cloreto por iões hidróxilo (5). Imediatamente a seguir a resina foi repetidamente lavada até  $pH = 7$  e logo utilizada. Nalguns casos, citados no texto, mediou um certo tempo de exposição ao ar da resina, entre ser lavada e ser posta em contacto com a solução.

Determinou-se a capacidade da resina pelos métodos padronizados (6), e obteve-se um valor de 1,2 meq por grama de resina húmida, correspondente a 3,0 meq. por grama de resina seca. Provou-se que este valor não se modificava sensivelmente, no caso de a resina ser exposta ao ar durante dois dias.

Todos os resultados apresentados se referem a quantidades de resina pesada húmida.

Os ensaios foram realizados a 25 °C, em erlenmeyers de 50 cm<sup>3</sup>, sujeitos a uma agitação que se provou ser suficiente para que a velocidade do processo não dependesse da difusão dos iões na solução.

A intervalos de tempo convenientes retiraram-se sucessivas alíquotas da fase líquida.

As soluções de (PWO) analisaram-se por titulometria. Na impossibilidade de fazer titulações directas com NaOH, até  $pH = 7,5$  porque a degradação do ácido é extremamente lenta, titularam-se as soluções até  $pH = 4,5$ , usando como indicador o bromocresol, o

que corresponde à transformação do ácido 12-fosfotúngstico em 11-fosfotúngstico (7). Nalguns casos, e para diversos valores de concentração, compararam-se os resultados obtidos por este método, com os da titulação realizada pelo método de retorno, com indicador de fenolftaleína, que traduzem a degradação total do heteropoliácido em iões fosfato e tungstato (7). Determinou-se assim um factor de 4,25, que se utilizou para traduzir todos os resultados obtidos em meq/l (1 mole = 26 equivalentes).

Constatou-se que as soluções recentes de (Si Mo O) não são estáveis, pelo que foram deixadas em repouso, por um mínimo de 24 horas, antes de qualquer ensaio. Ainda que na bibliografia se diga que a forma do  $\beta$ -ácido não existe no estado sólido (8), pensamos que a evolução observada corresponde à transformação do  $\beta$ -ácido em  $\alpha$ -ácido, referida por diversos autores (8), (9).

As soluções de (Si Mo O) foram analisadas por espectrofotometria, num espectrofotómetro Beckmann DU, e para o comprimento de onda de 430 nm (9), com tina de espessura óptica de um cm.

Realizaram-se algumas titulações pelo método de retorno, até pH = 7,5, que comprovaram que, nos intervalos de concentrações estudadas, praticamente não existiam na solução produtos de hidrólise do heteropoliácido. Todos os resultados foram expressos em meq/l na hipótese de 1 mole = 24 equivalentes, o que corresponde a uma conversão total do heteropoliácido em Si O<sub>2</sub> e Mo O<sub>4</sub>.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Com o objectivo de calcular os coeficientes de distribuição do ácido fosfotúngstico na resina Dowex 21 K, fizeram-se vários ensaios, em condições muito diferentes da concentração da solução inicial, e ainda em condições variáveis de volume de solução por grama de resina. Não tendo sido possível atingir estados de equilíbrio que permitissem determinar uma isotérmica de troca iónica, apresentam-se, na fig. 1, as curvas representativas dos resultados obtidos para diferentes tempos de contacto com os vários sistemas ensaiados.

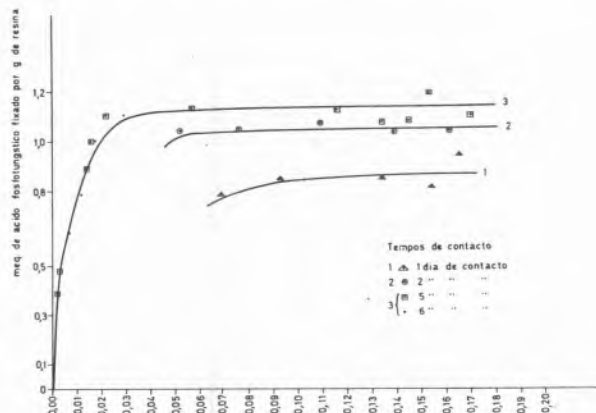


Fig. 1

Normalidade da solução em contacto com a resina

É interessante constatar que o valor limite da concentração de ácido sobre a resina,  $\bar{c}_{m\acute{a}x}$ , da curva 1 (um dia de contacto) se aproxima do valor de capacidade em (P W O) avaliada a partir de ensaios em coluna, pela técnica «break through» (4). Note-se ainda que o valor

de  $\bar{c}_{m\acute{a}x}$ , da curva 3 (seis dias de contacto) é muito próximo da capacidade da resina, determinada, por nós, pelo método padrão.

Realizaram-se novos ensaios, não só com solução de ácido fosfotúngstico mas também com soluções de ácido silicomolibdico, observando a evolução dos sistemas durante tempos muito prolongados. Os resultados obtidos estão traduzidos pelas curvas 1 e 2 da fig. 2, que mostram bem a impossibilidade da determinação dos coeficientes de distribuição, e revelam que, de um modo geral, os dois ácidos referidos se fixam de modo equivalente. A velocidade ligeiramente superior de fixação de (P W O) poderá relacionar-se com a menor estabilidade do ião respectivo (10). Nas curvas da fig. 2 assinalam-se os pontos que correspondem a uma concentração sobre a resina de 1,2 meq/g, valor aproximadamente equivalente ao

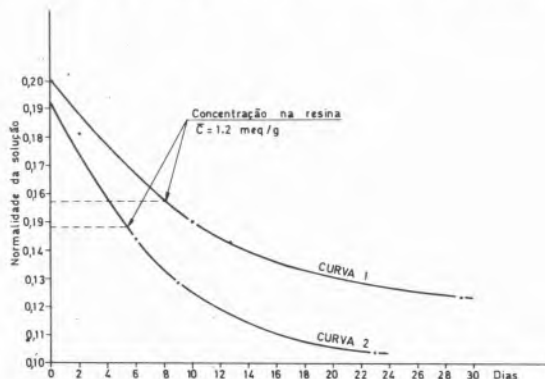


Fig. 2

Curva 1 — 47 cm<sup>3</sup> de solução de ácido silicomolibdico, 0,20 N e 1,68 g de resina

Curva 2 — 47 cm<sup>3</sup> de solução de ácido fosfotúngstico, 0,19 N e 1,69 g de resina

número de grupos ionogénicos (11). O facto de este valor ser largamente ultrapassado, exclui a hipótese, que em princípio se admitiu, de que os heteropoliácidos fixados sobre a resina se encontrassem sempre totalmente degradados nos iões mais simples a que podem dar origem. Seguidamente efectuou-se uma nova série de ensaios, que diferiram apenas no tempo da exposição ao ar da resina, desde que foi pesada até ser posta em contacto com a solução. Na medida em que se trata de uma resina do tipo base forte, era de prever que pudesse absorver CO<sub>2</sub>, o que, apesar de não alterar o valor da capacidade, como verificámos, poderia modificar drasticamente o processo de troca iónica com heteropoliácidos. Os resultados obtidos, e traduzidos pelas curvas da fig. 3, mostram que esta hipótese se verifica. Por este motivo, todos os ensaios posteriores, em cada série de medidas, foram sempre realizados com amostras de resina submetidas rigorosamente ao mesmo tratamento. Com a intenção de estudar a cinética de reacção foi medir-se a evolução da concentração da solução de ácido silicomolibdico em função do tempo. A análise das curvas da fig. 4, obtidas com a mesma quantidade de resina, mostra que a velocidade no início se mantém constante e que não aumenta quando se duplica o valor da concentração inicial.

Ensaio do mesmo tipo foram efectuados a partir de outras quantidades de resina, estando os resultados obtidos registados nas figs. 5 e 6. A comparação destes resultados para uma mesma concentração inicial de solução, e para as diferentes quantidades de

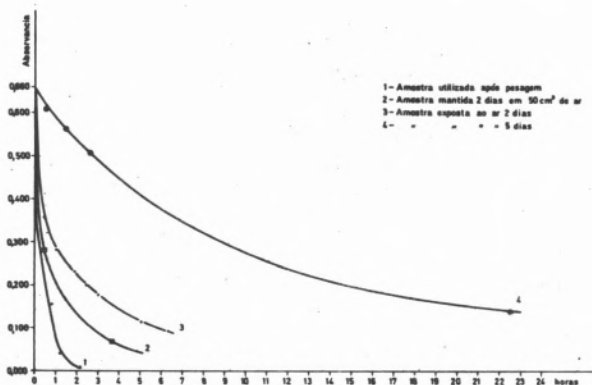


Fig. 3

Varição do comportamento para diferentes tempos de exposição ao ar da resina.

Condições iniciais:  $25 \text{ cm}^3$  de solução (Si Mo O)  $0,052 \text{ N}$ , (Abs.  $0,660$ ) em contacto com  $4,032 \text{ g}$  de resina.

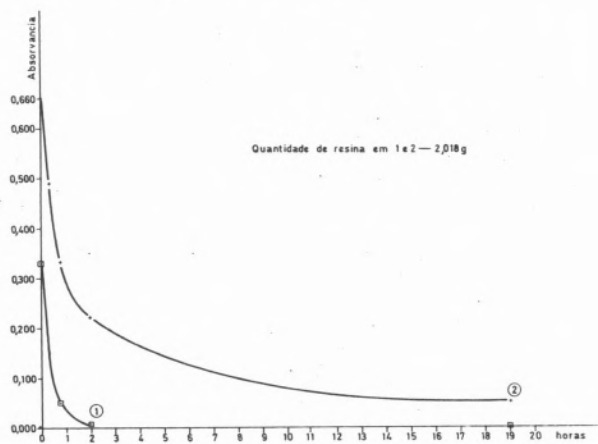


Fig. 4

Condições iniciais:  $25 \text{ cm}^3$  de solução de (Si Mo O),  $0,052 \text{ N}$  (Abs.  $0,660$ ) em ① e  $0,026 \text{ N}$  (Abs.  $0,330$ ) em ②.

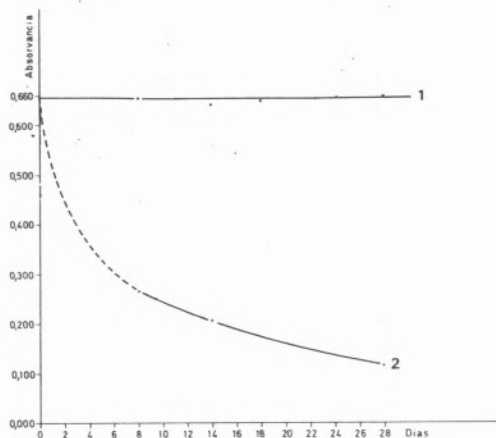


Fig. 5

Condições iniciais:  $25 \text{ cm}^3$  de solução (Si Mo O) de  $0,052 \text{ N}$  (Abs.  $0,660$ ).

1 - sem resina 2 - com  $1,00 \text{ g}$  de resina.

resina, como se mostra na fig. 7, indica que há linearidade entre a concentração do heteropoliácido na solução (ou concentração de heteropoliácido na resina) e o logaritmo do tempo, sendo, em primeira aproximação, os declives das duas rectas inversamente proporcionais às quantidades de resina.

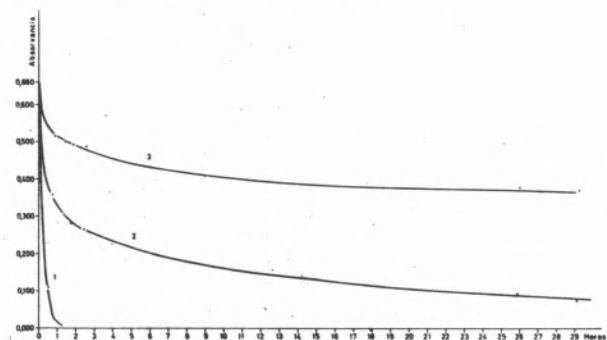


Fig. 6

Condições iniciais:  $12,5 \text{ cm}^3$  de solução (Si Mo O) de  $0,092 \text{ N}$  (Abs.  $0,660$ ) e  $2,012 \text{ g}$  (curva 1);  $1,006 \text{ g}$  (curva 2) e  $0,503 \text{ g}$  (curva 3).

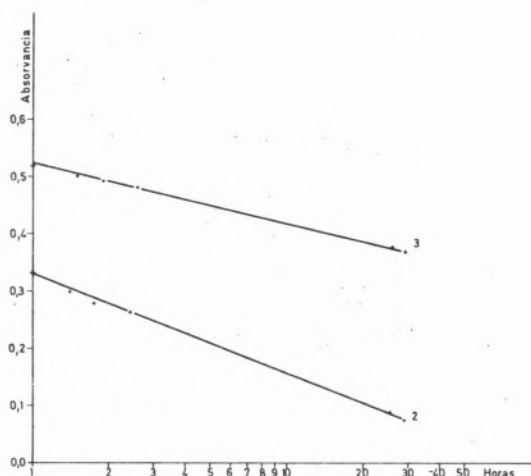


Fig. 7

Representação em escala logarítmica das curvas 2 e 3 da fig. 6.

#### 4. DISCUSSÃO

A fixação dos heteropoliácidos na resina Dowex 21 K é um processo muito lento que não tivemos possibilidades de seguir até uma situação de equilíbrio. As curvas da fig. 1, cujos pontos foram obtidos a partir de condições iniciais muito diversas, ajustam-se a uma isotérmica de Langmuir, o que mostra que neste processo complexo há uma tendência para um equilíbrio entre as concentrações na resina e na solução, traduzido por aquela relação.

Considerando que na superfície de uma resina fortemente básica o pH pode ser muito superior ao da solução exterior (11), e tendo em atenção o trabalho de Souchay (12) sobre a degradação dos heteropoliácidos pelas bases, entre pH 8,5 e 10, em que se chegou à

conclusão de que esta reacção devia apresentar uma cinética obedecendo à relação  $v = K [OH^-] \cdot [het.]$ , é de admitir que, no sistema que estudámos, e numa fase inicial, os aniões dos heteropoliácidos se degradem de facto na superfície da resina. A observação de que a adsorção de  $CO_2$  pela resina tem um efeito muito reduzido na determinação da capacidade desta (medida com contra iões de  $SO_4^{2-}$ ), e uma repercussão tão considerável na fixação dos heteropoliácidos, parece-nos vir em apoio da hipótese de haver uma degradação na superfície.

Se, por um lado, a comparação entre os resultados dos ensaios com (Si Mo O) e (P W O) não evidência de modo nenhum a relação de 3/4 que existe entre as valências dos respectivos iões, a analogia entre os dois processos é mais compatível com a hipótese de degradação total dos heteropoliácidos do que com a consideração de espécies intermédias, que não se poderão considerar igualmente prováveis para o (P W O) e (Si Mo O), (12).

Os resultados expressos na fig. 3 mostram que a velocidade da reacção não é determinada pela difusão na película (interface líquida aderente à resina), porque neste caso, e em primeira aproximação, a velocidade é proporcional à concentração da solução (11). Se então se admite a degradação em iões  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ , etc., a velocidade de difusão na matriz polimérica, estimada a partir dos coeficientes de difusão para iões e resinas similares (13), é de uma ordem de grandeza muito superior à que foi observada. Nestas condições somos levados a admitir que numa primeira fase do processo a velocidade observada é então determinada pela velocidade da reacção na superfície.

Uma segunda fase, iniciada em todos os casos, para valores de  $\bar{c}$  que não ultrapassam 1,2 meq/g, parece caracterizar-se pela relação  $c = K + K' \ln t$  (fig. 7), variando K com a quantidade de  $CO_2$  fixado.

Na continuação deste trabalho propõe-se a realização de ensaios na ausência total de  $CO_2$ , ou em condições tais que se conheça exactamente a quantidade de  $CO_2$  fixada na resina, de modo a criar condições de reprodutibilidade, que permitam uma comparação entre os resultados, que traduza de modo quantitativo a influência de  $CO_2$  no processo, por intermédio dos coeficientes de K e K', se se confirmar a relação linear apresentada.

É curioso salientar que a oxidação de alguns metais, em certas condições de temperatura não muito elevadas, obedece também a uma relação linear entre a quantidade de oxigénio fixado e o logaritmo do tempo, que é compatível com um mecanismo em que

se supõe que os processos de difusão são rápidos, e em que a velocidade global é determinada pela reacção em que cada átomo de oxigénio bloqueia N centros activos do metal. (Processo de bloqueio mútuo) (14). A analogia entre a oxidação de metais e a troca iónica já foi utilizada para os casos em que se faz depender a velocidade global da velocidade de difusão na película aderente à partícula ou na camada onde houver reacção (15) (16).

## BIBLIOGRAFIA

1. C.J. COETZEE, F. F. C. H. ROHWER, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1711 – 18 (1970).
2. VINTER (I.K.), BOICHINOVA (E.S.) DENISOVA (N.E.), Zh. Prikl. Khim. 46 (7), 1471–5 (1973).
3. M.T. GAUZERLI, VALENTINI, U. PISSANI, S. MELONI e V. MAXIA, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1269 – 76 (1975).
4. M.E.A. BALTAZAR RIBEIRO, M.A.S. SALES GRADE, B. E. MARQUES, 6 Congresso Int. sobre Radioprotecção, Bordéus (1972), 943
5. Dowex Ion Exchange, Fluka A. G. Chemische Fabrik. The Dow Chemical Company (1958).
6. R. KUNIN, Ion Exchange, John Wiley, New York.
7. M. L. MALAPRADE, Ann. de Chimie (10) 11, 159 (1929).
8. J. D. H. STRICKLAND, J. Am. Chem. Soc. 74, 802, 876 (1952).
9. J. F. ALMEIDA, B. E. MARQUES, M. R. S. SALES GRADE, Rev. Port. Quím., 16, 76 (1974).
10. P. SOUCHAY, Ions Minéraux Condensés, Masson e Cie. (1969).
11. F. HELFFERICH, Ion Exchange, Mc. Graw Hill 1962 pg. 92.
12. B. LE MEUR, P. SOUCHAY, Revue Chimie Minerale 12, 69, (1975).
13. B. A. SOLDANO, C. E. BOYD, J. Am. Chem. Soc. 75, 6099 (1953).
14. ULICK, R. EVANS. The Corrosion and oxidation of Metals, Edward Arnold (Publishers) (1960) pág. 834.
15. C. Y. WEN, Ind Eng. Chem. 60, 34 (1968).
16. M. NATIV, S. GOLDSTEIN, G. SCHMUCKLER, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1951–56 (1975).

## ABSTRACT

*Heteropolyacids compounds present the ability of exchanging selectively some of their cations.*

*Some progress in this field has been achieved, in this Centre, working with phosphotungstic acid fixed on an anionic resin to test Cesium-137 retention capacity.*

*It was found useful to test other resins and inorganic exchangers as well as to increase the study of each system to a deeper degree.*

*12 - Phosphotungstic acid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) and*

*12 - Molybdosilicic acid ( $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ) fixed on an anionic resin, Dowex 21 K, were studied at various concentration ranges at a temperature of 25 °C.*

*The experimental data obtained with both the acids are compared concerning the different valency and stability of each anion.*

*The kinetic of the process is extremely slow (the equilibrium was not reached for 2000 hours) and over a certain degree of resin recovering, the over-all rate versus time logarithm has proved to be linear.*

*These characteristics help the assumption that in this process of ion-exchange the accompanying reaction become rate-controlling.*

*The possibility of a dissociative adsorption is discussed.*

## DISCUSSÃO

C. VIANA : Durante todo o tempo em que a resina esteve em contacto com a solução, manteve-se sempre a agitação ?

M. B. DE CARVALHO : Sim, a mesma agitação e a mesma temperatura.

S. REDINHA : Dado o facto de os heteropolíácidos referidos no trabalho terem uma estrutura complexa e a obtenção de formas estáveis ou mesmo metaestáveis requerer muito tempo, até que ponto é que a evolução das espécies sobre a superfície de resina vão influenciar a «cinética» do processo de interacção com a resina ?

Qual o estado de referencia da resina na definição da sua capacidade de troca ?

M. B. DE CARVALHO : Depois de separar a fase líquida da resina, verificou-se, sempre que se experimentou, que a concentração desta não se alterava mais. A formação de formas estáveis ou metaestáveis sobre a superfície de resina não vai contra, e pelo contrário, é compatível com a interpretação que se procurou dar de cinética deste processo complexo.

A resina foi tratada segundo os métodos padronizados (referência no texto) para substituir os iões  $Cl^-$  por iões  $OH^-$ . Depois de lavada repetidamente até atingir o  $pH = 7$  nas águas de lavagem, foi escurrida durante 20 minutos, num Buckner e depois pesada. Os resultados referem-se sempre, como se diz no texto, a quantidades de resina pesada húmida, nas condições citadas.

A capacidade foi determinada também por método padronizado (ref. no texto), com contra iões de sulfato, e o valor de 1,2 meq/l, igualmente se refere a resina húmida.

A. LOPEZ AGUDO  
A. ASENSIO SOLER

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica  
C.S.I.C.  
Serrano, 119  
Madrid (6)  
ESPAÑA

## REACCIONES DE n-HEPTANO SOBRE ZEOLITAS YNa INTERCAMBIADAS CON CROMO

## REACTIONS OF n-HEPTANE OVER CHROMIUM- EXCHANGED YNa ZEOLITES

Se ha realizado un estudio de la reacción de descomposición de n-heptano sobre una serie de zeolitas YNa intercambiadas con iones  $Cr^{+3}$  en el intervalo de temperatura 400–470°C, utilizando un sistema de flujo. Se obtuvieron principalmente productos de craqueo y, en menor cantidad, de deshidrociclización e isomerización. Se observó que al aumentar el grado de intercambio en iones  $Cr^{+3}$  se producía un incremento gradual en la actividad catalítica y también que la selectividad a productos de deshidrociclización e isomerización tendía a aumentar. Este aumento en la actividad catalítica no fue posible, sin embargo, correlacionarlo con el contenido en grupos hidroxilo ácidos detectados por espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina. De estos resultados y de otros obtenidos con dos muestras de zeolitas parcialmente descationizadas, preparadas por métodos diferentes, se concluyó que la actividad catalítica de las zeolitas de cromo no está exclusivamente asociada a los grupos hidroxilo. Se sugirió que los iones  $Cr^{+3}$  también participan en la reacción.

## 1. INTRODUCCION

Las propiedades catalíticas de las zeolitas sintéticas han sido muy estudiadas (1,2) y son varias las teorías propuestas para tratar de explicar la naturaleza de sus centros activos (3-7). Aunque el tema ha sido ampliamente discutido, sin embargo no está aún definitivamente aclarado. Actualmente hay bastante unanimidad en aceptar que la actividad catalítica de las zeolitas para reacciones tipo ión carbonilo está fuertemente asociada a la presencia de grupos hidroxilo en su superficie, sin embargo la correlación entre la actividad catalítica y el número de grupos OH no siempre es satisfactoria. Para tratar de explicarlo se ha señalado, por ejemplo, la presencia de varios tipos de hidroxilos en las zeolitas (5c,8,9), que sólo una fracción de los grupos OH es importante (10,11), que algunas reacciones requieren protones con mayor acidez (11b), el efecto inductor de los centros ácidos Lewis sobre los Brønsted (12) y la deslocalización o movilidad de los protones (5b,13–16). Incluso se ha propuesto una nueva interpretación de la acidez de las zeolitas, basada en el número de grupos OH y la frecuencia del salto de los protones (15).

Con zeolitas intercambiadas con cationes alcalinotérreos o tierras raras se acepta que la actividad catalítica generalmente incrementa con la concentración de centros ácidos, la cual suele estar correlacionada con el radio iónico de los cationes y su fuerza electrostática. Pero en el caso de zeolitas con cationes de transición la correlación entre la actividad y la acidez no es simple, factores relativos a los propios cationes pueden modificar la actividad catalítica de la zeolita. Existe, pues, la posibilidad de un efecto inductor de los cationes sobre los grupos hidroxilos o una interacción directa de los cationes con las moléculas adsorbidas (7,17–20).

En este trabajo se estudian las propiedades catalíticas de las zeolitas YNa intercambiadas a distintos niveles de iones  $Cr^{+3}$  para la reacción de la descomposición de n-heptano y se caracteriza la acidez de dichos catalizadores mediante espectroscopía infrarroja por el método de adsorción de piridina. Con objeto de tratar de determinar el posible papel de los iones  $Cr^{+3}$  en la reacción, se compara la actividad catalítica y selectividad de las zeolitas de cromo con las de otras muestras parcialmente descationizadas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIALES

Los catalizadores que se utilizaron en este estudio se presentan en la tabla 1. Se prepararon por el procedimiento usual de intercambio

Tabla 1  
Preparación y análisis de los catalizadores

Catalizador	Condiciones de intercambio			Datos de análisis, equ./cel.u.			% Na <sup>+</sup> intercambiado	
	Disolución	Temp. °C	pH	Na <sup>+</sup> (a) en disol.	Na <sup>+</sup> (b) en zeol.	Cr <sup>+3</sup> (b) en zeol.		por H <sup>+</sup> (c) por Cr <sup>+3</sup> (d)
YNa	AcNa 0,1 M	20	8	-	54,1	0	3	-
YNaHCr-24	Ac <sub>3</sub> Cr 0,2 M	55	4,5	18,1	35,9	13,2	12	24
YNaHCr-32	Ac <sub>3</sub> Cr 0,2 M	55	4,5	21,0	30,8	18,0	13	32
YNaHCr-52	Ac <sub>3</sub> Cr 0,05 M	55	4,5	35,0	19,4	29,2	13	52
YNaHCr-58	Ac <sub>3</sub> Cr 0,1 M	55	4,5	34,5	18,2	32,4	9	58
YNaHCr-65	Ac <sub>3</sub> Cr 0,2 M	60	5	-	21,1	36,3	0	65
YNaH-23	Ac <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> 0,1 M	20	5	18,9	-	0	23	-
YNa(L)	Suspensión acuosa y adición de NO <sub>3</sub> H 1 M	55	4,5	13,3	44,4	0	20	-

(a) Después del intercambio

(b) En muestras intercambiadas

(c) Calculado en base a la deficiencia catiónica de iones Na<sup>+</sup> y Cr<sup>+3</sup> en la zeolita

(d) Determinado a partir del análisis de Cr<sup>+3</sup> en la zeolita

catiónico, a partir de una zeolita tipo faujasita obtenida de Linde y cuya composición por celdilla unidad es  $\text{Na}_{56}(\text{Al}_2\text{O}_5)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$ . Previamente esta zeolita original se intercambió con disolución 0,1 M de acetato sódico y a continuación se lavó con agua desionizada, con objeto de eliminar posibles impurezas de otros cationes, obteniéndose así la muestra que se denominó YNa. Esta muestra YNa sirvió de partida para la preparación de las cuatro zeolitas de cromo que constituyen la serie YNaHCr, en las que se cuidó de que durante el intercambio el pH de la suspensión se mantuviese constante al valor de 4,5 mediante la adición de pequeñas cantidades de una disolución de  $\text{NO}_3\text{H}$  1 M. El resto de las muestras se prepararon a partir de la zeolita original. Y la YNa(L) corresponde a una muestra de la zeolita original que se mantuvo en suspensión acuosa a un pH constante de 4,5 mediante la adición de  $\text{NO}_3\text{H}$  1 M. Todas las muestras fueron convenientemente lavadas para eliminar los iones acetato y nitrato de las disoluciones de intercambio y después se secaron a  $110^\circ\text{C}$ .

Para determinar el grado de intercambio de los catalizadores preparados se analizó el sodio (mediante fotometría de llama) y el cromo (por fluorescencia de rayos X) de las zeolitas intercambiadas y, también, el sodio en las aguas de filtrado y de lavado recogidas en la preparación. Los datos de los análisis, expresados en equivalentes por celdilla unidad, y el grado de intercambio, calculado a partir de dichos datos, se dan en la tabla 2. Mediante difracción por rayos X se comprobó que todas las muestras preparadas conservaban alta cristalinidad. Los catalizadores preparados se pastillaron, se trocearon y se tamizaron, recogiendo la fracción comprendida entre 0,125 y 0,177 mm de diámetro.

**Tabla 2**  
Descomposición catalítica de n-heptano a  $450^\circ\text{C}$   
Composición de los productos de reacción a tiempo cero, % mol

Product.	Catalizador							
	YNaCr-24	YNaCr-32	YNaCr-52	YNaCr-58	YNaCr-65	YNaH-23	YNa(L)	YNa
$\text{CH}_4$	1,1	1,0	4,7	9,1	4,5	3,9	-	0,4
$\text{C}_2\text{H}_6$	1,2	1,3	2,6	3,2	2,3	2,6	-	1,5
$\text{C}_2\text{H}_4$	0,6	1,4	2,7	0,6	0,6	0,7	-	0,8
$\text{C}_3\text{H}_8$	3,5	4,3	9,6	13,4	8,5	21,4	9,5	0,6
$\text{C}_3\text{H}_6$	2,9	2,7	4,8	6,6	3,5	0,9	3,1	0,9
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,4	4,3	9,7	10,7	9,0	16,0	7,8	0,2
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,9	1,6	3,1	3,0	2,7	5,7	2,2	0,6
$\text{C}_4\text{H}_8$	1,8	2,0	2,4	3,2	1,3	1,8	3,1	1,0
$\text{C}_5$	0,7	1,3	1,8	2,1	2,1	0,4	1,6	1,7
$\text{C}_6$	0,3	0,7	0,9	1,1	1,2	0,1	0,5	0,2
$\text{C}_6$ cicl.	0,1	0,8	2,1	2,2	1,9	-	0,7	0,1
Aromat.	0,2	0,5	1,3	2,1	1,5	0,2	0,2	-
i-C <sub>7</sub>	0,3	0,7	1,4	1,5	1,6	0,1	0,4	-
n-C <sub>7</sub>	84,3	78,5	55,0	41,3	59,1	46,1	70,9	92,2

El n-heptano empleado como reactante y las sales utilizadas en la preparación de los catalizadores fueron productos comerciales de pureza mayor de 99,9 %.

## 2.2. MÉTODOS

La actividad catalítica se midió utilizando un sistema convencional de flujo a presión atmosférica, en el que la alimentación de n-heptano se realizó mediante una jeringa de inyección accionada por un motor. Las muestras de los catalizadores, en forma hidratada, se colocaron entre dos tapones de lana de cuarzo en un reactor de vidrio de 12,5 mm de diámetro interno, en donde se activaron antes de la reacción calentándolas a  $500^\circ\text{C}$  durante 2 h. 30 min. en

corriente de helio. Salvo en las medidas realizadas con el catalizador YNaCr-32 a distintos tiempos de contacto, en las que lógicamente el peso de catalizador y el flujo de n-heptano se variaron, en los demás casos se emplearon muestras de 1,535 g. y flujos de  $1,84 \times 10^{-2}$  mol/h. La reacción se siguió durante varias horas, recogiendo periódicamente muestras de los productos líquidos y gaseosos, los cuales se analizaron por cromatografía de gases. El cálculo de la conversión de n-heptano se realizó en base a los productos obtenidos, excluido el carbón formado. A  $400^\circ\text{C}$  no se detectó descomposición térmica, pero a  $470^\circ\text{C}$  se obtuvo una conversión de n-heptano aproximadamente del 3 %.

El estudio por espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina se realizó sobre discos de aproximadamente 17 a 18 mg/cm<sup>2</sup>, preparados comprimiendo los catalizadores en forma de polvo, que se colocaron en una calda de vidrio Pyrex diseñada de forma tal que permitió el tratamiento simultáneo de tres muestras y la medida separada de los espectros de cada una de ellas. El tratamiento de desgasificación se realizó a  $450^\circ\text{C}$  durante dos horas, con un vacío de  $10^{-5}$  torr. La adsorción de vapores de piridina se realizó a temperatura ambiente durante unos minutos y la desorción de dicha base se efectuó a una serie de temperaturas crecientes, con evacuación durante 2 horas. Los espectros se midieron en la región  $1700-1400\text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente en un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo 125.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. ACTIVIDADE CATALITICA

La figura 1 muestra la variación de la conversión total de n-heptano en función del tiempo de reacción para distintas temperaturas de reacción. Puede observarse que la actividad catalítica de la mayoría de las zeolitas disminuye con el tiempo de reacción y la velocidad de desactivación crece al aumentar el grado de intercambio y la temperatura de reacción.

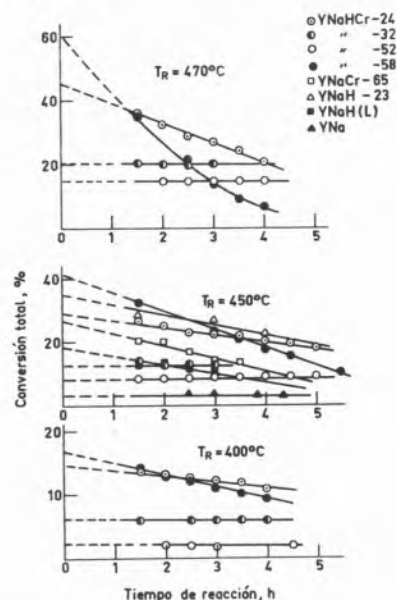


Fig. 1

Variación de la actividad catalítica con el tiempo de reacción.



Como la variación de la actividad catalítica con el tiempo es prácticamente lineal en todos los catalizadores, dentro del intervalo estudiado, se ha considerado que la extrapolación a tiempo cero puede ser una aproximación satisfactoria y representativa de la actividad catalítica inicial de dichos catalizadores.

Las composiciones típicas de los productos de la reacción de descomposición de n-heptano a 450 °C, extrapoladas a tiempo cero, sobre cada uno de los catalizadores se presentan en la tabla 2. Se aprecia que en todos los casos la reacción predominante es la de craqueo y que las reacciones de isomerización y deshidrociclización de n-heptano prácticamente no tienen lugar sobre las zeolitas YNa, YNa(L) e YNaH-23, pero sí son notables sobre las zeolitas de cromo, sobre todo en las de alto contenido de cromo.

Los efectos de la temperatura de reacción y del grado de intercambio en iones  $Cr^{+3}$  sobre la actividad catalítica a craqueo, deshidrociclización e isomerización se muestra en la figura 2. No se observa ningún salto brusco en la actividad catalítica cuando se incrementa el grado de intercambio, lo que parece indicar que los iones  $Cr^{+3}$  no ocupan preferentemente las posiciones I y I' de la zeolita. Esta conducta contrasta con la de las zeolitas intercambiadas con  $Ca^{+2}$  (6, 21) y con  $La^{+3}$  (22) y, también, con la emigración de los iones  $Cr^{+3}$  hacia las posiciones I y I' al deshidratar las zeolitas

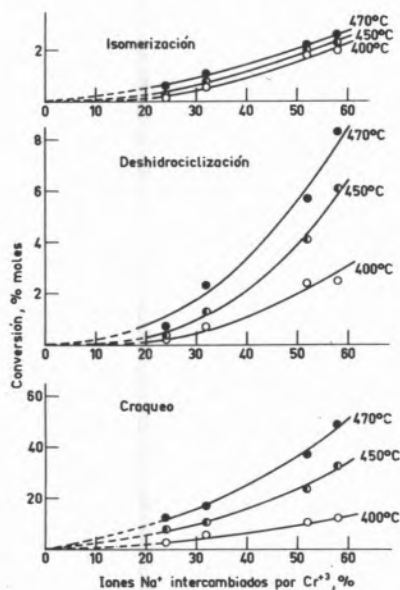


Fig. 2

Efecto del grado de intercambio en iones  $Cr^{+3}$  sobre la actividad catalítica.

intercambiadas con dicho ión, que han propuesto recientemente algunos autores (23, 24). Dado que este proceso de migración es reversible (23, 24) y que se ha señalado que algunas sustancias son capaces de extraer los cationes situados en la unidad sodalita de las zeolitas a posiciones accesibles (25, 26), es muy posible que en las condiciones de la reacción parte de los iones  $Cr^{+3}$ , aún con bajos grados de intercambio, emigren a la cavidad grande de la zeolita.

La variación de la selectividad de la reacción con la conversión total para la zeolita YNaHCr-32 se muestra en la figura 3. Estos resultados indican que la mayoría de los productos son primarios y que las tres reacciones son competitivas.

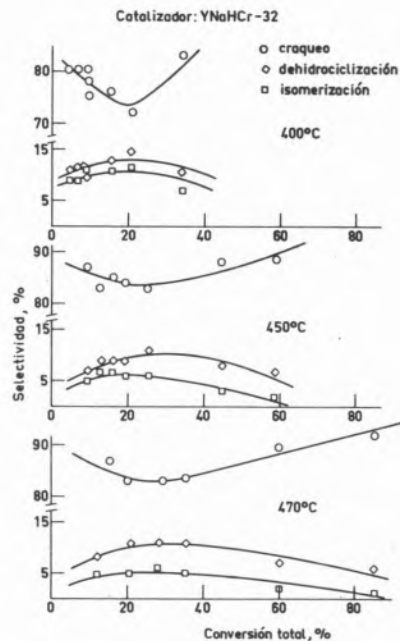


Fig. 3

Variación de la selectividad con la conversión sobre el catalizador YNaHCr-32.

En la tabla 3 se presenta un resumen con las conversiones y selectividades que se obtiene a 450 °C sobre cada uno de los catalizadores estudiados. En ella se incluyen también algunos datos correspondientes a la muestra YNaCr-32 que se obtuvieron de la figura 3 por interpolación.

Tabla 3

Conversiones y selectividades de los catalizadores a 450 °C

Catalizador	Conversión total, %	Selectividades, %		
		Craque.	Deshidrocicl.	Isom.
YNaHCr-24	8,2	92,7	3,7	3,7
YNaHCr-32	12,7	83,5	10,2	6,3
YNaHCr-32	18,1*	84,0*	9,2*	6,4*
YNaHCr-32	29,7*	84,1*	10,2*	5,6*
YNaHCr-32	35,4*	84,9*	10,0*	5,0*
YNaHCr-32	41,2*	86,0*	9,5*	4,2*
YNaHCr-52	29,7	79,5	13,8	6,7
YNaHCr-58	41,2	79,6	14,8	5,6
YNaCr-65	26,8	76,8	15,7	7,5
YNaH-23	35,4	98,7	1,1	0,1
YNaH(L)	18,1	92,2	5,0	2,8
YNa	3,7	94,6	2,7	0,5

\*Valores interpolados de la figura 4.

### 3.2. ESPECTROS INFRARROJOS DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA

La figura 4 nos muestra la evolución típica de los espectros con la temperatura de desorción de algunas de las zeolitas que contienen iones cromo. En ella se observa que las bandas son generalmente anchas y tienden a solaparse. Esta tendencia crece a medida que aumenta el contenido en cromo de la zeolita, así como al aumentar la temperatura de desorción, debido probablemente al aumento de opacidad de las muestras. La banda próxima a 1545  $cm^{-1}$ ,

correspondiente al ión piridinio, adscrito a centros ácidos de tipo Brönsted (10), es aún apreciable a la temperatura de desorción de 450°C, lo que indica la presencia de algunos centros ácidos fuertes.

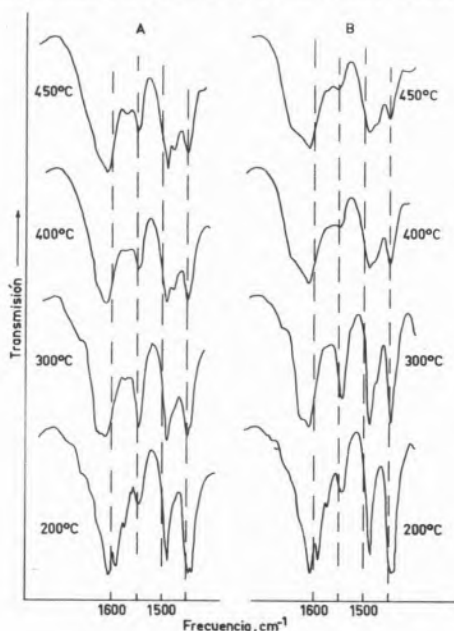


Fig. 4

Espectros IR de piridina adsorbida sobre las zeolitas YNaHCr-24, (A), y YNaHCr-32, (B), después de evacuación a varias temperaturas.

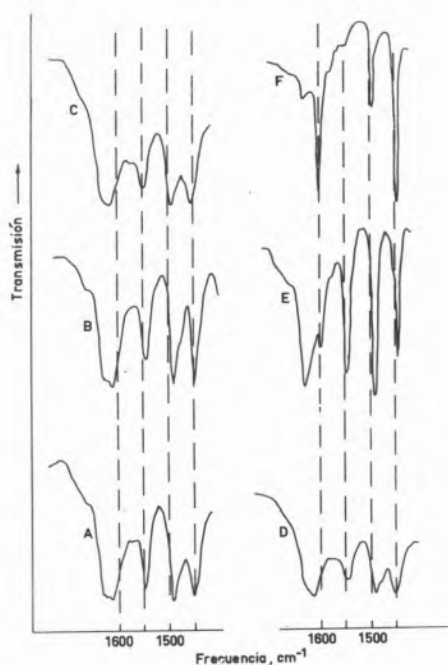


Fig. 5

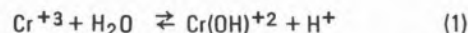
Comparación de espectros IR de piridina sobre varias zeolitas a la temperatura de desorción de 300°C. (A), YNaHCr-24; (B), YNaHCr-32; (C), YNaHCr-52; (D), YNaHCr-58; (E), YNaH-23; (F), YNa.

En la figura 5 se comparan los espectros de cuatro zeolitas con distinto grado de intercambio de cromo y los de las muestras YNaH-23 y YNa, a la temperatura de desorción de 300°C. Como cabía esperar, en la zeolita YNa no se aprecia la presencia de centros ácidos, mientras que en las intercambiadas con cromo y en la zeolita YNaH-23 se observa claramente la existencia de centros ácidos Brönsted. Sin embargo no se observa un aumento en la intensidad de la banda próxima a 1545 cm<sup>-1</sup> con el grado de intercambio en iones Cr<sup>+3</sup>, más bien parece apreciarse un efecto opuesto.

#### 4. DISCUSION

Es evidente de los resultados presentados en los apartados anteriores que la zeolita YNa original es muy poco activa para la reacción de descomposición de n-heptano y que el intercambio de sus iones Na<sup>+3</sup> por Cr<sup>+3</sup> incrementa notablemente su actividad catalítica.

Se ha propuesto que los cationes polivalentes pueden producir protones mediante hidrólisis, los cuales se unen a los oxígenos de la zeolita para formar grupos hidroxilos con carácter de centros ácidos Brönsted (10). Análogamente los cationes Cr<sup>+3</sup> pueden disociar el agua de acuerdo con la ecuación:



y dan lugar a la formación de grupos hidroxilos, como demuestra la figura 5. La presencia de estos centros ácidos en las zeolitas intercambiadas con cromo podría, por tanto, explicar la actividad catalítica de estas muestras, dado que la zeolita parcialmente descationizada YNaH-23 es también muy activa. Ello explicaría, asimismo, que la actividad catalítica aumente al incrementarse el grado de intercambio (figura 2), puesto que el número de grupos hidroxilos formados debe crecer con el de iones Cr<sup>+3</sup> introducidos, si se supone que todos ellos se hidrolizan.

Sin embargo, como ya se ha visto anteriormente, la intensidad de la banda a 1545 cm<sup>-1</sup> de las zeolitas de cromo no aumenta paralelamente con el grado de intercambio. En zeolitas X o Y intercambiadas con iones Cu<sup>+2</sup> se ha encontrado un efecto análogo y se ha atribuido a la interacción que tiene lugar entre los cationes y los hidroxilos cuando el grado de intercambio es alto (18). Otra explicación que podría darse sobre este efecto es que una parte de los grupos OH puedan estar en posiciones inaccesibles a la piridina y, sin embargo, puedan ser accesibles al reactante después de su adsorción (11 a), dada la movilidad de los protones (5b,13-16) y que ésta varía con la temperatura y con el absorbente (15).

Por otra parte, los datos de selectividad de la tabla 3 muestran que existen diferencias significativas entre las zeolitas que contienen cromo y la YNaH-23. Lo cual sugiere que el papel de los iones Cr<sup>+3</sup> no consiste sólo en generar grupos OH y que éstos centros ácidos puedan ser exclusivamente los centros activos. Tampoco parece que los iones Cr<sup>+3</sup> actúen indirectamente incrementando la fuerza ácida de los grupos OH a través de un efecto inductor (11b), ya que la selectividad de la reacción cambia y no en la forma que cabría esperar de producirse el incremento de acidez. La zeolita YNaH-23 prácticamente no promueve las reacciones de deshidrociclización e isomerización de n-heptano, mientras que, por el contrario, todas las zeolitas de cromo catalizan estas dos reacciones, simultáneamente con la de craqueo; además, se observa (tabla 3) que las selectividades a productos de deshidrociclización y de isomerización tienden a aumentar cuando se incrementa el grado de

intercambio de cromo.

Deducimos de estos resultados que la actividad para deshidrociclización e isomerización de n-heptano sobre las zeolitas de cromo parece estar directamente asociada a los iones  $Cr^{+3}$ , quizás de forma análoga a la del  $Cr_2O_3$  de los catalizadores clásicos de deshidrociclización. Los iones  $Cr^{+3}$  promueven, por una parte, las reacciones de deshidrociclización e isomerización, al parecer directamente, y por otra la de craqueo, principalmente de forma indirecta a través de los grupos OH que se producen por hidrólisis. De todos modos, puesto que al aumentar el número de iones  $Cr^{+3}$  de la zeolita se aprecia que el cambio en selectividad no es muy acentuado, creemos que es muy probable que sólo una pequeña proporción de ellos pueda estar actuando directamente como centros activos, debido al fenómeno de la migración de los iones  $Cr^{+3}$  (23, 24).

También es importante hacer destacar la diferencia en actividad que se observa entre la muestra YNaH-23 y la YNa(L). Ambas tienen casi igual grado de descationización, 23 y 20 %, respectivamente, sin embargo la actividad catalítica de la YNa(L) es aproximadamente la mitad de la YNaH-23. Esto indica que los protones introducidos mediante la descomposición de los iones amonio son más activos que los introducidos directamente por medio de tratamiento con una disolución ligeramente acidulada, y es muy probable que se deba a diferente localización de los grupos hidroxilos en la red de la zeolita. Otros autores han encontrado un efecto análogo en zeolitas X y Y intercambiadas (18, 20).

Este efecto parece también observarse cuando se comparan las actividades de las zeolitas YNaHCr-58, YNaCr-65 y YNaH-23, las cuales presentan prácticamente igual número de grupos OH, si se supone que la estequiometría de la reacción de disociación del agua por los iones  $Cr^{+3}$  sea la dada por 111 y si se tienen presente los protones introducidos directamente en cada una de dichas zeolitas. Se aprecia, por una parte, que la actividad de deshidrociclización e isomerización de las muestras YNaHCr-58 y YNaHCr-65 es semejante, ya que entre ellas no existe mucha diferencia en cuanto a contenido en cromo, pero su actividad a craqueo es distinta, dado que la primera posee protones introducidos directamente y, por otra parte, que la actividad a craqueo de la YNaH-23 es mayor que la de YNaHCr-58. Parece, pues, como si los grupos OH creados por los iones  $Cr^{+3}$  fuesen incluso menos activos que los introducidos directamente. Estos resultados ponen de relieve, nuevamente, que en la actividad catalítica es importante no sólo el número de grupos OH presentes, sino también la forma de introducirlos, pues quizá su posición en la zeolita es distinta y por ello su comportamiento catalítico también lo es.

## BIBLIOGRAFIA

1. VENUTO, P. B. y LANDINS, P. S.; Adv. Catal. 18, 259 (1968).
2. LEACH, H. F.; Ann. Rep. Progr. Chem. (A), 68, 195 (1971).
3. RABO, J. A., PICKERT, P. E., STAMIREN, D. N. y BOYLE, J. E.; Act. 2 Congr. Intern. Catal., vol 2, p. 2055, Ed. Technip. Paris, (1961).
4. VENUTO, P. B., HAMILTON, L. A., LANDIS, P. S. y WISE, J. J.; J. Catal. 5, 81 (1966).
5. a) WARD, J. W.; J. Catal. 9, 225 (1967); b) *ibid.*, 9, 396 (1967); c) *ibid.*, 10, 34 (1968).
6. TUNG, S. E. y Mc ININCH, E.; J. Catal. 10, 166 (1968).
7. RICHARDSON, J. T.; J. Catal. 9, 128 (1967).
8. UYTTERHOEVEN, J. B., JACOBS, P., MAKAY, K. y SHOONHEYDT, R.; J. Phys. Chem. 72, 1768 (1968).
9. OLSON, D. M., y DEMPSEY, E.; J. Catal. 13, 221 (1969).
10. WARD, J. W.; Adv. Chem. Ser. 101, 380 (1971).
11. a) JACOBS, P. A., LEEMAN, H. E. y UYTTERHOEVEN, J. B.; J. Catal., 33, 17 (1974); b) *ibid.*, 33, 31 (1974).
12. LUNSFORD, J. H.; J. Phys. Chem. 72, 4163 (1968).
13. MESTDACH, M. M., STONE, W. E. y FRIPIAT, J. J.; J. Phys. Chem. 76, 1220 (1972).
14. FRIPIAT, J. J.; Catal. Rev. 5, 269 (1971).
15. FREUDE, D., OEHME, W., SCHMIEDEL, H. y STANDTE, B.; J. Catal. 32, 137 (1974).
16. SCHOONHEYDT, R. A. y UYTTERHOEVEN, J. B.; J. Catal. 19, 55 (1970).
17. DIMITROV, C. y LEACH, H. F.; J. Catal. 14, 336 (1969).
18. BAILE MUNTADAS, M.; Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, Junio (1975).
19. a) MOCHIDA, J., HAYAT, S., KATO, A. y SEIYAMA, T.; J. Catal. 15, 314 (1969); b) *ibid.*, 19, 405 (1970); c) *ibid.*, 23, 31 (1971).
20. GENTRY, S. J. RUDHAM, R. y SANDERS, M. K.; J. Catal. 35, 376 (1974).
21. HANSFORD, R. C. y WARD, J. W.; Advan. Chem. Ser 102, 354 (1971).
22. TSUTSUMI, K. y TAKAHASHI, M.; J. Catal. 24, 1 (1992).
23. KHODAKOV, Yu. S., MIKHEIKIN, J. A., NAKHSHUNOV, V. S., SHVETS, V. A. KAZAUSKII, V. B., y MINACHEV; Kh. M.; Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. 3, 523 (1969).
24. RIVES ARNAU, V.; Trabajo de Licenciatura, Universidad de Sevilla, (Julio 1974).
25. NACCACHE, C. M. Y Ben TAARIT, Y.; J. Catal. 22, 171 (1971).
26. GALLEZOT, P., BEN TAARIT, Y. y IMELIK, B.; J. Catal. 26, 295 (1972).

## ABSTRACT

*The decomposition reaction of n-heptane over a series of chromium-exchanged YNa zeolites has been studied in the temperature range 400-470 °C in a flow system. During the reaction cracking products were mainly obtained and, in less amount, deshydrocyclization and isomerization products. It was observed that the catalytic activity increases gradually and also that the selectivity for deshydrocyclization and isomerization products showed a tendency to increase with increasing Cr<sup>+3</sup> exchange degree. However, it was not possible to correlate this increasing of catalytic activity with the content of acidic hydroxyl groups detected by infrared spectroscopy of pyridine adsorption. From these results and from others obtained with two partially decationated zeolites, prepared by different methods, it was concluded that the activity of chromium-exchanged zeolites is not exclusively associated to the hydroxyl groups. It was suggested that the Cr<sup>+3</sup> ions can also participate on the reaction.*

## DISCUSION

G. MUNUERA: En el ambito de temperaturas usado (400-470 °C) cual es la situación posible de los ions cromo ? Se observa en el espectro de piridina adsorbida alguna banda que puede adsorbirse a especies coordinadas a ions cromo (III) ?

A. LOPEZ AGUDO: Si bien durante el tratamiento de activación a temperaturas superiores a 400 °C se ha demostrado que se produce una migración de los iones Cr<sup>+3</sup> hacia los prismas hexagonales, proceso que es reversible, dado que la curva actividad catalítica frente a grado de intercambio en iones Cr<sup>+3</sup> no presenta un salto brusco, debemos interpretar que en las condiciones de la reacción los iones Cr<sup>+3</sup> estan ocupando meramente las posiciones de la supercavidad. Alrededor de 1450 cm<sup>-1</sup> observamos una banda ancha, a la que afecta poco la temperatura de desorción, y que asignamos a piridina coordinada a iones Cr<sup>+3</sup>.

A. WEISS: Did you do any comparative experiments in which, instead of zeolite, the chromium was impregnated on silica-alumina ?

A. LOPEZ AGUDO: No, I did not do any comparative experiments with chromium impregnated on silica-alumina.

M. BAILE  
A. CORTES  
J. SORIA

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica  
C.S.I.C.  
C/Serrano n.º 119  
Madrid (6)  
ESPAÑA

## PROPIEDADES CATALITICAS DE LAS ZEOLITAS XNa E YNa PARCIALMENTE DESCATIONIZADAS

## CATALYTIC PROPERTIES OF PARTIALLY DECATIONATED NaX AND NaY ZEOLITES

*En este trabajo se describe la descomposición de isopropanol sobre las zeolitas XNa y YNa, parcialmente descationizadas por intercambio del sodio tanto por  $H_3O^+$  como  $NH_4^+$ , habiéndose encontrado una mayor actividad específica para las muestras preparadas vía ión amonio. El análisis de los catalizadores por infrarrojo sugiere que las diferencias de actividad se deben a la distinta fuerza ácida de los centros activos generados durante ambos procesos de preparación.*

### 1. INTRODUCCION

En un estudio realizado recientemente por nosotros sobre las zeolitas XNa y YNa intercambiadas con cobre (1), poníamos de manifiesto que durante el proceso de intercambio iónico con soluciones de  $Cl_2Cu$  débilmente ácidas se producía, junto al intercambio de  $Cu^{2+}$ , una sustitución parcial de sodio por iones  $H_3O^+$ , que daban lugar a centros ácidos de tipo Brönsted.

Este fenómeno de descationización parcial se volvió a producir cuando el intercambio se realizó con soluciones amoniacales de  $Cl_2Cu$ , debido a un intercambio adicional de  $Na^+$  por  $NH_4^+$ , que también generan hidroxilos ácidos por pérdida de  $NH_3$ .

Se vió, asimismo, que estos hidroxilos eran fundamentalmente los responsables de la actividad catalítica de las muestras con bajo contenido en cobre, y que las muestras preparadas en medio amoniacal presentaban mayor actividad que las obtenidas en medio ácido.

Con el fin de comprobar e intentar explicar estas diferencias de actividad, se han preparado cuatro muestras parcialmente descationizadas, dos por tratamiento con  $ClH$  diluído y dos con  $NH_4OH$ , a las cuales se les ha medido su actividad y se han analizado por infrarrojo.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

En la tabla 1 se da el porcentaje de sodio sustituido por protones en los cuatro catalizadores preparados. La muestra XH se obtuvo tratando 20 g de zeolita XNa en polvo (Linde 13X, lot number 1394500061) con 300 ml de agua débilmente acidulada con  $ClH$ . La muestra YH se preparó de forma análoga, tratando 20 g de YNa en polvo (Linde SK-40, lot number 3607-411) con 250 ml de  $ClH$  de  $pH = 4,9$ .

Tabla 1

Catalizador	% de $Na^+$ sustituido por $H^+$
XH	7,9
YH	21,4
XNH	9,5
YNH	13,7

Las muestras XNH e YNH se prepararon por tratamiento de las mismas zeolitas con hidróxido amónico de  $pH = 10,5$ .

Una vez preparadas, las muestras se secaron a  $110^\circ C$  durante 12 h y el polvo seco se pastilló a  $4 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup>. Las pastillas se trituraron y tamizaron, cogiendo la fracción comprendida entre 0,4 y 0,7 mm. Como paso previo a la reacción, las muestras se activaron en el mismo reactor en corriente de  $N_2$  seco, calentándolas desde la temperatura ambiente hasta  $450^\circ C$  con un programa lineal de  $68^\circ C/h$ .

Las medidas de actividad se realizaron en un reactor tubular de cuarzo y los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa a  $80^\circ C$ , con una columna de ETHOFAT al 10 % en peso sobre FLUOROPORT (teflón 6), y He como gas portador.

Para los espectros infrarrojos el polvo seco de zeolita se comprimió a  $10^4$  kg/cm<sup>2</sup> en pastillas muy delgadas ( $\approx 20$  mg/cm<sup>2</sup>) que se

colocan en el interior de una celda apropiada (2). Las pastillas, una vez tratadas y frías, se exponen a una débil presión de vapor de piridina; después de evacuar la piridina a la temperatura deseada, se toma el espectro en la región de 1700–1400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. RESULTADOS

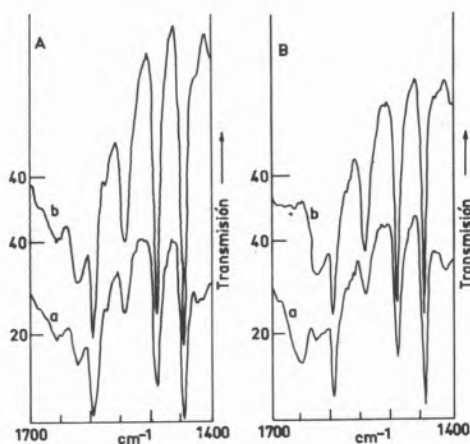
En la tabla 2 se dan las actividades específicas, calculadas a partir de la actividad total de cada muestra dividida por el porcentaje de  $\text{Na}^+$  sustituido por  $\text{H}^+$ , ya que ésta es la principal variación en la composición de los catalizadores, y aceptamos la hipótesis de que los centros Brönsted son fundamentalmente los responsables de la actividad (3). Los experimentos fueron realizados con 50 mg de catalizador (base anhidra) y 0,2 ml/min de isopropanol líquido.

**Tabla 2**  
Descomposición de isopropanol sobre zeolitas descationizadas

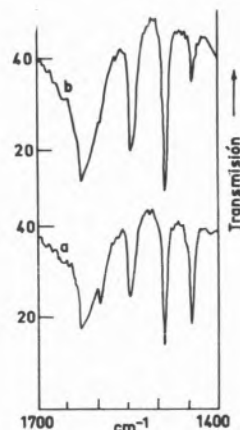
Muestra	Actividad ( <sup>1</sup> )	Actividad específica ( <sup>2</sup> ) ( $\times 10^3$ )	Temperatura reac. ( $^{\circ}\text{C}$ )
XNa	0,016	—	300
XH	0,111	12,0	300
XNH	0,236	23,1	300
YNa	0,012	—	250
YH	0,438	19,9	250
YNH	0,725	52,0	250

(<sup>1</sup>) Definida como  $\{-x - 2 \ln(1-x)\}$ , siendo  $x$  el tanto por uno de isopropanol convertido.

(<sup>2</sup>) Actividad por cada 1% de  $\text{H}^+$ , una vez sustraída la correspondiente al material de partida.



**Fig. 1**  
Espectros IR de a) XH b) XNH  
Tratamiento: 300  $^{\circ}\text{C}$  en vacúo.  
Evacuación piridina: A) 250  $^{\circ}\text{C}$ . B) 300  $^{\circ}\text{C}$ .



**Fig. 2**  
Espectros IR de a) YH b) YNH  
Tratamiento: 500  $^{\circ}\text{C}$  en vacúo.  
Evacuación piridina: 300  $^{\circ}\text{C}$ .

En las figuras 1 y 2 aparecen los espectros de la piridina adsorbida sobre los cuatro catalizadores. Este método de determinación de centros ácidos en sólidos está plenamente establecido (4, 5), utilizándose como elementos de diagnóstico las bandas que aparecen a las siguientes frecuencias: a) la banda hacia 1545  $\text{cm}^{-1}$ , debida a la formación del ión piridinio, es indicativa de la existencia de centros ácidos Brönsted; b) en la zona de 1450  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas de la piridina coordinada. Normalmente la banda debida a piridina coordinada con centros Lewis (aluminio tricoordinado) aparece ligeramente por encima de los 1450  $\text{cm}^{-1}$  y aumenta con la temperatura de tratamiento de las muestras entre 300 y 500  $^{\circ}\text{C}$ ; por el contrario, la piridina coordinada con los cationes aparece a frecuencias algo inferiores de 1450  $\text{cm}^{-1}$ .

En los espectros de las figuras 1 y 2 se observan claramente las bandas correspondientes al ión piridinio (1545  $\text{cm}^{-1}$ ) y a la piridina coordinada con cationes sodio (1445  $\text{cm}^{-1}$ ) (6), no detectándose la presencia de centros ácidos Lewis en ninguna de las muestras.

### 4. DISCUSION

De los datos de la tabla 2 se puede concluir que, tanto para la zeolita tipo X como Y, los catalizadores que se obtienen por descomposición de la forma amoniacal son más activos que los obtenidos por hidrólisis en medio ácido, siendo la relación de actividades de 1,9 y 2,6 para la YNa.

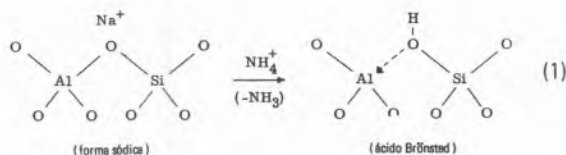
La banda de 1545  $\text{cm}^{-1}$ , indicativa de centros Brönsted, tiene un comportamiento similar al de la actividad, siendo más intensa para las muestras preparadas en medio amoniacal. Midiendo el área de esta banda y teniendo en cuenta el contenido en protones de cada muestra, se pueden obtener «intensidades específicas» por unidad de porcentaje de  $\text{H}^+$ . La relación de estas intensidades resulta ser de 2,0 para XNH/XH y 2,4 para YNH/YH, valores muy parecidos a los que resultan de los datos de actividad.

El comportamiento similar de ambas propiedades parece confirmar que los centros ácidos Brönsted son fundamentalmente los centros activos para la reacción, pero al mismo tiempo las relaciones citadas ponen de manifiesto que los centros activos no son idénticos en las muestras preparadas por ambos procedimientos.

Para tratar de explicar estas diferencias debemos considerar detenidamente los efectos que las soluciones de intercambio puedan tener sobre la red de la zeolita. El método de utilizar soluciones amoniacales es el clásico para obtener las zeolitas descationizadas o de «hidrógeno» que se caracterizan por su fuerte acidez Brønsted, por la presencia de centros ácidos Lewis cuando se tratan a temperatura elevada y por su gran actividad catalítica.

En nuestro caso las muestras XNH e YNH presentan un grado de descationización bajo debido a las condiciones particulares utilizadas en su preparación, lo cual quizás explique que no se observe la banda correspondiente a piridina coordinada a centros Lewis, pues dicha banda siempre aparece por encima de  $1450\text{ cm}^{-1}$  cuando se alcanzan porcentajes de descationización elevados (7).

La preparación amoniacal, con la sustitución de  $\text{Na}^+$  por  $\text{NH}_4^+$  y posterior eliminación de  $\text{NH}_3$  al calentar, lo único que hace es introducir protones que al unirse a oxígenos de la red forman grupos OH, los cuales a su vez adquieren un carácter fuertemente ácido al estar influenciados por el aluminio contiguo que sustituye isomórficamente al silicio, de acuerdo con el esquema:

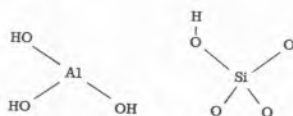


Sin embargo la red cristalina, y en particular los átomos de aluminio, creemos que no sufre ninguna alteración en este tipo de tratamiento, ya que las condiciones de síntesis de la zeolita incluyen un medio fuertemente básico.

Se podría plantear, no obstante, la cuestión de si durante el proceso de activación estas muestras amoniacales sufren o no el fenómeno de la ultraestabilización puesto de manifiesto por Mc Daniel y Maher (8), y que ello influyese de forma positiva en la actividad. Sin embargo parece muy improbable que en nuestro caso se dé esta posibilidad, puesto que la activación se hace cuidadosamente con un programa lento de calentamiento, se utilizan sólo 50 mg de catalizador («shallow-bed» en la terminología de Kerr (9)), y el tratamiento se hace en corriente de nitrógeno.

El tratamiento de las zeolitas en medio ácido produce, por el contrario, una desaluminización parcial que da lugar a una ultraestabilización si se realiza de forma controlada, o bien se destruye la red cristalina si la concentración del ácido es muy elevada (10).

En nuestro caso la preparación con ClH diluido no destruyó las muestras como pudimos comprobar por difracción de rayos X, pero puede producir la ruptura de algunos de los enlaces Al-O-Si por hidrólisis ácida, con lo cual los grupos SiOH tipo Brønsted originados por sustitución de  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$  no serían similares a los del esquema (1), sino por ejemplo del tipo:



con el aluminio total o parcialmente en forma de hidróxido, é incluso con algunos enlaces Al-Cl. En este tipo de situación los grupos silanoles no presentarán una acidez tan fuerte como en el caso anterior y serán, por tanto, catalíticamente menos activos.

Otras posibles interpretaciones de los resultados de actividad, basadas en una distinta localización de los OH ácidos en la red, no creemos que tengan justificación experimental, y si además consideramos la movilidad de los protones en las zeolitas (11), parece poco probable que en las condiciones de reacción no ocupen las mismas posiciones, independientemente del método de preparación.

## BIBLIOGRAFIA

1. BAILE, M.; Tesis Doctoral. Fac.Ciencias. Universidad de Madrid, Junio (1975).
2. GONZALEZ DE PRADO, J. E., GONZALEZ TEJUCA, L., PAJARES, J. A. y SORIA, J.; Anal. Quím. 69, 1083 (1973).
3. BAILE, M., CORTES, A. y SORIA, J.; Anal. Quím. 70, 305 (1974).
4. PARRY, E. P.; J. of Catalysis 2, 371 (1962).
5. BASILA, M. R., KATNER, T. R. y RHEE, K. H.; J. Phys. Chem. 68, 319 (1964).
6. WARD, J. W.; J. of Catalysis 10, 34 (1968).
7. WARD, J. W.; J. of Catalysis 9, 225 (1967).
8. MC DANIEL, C. V. y MAHER, P. D.; Conf. on Molecular Sieves, Soc. of Chem. Industry, London (1967)
9. KERR, G. T.; J. of Catalysis 15, 100 (1969).
10. THAKUR, D. y WELLER, S. W.; J. of Catalysis 24, 543 (1972).
11. PFEIFER, H., SCHIRMER, W. y WINKLER, H.; Adv. Chem. Ser. N.º 121, 430 (1973).

## ABSTRACT

*This paper deals with the decomposition of 2-propanol over NaX and NaY zeolites, partially decationated through the exchange of sodium ions by  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{NH}_4^+$ .*

*Reaction data show higher specific activity for the samples prepared via ammonium ion and the infrared analysis of the catalysts indicates a different strength of the acid sites generated by both exchange procedures, which may be the reason for the differences in activity.*

## DISCUSION

A. LOPEZ AGUDO: Para explicar las diferencias en actividad entre las zeolitas preparadas en medio amoniacal y las preparadas en medio ácido, que razones hay para preferir una explicación basada en variaciones en el entorno de los centros ácidos en vez de una distinta localización de los grupos hidroxilos?

A. CORTES: Creemos que ya está ampliamente demostrado el medio de la movilidad de los protones en las zeolitas, particularmente a las temperaturas relativamente elevadas de que estamos hablando. Se me ocurre como referencia en apoyo de esta movilidad la de PFEIFER H. y col. en «Adv. Chem.» Ser. N.º 121, p. 430 (1973) aunque hay más trabajos sobre este tema.

Sobré esta base no parece lógico achacar los cambios de actividad a una distinta localización de los hidroxilos ácidos.

J. MARTI

L. MERCADER

J. SORIA

Instituto de Catálisis y Petreoloquímica

C.S.I.C.

C/ Serrano nº. 119

Madrid (6)

ESPAÑA

## CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE ZEOLITAS Y INTERCAMBIADAS CON IONES COBRE Y CERIO

## STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Y TYPE ZEOLITES INTERCHANGED WITH CERIUM AND COOPER IONS

*Las zeolitas intercambiadas con iones de tierras raras son muy utilizadas industrialmente por su acidez. En estudios previos se ha observado que la acidez de las zeolitas intercambiadas con cobre es pequeña, pero que al introducir una pequeña cantidad de cobre en una zeolita intercambiada previamente con iones cerio aumenta la acidez de esta muestra por encima de los valores encontrados con zeolitas intercambiadas con iones cerio, unicamente. El mismo efecto se ha observado en su actividad catalítica para la isomerización de O-xileno. Utilizando técnicas de espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X, se tratan de determinar los cambios estructurales que se producen en una zeolita NaY, cuando se intercambian con cationes cobre, cerio, y ambos simultaneamente.*

## 1. INTRODUCCION

Las zeolitas intercambiadas con iones de tierras raras son muy utilizadas industrialmente por su características acidas y alta estabilidad térmica. En estudios previos (1) se ha observado que la acidez de las zeolitas intercambiadas con cobre es pequeña, pero que al introducir una pequeña cantidad de cobre en las zeolitas intercambiadas con cerio aumenta la acidez de las muestras por encima de los valores encontrados en zeolitas intercambiadas con iones  $Ce^{3+}$ , unicamente (2). El mismo efecto se ha observado en su actividad catalítica para la isomerización de oxileno (2). Por difracción de rayos X, utilizando el método de polvo, se han estudiado las posiciones de los cationes  $Ce^{3+}$  y  $Cu^{2+}$  en zeolitas hidratadas intercambiadas con cerio, cobre y ambos cationes simultaneamente (3), encontrandose que la suma de la densidad electrónica en las posiciones S(I) y S(I') es equivalente a  $16Na$  en las muestras NaY, CuY y CeY con baja concentración de cerio; mientras que para las muestras con alta concentración de cerio de la densidad electrónica en ambas posiciones aumentaba a un valor prácticamente doble.

Esta redistribución de densidad electrónica favorable a las zonas más internas de la zeolita debería reflejarse en sus características estructurales; para estudiar este efecto se ha realizado el presente trabajo. Las propiedades que se han elegido como representativas de la estructura han sido las vibraciones que aparecen en la zona del infrarrojo medio,  $200-1200\text{ cm}^{-1}$ , y la variación de la constante de celdilla unidad media por difracción de rayos X.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. PREPARACION DE MUESTRAS

Una muestra comercial de tamiz molecular (tipo SK-40 de Union Carbide Corp.) se utilizó como material de partida de este trabajo. Las muestras CuY se prepararon introduciendo la zeolita NaY en soluciones de  $CuCl_2$  a diferentes concentraciones. Para la preparación de las muestras CeY se utilizaron dos métodos; el primero fue por simple introducción de NaY en soluciones acuosas de nitrato cerico; el segundo fue por dos intercambios, separados por un desecado a  $100^\circ\text{C}$ . Para la preparación de las muestras CeCuY se realizó primeramente un intercambio con cerio y tras el secado a  $100^\circ\text{C}$  se hizo el intercambio con cobre. Todas las muestras se secaron a  $100^\circ\text{C}$  y posteriormente se expusieron al aire a temperatura ambiente.

### 2.2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Para determinar el contenido catiónico de las muestras se realizó una medida por análisis químico del sodio presente en la solución tras el intercambio. También por absorción atómica y fluorescencia de rayos se realizó la medida de sodio, cobre y cerio presente en la muestra del intercambio. Del desacuerdo entre el sodio sacado y el que queda se puede hacer una estimación de los protones introducidos por intercambio directo del sodio. En la tabla 1 se presentan las fórmulas de las diversas muestras utilizadas.

### 2.3. ESPECTROCOSPIA INFRARROJA

Para la obtención de los espectros infrarrojos se ha utilizado un



espectrografo Perkin-Elmer 577, de doble rayo. Siempre se utilizó un atenuador óptico en el rayo de referencia. Las pastillas se prepararon utilizando BrK.

Tabla 1

Muestra	Formula
NaY	$\text{Si}_{136}^{0.384}\text{Al}_{56}\text{Na}_{56} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
CuY43	$\text{Si}_{136}^{0.384}\text{Al}_{56}\text{Cu}_{12.04}\text{Na}_{20.72}\text{H}_{11.20} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
CeY76	$\text{Si}_{136}^{0.384}\text{Al}_{56}\text{Ce}_{14.18}\text{Na}_{15.12} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
CeCuY13	$\text{Si}_{136}^{0.384}\text{Al}_{56}\text{Ce}_{11.94}\text{Cu}_{6.44}\text{H}_{7.28} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$

## 2.4. RAYOS X

Para la obtención de los perfiles difractométricos se utilizó un difractómetro Philips PW 1051. Las constantes de celdilla se han refinado de los valores de  $2\theta$ , corregidos con silicio, como patrón interno y utilizando los programas de Guinier (4) y Lsucre (5).

## 3. RESULTADOS

### 3.1. ESPECTROS IR EN LA ZONA 200-1200 $\text{cm}^{-1}$

Los espectros aparecen en la figura 1 y las frecuencias en que aparecen los máximos se presentan en la tabla 2. Una banda a 874 aparece siempre, pero como también aparece en el espectro de KBr utilizado para preparar las pastillas, debe considerarse como debido a impurezas.

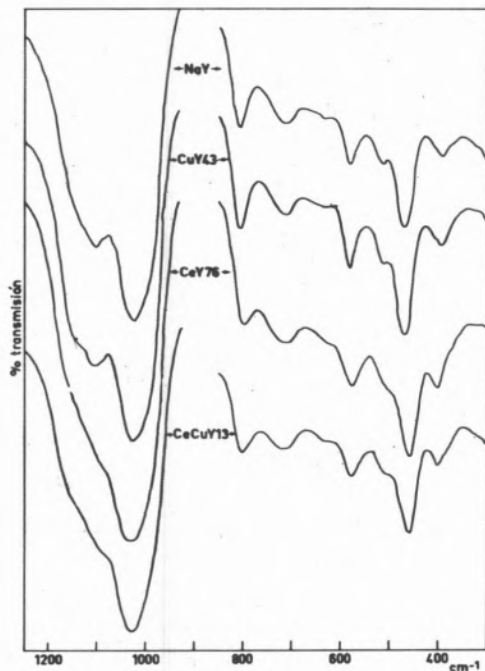


Fig. 1

Tabla 2

Muestra	$\text{cm}^{-1} \pm 2$								
NaY	1093	1014	874	796	698	570	502	458	379
CuY43	1090	1015	875	795	700	570	502	458	382
CeY76	1140-1085	1020	872	788	695	567	500	446	392
CeCuY13	1150-1080	1020	875	790	695	568	500	450	390

### 3.2. MEDIDAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A partir de los difractogramas se han refinado las constantes de celdilla de todas las muestras preparadas, la representación de los valores obtenidos para  $a$  se da en las figuras 2 y 3 frente al contenido cationico. En la figura 2 se observa como al iniciar el intercambio de cationes cerio aumenta la constante de celdilla, pero por encima del 70 %  $\text{Ce}^{3+}$  este aumento es prácticamente nulo. En la figura 3 se representa la variación de  $a$  con el contenido en cobre; en (a) el intercambio es a partir de YNa, observándose un pequeño aumento de la constante de celdilla. En (b) el intercambio es a base de una zeolita CeY con un contenido en  $\text{Ce}^{3+}$  del 60 %, la constante de celdilla se mantiene prácticamente constante.

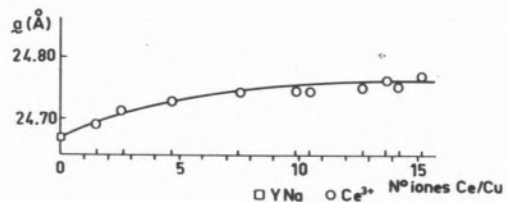


Fig. 2

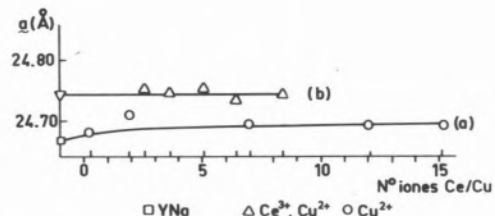


Fig. 3

## 4. DISCUSIÓN

Las asignaciones de las bandas de la zona de infrarrojo medio a las vibraciones estructurales han sido discutidas ampliamente por Flanigen y Khatami (6). En la tabla 2 se presenta un resumen de dichas asignaciones.

En los espectros de la figura 1, se observa que los de NaY y CuY 43 son muy parecidos, lo cual es lógico si se considera que en una zeolita con tamaño de poro relativamente grande, como son las zeolitas tipo faujasita, las interacciones cation-esqueleto cristalino

deben de ser muy pequeñas. Sin embargo, los espectros de las muestras con alto contenido en  $Ce^{3+}$  presentan algunas diferencias; la banda a  $1093\text{ cm}^{-1}$ , asignada a vibraciones asimétricas de tensión de los tetraedros  $SiO_4^{4-}$ , prácticamente ha desaparecido, siendo sustituida por dos pequeños hombros, a  $1150$  y  $1080\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, y en las bandas de  $1014$ ,  $458$  y  $379\text{ cm}^{-1}$  se observan desplazamientos de la frecuencia de valores superiores al error experimental. El desplazamiento de las bandas de tensión asimétrica interna ( $1014\text{ cm}^{-1}$ ) y de abertura de poro ( $379\text{ cm}^{-1}$ ) es hacia valores mas altos; normalmente se observan este tipo de desplazamientos al disminuir el contenido de aluminio de las muestras (6,7).

Scherzen y col. (8), trabajando con zeolitas Y intercambiadas con lantano y tratadas a  $540^\circ\text{C}$  en presencia de vapor de agua, observan también este comportamiento y como al mismo tiempo encuentran en los mapas de densidad electrónica, obtenidos por difracción de rayos X, un máximo que designan ( $I^*$ ) y que no aparece en las muestras sin este tratamiento, llegan a la conclusión de que han extraído aluminio de la red y que este pasa a ocupar una posición catiónica en el eje ternario.

En el presente trabajo se estudió dicha posición catiónica pero no se encontró ningún máximo de densidad electrónica que justificase la extracción de aluminio. Además, como el tratamiento de las muestras fue solamente de  $100^\circ\text{C}$ , parece poco probable que los cambios observados se deban a un proceso de desaluminización. En estudios por difracción de rayos X sobre la distribución de los cationes en zeolitas CeY (3) se ha observado que en el rango de concentraciones en que se observan los desplazamientos, aparece una redistribución de los cationes  $Ce^{3+}$ , aumentando fuertemente la densidad electrónica en la unidad sodalita y prisma hexagonal. En las zeolitas CeCuY también se observan simultáneamente ambos efectos. Por todo esto consideramos que los cambios observados son debido a variación de densidades electrónicas en posiciones catiónicas mas que a un proceso de desaluminización.

El aumento de la constante de celdilla en las zeolitas a baja concentración de  $Ce^{3+}$ , sugiere que dado que en esas condiciones el cerio permanece preferentemente en la gran cavidad, y que las distancias S(1)–O(3) se mantienen constantes, que los aumentos de distancias se deben producir en las unidades sodalita, no participando en la generación de este efecto los cationes situados en S(I) y S(I'). Cuando, por la redistribución de los cationes, los incrementos de densidad electrónica se producen en estas posiciones ya no se observa ningún cambio apreciable en la constante de celdilla.

Las zeolitas CuY muestran un ligero aumento de  $a$ , pero no aparece estar relacionado con la concentración de iones  $Cu^{2+}$ , pues, tras el aumento inicial,  $a$  permanece prácticamente constante. La explicación puede radicar en el hecho de que en la zeolita NaY, el ión  $Na^+$  en la posición S(I) tiende a estar más próximo a tres de los oxígenos O(3) que a los otros tres que completan la coordinación (3). Esta tendencia, que puede influir en la reducción de distancias en el prisma hexagonal desaparece cuando se realiza el intercambio con cationes cobre.

En las zeolitas CeCuY estudiadas, con 60%  $Ce^{3+}$ , presentaron la redistribución de densidad electrónica con el aumento en S(I) y S(I'), por lo que no se nota ningún cambio en  $a$ , además de que por lo observado en las zeolitas de cobre este catión no parece provocar cambios en la constante de celdilla.

## BIBLIOGRAFIA

1. L. MERCADER. Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, 1975.
2. L. MERCADER y J. SORIA. En publicación.
3. J. MARTI. Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, 1976.
4. GUINIER. Universidad de Freiburg, 1973.
5. LSUCRE. Universidad de Freiburg, 1973.
6. E. M. FLANIGEN y H. KHATAMI, Adv. Chem. Soc. 101, p. 201 (1971).
7. R. G. MILKEY. Am. Mineralogist 45, 990 (1960).
8. J. SCHERZEN, J. L. BASS y F. D. HUNTEN. J. Phys. 79, 1194 (1975).

## ABSTRACT

*Interchanged zeolites with rare earth ions are very usefull for the industry due to their acidity. Previous studies showed a little acidity on copper interchanged zeolites. Nevertheless a cerium interchanged zeolite show less acidity than this sample with a few copper added. Same effect have been observed for the catalytic activity in the O-xilene isomerization. Ir and X-ray techniques have been used to determine structural changes on NaY zeolite, when interchanged with copper, cerium or both.*

C. TENORIO  
L. KATAN  
H. ESPAILLAT

Escuela de Química  
Facultad de Ciencias, Univ. Central de Venezuela  
Caracas  
VENEZUELA

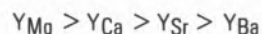
## MEDIDAS DE ACIDEZ DE ZEOLITAS «X» INTERCAMBIADAS CON METALES DEL GRUPO II-A MEDIANTE LA ADSORCION DE AMONIACO A LAS TEMPERATURAS DE REACCION\*

## MEASUREMENTS OF THE ACIDITY OF ZEOLITES «X» EXCHANGED WITH METALS OF THE II-A GROUP, BY ADSORCION OF AMMONIA AT DIFFERENT REACTION TEMPERATURES

*Se estudia la acidez de zeolitas «X» intercambiadas con metales del grupo II-A, mediante la adsorción de amoníaco utilizando la técnica termogravimétrica. Las cantidades de agua quimisorbidas, el número total de sitios ácidos y la fuerza de la acidez promedio aumentan con la densidad de carga del catión intercambiado. Existe una correlación entre la fuerza promedio de acidez y la energía de activación para la isomerización del n-pentano. Se comparan los resultados con los obtenidos con zeolita «Y» intercambiada con los mismos metales.*

### 1. INTRODUCCION

En trabajos anteriores, se estudió la relación existente entre la acidez medida con indicadores coloreados de Hammett (1) y la actividad isomerizante de zeolitas «X» e «Y» intercambiadas con metales del grupo II-A (2, 3) observándose que existía una buena correlación entre la acidez y la actividad catalítica. Sin embargo, dadas las limitaciones del método de Hammett se consideró útil poner a punto un método que pudiese medir la acidez de cualquier tipo de catalizador. Para ello se ha escogido la adsorción de amoníaco a altas temperaturas, y para su estandarización se estudió en un trabajo anterior (4) las zeolitas «Y» intercambiadas con metales del grupo II-A, correlacionando la acidez con la actividad isomerizante del n-pentano, utilizando los datos experimentales de Bravo y Katán (2). Se encontró que el número total de sitios ácidos de las zeolitas intercambiadas, aumenta a medida que disminuye el radio iónico o aumenta la densidad de carga, siguiendo el orden:



La fuerza de acidez promedio de estas zeolitas también varía de la misma forma, encontrándose que existe una correlación entre esta fuerza promedio y la energía de activación para la isomerización del n-pentano, observándose que a medida que aumenta el número de los sitios ácidos fuertes, disminuye la energía de activación.

En este trabajo se estudia la adsorción de amoníaco sobre zeolitas «X» sódicas intercambiadas con metales del grupo II-A (50 % de intercambio), empleando las técnicas termogravimétricas en un sistema de manipulación de gases. Se ha escogido este sólido por pertenecer a la misma familia de las zeolitas «Y» es decir a la familia de las faujasitas (5) (6), lo que hace que el estudio se lleve a cabo sobre estructuras cristalinas iguales, y donde se varía la naturaleza química de las mismas. Sin embargo, se ha procurado que en el intercambio se logre el mismo número de sitios activos teóricos (7). Un estudio comparativo de la acidez medida por medio de este método, de ambos tipos de zeolitas, será llevado a cabo.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

El equipo experimental así como el procedimiento experimental para la medida de la acidez fueron descritos en un trabajo anterior (4), solamente se describirá aquí las propiedades de la zeolita «X» estudiada:

Zeolita 13-X de fórmula  $Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}$  de la División Linda de la Unión Carbide Co., la cual presente la siguiente composición química en peso:

Sustancia	%
SiO <sub>2</sub>	46,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,2
Na <sub>2</sub> O	21,0

El contenido de agua de la zeolita sódica a temperatura ambiente, es aproximadamente del 7 % en peso. Esta zeolita fué intercambiada en aproximadamente un 50 % con metales del grupo II-A. El procedimiento de intercambio fué llevado a cabo según método descrito anteriormente (2), luego del intercambio las muestras fueron sometidas a secado a 120 °C en una estufa al vacío durante 12

\* Trabajo de investigación subvencionado por CONICIT.

horas y calcinando a 480°C durante 8 horas.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 3.1. PRUEBAS CON ZEOLITAS «X» SÓDICAS

Con el objeto de demostrar que la zeolita «X» sódica que se utilizó para preparar las zeolitas intercambiadas con metales del grupo II-A, no presentaba ninguna acidez, se colocó en presencia de 200 mm/Hg de amoníaco y luego se procedió a desorber a 200 °C, no observándose adsorción química del amoníaco en las medidas llevadas a cabo.

#### 3.2. DESORCIÓN DE AGUA

En la figura 1, se presentan las curvas de desorción del agua químicamente adsorbida en función de la temperatura. Para que los datos fuesen comparables, se graficó la relación  $\Delta m/M$  versus T, siendo  $\Delta m$  la variación de agua a una temperatura dada, tomando el peso inicial el correspondiente a la muestra degasificada durante cuatro horas a la temperatura de 24°C. El peso de la muestra degasificada a 450°C es M.

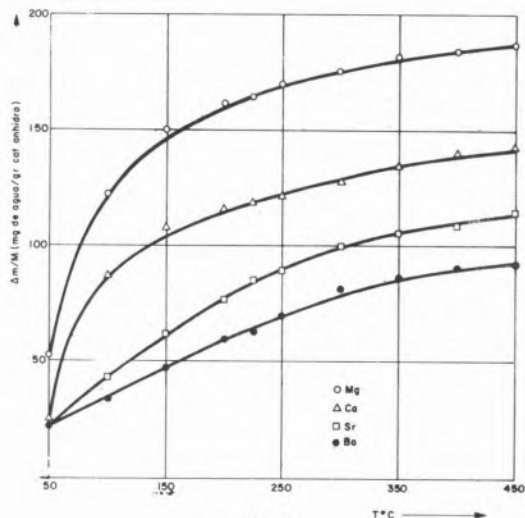


Fig. 1

Se puede observar que todas las zeolitas intercambiadas se acercan a la pérdida total del agua químicamente adsorbida al llegar a la temperatura de 450°C, siendo las cantidades de agua retenida distintas para cada zeolita, y en el siguiente orden :

$$X_{Mg} > X_{Ca} > X_{Sr} > X_{Ba}$$

Comparando estos resultados con los obtenidos con la zeolita «Y» intercambiada con los mismos cationes (4), se puede notar que la zeolita «X» intercambiada con Mg tiene un comportamiento similar a la zeolita «Y» intercambiada con el mismo metal; por el contrario las zeolitas «Y» intercambiadas con Ca, Sr y Ba presentan siempre y en todos los intervalos de temperatura, una retención menor de agua.

#### 3.3. ISOTERMA DE ADSORCIÓN

En la figura 2, se representa la cantidad de amoníaco adsorbido sobre la zeolita intercambiada con Mg, en función de la presión del

mismo. Como se observa, a medida que aumenta la presión de amoníaco hasta 15 mm/Hg, la curva se comporta siguiendo una relación directamente proporcional, explicada por la ley de Henry, entre esta presión y la de 60 mm/Hg la curva presenta la forma tipo Langmuir. En ese punto ya se ha formado la monocapa y comienza a formarse la policapa. A partir de 80 mm/Hg se aprecia la condensación capilar del amoníaco.

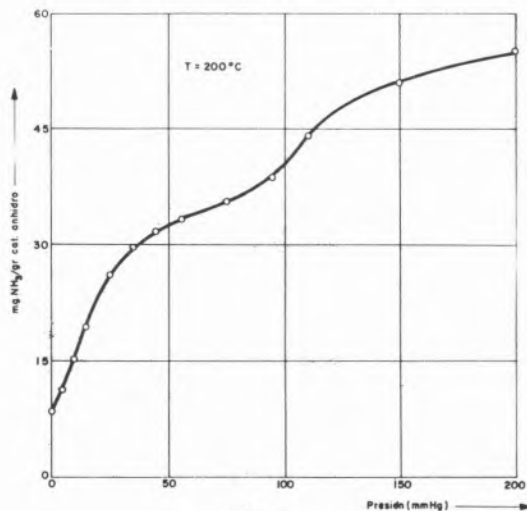


Fig. 2

La gráfica es muy similar a las del tipo IV según Brunauer, Demming y Teller (8) para sólidos altamente porosos. Dado que la zeolita «X» intercambiada con Mg es la que presenta mayor acidez (3), se utiliza una presión de 200 mm/Hg de amoníaco, para garantizar una saturación de los sitios ácidos de esta y de las demás zeolitas estudiadas.

La isoterma de adsorción de la zeolita «Y» intercambiada con Mg (4), presenta características parecidas a la isoterma descrita en este estudio, sin embargo la evolución de aquella se encuentra entre los tipos II y IV. Así mismo las cantidades retenidas en la zeolita  $X_{Mg}$  son menores que las retenidas en la zeolita  $Y_{Mg}$ .

#### 3.4. DESORCIÓN DE AMONÍACO A DIFERENTES TEMPERATURAS

En la figura 3, se representa las miliequivalentes de amoníaco a las diferentes temperaturas, por gramo de catalizador anhidro a 450°C, que quedan químicamente adsorbidas. Para poder comparar la distribución de la fuerza ácida de los diferentes catalizadores, se ha dividido en tres regiones térmicas, teniendo en cuenta que los sitios ácidos que retienen amoníaco a más altas temperaturas, se consideran que poseen mayor fuerza ácida.

Así, las regiones serán las siguientes :

- De 200°C a 300°C
- De 300°C a 400°C
- De 400°C en adelante

El orden encontrado en cuanto a la acidez total medida a 200 °C es:

$$X_{Mg} > X_{Ca} > X_{Ba} > X_{Sr}$$

El mismo orden es encontrado en forma similar para las tres regiones

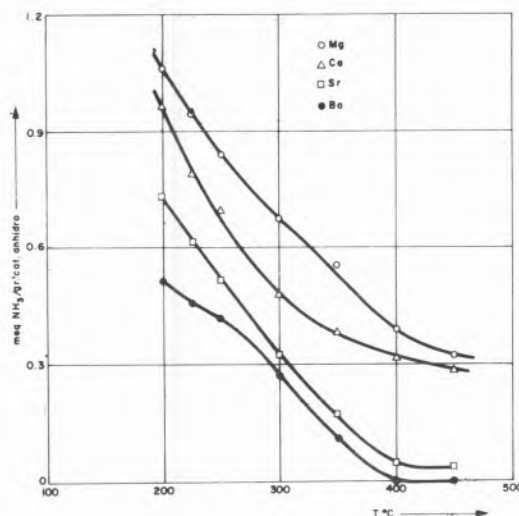


Fig. 3

térmicas anotadas anteriormente.

En todas las zeolitas, el número de sitios ácidos en la primera región (200–300 °C), se presenta en un porcentaje que oscila entre 36 % a 56 %. En la segunda región (300–400 °C), el porcentaje de sitios oscila entre 16 % y 52 %. En la última región o sea de 400 °C en adelante, el porcentaje de sitios de las zeolitas «X» intercambiadas con Mg y Ca respectivamente, es el de un 35 %, mientras que la zeolita intercambiada con Sr posee un 6 % y la intercambiada con Ba no presenta acidez.

Comparando estos resultados con los obtenidos con la zeolita «Y» intercambiada con los mismos cationes (4), se tiene que el orden encontrado en cuanto a la acidez total para los diferentes cationes intercambiados, fué similar al obtenido con las zeolitas «X», y se mantiene para las tres regiones térmicas anotadas anteriormente. Se puede observar que la zeolita «Y» intercambiada con Mg, presenta mayor número de sitios ácidos que la zeolita «X» intercambiada con Mg, observándose así mismo una distribución de acidez diferente. Las zeolitas «X» e «Y» intercambiadas con Ca poseen una distribución de sitios ácidos similar. En cuanto a las zeolitas «Y» intercambiadas con Sr y Ba se observa que su acidez es menor que la correspondiente a las zeolitas «X» intercambiadas con los mismos cationes.

### 3.5. DISCUSION DE RESULTADOS

Al contrario de lo que sucede con las zeolitas «Y», las cantidades de agua retenidas químicamente para las zeolitas «X» intercambiadas con los diferentes cationes estudiados, es diferente para cada una de ellas. Se puede observar que esta adsorción de agua, al igual que la acidez para las zeolitas «X» depende de la densidad de carga del catión, aumentando ambas con dicha densidad.

Si se compara la acidez para las zeolitas «X» e «Y» se puede concluir que para una misma zeolita, la acidez aumenta a medida que disminuye el radio iónico y aumenta la densidad de carga del catión. En efecto, en la tabla 1 se presenta la acidez medida a 200 °C, el radio iónico y la densidad de carga para los diferentes cationes utilizados en el intercambio. Al comparar las zeolitas «X» e «Y» intercambiadas con un mismo catión se observan resultados no esperados. En efecto, si bien ambas zeolitas intercambiadas con Mg y

Ca presentan un resultado previsible de una mayor acidez para la zeolita «Y» que para la «X», basado en resultados anteriores de medidas de acidez con indicadores coloreados y en cuanto a la actividad para isomerizar el n-pentano (7), lo mismo no se obtiene con los otros cationes. En efecto, los resultados citados anteriormente, muestran que las zeolitas «X» intercambiadas con dichos cationes presentan una mayor energía de activación, menor actividad y menor acidez medida con indicadores de Hammett que las zeolitas «Y».

Tabla 1

Cationes	Acidez total mg NH <sub>3</sub> /g		Radio iónico	Dens. carga	Energ. «Y» kcal/mol	Activ. «X»
	Zeolita Y	Zeolita X				
Mg	1,374	1,071	0,66	3,03	21,7	29,8
Ca	1,036	0,968	0,98	2,04	24,1	34,8
Sr	0,305	0,735	1,12	1,78	26,6	39,2
Ba	0,155	0,521	1,34	1,34	31,4	44,6

Estos resultados indican que es conveniente seguir investigando en el sentido de observar si hay una correlación entre la acidez de los catalizadores medidos por este método y la actividad catalítica en que intervienen los mismos, antes de considerar que la acidez medida por este método es la correspondiente a la de los sitios ácidos que intervienen en el acto catalítico.

### BIBLIOGRAFIA

1. I. P. HAMMETT, H. DEYMP; J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1966).
2. O. BRAVO, L. KATÁN; III Symposium Iberoamericano de Catálisis (1972).
3. V. OPPELTZ, L. KATÁN; IV Symposium Iberoamericano de Catálisis (1974).
4. H. ESPAILLAT, L. KATÁN; IV Symposium Iberoamericano de Catálisis (1974).
5. D. W. BRECK; J. Chem. Educ., 41, 678 (1964).
6. L. BROUSSARD y D. P. SCHOMAKER; J. Am. Chem. Soc., 82, 1041 (1960).
7. L. KATÁN; Estudio comparado de la acidez y actividad catalítica en Zeolitas «X» e «Y» intercambiadas con metales del grupo II-A, U. C. V. (1972).
8. BRUNANER, DEMING Y TELLER; J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).

## ABSTRACT

*The acidity of «X» zeolites exchanged with metals of the II-A group is studied measuring the adsorption of ammonia by the thermogravimetric technique. The amounts of chemisorbed water, the total amount of acid sites and the average acid strength increase along with the charge density of the exchanged cation. A correlation is found between the average acid strength and the energy of activation for the isomerization of n-pentane. A comparison is made of the present result with those obtained on «Y» zeolite exchanged with the same metals.*

## DISCUSSION

A. CORTES ARROYO : Es reversible o no la adsorción de  $\text{NH}_3$  a esas temperaturas ?

C. TENORIO : Si se baja la temperatura la adsorción vuelve a llevarse a cabo en presencia de amoníaco.

A. CORTES ARROYO : Sufre alguna alteración química o estructural la zeolita durante la adsorción de  $\text{NH}_3$  ?

C. TENORIO : No lo se durante la adsorción, pero despues de la adsorción se vió que no sufría ningún cambio estructural ni química, solamente queda el amoníaco adsorbido.

HANNELORE VINEK

H. NOLLER

MARIA EBEL

Institut für Physikalische Chemie  
und Institut für Technische Physik  
der Technischen Universität Wien  
A-1060 Getreidemarkt 9  
Wien  
AUSTRIA

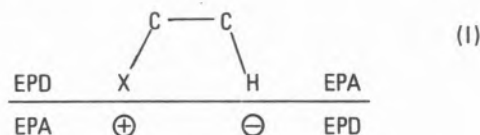
## IMPORTANCIA DE LA TECNICA XPS EN LA CATALISIS DEMOSTRADA CON ELIMINACIONES SOBRE COMPUESTOS DE Mg

## IMPORTANCE OF XPS TECHNIQUE FOR CATALYSIS SHOWN WITH ELIMINATIONS OVER Mg COMPOUNDS

Usando la técnica XPS se determinaron las energías de electrones en orbitales interiores de unos compuestos de Mg. De los valores obtenidos se deduce información acerca de las fuerzasceptoras y dadoras (de pares de electrones) de los sitios activos para reacciones de eliminación. La fuerza aceptora del Mg es mayor en MgHPO<sub>4</sub> que en MgSO<sub>4</sub>, lo que concuerda con la mayor actividad del MgHPO<sub>4</sub>. La selectividad del MgO para la deshidrogenación se refleja en la baja fuerza aceptora del Mg y la alta fuerza dadora del O. La enorme actividad de MgX y MgY se explica por una fuerza aceptora excepcionalmente alta del Mg y una fuerza dadora relativamente grande del O. Se establece una regla que ayude a predecir e interpretar la variación de la población electrónica alrededor de un átomo determinado en diferentes compuestos y de aquí de la fuerza aceptora o dadora y las propiedades catalíticas.

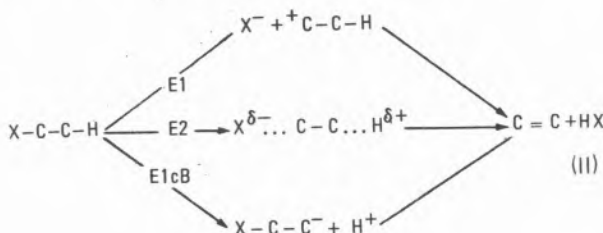
## 1. INTRODUCCION

El modelo de interacción entre el catalizador y el reactante, que ha resultado ser más satisfactorio para discutir eliminaciones sobre catalizadores polares, es el siguiente (1):



en el cual  $\oplus$  y  $\ominus$  son los sitios activos, en este caso un catión y un anión. Un catión es un sitio ácido o sea aceptor de pares de electrones (= EPA = electron pair acceptor), un anión es un sitio básico o sea dador de pares de electrones (= EPD = electron pair donor).

Los mecanismos que usualmente se toman en consideración para eliminaciones se ven indicados en el siguiente esquema



Entre los factores que determinan la actividad y la selectividad (el mecanismo) de un catalizador son los más importantes las fuerzas aceptoras y dadoras (de pares de electrones) de los sitios activos. Un sitio aceptor fuerte debería favorecer un mecanismo E1, por empezar este con la separación del enlace C-X, un sitio dador fuerte un mecanismo E1cB, el cual empieza con la separación del enlace C-H, mientras que un mecanismo E2 requiere que las dos interacciones entre el reactante y el catalizador sean de intensidad semejante.

Las dos interacciones indicadas en I son enlaces coordinativos. Fué demostrado por Gutmann (2) que la formación de tal enlace debilita los enlaces adyacentes, por ejemplo la formación del enlace catión-X debilita el enlace C-X. Esto nos deja ver claramente la función clave de las fuerzas aceptoras y dadoras de los sitios activos. A fin de estimar la fuerza aceptoras de diferentes cationes la razón  $e/r$  ( $e$  = carga eléctrica,  $r$  = radio) ha resultado ser útil, en particular cuando se trata de los grupos A de la tabla periódica. A base de este concepto se logró interpretar tanto la actividad como las propiedades mecanísticas de sales y zeolitas (1). Sin embargo, es mucho más difícil comparar un ion determinado en distintos compuestos, por ejemplo Mg<sup>2+</sup> en MgO, MgSO<sub>4</sub>, MgHPO<sub>4</sub>, MgX, MgY etc. En tales casos XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) es una técnica sumamente poderosa para enterarse de las fuerzas aceptoras y dadoras de los iones de un catalizador. Demostrar esto es el objeto de este trabajo.

La información más importante para finalidades catalíticas es la que se deriva de la energía E<sub>B</sub> de enlace (binding energy) de electrones de orbitales interiores. E<sub>B</sub> se obtiene midiendo la energía cinética E<sub>K</sub> de electrones emitidos de una muestra irradiada por

rayos X monocromáticos, de acuerdo con la ecuación:

$$E_B = h\nu - E_K$$

$E_B$  varía (aunque poco) en función de la población electrónica alrededor de un átomo (o ion) y es, por tanto, un indicador del carácter iónico y, por consiguiente, de la fuerza aceptora o dadora. Se sugiere la regla general de que un aumento de la población electrónica debería disminuir la energía  $E_B$  y vice versa. Considerando un catión, la disminución de  $E_B$  indica la disminución del carácter catiónico y, por tanto, de la fuerza aceptora. En el caso de un anión, una disminución de  $E_B$  indica un aumento del carácter aniónico y, por tanto, de la fuerza dadora. En cambio, un aumento de  $E_B$  de un catión indica una mayor fuerza aceptora, un aumento de  $E_B$  de un anión indica una menor fuerza dadora.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las zeolitas intercambiadas por Mg se prepararon a partir de NaX o NaY de la Union Carbide. Para realizar el intercambio, 5 g de NaX o NaY fueron puestos en soluciones de  $MgSO_4$  de un volumen de 500 ml y diferentes concentraciones, que se hicieron diluyendo hasta llegar a 500 ml las cantidades indicadas en la tabla 1 de una solución de partida que contenía 2.1 g de Mg en un litro.

**Tabla 1**  
Preparación de las zeolitas intercambiadas

Zeolita	Volumen (en ml) de la solución de partida	Temp. °C	Duración (en horas) del tratamiento	Grado de intercambio (en % de sodio intercambiado)
MgNaX I	30	25	5	19
MgNaX II	200	25	5	49
MgNaX III	250	100	3	56
MgNaY I	25	25	5	32
MgNaY II	100	25	5	51
MgNaY III	100	100	3	61

Todas las muestras fueron secadas al vacío durante 10 horas a 120 °C.

Además, se estudiaron los siguientes compuestos:

MgHPO <sub>4</sub>	puriss. Riedel-De-Haen AG, Hannover, Alemania.
MgSO <sub>4</sub>	p. A. Merck, Darmstadt, Alemania.
MgO	fue preparado a partir de una solución acuosa de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> precipitado el hidróxido con NH <sub>3</sub> y calcinando el precipitado a 500 °C durante 10 horas
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p. A. Merck, Darmstadt, Alemania
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	COK 84 Aerosil, Degussa, Frankfurt/M, Alemania.

Para las medidas espectroscópicas se utilizó un aparato Mc Pherson 36 (radiación K<sub>α</sub> de Mg, 1253.6 eV). La señal C 1s (285 eV) fue usada para la calibración.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de las energías de enlace están indicados en la tabla 2

(error experimental ± 0.2 eV), la cual nos permite interpretar muchos detalles del comportamiento catalítico en reacciones de eliminación (X = halógeno, OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), siempre teniendo en cuenta las interacciones indicadas en la estructura I. Es probable que, en la mayoría de los casos discutidos a continuación, la interacción catión-X tenga mas importancia y determine las características del proceso (1).

**Tabla 2**  
Energías de enlace (en eV) de zeolitas intercambiadas por Mg y algunos otros compuestos

Substancia	Mg 2p	Na 2p	Al 2p	Si 2p	O 1s
NaX	—	29.5	72.5	100.5	530.5
MgNaX I	—	30.1	72.4	100.8	530.9
MgNaX II	50.2	29.4	72.9	100.7	530.6
MgNaX III	49.9	—	72.5	100.5	530.8
NaY	—	30.0	72.6	98.7	531.1
MgNaY I	49.5	29.8	72.7	100.9	531.0
MgNaY II	49.7	29.5	72.6	100.7	530.9
MgNaY III	49.9	—	73.2	101.4	531.2
MgNaY II*	54.7	31.5	73.1	101.5	530.9
MgO	48.0	—	—	—	530.2
MgSO	48.8	—	—	—	531.2
MgHPO	49.4	—	—	—	531.5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	29.2	—	—	530.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> mezcla mecánica	—	—	73.5	102.5	532.2

\* La muestra fue tratada a 300 °C durante 4 horas.

Todos los catalizadores son activos en la deshidrohalogenación y la deshidratación, pero solamente las zeolitas y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalizan la reacción de craqueo (X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). En todo caso, los compuestos con Na, ya que no tienen sino cationes monovalentes, son mucho menos activos que los demás. Esto se explica de inmediato con la razón e/r la cual es mucho menor para el Na<sup>+</sup> (r = 0.95 Å) que para el Mg<sup>2+</sup> (r = 0.65 Å). Correspondientemente, la fuerza aceptora de Na<sup>+</sup> es mucho menor que la de Mg<sup>2+</sup> y por tanto la actividad.

### MgO, MgSO<sub>4</sub>, MgHPO<sub>4</sub>

En MgHPO<sub>4</sub>, la energía Mg 2p es mayor que en MgSO<sub>4</sub>, indicando que la población electrónica alrededor del Mg en MgHPO<sub>4</sub> es menor y por consiguiente la fuerza aceptora mayor. A esto corresponde perfectamente la mayor actividad del MgHPO<sub>4</sub>: la deshidratación de butanol comienza a una temperatura mucho mas baja (alrededor de 100 °C) sobre el MgHPO<sub>4</sub>.

Pasando al MgO, tanto la energía Mg 2p como la O 1s es relativamente baja, indicando una fuerza aceptora relativamente pequeña, pero una fuerza dadora bien grande. MgO es el aceptor mas débil y el dador mas fuerte de los tres catalizadores (MgO es el compuesto mas básico y menos ácido). El comportamiento catalítico cambia profundamente: mientras que sobre MgSO<sub>4</sub> y MgHPO<sub>4</sub> se observa solamente la deshidratación de butanol, es la deshidrogena-



ción la que predomina sobre MgO, la deshidratación no pasa del 4 % de la conversión total a 350°C. Otra característica del MgO es que la olefina mas favorecida en la deshidratación del 2-butanol es el 1-buteno. Esta orientación hacia la olefina terminal (orientación Hofmann), que siempre va acompañada de la deshidrogenación, fue observada por Lundeen y Hoozer (3) sobre una serie de óxidos del tercero y cuarto grupo de la tabla periódica. Hace poco, Thomke (4) logró comprobar un mecanismo E1cB sobre ThO<sub>2</sub>, que es uno de los óxidos de Lundeen y Hoozer. El comportamiento catalítico del ThO<sub>2</sub> es muy similar al de MgO. El valor de la energía 0 1s en ThO<sub>2</sub>, reportado por Sergushin et al. (5), es de 530.2 eV, y es semejante al valor de MgO. Obviamente el comportamiento catalítico viene mayormente determinado por la gran fuerza dadora de estos óxidos, lo que hace probable que la interacción anión-H sea la que determina las propiedades del sistema. Claro que en tal caso el hidrógeno mas ácido (con la mayor fuerza aceptora), que es el unido con un carbono primario, es el mas favorecido en la eliminación. Cabe mencionar que los demás óxidos estudiados por Lundeen y Hoozer con propiedades parecidas a las del ThO<sub>2</sub> poseen todos una energía 0 1s muy baja, lo que indica una fuerza dadora muy alta.

#### 4. ZEOLITAS

Las zeolitas tienen una actividad extraordinaria (respecto a referencias, véase (1)). La reacción de craqueo, la cual requiere centros muy ácidos y no se observa sobre MgSO<sub>4</sub> o MgHPO<sub>4</sub>, se produce fácilmente sobre MgX y MgY, ya a temperaturas considerablemente mas bajas que sobre sílice-alúmina. Considerando las energías Mg 2p en zeolitas se ve que son las mas altas de todos los compuestos de Mg, indicándonos una fuerza aceptora enorme. Después de calcinar MgNaY II a 300 °C dicha energía llega a un valor casi increíble, otra vez muy bien de acuerdo con el resultado experimental de que la actividad de zeolitas aumenta después de quitarles el agua. El agua actúa como dador de electrones y reduce la fuerza aceptora del Mg<sup>2+</sup>.

El mismo fenómeno se observa con el sodio, cuya energía Na 2p es marcadamente mayor en las zeolitas que en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mostrando también un aumento sorprendente después del tratamiento térmico. Es por razones como estas que nosotros no creemos que los centros activos en zeolitas sean sitios ácidos del tipo Brønsted, sino que estamos convencidos que son los cationes intercambiables.

La gran actividad de los cationes es debida también a que el número de coordinación es solamente tres en los sitios denominados SII y SIII, los que son los catalíticamente activos. Interesantemente, la energía 0 1s tiende a valores bastante bajos, indicando una fuerza dadora relativamente grande, lo que tal vez contribuya también a la actividad enorme de las zeolitas. Advuértase que la fuerza dadora es mucho mayor que la de la sílice-alúmina, aunque no tan grande como la de MgO.

En cuanto a Al y Si, el resultado mas importante es que, en las zeolitas, la fuerza aceptora de ambos es considerablemente menor que en sílice-alúmina. Por tanto nosotros somos de la opinión que ni el uno, ni el otro puede actuar como sitio activo en zeolitas.

#### 5. REGLA GENERAL PARA ESTIMAR LAS POBLACIONES ELECTRONICAS

Comparando espinelas con los óxidos componentes se encontró (6)

que la población electrónica de Al es mayor en espinelas que en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que les da a las espinelas una menor actividad catalítica para eliminaciones y pronuncia mas el mecanismo E2 (7). La explicación es que, en la competencia por los electrones, el Mg pierde y el Al gana. Generalizando esto se puede decir que, al formarse un compuesto entre dos óxidos con cationes de diferente valencia, el catión de mayor valencia gana electrones a expensas del de menor valencia. Esta regla que no requiere ningunos cálculos sofisticados, nos parece ser muy útil para estimar el efecto de adiciones, por ejemplo promotores, a catalizadores.

Apliquemos este concepto a zeolitas considerándolas como compuestos de varios óxidos. Como los iones intercambiables (Mg, Na) están en competencia con Si y Al, deben perder electrones y su fuerza aceptora debe ser mayor que por ejemplo en MgO, MgSO<sub>4</sub>, etc. o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente. Al y Si ganan electrones y deben tener mas que en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es lógico asumir que los electrones quitados a los cationes intercambiables van repartidos entre todos los demás átomos. Las cifras de oxígeno enseñan que este tiene mas electrones que en SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero, obviamente, menos que en MgO.

Por ser el número de iones intercambiables menor en zeolitas Y que en X, la población electrónica de la Y debería ser menor que la de X. Esto sería una explicación obvia de la mayor actividad de la Y. Las cifras de la tabla 2 no reflejan esto. Sin embargo, suponemos que esto sea debido al hecho de no estar secas las muestras.

#### AGRADECIMIENTO

Estamos muy agradecidos al Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung por ponernos a disposición el aparato Mc. Pherson ESCA 36.

#### REFERENCIAS

1. H. NOLLER y W. KLADNIG, *Cat. Rev.*, 13(2), 149 (1976).
2. V. GUTMANN, *Coord. Chem. Rev.* 15, 207 (1973).
3. A. J. LUNDEEN y R. V. HOOZER, *J. Org. Chem.* 32, 3386 (1967).
4. K. THOMKE, *Proc. 6th Internat. Congr. Catalysis*, London (1976).
5. N. P. SERGUSHIN et al., *ESCA Symposium Reinhartsbrunn (DDR)* 55, (1975).
6. H. VINEK y M. EBEL, *Z. Physik. Chem.* NF 99, 145 (1976).
7. H. VINEK y H. NOLLER, *Z. Physik. Chem.* NF 102, 255 (1976).

## ABSTRACT

*Using the XPS technique the binding energies in some compounds of Mg were determined. Considering these values to be indicative of the electron pair acceptor (EPA) and donor (EPD) strength of the catalytically active sites, obvious relations to the catalytic behaviour of these compounds in elimination reactions can be derived. The EPA strength of Mg in MgHPO<sub>4</sub> is higher than that in MgSO<sub>4</sub>, in agreement with the higher activity of MgHPO<sub>4</sub>. The selectivity of MgO for dehydrogenation is reflected in a low EPA strength of Mg and a high EPD strength of O. The enormous activity of MgX and MgY is explained by an exceptionally high EPA strength of Mg and a relatively high EPD strength of O. A rule is proposed to predict and interpret the electron population of a given atom in various compounds and hence the EPA or EPD strength and catalytic behaviour.*

## DISCUSSION

M. BOUDART : As shown by C. D. WAGNER, the use of XPS data is greatly improved by the so-called Auger parameter which is the difference between the energy of a XPS peak and of an Auger peak for the same element. Have you attempted to use such Auger parameters in your work ?

H. NOLLER : No, we have not unfortunately. However, I would like to emphasize that we only compare variations of XPS values with variations of catalysis behaviour. So it is not so important to have the exact XPS values. Meanwhile, we have considered a lot of XPS data and compared them with catalytic results applying our mechanistic concepts, of course. Until now we have not found any serious exception, in which our way of interpretation would not have been applicable. We have not only used results of our own, but also of other authors. Thus we consider this surprisingly good agreement to be a confirmation of both the usefulness of our mechanistic concepts and the reliability of XPS data rather than fortuitous agreement.

Anyway, since the differences of the XPS values, on which our arguments are based are so small, every improvement of the reliability would be important. Therefore, I am very grateful for your suggestion.

F. FIGUERAS : La deshydratation des alcools étant considérée comme une réaction ionique (2<sup>nd</sup> classe de Roginskii) et la deshydrogénation comme une réaction radicalaire (1<sup>er</sup> classe de Roginskii), le fait que MgO qui est un solide acido-basique, catalyse la deshydrogénation ne peut-il être dû aux impuretés du solide, par exemple le fer ?

H. NOLLER : En cuanto a reacciones radicales sobre catalizadores siempre me ha costado trabajo entender y aceptar la argumentación. Hasta tener argumentos mas convincentes estoy mas bien dispuesto a asumir que reacciones catalíticas, inclusive la deshidrogenación, sean iónicas, o sea heterolíticas, a lo menos en la mayoría de los casos. Quisiera llamar la atención sobre el hecho de que todos los óxidos que, a partir del 2-butanol, dan preferencia al buteno-1 (orientación Hofmann), igual al MgO, catalizan asimismo la deshidrogenación (véase Ref. 3 y 4).

Nosotros interpretamos el favorecimiento del buteno-1 como indicativo de un mecanismo E1cB(oE<sub>2</sub> con una tendencia considerable hacia E1cB), a saber que el primer paso consiste en la ruptura del enlace  $\beta$ -C-H. La coincidencia del mecanismo E1cB con la deshidrogenación nos hace pensar en que la deshidrogenación empiece con el mismo paso que la deshidratación (en caso de un mecanismo E1cB), formándose primero un enol, el cual se rearregla a la cetona. Tenemos evidencias experimentales en favor de esta idea. Interesantemente óxidos con cationes grandes (por ejemplo ThO<sub>2</sub>) favorecen mas la deshidratación, óxidos con cationes pequeños (MgO) mas la deshidratación. Esto posiblemente tiene que ver con que la distancia entre  $\alpha$ -H y  $\beta$ -H es menos que la entre O y  $\beta$ -H. No me parece probable que en todos esos casos la deshidrogenación sea debida a impurezas. Mas bien creemos que eso es debido a la gran fuerza dadora de aquellos óxidos, la cual se da a conocer en los valores bajos de la energía O<sub>1s</sub> (valores por debajo de 531 o hasta 530 eV, véase ref. 5).

P. CANESSON  
 C. DEFOSSE\*  
 R. I. DECLERCK-GRIMEE  
 B. DELMON

Groupe de Physico-Chimie Minérale et de Catalyse  
 Place Croix du Sud, 1  
 B 1348, Louvain-la-Neuve  
 BELGIQUE

# CARACTERIZACION DE LA SUPERFICIE DE CATALIZADORES POR X.P.S.

## X.P.S. CHARACTERIZATION OF SURFACES OF CATALYSTS

El estudio por espectroscopía X. P. S. de catalizadores de hidrosulfuración (Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) muestra que la sulfuración por H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S transforma al óxido MoO<sub>3</sub> en MoS<sub>2</sub>. Esta transformación es prácticamente total, esté el molibdeno solo en la superficie de la alúmina o bien con el cobalto. El mismo tratamiento (H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S) transforma una parte del óxido de cobalto en Co<sup>0</sup> en los catalizadores Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en tanto que en los catalizadores Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la sulfuración transforma una parte del cobalto en Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y solo el cobalto sulfurado interviene en la reacción de hidrosulfuración. También es posible, mediante la X. P. S., diferenciar la señal del nitrógeno de la anilina adsorbida químicamente sobre una zeolita HY, la que presenta una acidez de Brønsted o de Lewis. Existe una relación cuantitativa entre la intensidad de la señal N<sub>1s</sub> de la piridina adsorbida químicamente y la intensidad de las bandas correspondientes del espectro infrarrojo.

## 1. INTRODUCCION

La espectroscopía fotoelectrónica (E. S. C. A. o X. P. S.) es una de las técnicas físicas más adaptadas para el estudio de las superficies de los catalizadores. En efecto, ella es sensible a todos los elementos excepto al hidrógeno y la posición exacta de un pico de un elemento dado es función de la carga de este elemento, así permite determinar la composición elemental y la valencia de los elementos. Además, el camino libre medio recorrido por los electrones emitidos en el interior de la muestra estudiada es muy pequeño y la señal obtenida es característica de los 15 o 30 primeros Å de la superficie. La técnica da entonces, todos los datos necesarios sobre el estado de la superficie de la muestra, lo que es fundamental en catálisis. En esta comunicación se presentan algunos ejemplos de aplicaciones de X. P. S. en catálisis. Este trabajo forma parte del programa general de las investigaciones efectuadas en nuestro laboratorio sobre catalizadores de hidrosulfuración e hidrotamiento.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de X. P. S. han sido registrados mediante un espectrómetro Vacuum Generators E. S. C. A. 2, el que posee un ánodo de aluminio (hν = 1486,6 eV). Un acumulador de espectros, Tracor Northern NS 560, permite registrar repetidas veces una zona determinada del espectro y de esta manera se mejora la relación señal/ruido de fondo. Las condiciones de pretratamiento y de ensayos catalíticos de los catalizadores de hidrosulfuración han sido detallados en el trabajo (1). Los detalles experimentales concernientes a las zeolitas aparecen en trabajos recientes (2, 3).

Tabla 1  
 Características principales de los catalizadores  
 Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, series A y B

Catalizadores	% MoO <sub>3</sub> (en peso)	% CoO (en peso)	AREA <sup>2</sup> m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Actividad relativa	Actividad intrínseca relativa
A <sub>1</sub>	14,9	1,0	152	46	30
A <sub>2</sub>	13,4	2,3	153	51	33
A <sub>3</sub>	14,7	3,1	151	100	66
A <sub>4</sub>	13,0	4,4	148	78	53
A <sub>5</sub>	14,3	7,0	134	60	45
A <sub>6</sub>	15,3	8,1	135	49	36
A <sub>7</sub>	14,5	14,6	110	58	67
A <sub>8</sub>	21,8	3,8	121	71	59
A <sub>9</sub>	23,4	8,3	106	67	63
A <sub>10</sub>	21,4	12,7	103	39	38
-----					
A <sub>2</sub> - 700	13,4	2,2	104	37	36
A <sub>4</sub> - 700	13,3	4,5	131	54	41
A <sub>6</sub> - 700	15,3	8,5	110	59	54
-----					
B <sub>1</sub>	6,3	4,7	142	27	19
B <sub>2</sub>	11,6	4,8	142	38	27
B <sub>3</sub>	15,0	4,7	130	36	28
B <sub>4</sub>	19,4	4,4	125	31	25
-----					
B <sub>1</sub> - 700	6,3	4,7	133	32	24
B <sub>3</sub> - 700	16,7	4,9	126	38	30

Los catalizadores Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co<sub>1</sub> a Co<sub>4</sub>) y Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mo<sub>1</sub> a Mo<sub>3</sub>) han sido preparados por impregnación de una alúmina γ (210 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) a partir de soluciones de nitrato de cobalto o

\* Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

heptamolibdato de amonio y enseguida calcinados a 500 °C en presencia de aire. Las composiciones % (en peso) de los catalizadores, después de la calcinación, son respectivamente de 2,48; 4,41; 7,17 y 13,92 % para la serie Co<sub>1</sub> a Co<sub>4</sub>, y de 8,95; 15,11 y 21,67 % para la serie Mo<sub>1</sub> a Mo<sub>3</sub>. Las características de los catalizadores Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son resumidas en la tabla 1.

Serie A: Mo depositado en primer lugar. Calcinación a 500°C entre las dos impregnaciones. Calcinación final de los catalizadores A<sub>1</sub>-A<sub>10</sub> efectuada a 500°C y de los catalizadores A<sub>2,4,6</sub> a 700 °C.

Serie B: Co depositado en primer lugar. Calcinación efectuada entre las impregnaciones a 500°C para B<sub>1</sub>-B<sub>4</sub>, y a 700°C para B<sub>1,3</sub>-700. Calcinación final a 500 °C.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. CATALIZADORES Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Estas muestras han sido estudiadas en su forma óxido y también después de haberlas sometido a la reducción-sulfuración. Además la muestra Co<sub>2</sub>, de composición 4,41 % de Co, ha sido estudiada

después de la reducción con H<sub>2</sub>. Esta última ha sido calcinada otra vez a 700°C antes de ser estudiada de nuevo en su forma óxido y en su forma reducida-sulfurada. Los datos que tienen que ver con la posición de los picos son resumidos en las tablas 2 y 3. La figura 1 muestra los espectros de cobalto.

Se puede ver en la figura 1, concerniente a la muestra Co<sub>2</sub>, que un tratamiento con H<sub>2</sub> da un segundo pico de pequeña intensidad correspondiente a una segunda especie de cobalto. Este pico se desplaza 3,8 eV en la dirección de energía de enlace más baja; al mismo tiempo el pico correspondiente a la especie principal se desplaza 0,6 eV en la dirección de energía de enlace más alta. Este último desplazamiento se observa también cuando esta misma muestra es estudiada en su forma óxido después de la calcinación efectuada a 700°C. Se observa que después del tratamiento con H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S el pico desplazado en la dirección de energía de enlace más baja aparece con mayor intensidad. En el texto designaremos a este último pico como CoA y como CoB el pico que se encuentra a 780,2 eV y que es el único que existe cuando el catalizador está en su forma óxido.

En el caso de los catalizadores Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> todo el molibdeno es afectado por un tratamiento H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S. En efecto, de la tabla 2 se puede observar que el nivel 3d del molibdeno se desplaza aproximadamente de 4 eV en la dirección de energías de enlace más bajas.

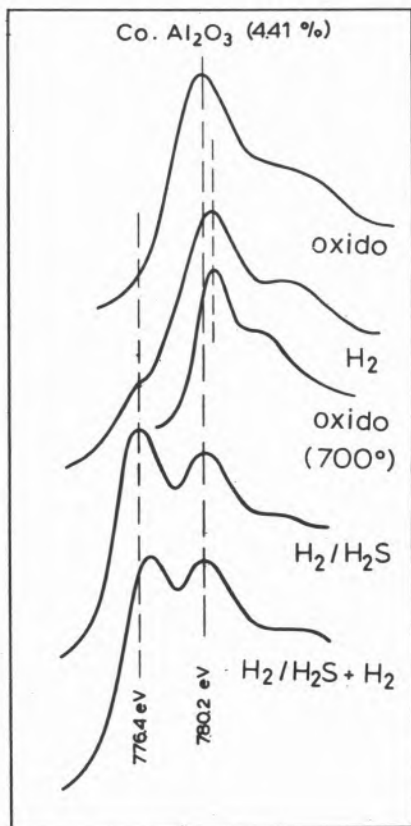


Fig. 1

Evolución del espectro del cobalto (nivel Co 2P 3/2) en función de los distintos pretratamientos para las muestras Co<sub>2</sub>.

Tabla 2

Energía de enlace para las muestras Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(referencia: Al 2s = 118,0 eV)

Muestra	% MoO <sub>3</sub>	Tratamiento	Mo 3d 3/2 eV	Mo 3d 5/2 eV	S 2p eV	Al 2p eV	O 1s eV
Mo <sub>1</sub>	8,95	oxydo	234,3	231,7	161,15	73,1	530,35
		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	230,9	227,8			73,25
Mo <sub>2</sub>	15,11	oxydo	234,4	231,55	160,65	73,3	530,05
		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	230,55	227,5			73,15
Mo <sub>3</sub>	21,67	oxydo	234,5	232,0	160,8	73,1	530,55
		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	230,55	227,5			73,2

Tabla 3

Energía de enlace para el caso de las muestras CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Referencia Al<sub>2</sub>S = 118,0 eV),

Muestra	% CoO	Tratamiento	Co 2P 3/2 A eV	Co 2P 3/2 B eV	Satélite eV	S 2p eV	Al 2p eV	O 1s eV	
Co <sub>1</sub>	2,48	oxydo	776,35	780,2	784,35	159,7	73,25	530,25	
		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S		779,95	-			73,25	530,05
Co <sub>2</sub> -500	4,41	oxydo	776,35	780,0	784,85	159,8	73,2	530,2	
		H <sub>2</sub>		780,7	785,3			73,3	530,4
		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S		780,2	-			73,2	530,3
		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S+H <sub>2</sub>		777,0	780,1			159,7	73,05
Co <sub>2</sub> -700	4,41	oxydo	777,05	781,25	786,05	159,7	73,1	530,3	
		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S		781,3	786,25			73,15	530,2
Co <sub>3</sub>	7,17	oxydo	776,55	780,35	785,5	160,0	73,2	530,55	
		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S		780,15	-			73,15	530,35
Co <sub>4</sub>	13,92	oxydo	776,3	780,55	786,85	159,7	72,85	530,2	
		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S		779,6	-			72,85	530,4

#### 3.2. CATALIZADORES Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En esta serie, la posición de los distintos niveles energéticos no varía en nada con respecto a aquella observada en los catalizadores

precedentes salvo en el caso del cobalto. Después de la reducción-sulfuración, el pico CoA se encuentra a 777,3 eV, es decir 2,9 eV más bajo que el pico del CoB y toda la cantidad de CoA que aparece después de la sulfuración varía de un catalizador a otro, como se puede apreciar en la tabla 4.

**Tabla 4**  
**Composición de la superficie de los catalizadores Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de la sulfuración**

Catalizador	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>	A <sub>7</sub>	A <sub>8</sub>	A <sub>9</sub>	A <sub>10</sub>
Co total	0,133	0,307	0,414	0,587	0,934	1,081	1,948	0,507	1,108	1,695
Mo	1,035	0,931	1,02	0,903	0,993	1,063	1,007	1,514	1,626	1,487
CoA	0,083	0,180	0,255	0,306	0,562	0,689	1,227	0,306	0,736	1,110
CoB	0,050	0,127	0,159	0,226	0,372	0,392	0,721	0,201	0,372	0,585
CoA/CoB	1,66	0,142	1,60	1,60	1,51	1,76	1,70	1,52	1,98	1,90

Catalizador	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	A <sub>2-700</sub>	A <sub>8-700</sub>	B <sub>1-700</sub>
Co total	0,627	0,641	0,627	0,587	0,294	0,601	0,627
Mo	0,438	0,806	1,042	1,348	0,931	0,924	0,438
CoA	0,376	0,422	0,386	0,368	0,114	0,223	0,231
CoB	0,251	0,219	0,241	0,219	0,180	0,378	0,396
CoA/CoB	1,50	1,93	1,6	1,68	0,63	0,59	0,58

### 3.3. ACIDEZ DE LAS ZEOLITAS

Antes de empezar el estudio de los catalizadores de hidrotretamiento depositados sobre zeolitas, hemos tratado de ver las posibilidades que tiene el X. P. S. en este campo. Esto tiene gran importancia, pues es imposible obtener datos útiles con las técnicas clásicas (como son el I. R., el dosaje con indicadores coloreados) con sólidos fuertemente coloreados como son los catalizadores de hidrotretamiento después de la sulfuración.

La adsorción de la anilina a temperatura ambiente sobre zeolitas HY, previamente desgasada a distintas temperaturas (300°C, 400°C, 500°C, 600°C), muestra que la posición de la señal del nivel N<sub>1s</sub> del nitrógeno es función de la temperatura de tratamiento (tabla 5).

**Tabla 5**  
**Descomposición de la señal del nitrógeno: intensidad y posición de los distintos niveles de las muestras HY + anilina (referencia C<sub>1s</sub> = 283,5 eV).**

Muestra	Pretatamiento	N <sub>1s</sub>		Al <sub>2p</sub>	Intensidades relativas		
		1	2		1	N <sub>1s</sub> 2	Al <sub>2p</sub>
1	ninguno	403,3		74,9	0,43		0,19
2	24 H. 100°C aire	403,4	401,5	75,1	0,40	0,07	0,15
3	300°C en vacío seguido de anilina	402,9		74,9	0,23		
4	400°C en vacío seguido de anilina	402,8	400,9	75,1	0,16	0,03	0,15
5	500°C en vacío seguido de anilina	403,0	400,9	75,1	0,18	0,05	0,21
6	600°C en vacío seguido de anilina	403,0	400,7	75,1	0,04	0,26	0,19
7	900°C, 24 H aire		400,9	75,2		0,08	0,47

Datos análogos han sido obtenidos por adsorción química de la piridina sobre estas mismas muestras.

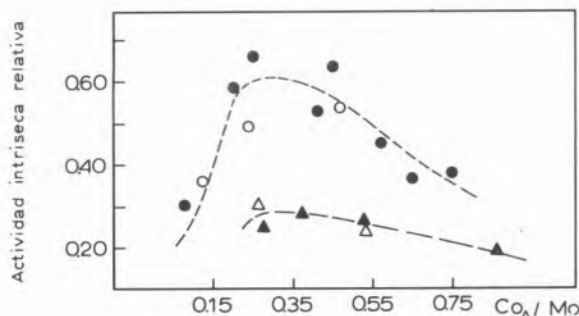
## 4. DISCUSION

### 4.1. CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION

El tratamiento de los catalizadores de hidrodesulfuración efectuado con H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S muestra que todo el molibdeno es afectado ya sea estando éste solo sobre la alúmina (catalizadores Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o bien en presencia de cobalto. El desplazamiento del doblete 3d corresponde a aquel obtenido con MoO<sub>3</sub> y MoS<sub>2</sub>. Se puede entonces concluir que prácticamente todo el molibdeno de estos catalizadores se encuentra bajo la forma de MoS<sub>2</sub>. Sin embargo, la relación entre la intensidad de los picos (3d<sub>5/2</sub> / 3d<sub>3/2</sub>) muestra que los iones Mo<sup>4+</sup> no están solos. Las tentativas de descomponer los picos han permitido poner en evidencia la existencia de los compuestos MoO<sub>2</sub> o MoO<sub>3</sub> residual. Se puede, entonces, atribuir esta asimetría a pequeñas cantidades de Mo<sup>5+</sup> que se encuentran rodeados de sulfuros. Tales iones han sido observados en los catalizadores masivos MoS<sub>2</sub>-Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (4).

La distancia de 3,8 eV que separa las dos especies CoA y CoB, observada en los catalizadores Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después del tratamiento con H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, corresponde a la distancia observada entre Co<sup>0</sup> y CoO (5). Se puede pensar, entonces, que una parte del cobalto puede reducirse a metal por el tratamiento sulfurante. La otra parte (CoB) quedaría rodeada de oxígeno, siendo su estado de oxidación de Co<sup>2+</sup> (o de Co<sup>3+</sup>). En cuanto al desplazamiento del pico CoB en 0,5 eV observado en el caso del catalizador Co<sub>2</sub> después del tratamiento con hidrógeno o después de la calcinación a 700°C, bien podría ser el resultado de la reducción del Co<sup>3+</sup> superficial a Co<sup>2+</sup> con hidrógeno o de la alta temperatura que lleva a la formación de un pseudo-aluminato de cobalto (6).

En los catalizadores Co-MoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> queda siempre un poco de CoB que no se sulfura a 400°C. Este podría ser un cobalto incluido en sitios tetrahédricos de la alúmina en forma de pseudo-aluminato de cobalto. La otra parte del cobalto (CoA) tiene una energía de enlace correspondiente a la del mismo elemento en el compuesto Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Es interesante señalar que existe una relación entre la actividad catalítica y la composición superficial de la fase activa (fig. 2) cuando se tiene en cuenta solamente el CoA. El máximo de la actividad catalítica se encuentra mas o menos en la misma composición de aquellos catalizadores preparados por comaceración (7) o depositado sobre sílice (8). Pero no se observa ninguna relación si se toma en cuenta el cobalto total o el cobalto no sulfurado (CoB).



**Fig. 2**  
**Variación de la actividad intrínseca relativa en función de la relación CoA/Mo para los catalizadores Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Calcinación a 500°C.**

## 4.2. ACIDEZ DE ZEOLITAS

De los resultados de la tabla 5 se puede notar que la señal del nivel 1s del nitrógeno se desplaza en 2 eV en la dirección de las energías de enlace más bajas cuando la temperatura inicial de tratamiento es superior a 500 °C. Como esta temperatura corresponde a la temperatura de transformación de los centros ácidos protónicos en centros Lewis, significa que es posible diferenciar por X. P. S. estos dos tipos de acidez. Además, la intensidad de la señal del nitrógeno es proporcional a la cantidad de la base adsorbida químicamente. Medidas cuantitativas, en el caso de la piridina químicamente adsorbida, conducen a los mismos resultados. De la figura 3 se puede concluir que el X. P. S. permite efectuar, en este caso, una medida cuantitativa de la acidez superficial: se observa una buena relación entre la intensidad del pico del X. P. S. del nivel  $N_{1s}$  del nitrógeno y la intensidad de las bandas de absorción en infrarrojo tanto en el caso de una acidez de Brönsted como en el caso de una acidez de Lewis.

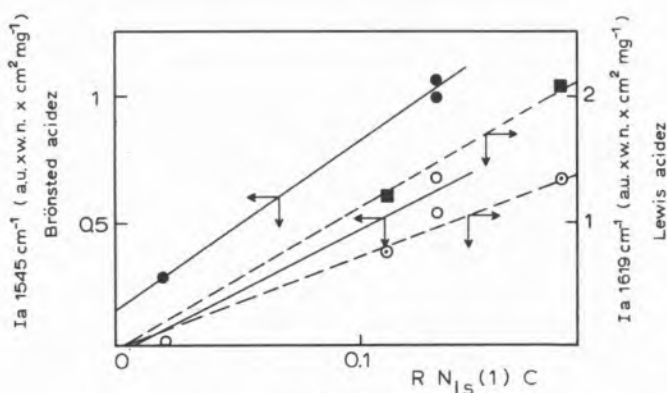


Fig. 3

Relación cuantitativa entre las intensidades  $RN_{1s}$  en X.P.S. y las intensidades de absorción en I. R. para los centros ácidos de Brönsted y de Lewis.

Incidentalmente podemos señalar que otro efecto interesante puede ser puesto en evidencia mediante el X. P. S. La tabla 5 muestra que la intensidad del pico  $Al\ 2p$  es doble cuando la estructura cristalina de la zeolita es destruida por un calentamiento a 900°C. Este hecho ha sido señalado en un trabajo (9), y muestra que las zeolitas no tienen una composición homogénea: la superficie externa es más rica en sílice. En la zona analizada, la concentración de este elemento es más o menos el doble de la concentración en la masa.

## BIBLIOGRAFIA

1. R. M. FRIEDMAN, R. I. DECLERK-GRIMEE, J. J. FRIPIAT, J. Electron Spectrosc., 5, 437 (1974).
2. C. DEFOSSÉ, R. M. FRIEDMAN, J. J. FRIPIAT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1513 (1975).
3. C. DEFOSSÉ, P. CANESSON, J. Phys. Chem., en prensa.
4. P. CANESSON, P. GRANGE, C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C., 281, 758, (1975).
5. R. I. DECLERCK-GRIMEE, resultados no publicados.
6. J. P. BONNELLE, J. GRIMBLLOT, A. D'HHYSSER, J. Electron Spectrosc., 7, 151 (1975).

7. P. CANESSON, B. DELMON, G. DELVAUX, P. GRANGE, J. M. ZABALA, The Origin of Synergy between  $MoS_2$  and  $Co_3S_8$  in Hydrotrating Catalysts. Vth International Congress on Catalysis. Londres (1976).
8. P. GAJARDO, R. I. DECLERCK-GRIMEE, G. DELVAUX, P. OLODO, J. M. ZABALA, P. CANESSON, P. GRANGE, B. DELMON, J. Less Common Metals, 54, 311 (1977).
9. J. F. TEMPERE, D. DELAFOSSE, J. P. CONTOUR, Chem. Phys. Letters, 33, 95 (1975).

## ABSTRACT

Hydrodesulfurization catalysts (Co-Mo- $Al_2O_3$ ) have been studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy (X. P. S.) Sulfurization by  $H_2-H_2S$  converts almost completely the oxide  $MoO_3$  to  $MoS_2$ , cobalt being present or not in the supported molybdenum catalysts. For Co- $Al_2O_3$  catalysts, the same treatment by  $H_2-H_2S$  leads to a partial reduction of cobalt oxide to  $Co^0$ . At the opposite, sulfurization of the Co-Mo- $Al_2O_3$  systems produces a partial conversion of cobalt to  $Co_3S_8$  which is the active species for hydrodesulfurization.

Position of  $N_{1s}$  level of aniline adsorbed on HY zeolites has been proved to depend on the nature of the acide sites, namely Brönsted or Lewis. The intensity of the  $N_{1s}$  level of chemisorbed pyridine has been quantitatively correlated with the absorption intensity of the corresponding I. R. bands.

## DISCUSSION

J. CUNNINGHAM: My question to Dr. Defossé concerns the extent of coverage of the aniline species on the surface of the alumina-silicate samples for which they noted their 2 eV «shift» in the X.P.S. peak of  $N_{1s}$ .

As I understood the data in their talk, they attributed this «shift» to the aniline being bound ortho hydroxyl<sup>-</sup> containing surface sites on alumina silicates outgassed at temperatures below 500 °C, whereas aniline was chemisorbed ortho dehydroxylated sites for alumina silicates outgassed at 600 °C.

I am interested in this point in order to compare the sensivity and reliability of this procedure relative to shifts of infra-red or electron spin resonance spectra observed for adsorbed species.

C. DEFOSSÉ: For the results presented here, absorption took place at room temperature so that the surface was saturated. However, it is possible to monitor pyridine at must lower coverages. Indeed similar experiments have been conducted in our laboratory on amorphous silico-aluminas. In this case, the sample was outgassed at 100°C after room temperature adsorption. The density of acid sites in function of the weight % in  $Al_2O_3$  has been determined both by IR and X.P.S. for the whole composition range. Excellent agreement is observed between the two methods and the average density of acid sites is 0.5/100 Å<sup>2</sup> of surface area. As regards to the reliability of the shift, it mainly depends on the reliability of the binding energy reference used. In our case, the  $Si_{2p}$  level of framework silicon has been successfully used. If the  $C_{1s}$  line is used, great care must be taken because of the uncertainty concerning the origin of this contamination carbon. In the other hand, the gold decoration technique is not suitable in this case either, since it can modify the surface.

E. DOMINGUEZ BURON

M. MACIAS MATEOS

J. CANÉ BALLART

Centro de Investigación Cros  
Avd. Congreso Eucarístico, s/n  
Badalona (Barcelona)  
ESPAÑA

## ESTUDIOS DE ADSORCION EN CATALIZADORES POR CROMATOGRAFIA DE GASES

## ADSORPTION STUDIES ON CATALYSIS BY GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUES

*Se han determinado los calores de adsorción del n-pentano, n-hexano, n-heptano y 1-hexeno por cromatografía gas-sólido en geles de sílice y sílice-alúmina modificadas con sales. Se han estudiado los efectos que sobre los calores de adsorción tienen el tipo de modificador y la forma de preparación del catalizador.*

## 1. INTRODUCCION

Las propiedades fisicoquímicas de geles de sílice y de sílice-alúmina modificados con sales metálicas, han sido determinadas por cromatografía gas-sólido para el estudio de adsorbentes selectivos en la separación de hidrocarburos (1-6) y, debido a las propiedades catalíticas de estos adsorbentes, como elemento importante para una correcta interpretación del efecto catalítico (7-11) ya que permite la determinación de los parámetros fisicoquímicos en las condiciones operativas del catalizador.

El objeto del presente trabajo, ha sido determinar la variación en las propiedades de adsorción de hidrocarburos sobre geles de sílice y sílice-alúmina modificados con sales metálicas, así como estudiar la influencia del método de preparación.

Para ello se han determinado los calores de adsorción, siguiendo el procedimiento de elución cromatográfica a distintas temperaturas (7,12). El volumen de retención está relacionado con el calor de adsorción según la siguiente ecuación (13):

$$\log V_R^0 = a - \frac{\Delta H}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T_c}$$

Representando los  $\log V_R^0$  en función de  $\frac{1}{T_c}$  se obtiene una línea recta de cuya pendiente se puede calcular el calor de adsorción.

A partir de los volúmenes de retención, se ha determinado la contribución del grupo metileno a la energía libre de Gibbs molar parcial, como una idea de la polaridad del adsorbente (10), siguiendo un criterio análogo al desarrollado por Novák y otros (14) para comparar la polaridad de fases líquidas y predecir el comportamiento de columnas en cromatografía gas-líquido.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. PREPARACION DE CATALIZADORES

En la preparación de los distintos catalizadores se siguieron los siguientes procedimientos:

#### 2.1.1. GELES DE SILICE MODIFICADOS CON SALES METALICAS

Método A: Se partió de gel de sílice Scharlau Ge 035 sobre la que se depositó la sal metálica por el procedimiento de evaporación rotatoria. Para evitar la adhesión de la sal a las paredes de vidrio del evaporador (15), el catalizador se sacó del rotavapor antes de la evaporación total del disolvente y se terminó de secar lentamente en una bandeja de polietileno.

Método B: El gel de sílice se preparó neutralizando silicato sódico con ácido clorhídrico. Sobre el gel lavado, se depositó la sal por evaporación rotatoria.

Método C: Se preparó un sol de ácido polisilícico (16), pasando una disolución de silicato sódico por una columna conteniendo resina ácida Lewatit s-100 de Bayer. La sal metálica, en disolución acuosa, se adicionó al sol recién preparado y la disolución resultante se vertió en bandejas de polietileno y dejó en reposo hasta su gelificación.

Método D: Análogo al anterior. El gel una vez obtenido se agitó fuertemente antes de secar.

### 2.1.2. GELES DE SILICE-ALUMINA MODIFICADOS CON SALES METALICAS

Método E: Los geles se prepararon (17), disolviendo sulfato de aluminio en ácido clorhídrico y neutralizando posteriormente con silicato sódico. Sobre el gel lavado se depositó la sal por evaporación rotatoria.

### 2.2. DETERMINACIONES CROMATOGRAFICAS

Se utilizaron un cromatógrafo de gases Varian Aerograph modelo 2800 y un Carlo Erba Fractorap modelo 2350, equipados ambos con doble detector de conductividad térmica. Se utilizó un registrador Varian A-25 y un integrador Hewlett-Packard 3370 B.

Se emplearon columnas de vidrio de 2 m. de longitud y 3 mm. de diámetro interior que se llenaron de catalizador con un tamaño comprendido entre 45-60 mallas ASTM y se acondicionaron a 200°C con un flujo de helio 30 ml/min durante 12 horas.

Se determinaron los volúmenes de retención corregidos (12) para el n-pentano, n-hexano, n-heptano y 1-hexeno a temperaturas comprendidas entre 200°C y 170°C.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Se ha estudiado la influencia del método de preparación del catalizador en las propiedades adsorbentes del mismo. En la tabla 1, se expresan los calores de adsorción para el n-pentano y n-hexano en distintos catalizadores a base de sílica-gel modificados con el 4% de Cl<sub>2</sub>Co. Los valores más elevados, en los calores de adsorción, corresponden a los catalizadores en los que el cloruro de cobalto se incorporó íntimamente a la estructura del gel, disolviéndose en el sol del ácido polisilícico antes de su gelificación. H. E. Swift y E. R. Black (16) observaron en catalizadores de aluminosilicatos de níquel o cobalto sintéticos, un incremento en el área superficial así como una actividad catalítica mayor para reacciones de hidrocarburos ligeros, cuando el níquel o cobalto se incorporan a la estructura del soporte durante su preparación.

**Tabla 1**  
Sílicas gel modificadas con 4% Cl<sub>2</sub>Co.  
Efecto preparación.

Método de preparación	-ΔH <sub>ads</sub> (kcal/mol)		-ΔG (CH <sub>2</sub> ) (kcal/mol)
	170° - 200°C		
	n-Pentano	n-Hexano	200°C
A	7.2	8.4	0.55
B	7.2	8.2	0.52
C	7.7	9.0	0.64
D	8.5	10.2	0.64

Análogamente se observa en la tabla 1 una mayor polaridad, expresada en términos de -ΔG (CH<sub>2</sub>) para los catalizadores en los que el cobalto se incorporó antes de la gelificación.

Los mismos efectos sobre el calor de adsorción y polaridad se han observado en sílicas gel modificadas con nitrato de plata o con cloruro de cobalto (II) y cloruro de níquel (II), dependiendo de la preparación del catalizador.

**Tabla 2**

Sílicas gel modificadas con sales de Ag<sup>+</sup>, Co<sup>++</sup> y Ni<sup>++</sup>  
Efecto preparación.

Sal metálica	Método de preparación	-ΔH <sub>ads</sub> (kcal/mol)		-ΔG (CH <sub>2</sub> ) (kcal/mol)
		170° - 200°C		
		n-Pentano	n-Hexano	200°C
2% NO <sub>3</sub> Ag	A	5.5	6.5	0.46
2% NO <sub>3</sub> Ag	C	6.6	7.5	0.47
2% Cl <sub>2</sub> Co <sup>+</sup>				
2% Cl <sub>2</sub> Ni	A	6.8	7.9	0.50
2% Cl <sub>2</sub> Co <sup>+</sup>				
2% Cl <sub>2</sub> Ni	C	8.8	10.5	0.66

El efecto que tiene sobre los calores de adsorción del n-pentano, n-hexano y n-heptano la sílica-gel modificada con distintas sales metálicas se resume en la tabla 3. Todos los catalizadores se prepararon impregnando el adsorbente, sílica-gel Scharlau, por evaporación rotatoria. Los valores más bajos en los calores de adsorción corresponden a las sílicas gel modificadas con sales de plata y magnesio. Se aprecia por otra parte que la incorporación de Hg (II) aumenta los calores de adsorción. Con objeto de estudiar mejor el efecto de la sal de Hg (II) se ha determinado el calor de adsorción del 1-hexeno en dichos catalizadores y calculado los valores -ΔG (CH<sub>2</sub>) y -ΔG (1-hexeno-hexano). Tabla 4.

**Tabla 3**  
Geles de sílice modificadas con sales metálicas.  
Calores de adsorción.

Sales metálicas	-ΔH <sub>ads</sub> (kcal/mol)			
	170° - 200°C			
	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	1-Hexeno
Sin modificar	8.5	9.8	12.1	12.1
4% Cl <sub>2</sub> Co	7.2	8.4	10.0	10.5
2% NO <sub>3</sub> Ag	5.5	6.5	7.5	
2% SO <sub>4</sub> Mg	5.7	6.7	7.1	
2% Cl <sub>2</sub> Co, 2% Cl <sub>2</sub> Ni	6.8	7.9	8.7	
2% Cl <sub>2</sub> Co, 2% Cl <sub>2</sub> Ni, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	9.5	10.0	11.3	11.7
2% Cl <sub>2</sub> Ni, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	8.0	9.5	10.3	11.5
2% Cl <sub>2</sub> Co, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	8.9	9.9	10.8	11.3

**Tabla 4**  
Geles de sílice modificadas con sales metálicas.  
Selectividad 1-Hexeno

Sal metálica	-ΔG (CH <sub>2</sub> )	-Δ(ΔG) <sup>a</sup>	Selectividad	-Δ(ΔH <sub>ads</sub> ) <sup>a</sup>
	kcal/mol	kcal/mol		
	200°C	200°C		
Sin modificar	0.59	0.57	96.6	2.3
4% Cl <sub>2</sub> Co	0.55	0.48	87.3	2.1
2% Cl <sub>2</sub> Ni, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	0.80	0.45	75.0	2.0
2% Cl <sub>2</sub> Co, 2% Cl <sub>2</sub> Ni, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	0.53	0.36	67.9	1.7
2% Cl <sub>2</sub> Co, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	0.80	0.40	66.7	1.4

a. Diferencias (1-hexeno - n-hexano)



En la elución de un adsorbato en un adsorbente, el volumen de retención está determinado por la entalpía de adsorción, entropía de adsorción y área superficial (18) de acuerdo con la ecuación:

$$\ln V_R^0 = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} + \ln A$$

Tanto el calor de adsorción como la entropía de adsorción, dependen de la naturaleza de las fuerzas específicas y no-específicas que intervienen (19). En el caso de n-alcanos tienen lugar únicamente interacciones no-específicas (fuerzas de dispersión e inductivas), mientras que con hidrocarburos etilénicos existen fuerzas específicas debidas a la formación de enlaces  $\pi$ - complejos entre la superficie y las moléculas del gas (1,4,20). Los valores  $-\Delta G(CH_2)$  no nos dan en este caso una idea de la selectividad del catalizador frente a un doble enlace etilénico. Los valores de selectividad de la tabla 4 se han calculado de acuerdo con la ecuación:

$$S = 100 \frac{\Delta G(1\text{-hexeno-hexano})}{\Delta G(CH_2)}$$

Este criterio adoptado para el cálculo de la selectividad es análogo al de Rohrschneider (21), basado en los índices de retención de Kovats. La selectividad de la sílica gel para el doble enlace etilénico, desciende al modificarla con las sales de Co (II), Ni (II) y Hg (II). Se observa también que esta disminución de selectividad va acompañada con una menor diferencia entre los calores de adsorción del 1-hexeno y n-hexano. Tanto el gel de sílice modificado con Co (II) y Hg (II), como el modificado con Ni (II) y Hg (II) tienen el mismo valor de  $-\Delta G(CH_2)$ . Sin embargo, es más selectivo al doble enlace etilénico el último, mayor  $-\Delta G(1\text{-hexeno-n-hexano})$ .

En las tablas 5 y 6 se comparan los calores de adsorción del n-pentano, n-hexano, n-heptano y 1-hexeno en geles de sílice-alúmina con distintas proporciones de  $Al_2O_3$ , sin modificar y modificadas con un 4 %  $Cl_2Co$ . La sal de cobalto se depositó sobre el soporte por evaporación rotatoria. En ambos casos se observan para la relación molar 20 los valores más bajos en los calores de adsorción así como de polaridad ( $-\Delta G(CH_2)$ ). No se calcularon los calores de adsorción para el n-hexeno, exceptuando para la relación 20, ya que se observó en las demás transformación del mismo durante su elución. Y. Amenomiya y R. J. Cretanovic (22) observaron en la dimerización del etileno en geles de sílice-alúmina un máximo de actividad específica por centros y un mínimo de energía de activación para una concentración de alúmina del 35 % molar.

**Tabla 5**  
Geles de sílice-alúmina.  
Calores de adsorción

moles $SiO_2$	$-\Delta H_{ads}$ (kcal/mol)				$-\Delta G(CH_2)$ (kcal/mol)
	170°C - 200°C				
moles $Al_2O_3$	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	1-Hexeno	200°C
1	8.7	9.7	12.7	-	0.60
10	8.8	9.5	10.7	-	0.54
20	7.0	8.1	9.3	11.2	0.50
30	7.9	8.7	9.6	11.2	0.50
Gel de sílice	8.5	9.8	12.1	12.1	0.59

**Tabla 6**  
Geles de sílice-alúmina modificadas con 4 %  $Cl_2Co$ .  
Calores de adsorción.

moles $SiO_2$	$-\Delta H_{ads}$ (kcal/mol)				$-\Delta G(CH_2)$ (kcal/mol)
	170°C - 200°C				
moles $Al_2O_3$	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	1-Hexeno	200°C
1	9.1	10.7	12.8	-	0.66
20	8.4	9.8	10.0	13.0	0.51
30	9.1	10.0	10.7	-	0.56

Los geles de sílice-alúmina modificados con cloruro de cobalto, presentan calores de adsorción y polaridad más elevada que los correspondientes geles sin modificar. Estos efectos son contrarios a los observados en la sílica gel modificada con cloruro de cobalto, tabla 7. Al eluir 1-hexeno en los geles de sílice modificados con 7 y 10 % de  $Cl_2Co$  se observó transformación. E. F. Barry y N. H. C. Cooke (5) han observado así mismo fuertes interacciones al eluir 1-penteno y 2-hexeno en sílica gel modificada con un 10 % de  $Cl_2Co$ .

**Tabla 7**  
Geles de sílice modificados con  $Cl_2Co$ .  
Calores de adsorción.

% $Cl_2Co$	$-\Delta H_{ads}$ (kcal/mol)				$-\Delta G(CH_2)$ (kcal/mol)
	170°C - 200°C				
	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	1-Hexeno	200°C
0	8.5	9.8	12.1	12.1	0.59
1	8.3	9.4	10.8	11.3	0.59
4	7.2	8.4	10.0	10.5	0.55
7	7.6	9.0	10.6	-	0.61
10	7.6	9.0	10.3	-	0.59

## REFERENCIAS

1. C. S. G. PHILLIPS y C. G. SCOTT, *Advan. Anal. Chem. Instrum.*, 6, 121, (1967).
2. C. L. HARGROVE y D. T. SAWYER, *Anal. Chem.*, 40, 409 (1968).
3. D. F. CADOGAN y D. T. SAWYER, *Anal. Chem.*, 42, 190 (1970).
4. D. F. CADOGAN y D. T. SAWYER, *Anal. Chem.*, 43, 941 (1971).
5. E. F. BARRY y N. H. C. COOKE, *J. Chromatogr.*, 104, 161 (1975).
6. A. G. DATAR y P. S. RAMANATHAN, *J. Chromatogr.*, 114, 29 (1975).

7. P. E. EBERLY, JR., J. Phys. Chem., 65, 68 (1961).
8. V. R. CHOUDHARY y L. K. DORAISWAMY., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 10, 218 (1971).
9. N. C. SAHA y D. S. MATHUR, J. Chromatogr., 81, 207 (1973).
10. D. S. MATHUR, U. D. CHAUBEY y A. SINHA, J. Chromatogr., 99, 281 (1974).
11. L. FORTINA, A. MARANI, F. PINNA y P. TRAVERSO, La Chimia e l'industria, 57, 520 (1975).
12. S. A. GREENE y H. PUST, J. Phys. Chem., 62, 55 (1958).
13. K. ARITA, Y. KUGE, Y. YOSHIKAWA, Bull. Chem. Soc., Japan, 38, 632 (1965).
14. J. NOVAK, J. RUZICKOVA, S. WICAR y J. JANAK, Anal. Chem., 45, 1365 (1973).
15. N. H. C. COOKE y E. F. BARRY, J. Chromatogr. 101, 175 (1974).
16. H. E. SWIFT y E. R. BLACK, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 13, 106 (1974).
17. F. CALVO y E. HERMANA, Anal. de Quim., 65, 1081 (1969).
18. D. T. SAWYER y D. J. BROOKMAN, Anal. Chem., 40, 1847 (1968).
19. A. LYKOURGHOTIS, I. HADZISTELICOS y N. A. KATSANOS, J. Chromatogr. 110, 287 (1975).
20. A. V. KISELEV, YV. S. NIKITIN, R. S. PETROVA, K. D. SHCHERBAKOVA y YA. I. YASHIM, Anal. Chem., 36, 1526 (1964).
21. L. ROHRSCHEIDER, J. Chromatogr., 22, 6 (1966).
22. Y. AMENOMIYA y R. J. CVETANOVIC, J. Catal., 18, 329 (1970).

## ABSTRACT

*The adsorption heats of n-pentane, n-hexane, n-heptane and 1-hexene have been determined on salts modified silica and silica-alumina gels by gas-solid chromatography. The effects of the modifier and its preparation methods on the adsorption heats have been studied.*

## DISCUSSION

J. BLANCO : Quelle théorie est employée pour calculer la chaleur ?

E. D. BURON : À partir des formules fondamentales de chromatographie

$$\ln V_r^0 = \frac{\Delta H_{ad}}{RT} + \frac{\Delta S_{ad}}{R} + \ln A$$

E. LERNER : Quel est l'ordre de grandeur de l'erreur sur  $\Delta H$  ?

E. D. BURON : L'erreur maximum est de 10% selon la littérature; nous avons trouvé une erreur de 5 à 7%.

J. L. GARCIA FIERRO

J. A. PAJARES

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

C. S. I. C.

Serrano, 119

Madrid (6)

ESPAÑA

## ENERGETICA DE LA ADSORCION DE CO<sub>2</sub> SOBRE OXIDO DE ESCANDIO

## ENERGETICS OF CO<sub>2</sub> ADSORPTION ON SCANDIUM OXIDE

*Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta 500 Torr, han sido determinadas en un aparato gravimétrico en el intervalo de temperaturas -78 a 300 °C. La obtención de las isotermas es rápida, con recubrimientos altos. La isóbara a 100 Torr muestra un hombreamiento hacia los 200 °C. Espectros IR muestran que por encima de esta temperatura el CO<sub>2</sub> se quimisorbe formando dos especies carbonatadas: un carbonato simétrico y un carbonato superficial bidentado. El calor isostérico de adsorción disminuye rápidamente con recubrimiento creciente. Se han calculado las entropías diferenciales molares de adsorción a 250 °C, el CO<sub>2</sub> adsorbido mostrando características de una especie móvil bidimensionalmente. Por encima de 150 °C las isotermas se ajustan a un modelo de adsorción del tipo de Freundlich, con un calor medio de adsorción, Q<sub>g</sub> = 9,5 kcal . mol<sup>-1</sup> para un recubrimiento del 37 %.*

## 1. INTRODUCCION

La adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido estudiada experimentalmente mediante la realización de isotermas, utilizando un sistema gravimétrico que permite operar hasta presiones del orden de la atmosférica. Isotermas hasta una presión límite superior de 1 Torr, realizadas utilizando un sistema volumétrico han sido determinadas en un trabajo anterior (1).

El comportamiento como adsorbente del Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es muy poco conocido. Trabajos anteriores sobre adsorción de oxígeno y CO han sido realizados en este laboratorio (2). El óxido, muy estable, presenta en principio características propias de aislador — conductividad eléctrica baja, salto entre las bandas de energía en el orden de los 6 eV — y de tierra rara — estructura cristalina cúbica tipo C (3, 4). La adsorción del CO<sub>2</sub> sobre óxidos a temperaturas altas tiene lugar con la formación de especies superficiales tipo carbonato y bicarbonato. La identificación de las especies químicas formadas en la quimisorción de CO<sub>2</sub> sobre Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido lograda por aplicación de espectroscopía IR. Se han determinado las magnitudes de los calores y entropías de adsorción y la influencia del recubrimiento sobre estos valores. Finalmente, por análisis de los modelos de adsorción más probables, se obtienen consecuencias sobre la influencia que la heterogeneidad de la superficie del óxido ejerce sobre el proceso.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. ADSORBENTE Y GASES

El óxido de escandio utilizado como material de partida fue suministrado por Fluka AG con un contenido de 99,9 % de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en peso. Su contenido en impurezas es de 0,02 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,01 % Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y trazas de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO y SiO<sub>2</sub>. El tamaño medio de grano, determinado por microscopía electrónica, es de unas 2 μ, con una densidad aparente de 0,518 g.cm<sup>-3</sup>. Fotografías del polvo por microscopía de scanning, hasta 9000 aumentos, muestran una fuerte heterogeneidad superficial. Un difractograma de rayos X confirmó su estructura cristalina tipo C. Su superficie específica BET es de 16,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Un análisis térmico diferencial hasta 1050 °C no dio pico térmico alguno.

Este material de partida se prensó en forma de pastillas cilíndricas y se estabilizó térmicamente por calentamiento en un horno tubular durante 4 horas a 700 °C en corriente de aire. La superficie específica BET del polvo así tratado fue de 15,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, equivalente a un tamaño de radio medio de poro, para poros cilíndricos, de unos 75 Å.

El CO<sub>2</sub>, 99,998 % de pureza en volumen, fue suministrado por SEO (Sociedad Española del Oxígeno). Su introducción en el aparato se hizo tras lavado prolongado y condensación en una trampa sumergida en nitrógeno líquido, destilando y recogiendo solamente la fracción media. El helio, 99,995 % de pureza, utilizado en las correcciones en el aparato gravimétrico fue también suministrado por SEO.

### 2.2. APARATOS

Las isotermas de adsorción se realizaron en un aparato gravimétrico construido en vidrio pyrex que utiliza una electrobalanza Cahn RG de registro automático como elemento sensor a los cambios de peso.

Un sistema similar ha sido descrito con bastante detalle en (5). Los espectros IR se obtuvieron en un aparato Perkin Elmer 125. Se utilizaron indistintamente células de vidrio pyrex y de cuarzo, con ventanas de cloruro sódico y bromuro potásico y llaves sin grasa. La célula lleva un horno para efectuar los tratamientos térmicos adecuados. Todos los espectros fueron tomados a temperatura ambiente una vez realizados los tratamientos térmicos y de adsorción-desorción programados.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. SUPERFICIE DEL OXIDO DE ESCANDIO

En una primera fase de trabajo se estudiaron las condiciones para operar con una superficie del óxido de escandio relativamente limpia. Espectros IR para una muestra sometida a tratamientos de desgasificación a temperaturas elevadas progresivamente se dan en la figura 1. Para muestras desgasificadas a temperatura ambiente aparece una extensa banda entre  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al agua adsorbida. La intensidad relativa de esta banda disminuye fuertemente cuando se desgasifica a  $250^\circ\text{C}$ . Por desgasificación a  $500^\circ\text{C}$  ya aparece una clara banda a  $3665\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a

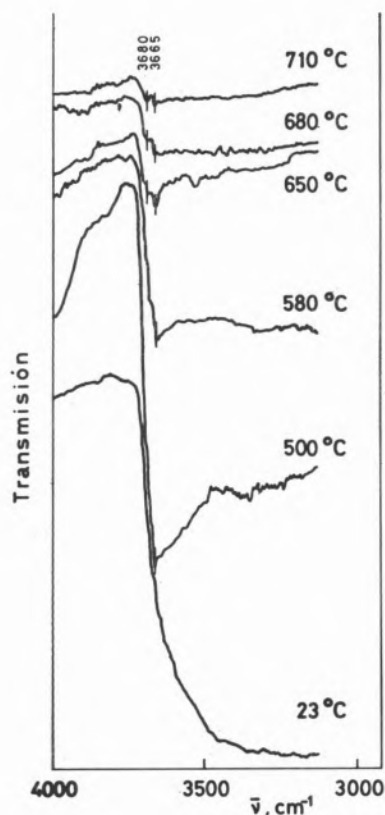


Fig. 1

Espectros IR en la zona  $3000-4000\text{ cm}^{-1}$  — agua adsorbida y grupos hidroxilos superficiales — para muestras de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sometidas a distintas temperaturas de desgasificación.

los hidroxilos libres, que no cambia de posición por desgasificaciones a  $600$  y  $710^\circ\text{C}$ , aunque a esta última temperatura aparecen unos estrechos peldaños en la rama correspondiente a las frecuencias más altas.

El efecto de los tratamientos de desgasificación a temperatura creciente queda recogido cuantitativamente en la figura 2, donde se dan los mg de agua eliminada por gramo de muestra determinados registrando el cambio de peso cuando se calienta ésta en atmósfera inerte (nitrógeno). Como punto de comparación se ha tomado el peso del óxido calentando en la misma atmósfera a  $830^\circ\text{C}$ ; cálculos sencillos indican que por desgasificación a  $550^\circ\text{C}$  queda una proporción de hidroxilos superficiales bastante inferior a un grupo OH por  $100\text{ \AA}^2$  de superficie.

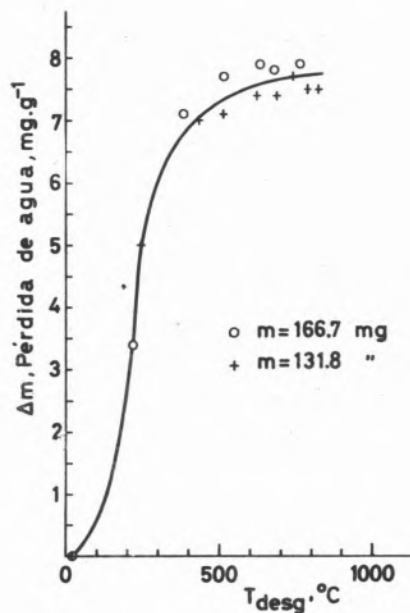


Fig. 2

Peso de agua eliminada por gramo de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , por calentamiento en atmósfera inerte (nitrógeno).

Espectros IR tomados tras la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre muestras con distinta proporción de hidroxilos no muestran cambio alguno en la banda a  $3665\text{ cm}^{-1}$  indicando que no hay interacción química entre ellos y el  $\text{CO}_2$  incorporado a la superficie. Sin embargo la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbida aumenta con la eliminación de los grupos hidroxilos superficiales como se ve en la figura 3.

De las dos últimas figuras se deduce que un tratamiento por desgasificación prolongada a  $550^\circ\text{C}$  es suficiente para operar con una superficie bastante libre de hidroxilos y éste fue el tratamiento previo de limpieza tomado anteriormente a la realización de cada isoterma.

#### 3.2. ISOTERMAS

Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  se dan en la figura 4. Las muestras fueron sometidas previamente a una desgasificación prolongada a  $550^\circ\text{C}$ , seguida por un tratamiento durante 24 horas bajo una

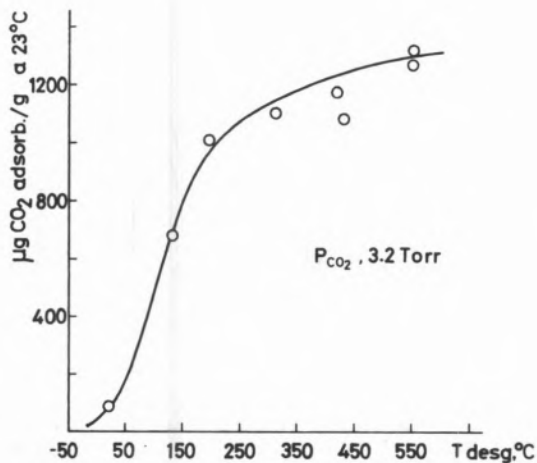


Fig. 3

Evolución de la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por gramo de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la temperatura de desgasificación previa

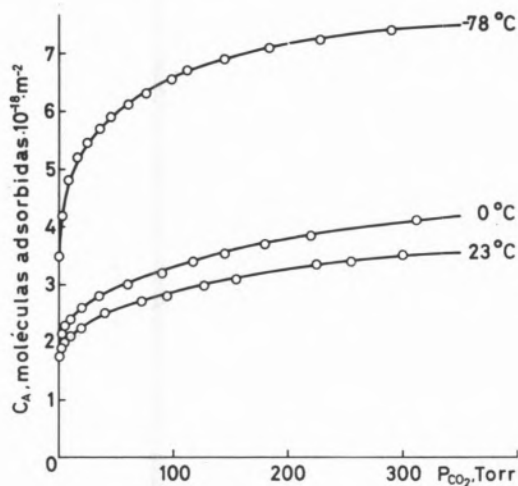


Fig. 4a

Isotermas de adsorción para el sistema CO<sub>2</sub>/Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

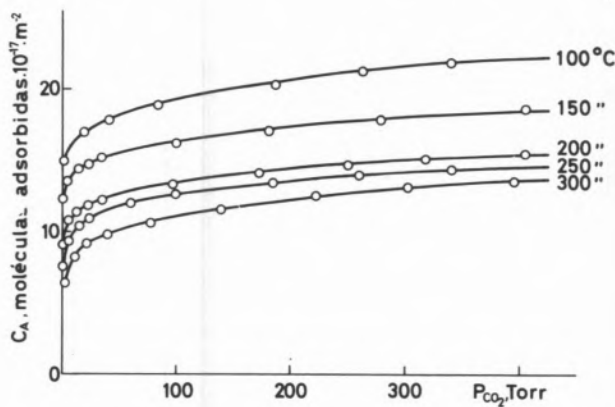


Fig. 4b

Isotermas de adsorción para el sistema CO<sub>2</sub>/Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

presión de 100 Torr de CO<sub>2</sub> y una desgasificación durante 24 horas a la misma temperatura. La realización de las isotermas es bastante rápida presentando unos tramos finales rectos; de ahí que los resultados difieran muy poco de los obtenidos utilizando el método volumétrico por González de Prado et. al. (1).

Recubrimientos para una presión  $P_{CO_2} = 100$  Torr, obtenidos por comparación con el área BET de las superficies calculadas multiplicando el número de moléculas adsorbidas por un área  $S_{CO_2} = 17 \text{ \AA}^2$  por molécula de CO<sub>2</sub> adsorbida, se dan en la tabla 1. Los recubrimientos son fuertes e incluso a 300°C la superficie cubierta por el adsorbato supone un 18% de la superficie total.

Tabla 1  
Recubrimientos CO<sub>2</sub>/Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 2  
 $P_{CO_2} = 100$  Torr;  $S_{CO_2} = 17 \text{ \AA}^2$

T, °C	$\theta$	$n$	moléculas 100 Å <sup>2</sup>
-78	1,08		6,67
0	0,53		3,34
23	0,46		2,86
100	0,32		1,92
150	0,27		1,64
200	0,22		1,33
250	0,20		1,26
300	0,18		1,10

### 3.3. ISOBARA Y ESPECTROS IR

La isóbara de adsorción de CO<sub>2</sub>, para una presión de equilibrio de unos 100 Torr, calculada a partir de datos de las isotermas se da en la figura 5. En la misma figura se presentan datos — isóbara para una presión de 1 Torr — obtenidos en un trabajo anterior (loc. cit.). Como se ve los resultados confirman el peldaño alrededor de 200°C encontrado en aquel trabajo. La curva es muy parecida a la obtenida recientemente por Rosynek (6) para el sistema CO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando también el método gravimétrico.

Rosynek achaca la inflexión de la isóbara a la existencia por encima de los 100°C de una especie quimisorbida. Espectros IR de CO<sub>2</sub> adsorbido sobre Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a unos 300°C (figura 6) muestran la aparición de una banda muy marcada centrada a 1440 cm<sup>-1</sup> y bandas más pequeñas a 1635 y 1220 cm<sup>-1</sup>. De acuerdo con Hair (7) y Parkins (8) la banda a 1440 cm<sup>-1</sup> es característica de un ión carbonato simétrico superficial; las bandas a 1635 y 1220 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a la existencia de un ión carbonato bidentado por unión a dos cationes superficiales adyacentes. Ambas especies desaparecen fácilmente por evacuación a temperatura ambiente. En ningún caso para estas muestras con un grado de hidroxilación superficial relativamente bajo se encontraron bandas características de la especie bicarbonato.

### 3.4. CALORES Y ENTROPIAS DE ADSORCIÓN

Calores isostéricos de adsorción, determinados por aplicación de la

ecuación de Clapeyron-Clasius en la zona de temperaturas por encima de los 200 °C, se dan en la figura 7. El calor de adsorción a recubrimientos bajos, relativamente alto para la adsorción de CO<sub>2</sub>, disminuye rápidamente con el aumento de la cantidad adsorbida. A temperaturas bajas, en el intervalo -78 a 0 °C, la magnitud del calor de adsorción, Q<sub>a</sub> = 5,7 kcal · mol<sup>-1</sup>, es mucho más baja. Entropías diferenciales molares  $\bar{S}_a$  de la especie adsorbida, a una temperatura de 250 °C, calculadas a partir de la ecuación:

$$\bar{S}_a(\theta) = S_g^0 - R \ln(P/P_0) - \frac{Q_{ist}(\theta)}{T} \quad (1)$$

se dan en la figura 8. S<sub>g</sub><sup>0</sup>, entropía del CO<sub>2</sub> gaseoso a la presión normal ha sido tomada de (9). En la misma figura se dan las curvas teóricas entropía-recubrimiento, calculadas a 100 y 300 °C para un modelo de adsorción con una completa movilidad translacional en dos dimensiones, las moléculas de CO<sub>2</sub> conservando íntegramente los grados de libertad vibracional y sin estar sometidos a limitación rotacional alguna. Para el cálculo se utilizaron las ecuaciones termodinámico-estadísticas convencionales, según Clark (10), utilizando un valor de 17 Å<sup>2</sup> para el área de la molécula de CO<sub>2</sub> adsorbida; en todo lo demás se siguió el cálculo conforme a las directrices marcadas por Rosynek (6) para la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre γ-alúmina. Paralelamente se obtuvo la curva teórica calculada según un modelo de adsorción inmóvil en el que la única contribución a la entropía es la que proviene de la llamada entropía configuracional o de localización (10, 11):

$$\bar{S}_a(\theta) = -R \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (2)$$

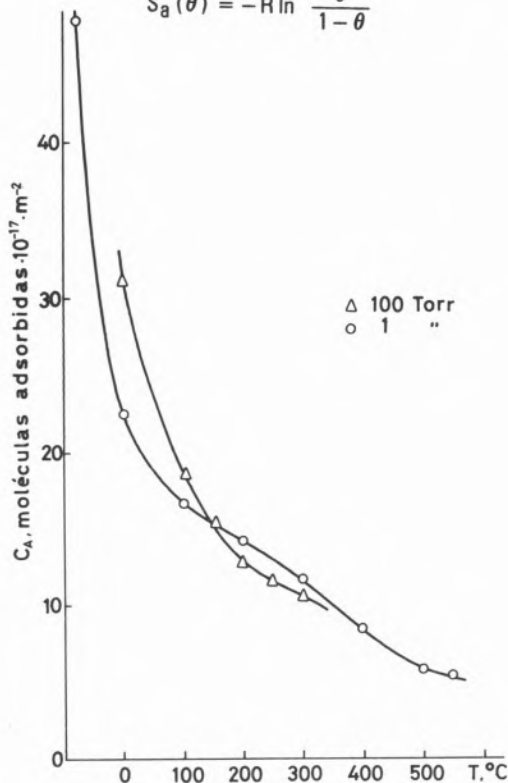


Fig. 5

Δ, Isobara de adsorción para el sistema CO<sub>2</sub>/Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 100 Torr). ○, Isobara (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1 Torr) correspondiente a un trabajo anterior (1).

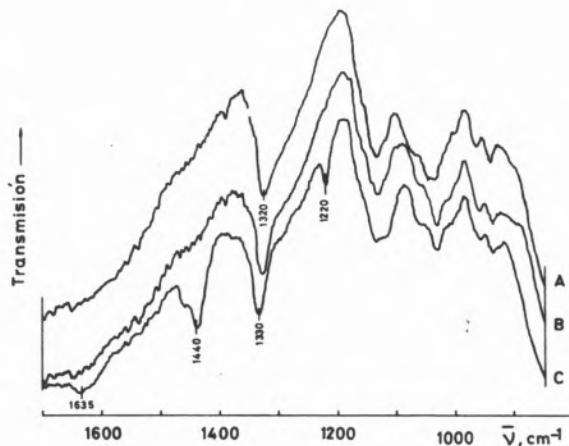


Fig. 6

Espectros IR. A, espectro de fondo del Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; B, tras desgasificación; C, con CO<sub>2</sub> adsorbido.

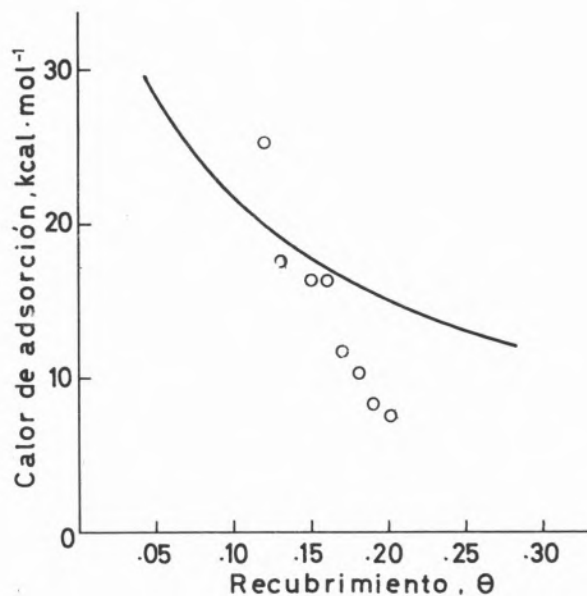


Fig. 7

Variación del calor isostérico de adsorción con el recubrimiento, θ, para el sistema CO<sub>2</sub>/Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura aproximada de 250 °C.

Las entropías obtenidas experimentalmente aumentan con recubrimiento creciente tomando valores próximos a los calculados teóricamente para un modelo de translación bidimensional completamente móvil. A recubrimientos bajos, las entropías, como los valores altos del calor de adsorción, sugieren una quimisorción fuerte. Los valores de entropía para recubrimientos altos, superiores a los obtenidos teóricamente, siguen la línea de los encontrados por Rosynek (loc. cit.) para el sistema CO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que sugiere que un exceso de 10 eu suponen una frecuencia vibracional de 1-2 · 10<sup>11</sup> s<sup>-1</sup> entre 100 y 300 °C, razonables para enlaces superficie-adsorbato débiles, que explicarían una fuerte tendencia a la desorción del CO<sub>2</sub> adsorbido.

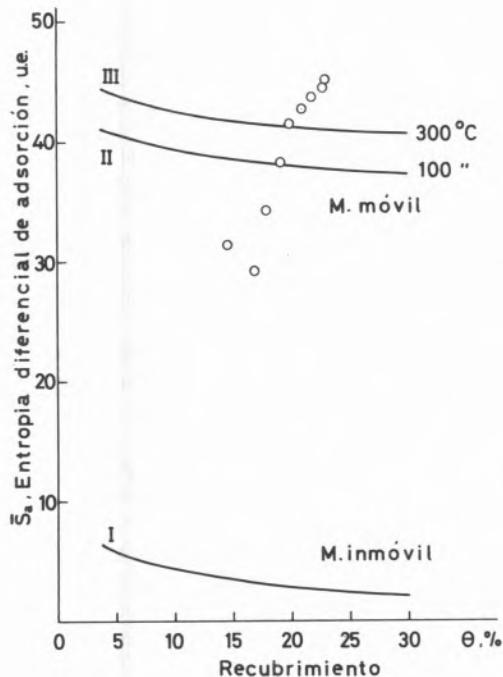


Fig. 8

Entropías diferenciales para el sistema  $\text{CO}_2/\text{Sc}_2\text{O}_3$  calculadas a partir de datos experimentales a  $250^\circ\text{C}$ . Curva I, entropía calculada teóricamente para el modelo inmóvil. Curvas II y III, entropías calculadas teóricamente para un modelo de adsorción completamente móvil a  $100$  y  $300^\circ\text{C}$ , respectivamente.

### 3.5. AJUSTE A MODELOS

Los resultados obtenidos para las isothermas de adsorción fueron analizados conforme a los modelos de adsorción de Freundlich y de Temkin. La disminución del calor de adsorción con el recubrimiento descarta de base el modelo langmuiriano. Las cantidades adsorbidas no siguen una relación lineal con el logaritmo de la presión, mostrando una convexidad hacia el eje de las abscisas, por lo que el análisis posterior según el modelo de Temkin fue abandonado.

Las transformadas lineales de Freundlich de las isothermas entre  $150$  y  $300^\circ\text{C}$  (figura 9) muestran un ajuste al modelo doble-logarítmico muy aceptable, con un valor para el punto de cruce,  $C_M = 2 \cdot 10^{18}$  moléculas  $\cdot \text{m}^{-2}$  para la monocapa. El calor de adsorción calculado a partir de las pendientes toma un valor medio  $Q_M = 9,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  para un recubrimiento  $\theta = 0,37$ .

El conjunto de los resultados obtenidos indica que el  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  es un buen adsorbente para el  $\text{CO}_2$ , que se incorpora por encima de los  $200^\circ\text{C}$  a la interfase con formación de un carbonato superficial. La especie química formada se elimina fácilmente por evacuación a temperatura ambiente. El valor relativamente bajo del calor de quimisorción a recubrimientos altos y la alta entropía de la fase adsorbida a estos recubrimientos están de acuerdo con un débil enlace adsorbato-óxido de escandio confirmando su tendencia a la desorción. La heterogeneidad de la superficie del sólido se acusa fuertemente, la entropía de adsorción aumentando y el calor de adsorción disminuyendo exponencialmente con el recubrimiento, los resultados ajustándose bien al modelo de adsorción de Freundlich.

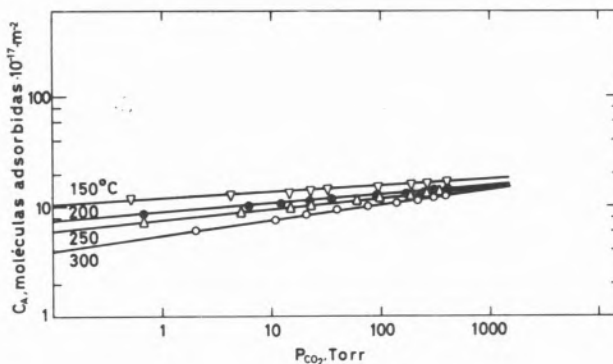


Fig. 9

Transformadas lineales conforme al modelo de Freundlich para las isothermas de la figura 4 - sistema  $\text{CO}_2/\text{Sc}_2\text{O}_3$  - por encima de  $150^\circ\text{C}$ .

### BIBLIOGRAFIA

- GONZALEZ DE PRADO, J. E., GONZALEZ TEJUCA, L., PAJARES, J. A. y SORIA, J. A.; An. Quím. 69, 1239 (1973).
- GONZALEZ DE PRADO, J. E., GONZALEZ TEJUCA, L., PAJARES, J. A. y SORIA, J. A.; An. Quím. 69, 1083 (1973), Acta Científica Venezolana, Vol. 24, Sup. 2, 189 (1973).
- BERARD, M. F., WIRKUS, C. D. y WILDER, D. R.; J. Am. Ceram. Soc. 51, 643 (1968).
- SAMSONOV, G. V.; «The oxide handbook», Traducción inglesa, Plenum, Nueva York, (1973).
- BERTOLA, C., GARCIA DE LA BANDA, J. F., GONZALEZ TEJUCA, L. y PAJARES, J. A.; An. Quím. 67, 933 (1971).
- ROSYNEK, M. P.; J. Phys. Chem. 79, 1280 (1975).
- HAIR, M. L.; «Infrared spectroscopy in surface chemistry», M. Dekker, Nueva York (1967).
- PARKINS, N. D.; J. Chem. Soc. A 410 (1969); J. Phys. Chem. 75, 526 (1971).
- «Handbook of Physics and Chemistry», The Chemical Rubber Co., 53 Edición (1972).
- CLARK, A.; «The theory of adsorption and catalysis», Academic Press, Nueva York y London (1970).
- SCHOLTEN, J. J. F. y KRUYER, S.; en «Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts», Editado por B. G. Linsen, Academic Press, Londres y Nueva York, p. 147 (1970).

## ABSTRACT

Adsorption isotherms for the system  $\text{CO}_2/\text{Sc}_2\text{O}_3$ , up to a pressure of 500 Torr and temperatures from  $-78$  to  $300^\circ\text{C}$ , using a gravimetric apparatus have been determined.  $\text{CO}_2$  adsorption is fast and reaches relatively high coverages. The adsorption isobar for a pressure of  $P_{\text{CO}_2} = 100$  Torr shows a shoulder about  $200^\circ\text{C}$ . IR spectra indicate that above this temperature,  $\text{CO}_2$  chemisorbs forming two carbonated superficial species, i. e., a symmetric and a bidentate carbonate. The heat of adsorption diminishes rapidly with coverage. Differential molar entropies of adsorption have been calculated,  $\text{CO}_2$  adsorbed at  $250^\circ\text{C}$  showing characteristics of a mobile surface species. The isotherms above  $150^\circ\text{C}$  fit a Freundlich type model of adsorption, with a mean heat,  $Q_a = 9,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , for a coverage  $\theta = 0,37$ .

## DISCUSSION

G. MUNUERA: Que posibilidad hay de formación de carbonatos estables en el  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  ya que este óxido es muy básico?

J. A. PAJARES: Como se desprende de los espectros IR aparecen dos formas carbonatadas superficiales. Su estabilidad, sin embargo, es muy limitada, como indican los bajos valores del calor de adsorción y la «supermovilidad» decrecida de los elevados valores de las entropías de la fase adsorbida. Por desgasificación a temperatura ambiente durante una hora desaparecen las bandas IR correspondientes a ambas especies.

G. MUNUERA: La existencia de grupos hidroxilo podría determinar su interacción con el  $\text{CO}_2$  dando lugar a especies bicarbonato. Hay evidencia de ello en los espectros IR?

J. A. PAJARES: De los espectros IR no aparece interacción alguna entre el  $\text{CO}_2$  adsorbido y los grupos OH superficiales.

G. MUNUERA: Que puede esperarse desde el punto de vista catalítico práctico  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ?

J. A. PAJARES: Respecto a las posibilidades del  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  como catalizador diría que presenta características parecidas a las de la  $\gamma\text{-Cl}_2\text{O}_3$  y otros materiales óxidos aislantes. Sin embargo, no previo estudio no parece darle muchas posibilidades de uso. Particularmente, el estudio que sobre el  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  estamos realizando es fundamentalmente académico.



CARLOS POLANCO R.

Escuela de Química, Facultad Ciencias  
Universidad Central de Venezuela  
Caracas  
VENEZUELA

## SITIOS ACTIVOS EN UNA SUPERFICIE HOMOGENEA

## ACTIVE SITES ON A HOMOGENEOUS SURFACE

*Se midieron las isotermas de adsorción de n-, neo-pentano y benceno, sobre grafón a 3 temperaturas por debajo de las temperaturas críticas de cada adsorbato.*

*Se utilizó la microgravimetría debido a la precisión requerida para determinar la capacidad de saturación de la pequeña fracción de la superficie que presenta heterogeneidad residual: del análisis de la región inicial de las isotermas se encontró que aproximadamente en el uno por ciento de la superficie del grafón determinada por el método B. E. T. la energía de adsorción calculada de las isotermas para los isómeros del pentano es del orden de 12 kcal/mol. El benceno no muestra el mismo comportamiento de los demás adsorbatos en la región inicial de la isoterma. Esto induce a pensar que la interacción entre el sitio activo y la molécula ocurre a través del grupo metilo, lo cual sugiere que la heterogeneidad residual es originada en fallas estructurales de la superficie del grafito con dimensiones alrededor de  $10 \text{ \AA}^2$ .*

## 1. INTRODUCCION

El estudio de adsorbentes con superficies altamente homogéneas, tiene interés intrínseco en cuanto que permite una comparación fiel entre una realidad concreta y el modelo teórico aproximado planteado para explicar la interacción entre una molécula y un arreglo regular de átomos o moléculas que constituyen la cara de un cristal perfecto.

Como consecuencia de suponer un sólido con estructura de cristal perfecto, se logran dos condiciones que permiten enfocar la adsorción desde el punto de vista más simple posible. Se dispone así de una superficie continua infinitamente grande cuyos átomos, moléculas o iones constituyentes presentan un arreglo idéntico, y además se dispone de un sólido suficientemente rígido como para permitir la formación de la fase adsorbida sin mayores distorsiones en la red cristalina. Esto, permite la aplicación de las diferentes teorías parciales de la adsorción y hace del enfoque termodinámico un arma útil para relacionar la estructura de las especies adsorbidas con los datos experimentales (1).

Una de las razones para la existencia de superficies dispersas o heterogéneas en sólidos monocristalinos, es la presencia de interacciones entre las caras cristalinas de diferentes índices específicos. Los carbones grafitizados llenan el requerimiento de presentar superficies compuestas principalmente por planos cristalinos de un índice específico a la vez que permiten disponer de suficiente área superficial específica que aseguran la precisión de las medidas de adsorción. Al someter las partículas de negro de humo amorfo a tratamiento térmico ( $-3000^\circ\text{C}$ ), en ausencia de aire, se obtienen sólidos cristalizados con superficie altamente homogénea (2). El tratamiento térmico de las partículas de carbono inicialmente esféricas da lugar a poliedros, cuyas caras están constituidas por planos basales de monocristales de grafito (3).

Las irregularidades geométricas existentes en el grafón, han sido estudiadas por Graham (4) midiendo la adsorción de  $\text{N}_2$  por el método volumétrico. Este investigador, ha calculado un grado de dispersión de la superficie de 1.24%. La energía de adsorción encontrada para una molécula de  $\text{N}_2$  en la superficie dispersa, resulta ser casi el doble de la correspondiente a la superficie homogénea. Kiselev (2) ha encontrado que sobre la superficie del grafón el n-hexano presenta un calor inicial de adsorción excesivamente alto (alrededor de 14 kcal/mol).

Recientemente, se han publicado los resultados del tratamiento con  $\text{H}_2$  a  $1000^\circ\text{C}$  para remover las heterogeneidades geométricas responsables de la superficie dispersa residual del grafón. En este mismo estudio, se concluye que los sitios de adsorción fuerte en el grafón corresponden a ranuras, huecos o defectos cristalinos de dimensiones moleculares (5).

En nuestro interés, explorar el alcance de la técnica microgravimétrica para elucidar problemas concernientes a la existencia de centros activos en superficies de sólidos que tienen un papel determinante en la catálisis heterogénea.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La muestra de carbón grafitizado utilizada como adsorbente para el presente trabajo, fue el designado como Grafón de la Carbot Corp. Mass. U. S. A. Previo a su uso como adsorbente el Grafón fue tratado con HCl dil. a  $40^\circ\text{C}$  hasta desaparición del olor sulfuroso y lavado

con agua destilada hasta desaparición de cloruros, luego de lo cual se sometió a secado en vacío durante 6 horas a 200°C. El benceno se obtuvo de una muestra ANALAR libre de tiofeno. El n-pentano se obtuvo como la fracción intermedia de una destilación sobre alambre de Na, de una muestra ópticamente pura suministrada por Hopkins y Williams. U. K. El neo-, e iso-pentano fueron suministrados por el NATIONAL PHYSICAL LABORATORIES (Middlesex, U. K.) con certificado de pureza mejor que 99.88% en ampollas de vidrio acoplables al sistema de adsorción.

El aparato utilizado para medir las isoterms se muestra esquemáticamente en la fig. 1.

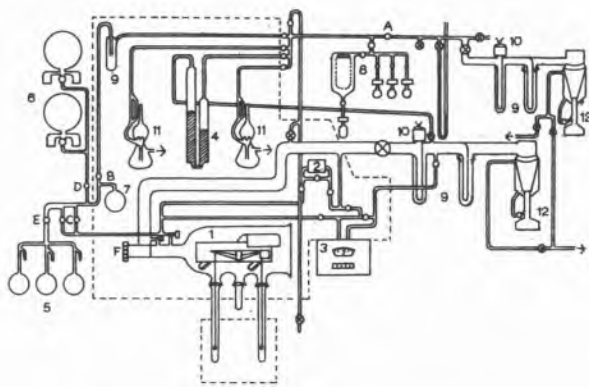


Fig. 1

*Diagrama esquemático del aparato de adsorción*

La muestra pesada de Grafón (80 mg para benceno y 200 mg durante el estudio del resto de adsorbatos) dentro de un portamuestras de platino fué suspendida con fibra de vidrio del lado A de una electrobalanza Cahn RG. En ninguno de los experimentos, el peso total soportado por la balanza excedió a la mitad del peso máximo recomendado en el manual del aparato. El contrapeso se diseño para disminuir los efectos del empuje del gas en la cámara de adsorción. La señal de la balanza fué leída en el rango de 1 mV de un registrador Byran 27000. Durante todo el experimento, se operó la balanza con el rango del dial de masa de 100 mg. En estas condiciones una precisión mejor que  $5 \times 10^{-3}$  mg, es asegurada por los fabricantes de la balanza. La calibración de la balanza se hizo de acuerdo al manual del instrumento. Para conocer el incremento de peso causado por la adsorción, se tomó como peso inicial ( $W_0$ ) el indicado en el registrador después de la evacuación y tratamiento térmico de la muestra.

Previamente a la medida de cada isoterma, el sólido y la cámara de adsorción fueron sometidas a un proceso de limpieza por medio de evacuación y calentamiento; la evacuación de todo el sistema se aplicó progresivamente desde la presión atmosférica hasta unos pocos torr usando solo una bomba rotatoria. En este punto, se colocaron las trampas de  $N_2$  líquido y se continuo la evacuación con las bombas rotatorias hasta una presión menor que  $1 \times 10^{-3}$  torr, vacío necesario para comenzar la operación de las bombas difusoras de mercurio colocadas en serie con la bomba rotatoria. Una vez alcanzada una presión menor que  $1 \times 10^{-5}$  torr se comenzó al calentamiento progresivo de la muestra. Para efectuar el calentamiento, se utilizó un horno circular abierto en la parte superior colocado en una plataforma elevable. De esta forma, se logró que el portamuestras coincidiera con la posición del centro del horno. La

temperatura se elevó a una velocidad aproximada de 8 grados/minuto entre la temperatura ambiente y 450°C, medidos en un termómetro de mercurio cuyo bulbo se hizo coincidir externamente con la posición de la muestra. Tanto la velocidad de calentamiento como la temperatura máxima de calentamiento se controlaron por medio de un reostato. Variaciones del voltaje de la línea pueden haber causado un error de  $\pm 20^\circ$  en la temperatura máxima de calentamiento. Simultáneamente con el calentamiento de la muestra, se utilizó una corriente de aire caliente para calentar momentáneamente las paredes de vidrio de todo el sistema de adsorción acelerando así la limpieza del mismo. Este procedimiento se repitió varias veces hasta que la presión mínima alcanzada fué menor que  $1 \times 10^{-6}$  torr.

Las presiones en el sistema durante el pretratamiento fueron medidas en una valvula manométrica tipo Penning indicado con el No 10 en la fig. 1.

Una vez obtenido un peso constante con el rango mínimo del registrador en las condiciones óptimas del pretratamiento, la región del sistema que contiene la muestra, se llevó gradualmente a la temperatura del baño termostatzado previamente fijada. Todas las temperaturas estudiadas a excepción de la de 273.15°K fueron obtenidas en un termostato. La temperatura de 273.15°K fué lograda en un termo con una mezcla compacta de hielo y agua destilada. Los cambios térmicos produjeron variaciones en la señal de la balanza más o menos reproducibles aunque de muy poco orden de magnitud. El peso inicial de muestra utilizada para obtener por diferencia  $W_0$  fué tomada como el indicado en el registrador una vez que la señal se estabilizara cuando la muestra se equilibraba dentro del baño termostatzado a presión menor que  $1 \times 10^{-6}$  torr. Las temperaturas a las cuales fueron estudiadas las isoterms, se mantuvieron dentro de una desviación menor que  $\pm 0,05^\circ C$  durante todo el experimento.

Previo a la introducción de las primeras dosis, el reactivo a usar como adsorbato fué sometido a los ciclos de fusión en vacío necesarios para la desaparición del burbujeo al fundirse, eliminandose así los posibles contaminantes volátiles.

Las presiones de equilibrio para cada punto de la isoterma fueron medidas con una valvula manométrica de diafragma marca MKS Baratron tipo 90 (6). Este dispositivo y las llaves de teflón usadas en las uniones limitantes de la cámara de adsorción, permitieron disponer de un sistema libre de grasa, de mercurio y de otros vapores contaminantes. El elemento sensitivo de esta valvula esta indicado con el No 2 en la fig. 1. Dicha valvula fué usada como manómetro absoluto entre  $1 \times 10^{-3}$  y 3 torr con una sensibilidad de  $\pm 1 \times 10^{-4}$  torr. La calibración de la misma fué hecha por los proveedores. Las dosis del vapor de adsorbato en este rango de presiones, fueron hechas a través de una llave con paso capilar de la sección indicada con la letra C en la fig. 1. Para dosis por encima de estas presiones de equilibrio, se utilizó una llave de paso normal mostrada en la misma sección C de la fig. 1. Para presiones entre 3 y 240 torr, el diafragma fué usado como manómetro cero donde se igualaba la presión del sistema con la de una cámara de aire cuya presión fué leída con una valvula automática de tipo Bourdon (7) indicada con el No 3 en la fig. 1. Esta valvula es un instrumento diferencial que se utilizó con el lado de referencia bajo evacuación continua para asegurar una presión de referencia menor o igual a  $1 \times 10^{-5}$  torr. Las lecturas del dial de esta valvula indicando la deflexión del espiral en la capsula de Bourdon, fueron transformadas en presiones usando una carta de calibración suministrada por los

proveedores del instrumento. La sensibilidad del mismo es de  $1 \times 10^{-3}$  revoluciones, aunque en las condiciones de trabajo se notaron fluctuaciones hasta  $\pm 0.50$  revoluciones para presiones en el limite superior del rango usado. El instrumento se uso a temperatura constante (aprox.  $43^\circ\text{C}$ ) mantenida por el control interno del mismo. Para dosis por encima de 240 torr la presión de equilibrio del diafragma fué medida con un manómetro en U de mercurio indicado con el No 4 en la fig. 1. Este manómetro fué construido con vidrio de precisión de 22 mm de diámetro interno. La altura de la columna de mercurio para equilibrar la lectura del diafragma contra el lado de referencia en continua evacuación ( $p \times 10^{-4}$ ), fué leída con un catetometro con precisión de  $\pm 1 \times 10^{-2}$  mm usando luz razante para precisar el menisco. Antes de cada lectura se golpeaba ligeramente el manómetro. Las lecturas en mm fueron transformadas haciendo las correcciones para la diferencia de densidades del mercurio en  $0^\circ\text{C}$  y a la temperatura del manómetro.

La temperatura del diafragma y del manómetro en U fueron controladas con una precisión de  $\pm 1^\circ$  en un termostato de aire indicado con líneas punteadas en la fig. 1.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. ADSORCION DE HIDROCARBUROS

La adsorción de benceno sobre grafitos ha sido estudiada ampliamente. Isotermas para un rango de  $50^\circ\text{C}$  alrededor del punto de congelación del adsorbato puro, se encuentran en los trabajos de Kiselev y colaboradores (8) (9), Pierce y colaboradores (10) (11) (12) (13) (14) y de Pierotti y Smallwood (15). La mayoría de estas investigaciones han sido hechas con muestras de carbones grafitizados con superficies altamente homogéneas. Kiselev (8) y Pierce (16) mencionan el hecho de que el grafito, a diferencia de otros carbones grafitizados con superficies más homogéneas, presentan valores de calor inicial de adsorción mayores que los resultantes de la extrapolación de la curva de calores isotericos obtenidos para la superficie homogénea. Es de notar que para las muestras de grafito estudiadas por estos autores, no se menciona ningún tipo de tratamiento químico previo como el usado en el presente estudio (ver Parte Experimental).

En las isotermas mostradas en la fig. 2 se puede comparar el comportamiento del benceno con el de los isómeros del pentano que además de estar cualitativamente separado del resto de los demás adsorbatos, presenta un crecimiento continuo a medida que se va poblando la superficie. La razón por la que la adsorción de benceno se diferencia de la de otros adsorbatos no aromáticos sobre la superficie homogénea de grafito ha sido asociada con el anillo bencénico (8) (12) que provee la estructura necesaria para que la adsorción ocurra de una manera análoga al crecimiento de la estructura grafitica.

Para temperaturas iguales e inferiores a la de congelación del benceno puro se observa que el calor isoterico es numericamente igual al calor de sublimación (12) (13). Las isotermas estudiadas a temperaturas por debajo del punto de congelación, presentan un valor de monocapa constante pero con adsorción de multicapa decreciente al bajar la temperatura. Este comportamiento, contrario a lo que normalmente ocurre en la adsorción de tipo van der Waals, ha sido atribuido a una adsorción localizada en la monocapa donde un efecto de cristal imperfecto sería el responsable para originar una orientación de las moléculas a la monocapa poco favorable para la

subsiguiente adsorción de moléculas en la formación de la multicapa (11) (12) (14). Este comportamiento anómalo ha sido observado también en la adsorción  $\text{CCl}_4$  sobre carbones grafitizados.

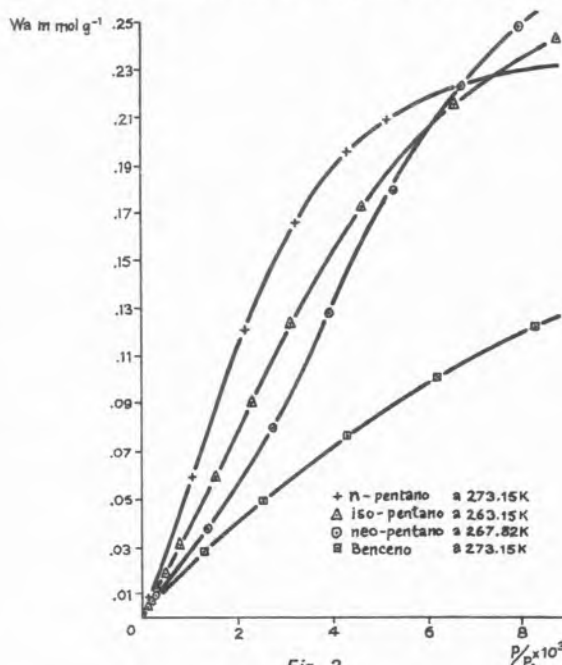


Fig. 2  
Adsorción sobre grafito

Aunque la constancia de la capacidad de monocapa observada por Pierce (12) se basa en la evaluación muy aproximada por el método del punto B, los otros aspectos típicos de la adsorción del benceno son suficientes para justificar las bases hipotéticas que explican el mecanismo de adsorción del anillo bencénico, siguiendo el patrón encontrado cristalograficamente para las capas grafiticas, donde cada hexágono de la capa superior se centra sobre las aristas de la capa inferior, causando identidad de capas alternas. La adsorción se plantea para este rango de temperatura, como localizada con los hexágonos bencénicos (distancia C - C de  $1.39 \text{ \AA}$ ) situados en forma similar a los arreglos de hexágonos grafiticos (distancia C - C de  $1.42 \text{ \AA}$ ) en la estructura cristalina del sólido. Este arreglo grafitico de acuerdo a las evidencias de rayos X, no corresponde a anillos superpuestos unos sobre otros, sino más bien desplazados en forma alternada. Esta evidencia cristalografica encontrada en el grafito, indica que fuerzas de largo rango entre las capas, separadas  $3.4 \text{ \AA}$ , determinan las posiciones de energía mínima en cada capa. Cada anillo bencénico se sitúa en la superficie homogénea en la misma posición de mínima energía que ocuparía una unidad hexagonal de grafito si el cristal creciese (14).

Este modelo localizado, ha llevado a Pierce (12) (14) a proponer una área de  $47.2 \text{ \AA}^2$  para la molécula de benceno como una área transversal absoluta, ya que cada molécula de benceno ocuparía 9 hexágonos de grafito cada uno con un área de  $5.24 \text{ \AA}^2$  de la forma siguiente: seis (6) hexágonos completos y seis (6) mitados compartidos con otras moléculas adsorbidas (ver grafico ref. 14)

Para temperaturas entre  $0^\circ$  y  $50^\circ\text{C}$  Pierotti y Smallwood (15) han encontrado también constancia en la capacidad de la monocapa de benceno en un grafito, y aunque no descartan la hipótesis de la localización del benceno a bajas temperaturas, aún sin evidencias de la transición necesaria para pasar de adsorción localizada a adsorción

móvil, concluyen de que el modelo más apropiado para describir el comportamiento termodinámico de la fase adsorbida en esta región de temperaturas, es el de un gas bidimensional que sigue una ecuación virial de primer orden donde el segundo coeficiente virial se encuentra ser de  $20.1 \pm 0.5 \text{ \AA}^2$  por molécula. Este coeficiente no puede ser asociado únicamente al área transversal que excluye cada molécula sino que depende también de la función potencial para las interacciones laterales y de la temperatura.

En otra oportunidad (16), se ha corroborado la constancia de la capacidad de la monocapa para diferentes temperaturas de adsorción de benceno sobre grafón. Igualmente, se ha encontrado de la curva de calores isotericos una energía de interacción lateral apreciable aunque pequeña. Sin embargo, a diferencias del grafito Sterling FT (2700°) o P-33 (2700) estudiado por Pierotti (15) el grafón no presenta calores isotericos iniciales altos que pudiesen indicar la capacidad de la molécula del benceno para detectar los sitios activos que han sido estudiados al adsorber  $N_2$  (4) e hidrocarburos (5) sobre grafón. Pierotti (15) menciona también al Krypton como indicador de sitios activos en la región inicial de la adsorción sobre BN, confirmando las observaciones de Ross (17).

Las evidencias arrojadas por el estudio de la adsorción de vapores organicos sobre la superficie homogénea formada por los planos basales de grafito, indican que las moléculas se orientan predominantemente con un máximo número de uniones con la superficie (8) (9).

Las moléculas esféricas como el neo-pentano presentan una fuerte contribución de las fuerzas de dispersión adsorbato-adsorbato a la energía total de adsorción, al igual que presentan mayor impedimento para la adsorción de multicapa debido a que la monocapa actúa como pantalla para la adsorción subsiguiente. Este efecto será menor al ir abriendo la cadena al pasar de neo-pentano a iso-pentano y a n-pentano. El calor de adsorción inicial ( $q_{st}^0$ ), obtenido por extrapolación de la curva de calores isotericos, para el neo-pentano es de 7.0 y para el n-pentano es de 10.0 kcal/mol, mientras que el incremento del calor isoterico a medida que se completa la monocapa es de 2.2 kcal/mol para el neo-pentano (18) (19). El efecto de la mayor contribución de la interacción lateral al ir cerrando la cadena se puede predecir por la forma de las isotermas mostradas en la fig. 2. La convexidad de la isoterma para neo-pentano, responsable de la forma de S de la misma, se va amortiguando al pasar al iso-, y al n-pentano. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que inicialmente será más difícil la adsorción de una molécula esférica como el neo-pentano, que puede presentar un solo punto de unión directa (si se supone que la molécula no sufre deformación), que la adsorción de moléculas de cadena abierta como el n-pentano, la cual presentará en el peor de los casos dos (2) grupos metilos suficientemente separados para servir de uniones con la superficie.

Al estudiar la zona de menor presión relativa mostrada en la fig. 3, se nota que los efectos de la interacción lateral han sido eliminados y solo queda una región lineal en las tres isotermas que corresponden a la llamada región de la ley de Henry.

Una ampliación de la región por debajo de la zona de la ley de Henry, es mostrada en la fig. 4. En este grafico se puede notar que a diferencia de lo que ocurre en el inicio de la monocapa sobre la superficie homogénea, todos los isómeros del pentano presentan una misma forma en la isoterma, concava hacia el eje de las presiones y con una curvatura bien definida que indica una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. En principio, no se pueden diferenciar los

isómeros por la forma de la isoterma. Para el estudio de esta región, habría que separar la contribución de la adsorción sobre la superficie homogénea restante de la isoterma experimental los valores obtenidos utilizando la constante de la ley de Henry observada en la fig. 3. De esta manera, llegaríamos a una isoterma que mostraría una saturación definida, y tendría la forma descrita por la ecuación de Langmuir (1).

En la fig. 4, se muestra una forma cualitativa de calcular la extensión de la heterogeneidad de sitios activos del grafón para temperaturas alrededor de 0 °C.

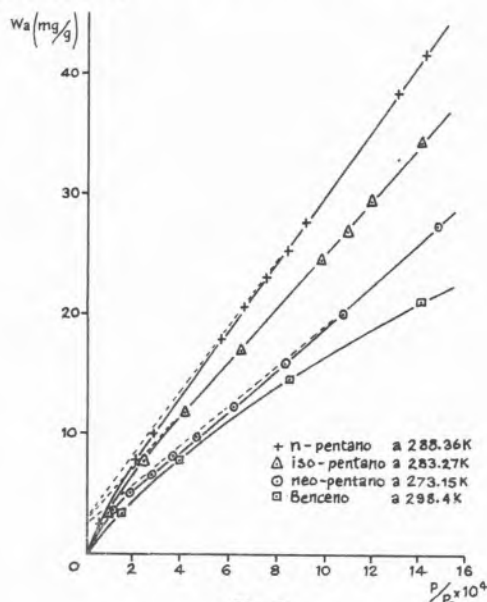


Fig. 3

Región lineal de las isotermas sobre grafón

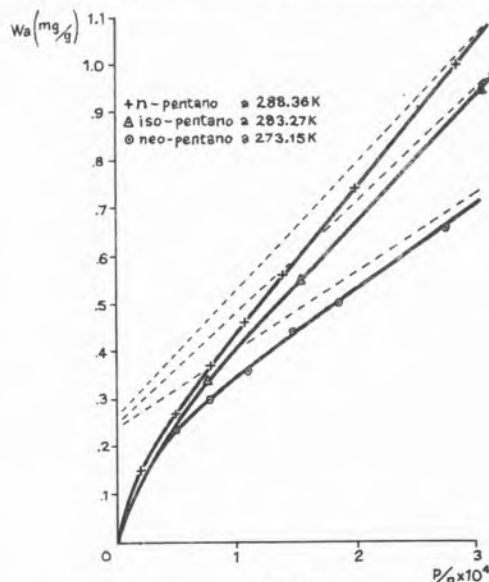


Fig. 4

Región inicial sobre las isotermas

Una evaluación a través de la capacidad de la saturación de la ecuación de Langmuir, es comparada con los valores obtenidos por el

método B. E. T. (1) para el área superficial homogénea. En la tabla 1 se observa que la cantidad de sitios activos está dentro del rango señalado por otros autores (4) (5) y además dentro del error del método se puede decir que es el mismo para cada uno de los isómeros estudiados.

Un aspecto importante de este tipo de heterogeneidad observable, mediante la adsorción de moléculas no polares, es que pueden resultar solamente de situaciones en las cuales existe más de un punto de interacción entre la molécula o la parte de la molécula, y el sólido. Es decir, que su origen se encuentra en irregularidades geométricas de tamaño mínimo suficiente como para acomodar al adsorbato en cuestión.

La energía de adsorción se calcula por medio de la variación de la adsorción en un rango de temperatura suficientemente pequeño como para que lo asumido en el planteamiento termodinámico tenga validez (1).

Tabla 1

Extensión de la región de heterogeneidad residual de grafito de acuerdo a la adsorción de moléculas no polares

Adsorbato	T °K	W° m (Micromoles/g)	Wm (Micromoles/g)	f
n-pentano	288,37	2,77	296,7	0,93
iso-pentano	283,27	3,63	325,9	1,11
neo-pentano	273,15	2,97	335,6	0,88

W° m — Saturación de la «Monocapa» de la región de heterogeneidad residual calculada por la ecuación de Langmuir.

Wm — Saturación de la monocapa para la región homogénea de grafito calculado por B. E. T. (1) (18).

f — Fracción porcentual de superficie residual  $(\frac{W^{\circ} m}{W_m})$

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales evidencian una vez más la existencia de sitios activos en el grafito que actúan sobre la adsorción de moléculas no polares, a la vez que indican la utilidad de la técnica microgravimétrica para el estudio y caracterización de áreas superficiales pequeñas (equivalentes a SBET 1 m<sup>2</sup>/g) lo cual es de gran interés para la exploración de las características catalíticas de sólidos.

La naturaleza de la adsorción residual observada favorece la hipótesis de que los sitios activos en el grafito están formados por irregularidades geométricas tales como escalones o fallas en la estructura grafitica originada en el proceso de grafitización de negro de humo original (3) (5) (6) en vez de ser atribuido al resultado de impurezas químicas resultantes de complejos oxigenados superficiales (20).

La extensión de la superficie heterogénea residual encontrada concuerda con la obtenida por métodos volumétricos (4), calorimétricos (2) (8) y de cromatografía de gases (5), pudiendo adjudicarse al 0,97 % del total del área superficial homogénea calculada por el

método B. E. T. a la extensión de sitios activos en el grafito.

La energía de adsorción que caracteriza a los sitios activos está también de acuerdo con la calculada por otros autores (2) (4) (5) (8). En la fig. 5, se muestran las isotermas de neo-pentano en la región inicial para tres temperaturas. Allí se puede observar que la adsorción sigue el comportamiento normal para un proceso exotérmico.

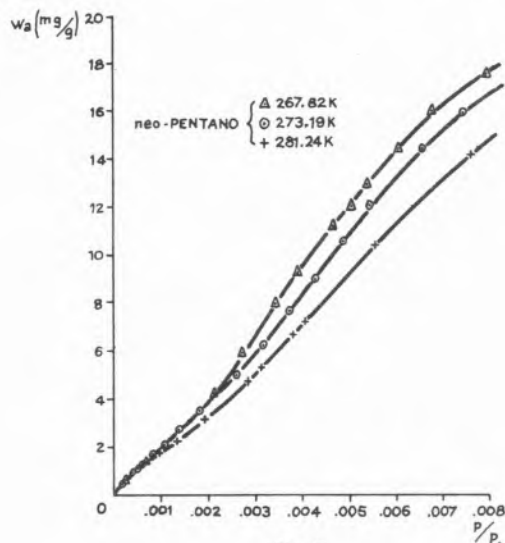


Fig. 5  
Isotermas de neo-pentano sobre grafito

En la fig. 6, se observa la linealización de la región inicial isoterma para iso- y neo-pentano a las diferentes temperaturas estudiadas, utilizando la ecuación de Langmuir.

La variación de la constante de la ecuación de Langmuir con la temperatura dará entonces el calor isotérmico límite a cero cobertura de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$\lim_{q_{st}} = -R \frac{d \ln K}{d(1/T)} \quad (11)$$

la cual nos permite entonces calcular la energía con que los diferentes isómeros interactúan con los sitios activos de la superficie del grafito.

En la tabla 2 se dan los resultados para las diferentes moléculas estudiadas. Se puede ver que el valor de 12,5 kcal/mol obtenido para cada molécula de isómero está dentro del orden de magnitud encontrado por otros autores (2) (4) (5) (8). El valor de 12,5 kcal/mol encontrado aquí resulta ser casi el doble de la energía de adsorción para moléculas esféricas como el neo-pentano sobre la superficie homogénea del grafito (18) (19), mientras que resulta ser alrededor de 30 % mayor que la energía de adsorción de una molécula lineal como el n-pentano.

El hecho de que la heterogeneidad residual no sea observada para la adsorción de benceno, determinada por la rigidez y estructura del anillo benzenico y la forma preferencial de adsorción en el plano basal del grafito indica que el tamaño del sitio activo es menor que el área ocupada por una molécula de benceno de 47 Å<sup>2</sup> (10-14).

De la misma forma, una energía de adsorción virtualmente igual para los tres isómeros del pentano puede ser interpretada como originada por la interacción con una parte común de las tres moléculas: el grupo metilo. Si fuese la totalidad de la molécula la que interacciona

con el sitio activo se hubiese obtenido una diferencia sustancial entre los tres isómeros a la vez que se hubiese podido observar la adsorción de benceno en la región de heterogeneidad residual (ver tabla 2). Para el caso del neo-pentano, se observa una energía de adsorción en el sitio activo casi dos veces igual a la obtenida para la adsorción en

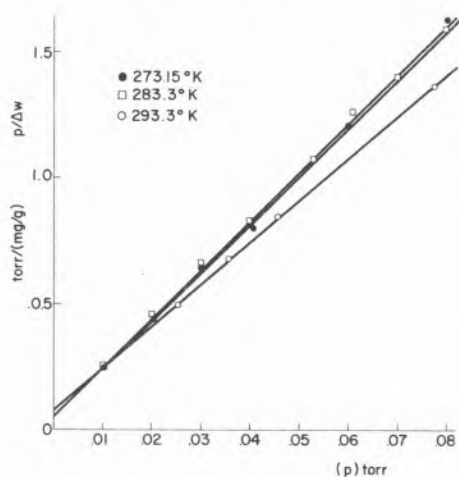


Fig. 6

Isoterma de Langmuir aplicada a la zona inicial de adsorción de iso-pentano sobre grafón a tres temperaturas

la región homogénea (ver tabla 2). Esto conlleva a suponer que la forma propuesta por Kiselev (21) y de acuerdo a la cual la molécula se orienta acercando tres grupos metilos a la superficie, resulta en este caso impedida por la cercanía de los mismos o equivaldría al efecto de un solo grupo metilo situado a una distancia óptima de interacción. En todo caso, si la interacción en la superficie homogénea se hace de acuerdo a esta última hipótesis, para la adsorción sobre el sitio activo, la molécula parece invertirse y sacrificar el mayor número de uniones por la posibilidad de acomodar mejor un grupo metilo unido convenientemente a las superficies que constituyen el sitio activo.

Tabla 2

Energías de adsorción para moléculas no polares en la región de heterogeneidad residual del grafón, para temperaturas alrededor de 273.15 °K

ADSORBATO	$(q_{st}^{\circ})_1$ (kcal/mol)	$(q_{st}^{\circ})_2$ (Kcal/mol)	$\tau$ (Å <sup>2</sup> /molécula)
n-pentano	12.3	9.3	47.16
iso-pentano	12.7	8.5	43.04
neo-pentano	12.6	7.5	41.6

$(q_{st}^{\circ})_1$  — Calor de adsorción de acuerdo a la ecuación 111.

$(q_{st}^{\circ})_2$  — Valor extrapolado de la curva de calores isotéricos en la superficie homogénea (18).

$\tau$  — Área transversal por molécula (18).

Finalmente, como los resultados de Graham (4) indican una molécula de N<sub>2</sub> (16 Å<sup>2</sup>) es capaz de notar la estabilización de la adsorción sobre los sitios activos. El benceno (47 Å<sup>2</sup>) es demasiado rígido para interactuar por partes con un sitio activo. Un grupo metilo tiene un radio que puede ir entre 1.78 y 2.0 Å<sup>2</sup> (21) (22) y si es el responsable para la interacción entre los isómeros del pentano con la región de heterogeneidad superficial podríamos limitar las dimensiones de las fallas en la red cristalina del grafón a sitios aislados con áreas menores de 20 Å<sup>2</sup> y mayores de 10 Å<sup>2</sup> en la superficie del grafón.

## BIBLIOGRAFIA

- D. M. YOUNG y A. D. CROWELL, «Physical Adsorption of Gases», Butterworths London, Cap. 3 (1962).
- A. A. YSIRIKIAN y A. V. KISELEV, J. Phys. Chem. 65, 601 (1961).
- W. D. SCHAEFFER, W. R. SMITH y M. H. POLLEY, Ind. Eng. Chem. 45, 1721 (1953).
- D. GRAHAM, J. Phys. Chem. 61, 1310 (1957).
- A. DICORCIA y R. SAMPERI, J. Phys. Chem. 77, 1301 (1973).
- M. K. S. INSTRUMENT INC., Burlington, Mass. U. S. A.
- Precision Pressure Gauge., Model. 145. Texas INSTR. Ltd.
- A. A. ISIRIKYAN and A. V. KISELEV, J. Phys. Chem. 66, 205, 210 (1962).
- G. J. BEREZIN, A. V. KISELEV and V. A. SINITSYN, J. Phys. Chem. 44, 408 (1970).
- C. PIERCE and B. EWING, J. A. C. S. 84, 4070 (1962).
- C. PIERCE and B. EWING, J. Phys. Chem. 68, 2562 (1964).
- C. PIERCE and B. EWING, Ibid., 71, 3408 (1967).
- C. PIERCE, Ibid., 72, 1965 (1968).
- C. PIERCE, Ibid., 73, 813 (1969).
- R. A. PIEROTTI and R. E. SMALLWOOD, J. Colloid Interface Sci., 22, 469 (1966).
- C. Y. POLANCO, Informe de Actividades - Consejo de Facultad de Ciencias - Universidad Central de Venezuela (1971).
- ROSS, S. and OLIVIER, J. P., «On Physical Adsorption». Interscience Publishers, N. Y. (1964).
- C. Y. POLANCO, Ph. D. Thesis. Bristol U. K. (1973).
- AUGUL, N. N. KISELEV, A. V. and Lygina I. A., Trans. Faraday Soc. 59, 2113 (1963).
- A. C. ZETTLEMOYER, J. Colloid Interface Sci., 28, 343 (1963).
- N. N. AUGUL, A. V. KISELEV, I. A. LYGINA and M. V. SERDOBOV, Russ. J. Phys. Chem. 42, 914 (1968).
- A. BONDI, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964).

## ABSTRACT

Adsorption isotherms of n-, iso-, neo-pentane and benzene on graphon were measured well below the critical temperatures of the bulk adsorbates.

Microgravimetric technique was used in order to establish the saturation capacity of the small fraction of surface area presenting residual heterogeneity. From the analysis of the initial region it was found that approximately 1% of the BET surface present strong sites for adsorption. The adsorption energy as calculated for pentane isomers is about 12 kcal/mol. Benzene does not show the same behaviour as the rest of the adsorbates, in the initial region. This supports the idea that the main interaction between the strong site and the molecule occurs via the methyl group, suggesting that residual heterogeneity is caused by structural faults on the graphitic surface of dimensions around 10 Å<sup>2</sup>.

M. DEL BORGH  
 E. PALAZZI  
 A. PELOSO  
 G. FERRAILOLO

Istituto di Scienze e Tecnologie dell'Ingegneria Chimica  
 Università di Genova  
 ITALIA

# PORE STRUCTURE AND KNUDSEN DIFFUSION REGIME ON HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS

## ESTRUCTURA DE LOS POROS Y INFLUENCIA DEL REGIMEN DE DIFUSION DE KNUDSEN EN LAS REACCIONES DE CATALISIS HETEROGENEA

*So far the problem of reactant Knudsen diffusion in pores with anomalous shape, such as «ink bottles», has not been investigated in literature.*

*This paper is concerned with a simple model allowing general comparison between ink bottles and cylindrical pores during both mass and Knudsen diffusion.*

*Knudsen diffusion formula may be also utilized to calculate effectiveness factors in mass transfer regime in a simpler way than usual criteria given in literature.*

### 1. FOREWARD

As well known, the development of a chemical reaction in heterogeneous catalysis is controlled by various parameters, among which the reactant and product diffusion rate inside single catalytic pores is very important.

The incidence of the diffusional phenomenon on the kinetics of a chemical reaction has been pointed out by several researchers, first by E. W. Thiele.

Therefore, a correct interpretation of the catalytic activity cannot exclude a diligent analysis of the mass-transfer mechanism that can take place inside the porous medium (1,2). The latter depends on the pores geometric features as well as on the mean free-path and on mean rate of diffusing reagents and products molecules (3 – 19). Different experiences (20 – 36) have evidenced the existence in the catalyst particles of «ink bottles» pores, to which the Thiele's hypothesis are applicable only in a first approximation.

In a preliminary work (37) the computation of the «Effectiveness factor» (among the parameters to which is often referred the process efficiency), has been faced on the basis of a new model devoted to represent the ink bottles characteristics. The obtained results, briefly discussed in the following section, seem to confirm that to improve the calculation of the reaction rate per unit of catalytic surface (2), informations on porosimetric characteristics are necessary, as already pointed out by Jottrand (38).

In this paper the problem of the chemical reaction inside the pore, in Knudsen (2,37) diffusion regime will be discussed, referring to a first order irreversible isothermal reaction. So far, to our knowledge, the subject does not seem faced in literature.

Idealizing the ink bottle as a truncated cone (fig. 1) and neglecting radial diffusion (39 – 41), the equation controlling the development of the diffusible model, according to Thiele, is written:

$$\frac{d}{dx} \left[ \pi r^2 \left( -D \frac{da}{dx} \right) \right] dx = -K_s \cdot 2\pi r dx \cdot a \quad (1)$$

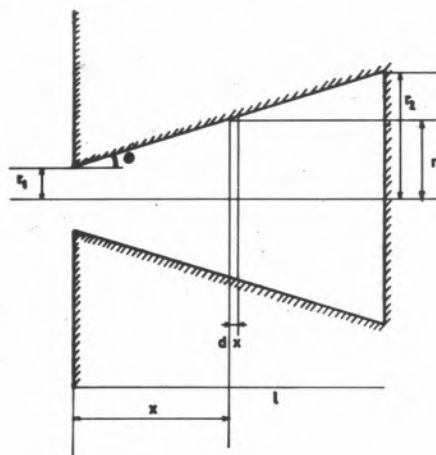


Fig. 1

Geometrical model of «ink bottle» pores

In the present model  $r$  depends on  $x$ , therefore the equation (1) can be written:

$$\rho^2 \frac{d^2 a}{dx^2} + 2\rho \frac{da}{dx} - Ma\rho = 0 \quad (2)$$

where :

$$\rho = \frac{r}{r_1} \quad (3)$$

$$M = m^2 l^2 \frac{\sqrt{1 + \alpha^2 (\lambda - 1)^2}}{(\lambda - 1)^2} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{r_1}{l} \quad (5)$$

$$ml = l \sqrt{\frac{2 K_s}{r_1 D}} \quad (6)$$

$$\lambda = \frac{r_2}{r_1} \quad (7)$$

With the usual boundary conditions (open pore)

$$a = a_0 \quad , \text{ for } \rho = 1 \quad (8)$$

$$\frac{da}{d\rho} = 0 \quad , \text{ for } \rho = \lambda \quad (9)$$

the effectiveness factor is given by the following expression:

$$E = \frac{2}{M(\lambda^2 - 1)} \left\{ 1 - \sqrt{M} \frac{(\sqrt{M\lambda} K_{0\lambda} + K_{,\lambda}) I_{0,\lambda} - (\sqrt{M\lambda} I_{0\lambda} - I_{,\lambda}) K_{0,\lambda}}{(\sqrt{M\lambda} K_{0\lambda} + K_{,\lambda}) I_{,\lambda} - (\sqrt{M\lambda} I_{0\lambda} - I_{,\lambda}) K_{,\lambda}} \right\} \quad (10)$$

where  $I_{ij}$ ,  $K_{ij}$  are modified Bessel's functions of kind  $i$ , calculated for  $\rho = j$ .

Taking into account the catalytic activity of the pore bottom:

$$a = a_0 \quad , \text{ for } \rho = 1 \quad (11)$$

$$\frac{da}{d\rho} = -\frac{K_s}{D} (a) \rho = \lambda \cdot \frac{r_1}{\alpha(\lambda - 1)} \quad , \text{ for } \rho = \lambda \quad (12)$$

the effectiveness factor  $E$  is now written as follows :

$$E = \frac{2}{M(\lambda^2 - 1) + 2\lambda(1 - L)} \left\{ 1 - \sqrt{M} \frac{(\sqrt{M\lambda} K_{0\lambda} + L K_{,\lambda}) I_{0,\lambda} - (\sqrt{M\lambda} I_{0\lambda} - L I_{,\lambda}) K_{0,\lambda}}{(\sqrt{M\lambda} K_{0\lambda} + L K_{,\lambda}) I_{,\lambda} - (\sqrt{M\lambda} I_{0\lambda} - L I_{,\lambda}) K_{,\lambda}} \right\} \quad (13)$$

with:

$$L = 1 - m^2 l^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\lambda}{\lambda - 1} \quad (14)$$

The results above recalled, obtained in (37) and applied in (42 - 47), obviously assume constant diffusion coefficient inside the pore, that is, the phenomenon takes place under the mass diffusion regime:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \quad (15)$$

On the contrary, as well known, when the pore radius is smaller than  $L$  (mean free path), the molecular diffusion or Knudsen diffusion prevails, according to the expression:

$$D_k = \frac{2}{3} r \bar{v} \quad (16)$$

This occurs, for example, when the pore radius is smaller than 100 Å under operating pressures smaller than 10 atm.

## 2. EFFECTIVENESS FACTOR IN KNUDSEN REGIME

In Knudsen regime the (1) is written:

$$\frac{d}{dx} \left[ \pi r^2 \left( -D_k \frac{da}{dx} \right) \right] dx = -K_s \cdot 2\pi r dx \cdot a \quad (17)$$

where:

$$D_k = D^* r \quad (18)$$

$$D^* = \frac{2}{3} \bar{v} \quad (19)$$

From the equation (17) it is easily found:

$$\rho^2 \frac{d^2 a}{d\rho^2} + 3\rho \frac{da}{d\rho} - M_k a = 0 \quad (20)$$

with:

$$M_k = m_k^2 l^2 \frac{\sqrt{1 + \alpha^2 (\lambda - 1)^2}}{(\lambda - 1)^2} \quad (21)$$

and:

$$m_k = \sqrt{\frac{2 K_s}{r_1 D_{k1}}} \quad (22)$$

$D_{k1}$  being the Knudsen diffusion coefficient at the pore mouth :

$$D_{k1} = D^* r_1 \quad (23)$$

Equation (20) is an Euler equation of general integral:

$$a = A \rho^{n_1} + B \rho^{n_2} \quad (24)$$

with:

$$n_1 = -1 - \sqrt{1 + M_k} \quad (25)$$

$$n_2 = -1 + \sqrt{1 + M_k}$$

Introducing the boundary conditions (2) and (3), one obtains:

$$\frac{a_k}{a_0} = \frac{n_2 \lambda^{n_2} \rho^{n_1} - n_1 \lambda^{n_1} \rho^{n_2}}{n_2 \lambda^{n_2} - n_1 \lambda^{n_1}} \quad (26)$$

$$E_k = \frac{2}{\lambda^2 - 1} \cdot \frac{\lambda^{n_2} - \lambda^{n_1}}{n_2 \lambda^{n_2} - n_1 \lambda^{n_1}} \quad (27)$$

The boundary conditions for the bottom sealed pore are given by the equations (11) and (12), with  $D = D_{k2} = D^* r_2$ . In this case the dimensionless concentration profile becomes:

$$\frac{a_k}{a_0} = \frac{H \lambda^{n_2} \rho^{n_1} - K \lambda^{n_1} \rho^{n_2}}{H \lambda^{n_2} - K \lambda^{n_1}} \quad (28)$$

where :

$$H = (\lambda - 1)n_2 + m_k^2 l^2 \frac{\alpha}{2} \quad (29)$$

$$K = (\lambda - 1)n_1 + m_k^2 l^2 \frac{\alpha}{2}$$



The expression of  $E_k$  results:

$$E_k = \frac{2}{M_k(\lambda^2 - 1) + 2\lambda(1 - L_k)} \cdot \frac{n_2 K \lambda^{\alpha-1} - n_1 H \lambda^{\alpha/2}}{H \lambda^{\alpha/2} - K \lambda^{\alpha-1}} \quad (30)$$

where:

$$L_k = 1 - m_k^2 l^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\lambda}{\lambda - 1} \quad (31)$$

The equations (26), (27), (28), (30) are therefore the equations respectively reproducing the concentration profiles and the effectiveness factor in Knudsen regime for the open pore and the bottom sealed pore.

As one can easily realize, the equations are fairly simple and useful in practical calculations.

### 3. COMPARISON AMONG THE VARIOUS MODELS

The models above analyzed are characterized by the same geometric ( $l, r_1, r_2, r$ ) or physico-chemical ( $K_S, D, D_k$ ) variables.

Our purpose is to evaluate the role of the geometry of the model on  $E$  (under the same physico-chemical conditions) and the role of the diffusional regime ( $D$  or  $D_k$ ) for the same geometrical features of the pore. Both analysis can be carried out together with the following observations.

The cylindrical pore is described by two geometric variables ( $r$  and  $l$ ), the truncated cone by three ones ( $l, r_1, r_2$ ). For the same values of  $D$  and  $K_S$  (mass diffusion), the truncated cone pore has, therefore, one more degree of freedom. This means that it is possible to find  $\infty^1$  truncated cones corresponding to a couple of given values ( $r, l$ ) defining a cylindrical pore.

To our purpose, a comparison is considered between two pores provided that they have the same total surface  $S_t$  and the same bottom radius  $r_2$ . Actually these parameters, easily definable by experimental way, are recurrent in visualizing the geometry of a catalyst. As far as Knudsen diffusion ( $D_k = D^* r$ ) is concerned, the variability of  $D_k$  prevents the corresponding diffusion coefficients from being equal in every section of the two compared models. We write therefore:

$$D_{k2} = D^* r_2 = D \quad (32)$$

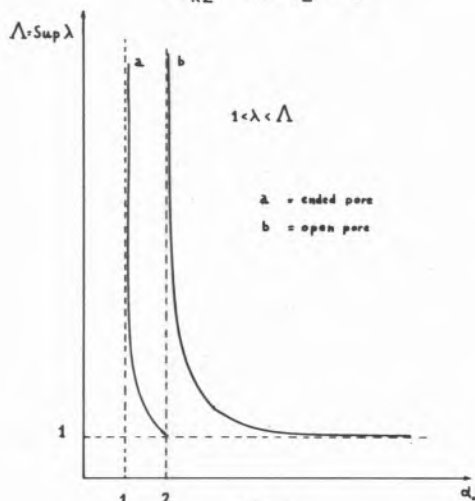


Fig. 2

$\alpha$  ranges where the comparison among the models can be done

Putting in dimensionless form the relationships among the geometric parameters characterizing the models, one can recognize that a comparison can be done, for each  $\lambda$ , only between relatively long pores, namely for  $\alpha \leq 1$ , as one can see in fig. 2. In other words it always exists a cylindrical or truncated cone pore with the same  $S_t$  and  $r_2$  of a cylindrical pore taken as a reference pore. Moreover the equivalent truncated cones are  $\infty^1$  and they are characterized by varying the parameter  $\lambda$ .

For  $1 < \alpha_0 < 2$  the comparison can be carried out, for each  $\lambda$ , only for open ones; between an open pore and a bottom sealed one, on the contrary, it is possible only for a very restricted range of values.

For  $\alpha_0 \geq 2$  the comparison can be done only between open pores and for a narrow range of  $\lambda$  values.

The results of the comparison, collected in Table 1 and reported in few diagrams (figures 3, 4, 5, 6, 7) allow the following considerations.

The variations of  $E_k$  and  $E$  with  $ml_0$  are qualitatively similar but  $E_k$  is always smaller than  $E$ .

The difference  $E - E_k$  moreover increases fairly rapidly according the increase of  $\lambda$ , that is the depressing effect of ink bottles type pores on the catalytic efficiency pointed out in (35) seems to be more sensible during Knudsen regime.

Table 1

$ml_0$	$\alpha_0$	$\lambda$	$E_0$	$E_0^*$	$E$	$E^*$	$E_k$	$E_k^*$
0,5	1,2	2	0,924	0,892	0,897	0,878	0,885	0,885
		5		0,753	0,778	0,649	0,685	0,685
		5		0,415	0,468	0,181	0,216	0,216
	1	2		0,892	0,913	0,875	0,904	0,904
		5		0,764	0,863	0,662	0,803	0,803
		5		0,438	0,802	0,195	0,560	0,560
1	0,5	2	0,762	0,685	0,696	0,657	0,669	0,669
		5		0,457	0,486	0,344	0,374	0,374
		5		0,169	0,195	0,065	0,075	0,075
	1	2		0,687	0,731	0,659	0,709	0,709
		5		0,470	0,624	0,355	0,515	0,515
		5		0,181	0,506	0,070	0,247	0,247
3	0,5	2	0,332	0,264	0,268	0,244	0,248	0,248
		5		0,135	0,142	0,095	0,100	0,100
		5		0,039	0,042	0,016	0,017	0,017
	1	2		0,265	0,285	0,245	0,265	0,265
		5		0,140	0,194	0,099	0,139	0,139
		5		0,041	0,118	0,017	0,045	0,045
10	0,5	2	0,100	0,077	0,078	0,071	0,071	0,071
		5		0,037	0,038	0,026	0,027	0,027
		5		0,010	0,010	0,004	0,004	0,004
	1	2		0,077	0,080	0,071	0,073	0,073
		5		0,038	0,048	0,027	0,034	0,034
		5		0,010	0,022	0,005	0,009	0,009

$E_0$  = Effectiveness factor for cylindrical pore  
 $E$  = " " " " " truncated pore (mass diffusion)  
 $E_k$  = " " " " " (Knudsen)

The mark indicates ended pores.

The effectiveness factor increases with  $\alpha_0$ , whilst for the same values of  $\alpha_0, ml_0$  and  $\lambda$ , it is greater in ended bottom pore; this is probably due to a shorter size of the ended bottom model.

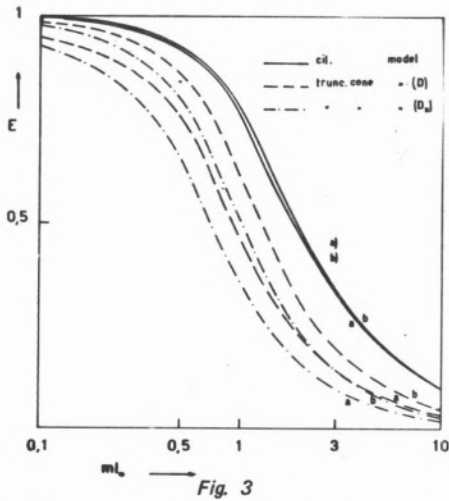
Another comparison criterion between geometrically different pores could be done at the same values of  $S_t$  and pore volume  $V$ . This would allow a correlation among the pellet performance and its porosity.

Unfortunately, yet, at least for the truncated cone model until now examined, the simultaneous constance of  $S_t$  and  $V$  gives the same results as Thiele model.

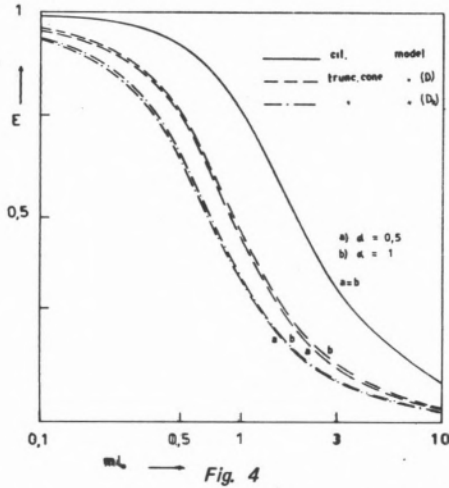
The similar plots of  $E_k$  and  $E$  vs  $ml_0$  suggest the possibility of calculating the effectiveness factor using only the (27) and (30) as general expressions. At least, to approximate the values of  $E$  with  $E_k$

in a better way, one can modify equation (32) putting, for example:

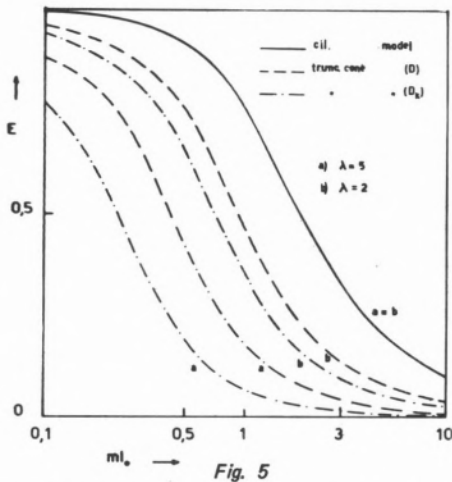
$$D_{k1} = D^* \quad r_1 = D \quad (33)$$



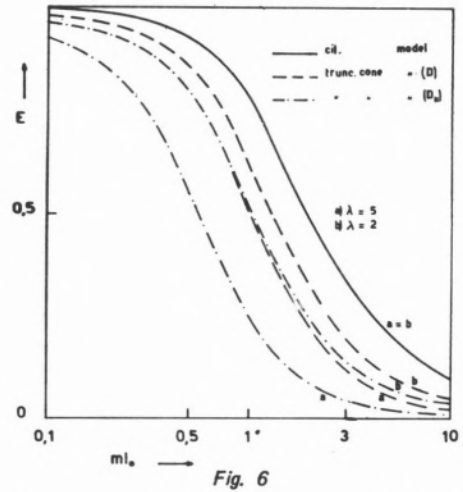
Comparison among various models at  $\alpha = 1$  and  $\lambda = 2$



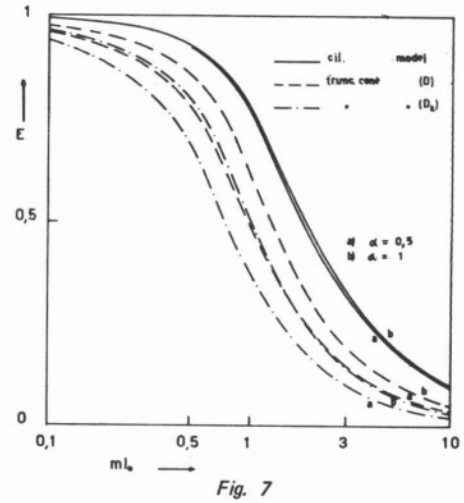
Comparison among open models at various  $\alpha$  with  $\lambda = 2$



Comparison among open models at various  $\lambda$  with  $\alpha = 1$



Comparison among ended models at various  $\lambda$  with  $\alpha = 1$



Comparison among ended models at various  $\alpha$  with  $\lambda = 2$

Table 2

$ml_a$	$\alpha_0$	$\lambda$	$E_0$	$E_0^*$	$E$	$E^*$	$E_K$	$E_K^*$
0,5	0,5	2	0,924	0,888	0,902	0,822	0,917	0,852
		5		0,806	0,650	0,856	0,740	
	10	2		0,458	0,531	0,268	0,567	0,305
		5		0,212	0,108	0,262	0,140	
1	0,5	2	0,762	0,680	0,707	0,551	0,739	0,598
		5		0,522	0,327	0,601	0,420	
	10	2		0,200	0,259	0,113	0,279	0,123
		5		0,079	0,039	0,095	0,047	
3	0,5	2	0,332	0,259	0,259	0,164	0,279	0,178
		5		0,266	0,127	0,066	0,158	0,084
	10	2		0,076	0,033	0,078	0,033	
		5		0,054	0,020	0,010	0,022	0,011
10	0,5	2	0,100	0,068	0,068	0,042	0,069	0,043
		5		0,027	0,014	0,029	0,015	
	10	2		0,022	0,009	0,022	0,009	
		5		0,017	0,006	0,003	0,006	0,003

$E_0$  = Effectiveness factor for cylindrical pores  
 $E$  = " " " " truncated pore (mass diffusion)  
 $E_K$  = " " " " (Knudsen)  
 The mark indicates ended pores.

Comparing the values of  $E$  and  $E_k$  so calculated (table 2), one may conclude that equations (27) and (30) can be reasonably generalized to calculate in a simple way the effectiveness factor for a large field of practical interest.

## NOMENCLATURE

- $a$  = reactant concentration (moles/cm<sup>3</sup>)  
 $a_0$  = reactant concentration at pore mouth (moles/cm<sup>3</sup>)  
 $D$  = bulk diffusion coefficient (cm<sup>2</sup>/sec)  
 $D_k$  = molecular diffusion coefficient (cm<sup>2</sup>/sec)  
 $E$  = effectiveness factor in bulk diffusion  
 $E_k$  = effectiveness factor in molecular diffusion  
 $K_S$  = intrinsic surface reaction rate coefficient (cm/sec)  
 $l$  = pore length (cm)  
 $\bar{l}$  = molecular mean free path (cm)  
 $m_l$  = Thiele modulus  
 $m_k l$  = Thiele modulus in molecular diffusion  
 $r$  = pore radius at distance  $x$  from the mouth (cm)  
 $r_1$  = radius of pore mouth (cm)  
 $r_2$  = radius of pore bottom (cm)  
 $\bar{v}$  = average molecular velocity (cm/sec)  
 $x$  = axial position in pore (cm)

## REFERENCES

1. E. W. THIELE, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 916 (1939).
2. A. WHEELER, *Advances in Catalysis* 3, 249 (1951).
3. BEEK, JOHN, A. I. *Ch. E. J.*, 7, 337 (1961).
4. CARBERRY, J. J. and M. M. WENDEL, *ibid.*, 9, 129 (1963).
5. CARBERRY, J. J., *ibid.*, 7, 350 (1961).
6. CARBERRY, *Chem. Eng. Sci.*, 17, 675 (1962).
7. CHU, C. and O. A. HOUGEN, *ibid.*, 17, 167 (1962).
8. FULTON, J. W. and O. K. CROSSER, A. I. *Ch. E. J.*, 11, 513 (1965).
9. MINGLE, J. and J. M. SMITH, A. I. *Ch. E. J.*, 7, 243 (1961).
10. PETERSEN, E. E., *Chem. Eng. Sci.*, 17, 937 (1962).
11. PETERSON, *ibid.*, 20, 587 (1965).
12. SATTERFIELD, C. N. and T. K. SHERWOOD, «The Role of Diffusion in Catalysis» Addison-Wesley, Cambridge, Mass.
13. SCHILSON, R. E. and N. R. AMUNDSON, *Chem. Eng. Sci.*, 13, 226 (1961).
14. ROBERTS, GEORGE and C. N., SATTERFIELD, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 4, 288 (1965).
15. TINKLER J. and A. B. METZNER, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 663 (1961).
16. WEISZ, P. B., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* 11, 1 (1957).
17. WEISZ, P. B., and C. D. PRATER, «Advances in Catalysis» Vol. 7 Academic Press, New York (1954).
18. WEISZ, P. B., and J. S. HICKS, *Chem. Eng. Sci.* 17, 265 (1962).
19. WHEELER, A., «Catalysis» P. H. Emmett ed., Vol. 2 Reinhold New York (1955).
20. J. H. DE BOER. The structure and properties of porous materials, Butterworth, 68 (1958).

21. R. M. BARRER, D. M. Mc LEOD, J. S. S. REAY, *J. Coll. Sc.* 11, 497 (1956).
22. E. W. WASHBURN, *Phys. Rev.*, 17, 273 (1921).
23. H. L. RITTER, L. C. DRAKE, I. E. C. *Anal.* Ed. 17, 782 (1945).
24. E. W. WASHBURN, *Advances in Catalysis* (1964).
25. E. P. BARRET, L. G. JOINER and P. P. HALENDIA, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951).
26. D. DOLLIMORE and G. R. HEAL, *J. Appl. Chem.* 14, 109 (1964).
27. C. G. SHULL, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1405 (1948).
28. R. W. CRANSTON and F. A. INKLEY, *Adv. in Cat.* IX, 143 (1957).
29. R. MONTARNALD, *J. Phys. Radium.* 14, 732 (1953).
30. R. B. ANDERSON, *J. of Cat.* 3, 50 (1964).
31. J. H. DE BOER, A. VAN DEHEUVEL, B. G. LINSEN, *J. of Cat.*, 3, 268 (1964).
32. G. FERRAILOLO, A. REVERBERI, D. BERUTO, *Annali di Chimica* 57, 382 (1967).
33. G. FERRAILOLO, C. MERLI, A. REVERBERI, *Annali di Chimica* 57, 240 (1967).
34. G. FERRAILOLO, A. REVERBERI, *Atti Accademia Ligure Scienze e Lettere* 22 (1965).
35. G. FERRAILOLO, C. N. R. (1967).
36. A. REVERBERI, G. FERRAILOLO, A. PELOSO, *Annali di Chimica*, 56, 1552 (1966).
37. G. FERRAILOLO, A. REVERBERI, *Atti Accademia Ligure Scienze e Lettere* 22 (1965).
38. M. R. JOTTRAND, *Genie Chimique* 5, 95 (1966).
39. K. BISHOFF, *Ind. Eng. Chem.* 5, 135 (1966).
40. C. CHU, K. CHON, *J. of Catalysis* 17, 71 (1970).
41. M. DEL BORGHI, E. PALAZZI, *Limiti del modello diffusivo unidimensionale per pori dei catalizzatori (in corso di stampa)*.
42. G. FERRAILOLO, F. DONETTI, A. PELOSO, *Annali di Chimica*, 57, 250 (1967).
43. G. FERRAILOLO, A. REVERBERI, *Annali di Chimica* 57, 450, 588, 1152 (1967).
44. G. FERRAILOLO, D. BERUTO, A. PELOSO, *Annali di Chimica* 57, 1205 (1967).
45. G. FERRAILOLO, A. REVERBERI, A. PELOSO, *Quad. dell'Ing. Chim. It.* 49, (9), 159 (1967).
46. G. FERRAILOLO, D. BERUTO, *Quad. dell'Ing. Chim. It.*, 5, 165 (1969).
47. M. DEL BORGHI, G. FERRAILOLO, M. GIORDANI, *Quad. Dell'Ing Chim. It.* 7, 144 (1971).

## RESUMEN

*Hasta ahora el problema de la difusión de Knudsen de los reactivos en los poros con forma anómala de botella de tinta (ink bottle) no ha sido estudiado en literatura.*

*Este artículo concierne un simple modelo que permite un paragón general entre las «ink bottles» y los poros cilíndricos durante la difusión de masa y la difusión de Knudsen.*

*Las fórmulas por la difusión de Knudsen pueden ser utilizadas para calcular los factores de eficiencia en régimen de transporte de masa más simplemente que los usuales criterios de la literatura.*

A. MORALES\*

J. BARBIER

R. MAUREL

Groupe de Recherche sur la Catalyse en Chimie Organique  
Université de Poitiers  
86022 Poitiers  
FRANCE

## STRUCTURE SENSITIVITY OF CATALYTIC BENZENE AND CYCLOPENTANE EXCHANGE WITH DEUTERIUM

## SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA DEL CATALIZADOR DE LAS REACCIONES DE INTERCAMBIO DEL BENZENO Y DEL CICLOPENTANO CON EL DEUTERIO

*Una serie de catalizadores Platino-alumina han sido preparados, haciendo variar en un gran rango, la concentración y la talla promedio del cristalito de metal. La actividad de estos catalizadores fue medida en deuteración de benzeno, y en intercambio de benzeno y de ciclopentano con deuterio.*

*Para la primera reacción, las actividades son proporcionales al área superficial metálica. Para los dos últimas reacciones, sensibles a la estructura del catalizador, el número de moléculas transformadas por átomo de platino accesible no es constante y es mucho mayor para los grandes cristalitos. Los resultados obtenidos para el intercambio de ciclopentano, indican que el  $C_5H_3D$ ,  $C_5H_5D_5$  y  $C_5D_{10}$  son obtenidos en tres sitios catalíticos diferentes. La reacción de intercambio de benzeno procede sobre el mismo sitio catalítico donde se produce el intercambio simple del ciclopentano esto parece indicar el primer ejemplo de dos reacciones «demandantes» que muestran la misma «demandancia».*

*Estos descubrimientos son corroborados por experimentos con envenenadores selectivos.*

## 1. INTRODUCTION

En catalyse hétérogène, les métaux du groupe VIII sont généralement dispersés sur un support inerte, de façon à augmenter leur aire spécifique. Cette opération est toujours bénéfique pour une réaction dont la vitesse est proportionnelle à l'aire métallique totale comme dans le cas de l'hydrogénolyse du cyclopropane (1), de l'hydrogénation du benzène, (2) (3) (4) (5), ou de la deshydrogénation du triméthyl-1, 1, 3 cyclohexane (6). Par contre il existe des réactions qui ne peuvent se produire que sur certains sites particuliers et pour lesquelles l'activité n'est pas proportionnelle à l'aire métallique. Elles ont été qualifiées par BOUDART (7) de «sensibles à la structure» du catalyseur.

Il paraît donc intéressant de soumettre les catalyseurs métalliques non seulement à des études physico-chimiques qui permettent de mesurer et de caractériser la surface métallique, mais également à des tests d'activité par des réactions aussi variées que possible.

Les réactions d'échange entre les hydrocarbures et le deutérium constituent d'excellentes réactions tests. Elles sont en effet athermiques et la température du catalyseur se contrôle aisément. De plus elles se produisent à température modérée, ce qui évite le craquage et la désactivation. BURWELL (8) (9) ayant montré que la réaction d'échange du cyclopentane avec le deutérium fait intervenir plusieurs centres actifs différents, nous avons entrepris de comparer cette réaction à l'hydrogénation et à l'échange du benzène que nous avons étudiés auparavant (4) (5).

Nous avons donc mesuré l'activité et la sélectivité dans les réactions du deutérium avec le cyclopentane et le benzène de divers catalyseurs Pt- $Al_2O_3$ , différant entre eux par la taille des cristallites de métal. Les centres catalytiques actifs pour ces diverses réactions ont ensuite été comparés par leurs sensibilités à différents poisons.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. CATALYSEURS

Des catalyseurs platine sur alumine, de teneur variable en métal, ont été préparés par imprégnation du support à l'aide de solutions chlorhydriques d'acide chloroplatinique. Le support était une alumine  $\gamma$  en poudre d'aire  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  (Degussa oxyd C). Les solutions présentaient un titre variable en platine mais une concentration en chlore constante. Après séchage et réduction à  $300^\circ\text{C}$  sous hydrogène, la teneur en métal était comprise entre 0,1 et 16% mais la teneur en chlore était constante et égale à 0,9%.

Les aires métalliques et la dispersion D du platine ont été déterminées par dosage gravimétrique hydrogène-oxygène selon la méthode classique (10) (11). Le diamètre moyen des particules est calculé en admettant que l'on a affaire à des cubes dont seule une face, au contact du support, est inaccessible (12).

### 2.2. APPAREILLAGE ET TECHNIQUE

#### 2.2.1. DEUTERATION ET ECHANGE DU BENZENE

Les expériences de deutération et d'échange du benzène ont été réalisées à  $85^\circ\text{C}$  dans un réacteur à flux et à agitation parfaite.

\* Boursier du Conseil National scientifique et technologique (CONICIT), Venezuela.

te (4) (5). La pression totale était de 1 atm. avec  $p_{D_2} = 0,7$  atm et  $p_{C_6H_6} = 0,3$  atm. L'hydrogénation était suivie par analyse chromatographique et le taux d'échange par spectrométrie de masse sur les effluents chromatographiques.

## 2.2.2. ECHANGE DU CYCLOPENTANE

La réaction d'échange du cyclopentane a été étudiée à 110°C dans le même réacteur avec  $p_{D_2} = 0,84$  atm et  $p_{C_5H_{10}} = 0,16$  atm. Le taux d'échange et la répartition des diverses espèces isotopiques ont été déterminés par spectrométrie de masse. La répartition initiale est obtenue par extrapolation à temps de contact nul. Lorsque le taux de transformation n'est pas très petit, il convient d'effectuer une correction statistique par suite de la dilution du deutérium par l'hydrogène (8). Mais cette correction ne change pas les valeurs extrapolées à temps de contact nul, ainsi que nous l'avons vérifié.

La réaction d'échange du cyclopentane est très complexe et donne toutes les espèces isotopiques depuis  $C_5H_9D$  jusqu'à  $C_5D_{10}$ . Dans la suite nous considérerons seulement, d'une façon très schématique et pour simplifier :

- la vitesse de formation de  $C_5H_9D$  que nous appellerons échange simple,
- la vitesse de formation de  $C_5H_5D_5$  que nous appellerons échange multiple,
- la vitesse de formation de  $C_5D_{10}$  que nous appellerons échange avec retournement.

Ces vitesses sont obtenues en multipliant la vitesse globale de disparition de  $C_5H_{10}$  par les sélectivités initiales.

## 2.2.3. EMPOISONNEMENT

Les poisons étudiés sont tous gazeux ou volatils ( $E_b < 150$  °C). Ils ont donc été injectés directement et laissés au contact du catalyseur pendant 1/2 heure, avant le démarrage du test catalytique.

## 3. RESULTATS

### 3.1. EFFET DE LA DISPERSION DU METAL SUR LA REACTION DE DEUTERATION DU BENZENE

Tableau 1

$a_D$ : Activité en deutération du benzène, en molécules par heure et par atome de platine accessible

Serie	% Pt	D (%)	taille (Å)	$a_D$
B1	0.10	80.5	10	780
B2	0.56	53.4	16	730
B3	1.11	49.3	17	700
B4	2.84	45.0	19	720
B5	4.62	37.6	23	730
B6	6.00	26.4	32	783
B7	7.65	13.0	66	782
B8	16.00	7.2	118	771

Le tableau 1 donne les résultats obtenus pour la réaction de

deutération du benzène. On voit que l'activité par atome de Pt accessible («turnover number») est constante. Ceci est la caractéristique d'une réaction «insensible à la structure» du catalyseur et on peut admettre que celle-ci se produit indifféremment sur tous les atomes de platine accessible comme l'ont signalé de nombreux auteurs (2) (3) (13).

### 3.2. EFFET DE LA DISPERSION DU METAL SUR LA REACTION D'ECHANGE DU BENZENE

Pour la réaction d'échange du benzène l'activité par atome de platine accessible est portée dans la figure 1 en fonction de la taille des cristallites. On voit que cette activité, contrairement à la précédente, dépend de la dispersion du métal. Ainsi la réaction d'échange du benzène est une réaction sensible à la structure du catalyseur qui ne pourrait se produire que sur certains sites, comme nous l'avons déjà signalé (4) (5).

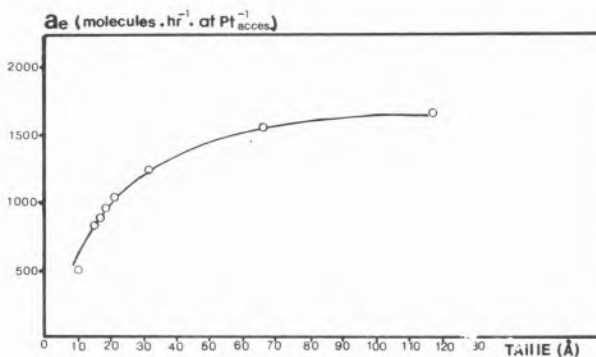


Fig. 1

Pour cette réaction, l'activité intrinsèque augmente lorsque la taille des cristallites croît, spécialement jusqu'à 30-40 Å; puis tend à se stabiliser.

On doit noter que la taille des particules n'a pas d'influence sur la multiplicité de l'échange. La réaction d'échange du benzène reste en effet une réaction d'échange simple (4) dont le produit initial est  $C_6H_5D$  quelle que soit la dispersion du métal.

### 3.3. EFFET DE LA DISPERSION DU METAL SUR LA REACTION D'ECHANGE DU CYCLOPENTANE

#### 3.3.1. ECHANGE SIMPLE ( $C_5H_9D$ )

La figure 2 représente, en fonction de la taille des particules de métal, l'activité par atome de platine accessible pour l'échange simple du cyclopentane. On constate que cette réaction est «sensible à la structure» du catalyseur. Comme l'échange du benzène elle se produit préférentiellement sur les gros cristallites.

La comparaison des figures 1 et 2 nous a conduit à représenter sur la figure 3 l'activité en échange du benzène en fonction de l'activité en échange simple du cyclopentane. On voit que ces deux activités restent proportionnelles l'une à l'autre quelle que soit la taille des cristallites de Pt.

#### 3.3.2. ECHANGE MULTIPLE ( $C_5H_5D_5$ )

La figure 4 représente, en fonction de la taille des particules de

métal, l'activité par atome de platine accessible pour la production de  $C_5H_5D_5$ . Pour cette réaction aussi les gros cristallites de Pt sont les plus actifs, mais il n'y a pas de proportionnalité à l'une des activités précédentes.

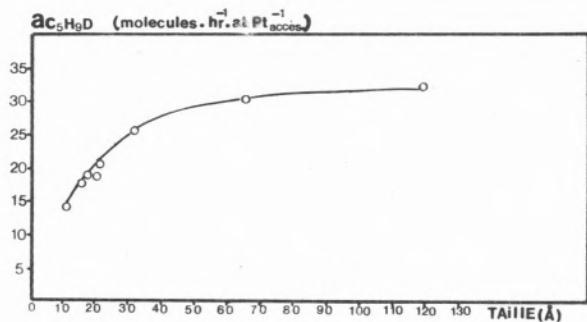


Fig. 2

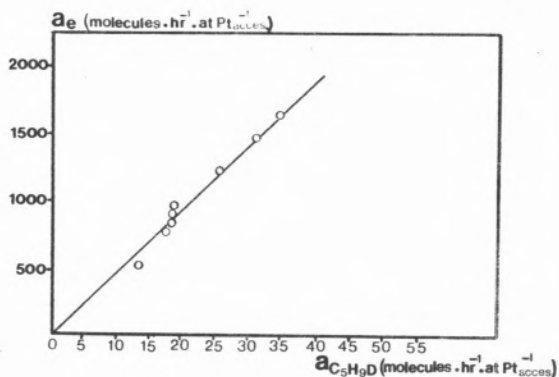


Fig. 3

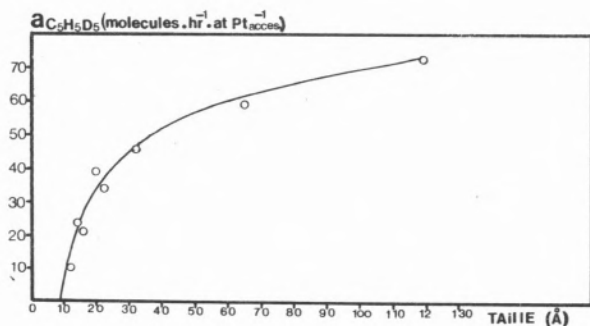


Fig. 4

Il semble en outre que l'espèce  $C_5H_5D_5$  n'apparaisse que sur des cristallites de taille supérieure à 10 Å.

### 3.3.3. ECHANGE AVEC RETOURNEMENT ( $C_5D_{10}$ )

La figure 5 représente la variation de l'activité en échange du cyclopentane conduisant au perdeutérocyclopentane en fonction de la taille des particules. La courbe obtenue montre aussi que cette réaction ne se produit pas sur des grains de taille inférieure à 10 Å. A

partir de cette valeur l'activité intrinsèque augmente fortement lorsque la taille augmente, passe ensuite par un maximum autour de 30-40 Å puis décroît lentement.

### 3.4. SENSIBILITE DE DIVERSES REACTIONS A L'ACTION DE DIFFERENTS POISONS

Pour toutes les réactions étudiées ici, l'activité du catalyseur au platine varie en fonction de la quantité de poison injecté comme le montre la figure 6. La pente de la tangente à l'origine de cette courbe permet de calculer le nombre d'atomes superficiels désactivés, en moyenne, par une molécule de poison. Ce nombre sera appelé toxicité et désigné par  $t$ .

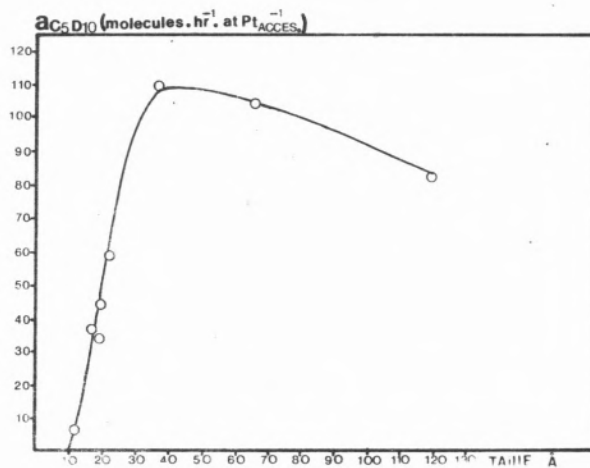


Fig. 5

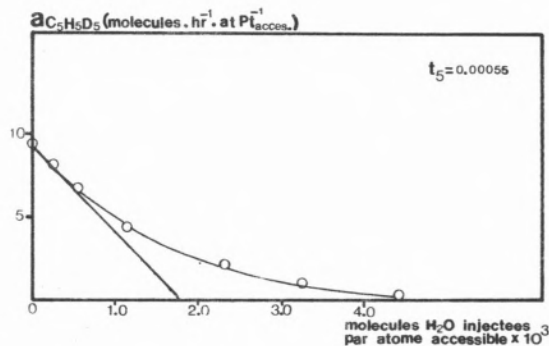


Fig. 6

Tableau 2

POISON	toxicité du Poison ( at. Pt <sub>ACCES</sub> . molécule de Poison <sup>-1</sup> )				
	t <sub>D</sub>	t <sub>E</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>5</sub>	t <sub>10</sub>
PYRIDINE	0.20	0.07	0.05	0.14	0.17
H <sub>2</sub> O	0.0010	0.0008	0.0002	0.0005	0.0006
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3.5	6.1	6.0	1.5	1.7
HCl	< 0.001	0.02	0.02	< 0.001	< 0.001
CO	1.18	1.18	1.18	1.18	1.20

Sur le tableau 2 ont été regroupées les valeurs des toxicités de quelques poisons étudiés pour les différentes réactions tests.

#### 4. DISCUSSION

La réaction d'échange du benzène et les différentes réactions d'échange du cyclopentane sont des réactions «sensibles à la structure du catalyseur» puisque les activités ne sont pas proportionnelles à l'aire métallique. Cette particularité peut s'expliquer en admettant que ces réactions ne peuvent se produire que sur certains sites, dont la proportion en surface, varierait avec la taille des particules. Au contraire la réaction d'hydrogénation du benzène se produirait sur tous les atomes de métal accessibles.

Dans cette hypothèse nous sommes obligés de faire intervenir au moins trois types de sites différents pour l'échange du cyclopentane sur platine puisque les trois activités rapportées ci-dessus ne sont pas proportionnelles l'une à l'autre. Rappelons que BURWELL après une analyse cinétique plus approfondie que la nôtre, a conclu à l'existence de 5 types de sites ou intermédiaires réactionnels différents, dans cette réaction d'échange, sur Pd (8).

Il n'est pas très satisfaisant pour l'esprit de devoir invoquer un nouveau type de site pour chaque nouvelle réaction exigeante. C'est pourquoi la proportionnalité entre les activités pour l'échange du benzène et l'échange simple du cyclopentane nous paraît digne d'être soulignée. A notre connaissance c'est la première fois que l'on observe une telle proportionnalité pour deux réactions exigeantes différentes. On l'expliquera très simplement en admettant que les deux réactions se produisent sur les mêmes sites.

C'est pour essayer de confirmer ce résultat que nous avons étudié l'effet de quelques poisons: car tous les poisons, quels qu'ils soient, doivent présenter la même toxicité pour deux réactions qui se produisent sur les mêmes sites.

Le tableau 2 montre qu'il en est bien ainsi: alors qu'un poison donné montre en général des toxicités différentes pour les diverses réactions, on voit que pour tous les poisons, les valeurs de  $t_E$  et  $t_1$  sont égales dans la limite de la précision expérimentale. Remarquons que  $t_E$  et  $t_1$  ont été mesurées à des températures différentes, ce qui explique la faible valeur de  $t_1$  pour l'eau, dont l'adsorption est réversible dans ce domaine de température. L'effet de ces poisons est donc bien en faveur de l'hypothèse selon laquelle les deux réactions «exigeantes» d'échange du benzène et d'échange simple du cyclopentane se produiraient sur les mêmes sites.

D'un autre côté les centres actifs conduisant à  $C_5D_{10}$  présentent une certaine parenté avec ceux qui conduisent à  $C_5H_5D_5$ : la comparaison des figures 4 et 5 montre que ces deux réactions ne peuvent se produire que sur des cristaux métalliques de taille supérieure à 10 Å; l'activité des catalyseurs pour ces deux réactions augmente lorsque la dispersion du métal diminue, enfin les toxicités des différents poisons étudiés pour ces deux réactions sont identiques (tableau 2). Mais l'effet des poisons ne suffit pas pour affirmer qu'il s'agit des mêmes sites. Ainsi, il est évident que les centres actifs pour les réactions d'échange multiple et d'échange avec retournement sont différents: les uns continuent à augmenter en nombre quand la taille des particules augmente (figure 4); le nombre des autres passe par un maximum pour des particules de 35 Å (figure 5). Les particularités communes à ces deux sites peuvent s'expliquer en admettant que les centres actifs conduisant à  $C_5D_{10}$  sont des sites capables de conduire à  $C_5H_5D_5$  mais qui, de plus, permettent le retournement sans désorption de la molécule. Les sites d'échange total doivent

ainsi présenter les mêmes sensibilités à la structure que les sites d'échange sur une seule face (sensibilité aux mêmes poisons, sensibilité à la recristallisation du métal). Par contre le retournement de la molécule se ferait seulement sur certains atomes de platine dont le nombre diminue avec la taille des grains comme le montre la figure 5.

#### 5. CONCLUSION

En conclusion, la réaction d'échange du cyclopentane avec le deutérium est une réaction test des catalyseurs métalliques particulièrement intéressante puisqu'elle permet de mesurer, au cours d'un seul essai, l'activité de trois types de sites catalytiques différents, sur platine. Il serait maintenant intéressant de pouvoir établir des corrélations entre chacune de ces 3 activités et l'activité ou la sélectivité du platine dans toutes les réactions qu'il peut catalyser. On a déjà montré que les sites qui conduisent à l'échange simple du cyclopentane sont également responsables de l'échange du benzène avec le deutérium. Ce couple de réactions est ainsi l'un des rares exemples connus de réactions «sensibles à la structure» du catalyseur qui présentent les mêmes «exigences» et se produisent toutes deux sur les mêmes sites.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. BOUDART, M., ALDAG, A., BENSON, J. E., DOUGHARTY, V. A., et HARKINS, C. G. — *J. Catal.* 6, 92 (1966).
2. ABEN, P. C., PLATTEEUW, J. C., et STOUTHAMER, B. — *Proc. Int. Congr. Catal.* 4th (Pap 31) i, 395 (1971).
3. MUTIN, R., BASSET, J. M. et PRETTRE, M. — *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 273, 1704 (1971).
4. MAUREL, R., LECLERCQ, G. et BARBIER, J. — *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 277, 1075 (1973).
5. MAUREL, R., LECLERCQ, G. et BARBIER, J. — *J. Catal.* 37, 324-331 (1975).
6. BARBAUX, Y., ROGER, B., BEAUFILS, J. P. et GERMAIN, J. E. — *J. Chim. Phys.* 67, 1035 (1970).
7. BOUDART, M., ALDAG, A. W., PTAK, L. D. et BENSON, J. E. — *J. Catal.* 11, 35 (1968).
8. SCHRAGE K. et BURWELL, R. L. — *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4549-4555 (1966).
9. ROTH, J. A., GELLER, B., BURWELL, R. L. — *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.* 16-1, 221-243 (1968).
10. GRUBER, H. L. — *J. Phys. Chem.* 66, 48 (1962).
11. BENSON, J. E. et BOUDART, M. — *J. Catal.* 5, 111 (1965).
12. HUGUES, T. R., HOUSTON, R. J., SIEG, R. P. — *135 th Nat. Meeting, Am. Chem. Soc. Preprints* 4, C 33 (1959).
13. NIKOLAJENKO, V., BOSACEK, V., et DANES, L. — *J. Catal.* 2, 127 (1963).

## ABSTRACT

*A series of Platinum-alumina catalysts has been prepared, the metal loading and the mean crystallite sizes being varied in a large range. Their activities in several reactions, namely benzene hydrogenation, benzene and cyclopentane exchange with deuterium, have been measured.*

*For the former reaction, the activities are always proportional to the metallic surface area. For the latter ones-structure sensitive reactions - the turnover number is not constant and is higher on the larger crystallites. The detailed results of cyclopentane exchange suggest that  $C_5H_9D$ ,  $C_5H_5D_5$  and  $C_5D_{10}$  are obtained on three different catalytic sites. Benzene exchange should proceed on the same catalytic sites as cyclopentane single exchange. This appears to be one of the first examples of two «demanding» reactions exhibiting the same «demands». These findings are corroborated by the results of selective poisoning experiments.*

## DISCUSSION

J. M. HERRMANN : He trabajado también con Pr. R. L. BURWELL sobre el intercambio entre deuterio y ciclopentano y hemos encontrado también diferentes sitios para las especies  $d_1$ ,  $d_5$  y  $d_{10}$ . Para poner en evidencia los mecanismos de formación de cada una de las moléculas deuteradas, es menester que las moléculas esten adsorbidas sólo una vez en la superficie del catalizador. Hay que eliminar la readsorción múltiple del ciclopentano. Que técnica utiliza Ud. para determinar las selectividades iniciales ?

A. MORALES : Para determinar la repartición inicial del deuterio en el ciclopentano intercambiado, estudiamos la evolución de esta repartición en función del tiempo de contacto. Por extrapolación a tiempo de tiempo de contacto nulo, se obtiene la «selectividad» inicial del catalizador.



R. S. MANN

A. M. SHAH\*

Department of Chemical Engineering  
University of Ottawa  
Ottawa  
CANADA

# THE CATALYTIC EXCHANGE REACTION OF METHANE WITH DEUTERIUM ON SILICA SUPPORTED NICKEL, COPPER AND NICKEL-COPPER ALLOYS

## A REACÇÃO CATALÍTICA DE PERMUTA DO METANO COM O DEUTÉRIO SOBRE CATALISADORES DE NÍQUEL, COBRE E LIGAS DE NÍQUEL-COBRE EM SUPORTE DE SÍLICA

*The kinetics of the exchange reaction between methane and deuterium in the static constant volume system over silica supported nickel, copper and bimetallic nickel-copper powdered catalysts has been investigated in the temperature range 122 to 440 °C. The orders of reaction with respect to deuterium and methane for the various processes of the exchange reaction were independent of the temperature. Over all the catalysts, the most abundant product in the initial stages of the reaction was CH<sub>3</sub>D and the order of initial appearance of the deuteromethanes was CH<sub>3</sub>D > CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> > CHD<sub>3</sub> > CD<sub>4</sub>. The activity pattern of the silica supported powdered catalysts showed a maximum at about 20% Cu - 80% Ni on silica catalyst. The equilibrium constant for the hydrocarbon interconversion equilibria appeared to depend upon the catalyst investigated and were not in agreement with those computed by the classical methods. While the apparent activation energies for the various processes of the exchange reaction did not show a simple relation with the catalyst composition, a satisfactory compensation effect has been observed.*

## 1. INTRODUCTION

A number of reactions, such as hydrogenation, H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> equilibrium reaction, ethane hydrogenolysis, exchange of benzene, cyclopentane and methylcyclopentane with deuterium has been studied by several workers in order to confirm the influence of the electronic structure of alloys, particularly the nickel-copper system, on the catalytic activity since the proposal of the d-band theory by Dowden (1). Most of the time, the nickel-copper alloys studied were either films, unsupported powders, plates or granular alloys. There has been pronounced discrepancies of the activity patterns in the results reported for the nickel-copper alloys. The exchange reaction of methane with deuterium has been studied over metal films of Group VIII (2-7) and binary noble metal alloys (8-10), silica supported nickel (11) and platinum (12) catalysts. Surprisingly, however, the catalytic studies on supported bimetallic catalysts have received much less attention and so far no attempt has been made to use the methane deuterium exchange reaction in the study of supported bimetallic catalysts.

In this paper, we report the kinetics of the exchange reaction of methane with deuterium over the silica supported nickel, copper and nickel-copper powdered catalysts having 20 wt% metal loading.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. PREPARATION OF SUPPORTED CATALYSTS WITH 20 WT% METAL LOADING

Known amounts, equivalent to 1 gm metal of analytical reagent grade Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O or Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O or both in appropriate ratios were dissolved in 100-105 ml acetone. Four gm of Cab-O-Sil (grade EH5), obtained from Cabot Corp., Boston, a high purity amorphous silica was impregnated with the acetone solution of nitrates. The Cab-O-Sil-nitrate mixture was stirred regularly and dried at room temperature. The resultant dried catalysts were ground and stored.

### 2.2. MATERIALS

The Matheson C. P. grade deuterium (99.5% purity) was purified by diffusion through a palladium thimble (200-230 °C). The Matheson research grade methane of purity 99.99% was used without further purification. The deuterated methanes, CH<sub>3</sub>D, CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, CHD<sub>3</sub> and CD<sub>4</sub>, used for the calibration purpose were obtained from Merck, Sharp and Dohme (Canada) Ltd., and had a minimum purity of 98%.

### 2.3. PROCEDURE

The experimental set up and the procedure is described in detail by Shah (13). The reactor (~60 ml) containing the known amount of the dried powdered catalyst was evacuated until the high vacuum (~10<sup>-6</sup> torr) was achieved. The catalyst was reduced at 400 °C for 24 h. by passing purified hydrogen at the rate of 80 ml/min. At the end of the reduction, the reactor was evacuated, filled with 150-200 torr of deuterium and subsequently cooled to room temperature. The catalyst was stabilized by conducting several exchange experiments with a fixed deuterium to methane ratio, at the reaction temperature, until during the course of two consecutive experiments there was no change in the activity of the catalyst. The

\* Present address: Energy Research Laboratories, Canmet, Energy, Mines and Resources, Canada, Ottawa, Ontario - Canada.

reactor products were transferred to the previously evacuated sample loop and the remaining mixture was evacuated. The product sample was then expanded into the previously evacuated expansion reservoir and admitted to the M. S. I. O. mass spectrometer and analyzed. These single point experimental determinations were found to be adequate compared to the semi-continuous method of following the progress of the reaction.

An ionizing voltage of 70 volts was used in the M. S. I. O. mass spectrometer. The concentrations of the various deuterio-methanes were calculated using an IBM Computer from the five simultaneous equations which were formulated from the calibration data and fragmentation patterns of the individual deuteromethanes determined over a range of pressures. The individual component concentrations were determined within  $\pm 5\%$  accuracy.

The progress of the reaction was determined on each catalyst as a function of the temperature and the partial pressures of the reactants. The compositions of the reaction products after 20 and 70 h. were determined for the exchange reaction with initial deuterium to methane ratio of 1.

The reduced silica supported catalysts were examined by Debye-Scherrer X-ray diffraction camera. The X-ray lines were too diffuse to permit the calculation of the lattice parameters and determine the homogeneity of the alloys. Recently, Robertson et al. (14) suggested that the direct reduction of the dried nickel-copper silica gives rise to a more concomitant creation of the metals implying the formation of alloys.

### 3. RESULTS

The rate constants of the exchange reaction were calculated from the first order equations developed by Kemball (2). The course of exchange reaction is given by the expression:

$$-\log(\phi_{\infty} - \phi) = \frac{k_{\phi} t}{2.303 \phi_{\infty}} - \log(\phi_{\infty} - \phi_0) \quad (11)$$

where a parameter  $\phi$  is defined as:

$$\phi = \sum_{i=1}^4 i x_i$$

$x_j$  is the percentage of the species  $\text{CH}_4; \text{D}_j$  at the time  $t$ ,  $\phi_0$  and  $\phi_{\infty}$  are the initial and equilibrium values of  $\phi$  respectively. The rate constants  $k_{\phi}$  represents the number of deuterium atoms entering 100 molecules of methane in unit time under initial exchange conditions. The initial rate of disappearance of light methane was calculated from the empirical first order equation:

$$-\log(X_0 - X_{\infty}) = \frac{k_0 t}{2.303 (100 - X_{\infty})} - \log(100 - X_{\infty}) \quad (12)$$

where  $X_0$  and  $X_{\infty}$  are the percentages of  $\text{CH}_4$  at time  $t$  and infinity and  $k_0$  is the rate constant representing the initial rate of disappearance of  $\text{CH}_4$  in percentage per unit-time. The ratio of the two rate constants  $k_{\phi}/k_0 = M$  represents the average number of hydrogen atoms replaced by deuterium atoms in each molecule of methane under initial exchange conditions. A value of  $M$  equal to unity implies that the hydrogen atoms in methane molecule are being replaced successively by deuterium atoms, a process referred to as «Stepwise Exchange». When highly deuterated species are formed initially by the process of «Multiple Exchange», the value of  $M$  greater than 1 is observed.

The values of  $\phi_{\infty}$  and  $X_{\infty}$  observed at high temperatures after 70 h. for the exchange reaction with the initial reactant ratio of 1 were used to compute the rate constant from equations (1) and (2) by the method of least square fit.

Typical plots of  $\log(\phi_{\infty} - \phi)$  and  $\log(X_0 - X_{\infty})$  against time for the reaction over the silica supported nickel catalyst are shown in fig. 1.

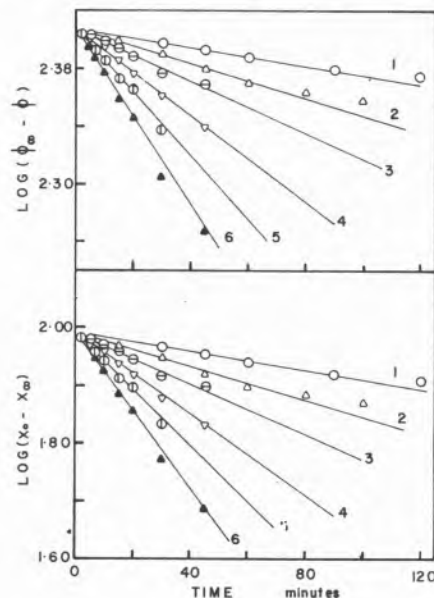


Fig. 1

Over all the silica supported catalysts, the stepwise exchange leading to the formation of  $\text{CH}_3\text{D}$  was initially dominant with only trace amounts of  $\text{CH}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CHD}_3$  and  $\text{CD}_4$  being formed. The order of the initial production of the deuteromethanes was  $\text{CH}_3\text{D} > \text{CH}_2\text{D}_2 > \text{CHD}_3 > \text{CD}_4$ . The  $M$  values were 1.0 - 1.2 and slightly temperature dependent. Typical product distributions during the course of the reaction over the silica supported nickel catalyst and over 20% Cu - 80% Ni on silica catalyst are shown in fig. 2. The product distributions over the silica supported nickel catalyst compare well with the observations made by Cece and González (11). While the  $M$  values at 225 - 250 °C observed by them were 2.0 to 3.0, the  $M$  value at 178 °C in the present case was 1.21. Since the  $M$  value increases with increasing temperatures due to the increased contributions from the multiple exchange, the difference in the  $M$  values is understandable. However, the present observations over the silica supported nickel catalyst do not compare well with the results over Ni films (2, 7) where  $\text{CD}_4$  was the most abundantly formed initial product.

In addition to the determination of  $k_{\phi}$  and  $k_0$ , the initial rate of disappearance of methane,  $R_{\phi}$ , the initial rate of production of  $\text{CH}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CHD}_3$  and  $\text{CD}_4$ ,  $R_{\text{M}}$ , were determined from the product distributions during the course of reaction using the method of initial rate. The orders of reaction for the various processes of the exchange reaction were determined by conducting several exchange experiments with the initial deuterium to methane ratios of 0.4 to 2.6. During these experiments, the pressure of one of the reactants (methane or deuterium) was kept constant (50 torr) while that of the other reactant (deuterium or methane) was varied (20 - 130 torr). The reaction orders determined from these experiments are

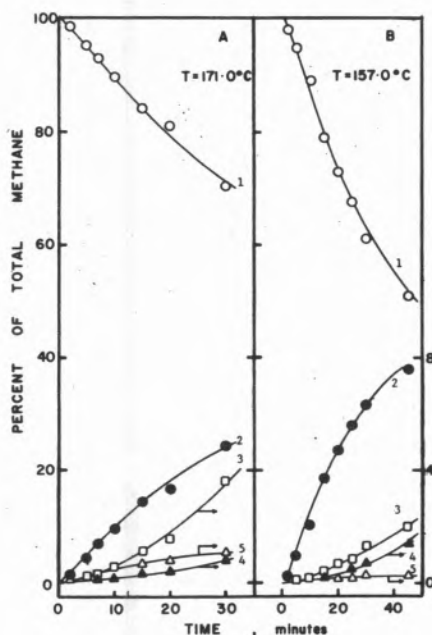


Fig. 2

Table 1  
The orders of reaction

% Cu of Metal Loading	$R_B \propto P_D^a P_M^b$		$R_M \propto P_C^c P_D^d$		$R_O \propto P_D^m P_M^n$	
	a	b	c	d	m	n
0	-0.45	0.72	-0.6	0.7	-0.46	0.72
20	-0.56	0.88	-0.8	0.6	-0.56	0.84
40	-0.56	0.75	-0.8	0.7	-0.58	0.76
60	-0.33	0.85	-0.7	0.7	-0.35	0.81
80	-0.39	0.75	-0.8	0.7	-0.45	0.75
100	-0.03	0.86	-0.1	0.7	-0.03	0.82

\*  $R_S, R_M, R_O$ , in torr/min.

a, c, m, orders with respect to deuterium

b, d, n, orders with respect to methane

summarized in table 1. While these orders were found to be independent of the temperature, they appear to depend upon the catalyst investigated. The positive orders up to the unity for the hydrocarbon and the negative orders for the deuterium are explained by the fact that the deuterium is more strongly absorbed than the hydrocarbon. As stressed by Trapnell (15), the kinetic orders of the reaction indicate that deuterium covers an important part of the surface. One has to consider also that the order may be zero with respect to methane (3) as well as with respect to deuterium (4). Examining table 1, we find that while deuterium is more strongly absorbed on 20% Cu - 80% Ni on silica and 40% Cu - 60% Ni on silica catalyst, it is least strongly absorbed on a silica supported copper catalyst. Methane is weakly absorbed and the strength of the absorption is more or less the same over all the catalysts. It has been reported (3-6, 13) that the kinetic orders are dependent on the

partial pressures of the reactants indicating the complexity of the exchange kinetics.

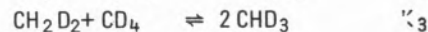
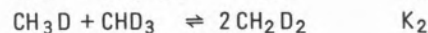
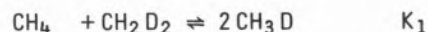
Typical distributions of the deuteromethanes after 20 and 70 h. over the silica supported nickel catalyst as a function of temperature are

Table 2  
Hydrocarbon compositions after 20 and 70 hrs.,  
( $P_D = P_M = 50$  torr) Ni-Silica catalyst

Temp. °C	After 20 hrs.					After 70 hrs.				
	Percent of Total Methane					Percent of Total Methane				
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> D	CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	CHD <sub>3</sub>	CD <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> D	CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	CHD <sub>3</sub>	CD <sub>4</sub>
130.0	24.27	43.34	25.47	6.16	0.76					
140.0	11.53	33.80	36.22	15.66	2.79	1.46	16.39	41.68	29.11	11.36
151.0	5.42	25.51	41.03	22.09	5.95	3.23	10.28	35.62	36.28	14.58
159.0	3.68	14.23	37.73	32.94	11.42	3.33	8.58	36.32	36.92	14.84
171.0	2.48	11.54	39.20	35.12	12.66	2.32	9.04	36.09	36.24	16.31
178.0	3.36	13.24	38.25	33.04	13.10	3.73	11.22	35.25	35.09	14.71

At 171.0°C after 70 hrs.,  $K_1 = 2.32$ ,  $K_2 = 2.58$ ,  $K_3 = 2.27$

shown in table 2. It is seen that at high temperatures, there is no great difference in the product compositions after 20 and 70 h. and the equilibrium is reached. As a result of the exchange reaction of methane with deuterium, the following hydrocarbon interconversion equilibria are established:



and the average equilibrium constants computed from the observed product compositions after 70 h. at high temperatures for the exchange reaction with the initial reactant ratio of 1 ( $P_D = P_M = 50$  torr) over the silica supported catalysts are shown in table 3. While Kembell (2) observed good agreement with

Table 3  
Hydrocarbon interconversion equilibrium constants

Silica Supported Catalysts % Cu of Metal Loading	$K_1$	$K_2$	$K_3$	Temp. °C
0	0.87	3.68	2.42	151.0-178.0
20	0.92	4.06	2.34	142.0-157.0
40	1.26	3.28	2.50	149.0-182.0
60	1.08	3.33	2.59	170.0-193.0
80	0.33	3.88	2.38	200.0
100	0.11	5.83	2.37	402.0-420.0
Ni films <sup>(2)</sup>	2.40	2.20	2.17	466.0
Classical	2.67	2.25	2.67	
Quantum-mechanical <sup>(2)</sup>	2.35	2.48	2.27	466.0

both the classical and the quantum mechanical values, the equilibrium constants found in the present study differ greatly from the classical values and appear to depend upon the catalyst

investigated. It has also been reported for the methane deuterium exchange reaction (8,13) and for the propane-deuterium exchange (16) that the final compositions show wide variation with the initial reactant pressures and that an excess of deuterium favours the formation of the highly deuterated species. Because of this, wide variation in the hydrocarbon interconversion equilibrium constants has been observed (13). Since the classical values correspond to the combinations of terms in the binomial expansion and do not take into consideration the initial reactant pressures, the observed differences are understandable.

The specific activities of the silica supported catalysts for the disappearance of methane,  $\bar{K}_O$ , the stepwise exchange,  $\bar{R}_S$ , and the multiple exchange,  $\bar{R}_M$ , as a function of the catalyst composition are shown in fig. 3. The most striking and interesting feature of the observed activity pattern is that the activity of the silica supported nickel catalyst increases when the addition of small amounts of copper, passes through a maximum at about 20% Cu - 80% Ni on silica, decreases on further addition of copper and virtually vanishes for the silica supported copper catalyst. According to the theory of

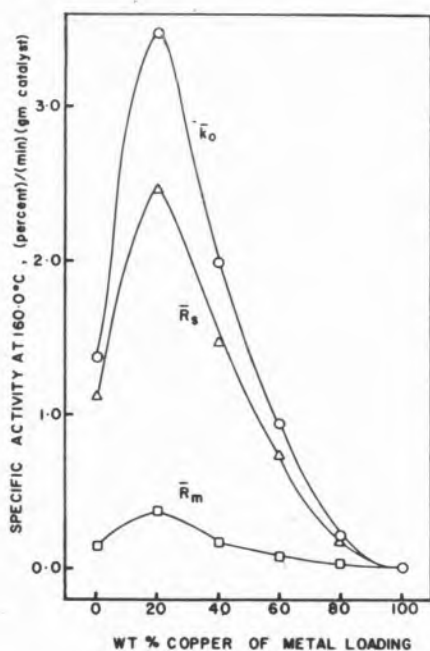


Fig. 3

Dowden (1), the activity of the transition metals is due to the holes in the d-band. It was suggested (17) that the activity of pure nickel (0.6 d-holes) should decrease as copper (no d-holes) is added to nickel due to the filling of the holes in the d-band and that at about 60% Cu, it should fall to zero at which composition the d-holes are completely filled. This is supposed to occur from s-electrons from copper atoms which enter the d-band of nickel. A wide variety of activity patterns has been observed for the various reactions over nickel-copper alloys, which were either films, plates, powders or granular alloys and this has been discussed in detail by Shah (13,18) and Moss et al (19).

Theoretically, there can be three idealized possible forms for the dependence of the activity on the composition for nickel-copper

alloys as suggested by Bond and Mann (20) and recently by Takasu and Shimizu (21). In one of the activity patterns, the B form (B type) there is a maximum activity in the alloy composition range. For the B form, it was suggested that as the d-band is filled, the binding strength decreases and the activity increases, reaching a maximum before the d-band is completely filled. In the B type, a maximum activity may be observed in the nickel rich or copper rich region. This type of pattern has been observed in the  $H_2-D_2$  equilibrium reaction over nickel-copper alloy plates (22), in several hydrogenation reactions over nickel-copper alloys (20,23-27) and in the present investigation. It may be possible that the physical properties of the reactants and their structure also play an important role in the activity pattern besides the method of preparation of the catalysts and the structure of the alloys. Considering the d-hole concentration for pure metals, the activity pattern should be in the following sequence, Ni > Cu. The results of the present investigation are in agreement with this sequence.

The apparent activation energies and the frequency for the various processes of the exchange reaction are summarized in table 4.

Table 4  
Exchange of  $CH_4$  with  $D_2$  on the silica supported catalysts  
( $P_D = P_M = 50$  torr)

Catalyst % Cu of Metal Loading	Temp. °C	$H = \frac{K}{K_0}$	Activation Energy, kcal/mole				log(frequency factor, A) <sup>a</sup>			
			$E_\phi$	$E_O$	$E_S$	$E_M$	log(A <sub>φ</sub> )	log(A <sub>O</sub> )	log(A <sub>S</sub> )	log(A <sub>M</sub> )
0	130-178	1.04-1.21	17.4	16.3	14.5	21.4	8.96	8.38	7.29	9.93
20	122-157	1.01-1.05	22.0	21.6	19.2	27.3	11.66	11.46	10.07	13.36
40	130-182	1.00-1.14	22.4	21.7	20.0	27.2	11.43	11.23	10.26	12.94
60	138-193	1.01-1.12	19.9	19.3	17.5	22.3	10.04	9.72	8.71	10.08
80	150-212	1.00-1.27	18.3	16.7	16.0	23.5	8.58	7.78	7.29	10.04
100	360-440	1.11-1.20	29.3	29.0	28.4	30.3	9.01	8.85	8.52	8.34

<sup>a</sup>A<sub>φ</sub>, A<sub>O</sub>, A<sub>S</sub> and A<sub>M</sub> in the same units as E<sub>φ</sub>, E<sub>O</sub>, E<sub>S</sub> and E<sub>M</sub> respectively.

Though there is no simple relation for the variation of the activation energy with the catalyst composition, the sequence  $E_M > E_\phi \cong E_O > E_S$  is observed for all the catalysts. At higher temperatures, contribution from the multiple exchange is of increasing importance and since further dissociation of the chemisorbed methyl radicals require an activation energy,  $E_M$  being greater than  $E_S$  is understandable. Similar results have been reported for the methane deuterium exchange reaction over noble metal alloys (8-10). A well defined compensation effect was observed in the present study as shown in fig. 4. While the activation energies and the logarithms of the frequency factors for the appearance of deuterium in the hydrocarbon, ( $\log A_\phi - E_\phi$ ), for the disappearance of methane ( $\log A_O - E_O$ ), and for the stepwise exchange, ( $\log A_S - E_S$ ) followed the relation,  $\log A_i = 0.61 E_i - 1.8$  when  $i = \phi, o, s$ , those for the multiple exchange obeyed,  $\log A_M = 0.58 E_M - 2.6$ , with the exception of the silica supported catalyst in both cases.

The experimental results show the predominance of the stepwise exchange (fig. 2, M values - table 4) in the methane deuterium exchange reaction over the silica supported bimetallic nickel-copper powdered catalysts. A rough correlation between the type of mechanism and the lattice parameters of the metals having smaller atomic radii (Ru - 1.32 Å, Rh - 1.34 Å, Ir - 1.35 Å, Ni = 1.24 Å) favours the multiple exchange, those having larger atomic radii (Pt - 1.38 Å, Pd - 1.37 Å) are good for the stepwise exchange. Over

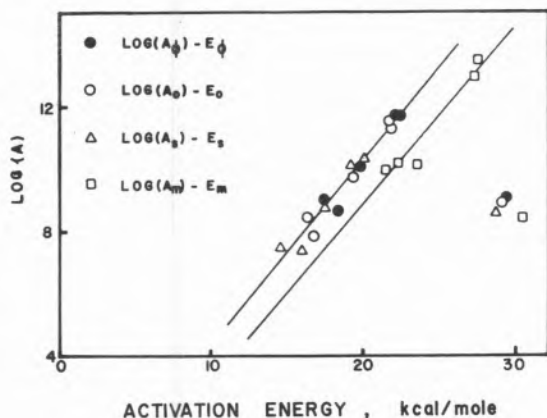
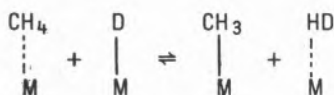


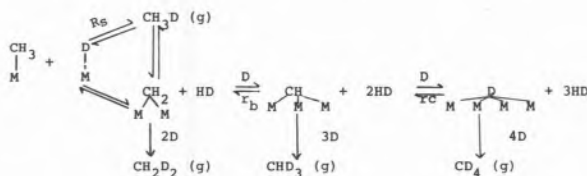
Fig. 4

the noble metal alloys (8-10), the maximum in the activity-composition plot was observed at alloy composition corresponding to one unpaired d-electron per metal atom. However, as observed by Cece and Gonzalez (11) and in the present investigation, the silica supported nickel catalyst favoured the stepwise exchange and  $\text{CH}_3\text{D}$  was the most abundant initial product. Thus nickel can promote both the stepwise and multiple exchange (2,7,11), and so the role of the lattice parameters is somewhat less than as suggested by McKee and Norton.

The detailed discussion of the methane deuterium exchange reaction mechanism is given by Kemball (2) and McKee et al. (8-10). The stepwise exchange leading to the formation of  $\text{CH}_3\text{D}$  was predominant over all of the catalysts investigated. Since, in the present experiments, deuterium was always admitted first, to the reactor, the catalyst surface is initially covered with the strongly absorbed deuterium atoms and it is likely that the dissociation of methane arises from an interaction between weakly absorbed methane and surface D atoms.



A reasonable scheme in which both the stepwise and multiple exchange mechanisms can take place simultaneously is shown below:



In the present investigation, the stepwise exchange was predominant with  $R_s \gg R_m$ , the higher deuterated species would have been formed during the course of reaction by the reabsorption and dissociation of  $\text{CH}_3\text{D}$  via steps  $R_a$ ,  $R_b$  and  $r_c$ . The rapid removal of methyl radicals from the surface as  $\text{CH}_3\text{D}$  would tend to suppress

the initial appearance of the highly deuterated products by the  $R_m$  mechanism. The tendency to form highly dissociated fragments will be expected to be forwarded to an increase in the reaction temperature leading to a greater participation of the  $R_m$  mechanism.

In conclusion, the silica-supported nickel-copper bimetallic catalysts were quite active and highly selective for the stepwise exchange. The 20% Cu - 80% Ni on silica catalyst had a maximum activity. While the kinetic orders were temperature independent, they appeared to depend upon of the catalyst. The hydrocarbon interconversion equilibrium constants were found to be different from the classical values and depended on the catalyst investigated.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to the National Research Council of Canada for the financial support of the project through grant no. A-1125 (to R.S.M.) and a post-graduate scholarship (to A.M.S.) and to Dr. D. C. Harris of the Department of Energy, Mines and Resources, Canada, for the X-Ray analysis of the catalysts.

## REFERENCES

1. DOWDEN, D. A., J. Chem. Soc., 242 (1950).
2. KEMBALL, C., Proc. Roy Soc., A 207, 539 (1951); *ibid.*, A 217, 376 (1953).
3. FRENNET, A. and LIENARD, G., IVth International Congress on Catalysis, Moscow, Paper No. 51 (1968).
4. FRENNET, A., LIENARD, G. and VERHAGEN, G., J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ., 16, 115 (1968).
5. FRENNET, A. and LIENARD, G., Surface Sci., 18, 80 (1969).
6. FRENNET, A., Cat. Rev. Sci. Eng., 10, 37 (1974).
7. ANDERSON, J. R. and MACDONALD, R. J., J. Catal., 13, 345 (1969).
8. MCKEE, D. W. and NORTON, F. J., J. Phys. Chem., 68, 481 (1964).
9. MCKEE, D. W. and NORTON, F. J., J. Catal., 3, 252 (1964).
10. MCKEE, D. W., J. Phys. Chem., 70, 525 (1966).
11. CECE, J. M. and GONZALEZ, R. D., J. Catal., 28, 260 (1973).
12. SAGERT, N. H. and POUTEAU, R. M. L., Can. J. Chem., 51, 3588 (1973).
13. SHAH, A. M., Ph D. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Univ. of Ottawa, Ottawa (1976).
14. ROBERTSON, S. D., MCNICOL, B. D., DEBASS, J. H. and KLEOT, S. C., J. Catal., 37, 424 (1975).
15. TRAPNELL, B. M. W., «Chemisorption», Butterworths, London (1955).
16. KEMBALL, C., Proc. Roy Soc., A 223, 377 (1954).

17. DOWDEN, D. A. and REYNOLDS, P. W., Disc. Farad. Soc., 8, 184 (1950).
18. SHAH, A. M., M. A. Sc. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Univ. of Ottawa, Ottawa (1969).
19. MOSS, R. L. and WHALLEY, L., Advan. Catalysis, 22, 148 (1972).
20. BOND, G. C. and MANN, R. S., J. Chem. Soc., 3566 (1959).
21. TAKASU, Y. and SHIMIZU, H., J. Catal., 29, 479 (1973).
22. TAKASU, Y. and YAMASHINA, T., Bull. Chem. Soc., Japan, 45, 2997 (1972).
23. HALL, W. K. and EMMETT, P. H., J. Phys. Chem., 63, 1102 (1959).
23. MANN, R. S. and KHULBE, K. C., Can J. Chem., 46, 623 (1968).
25. MANN, R. S. and KHULBE, C. P., *ibid.*, 48, 2975 (1970).
26. MANN, R. S. and SHAH, A. M., *ibid.*, 48, 3324 (1970).
27. GHARPURRY, M. K. and EMMETT, P. H., J. Phys. Chem., 65, 1182 (1961).

#### RESUMO

*Foi estudada a cinética da reacção de permuta entre o metano e o deutério em sistema estático de volume constante sobre catalisadores de níquel, cobre e ligas de níquel-cobre em suporte de sílica, na gama de temperaturas de 120 a 440°C.*

*As ordens da reacção em relação ao deutério e ao metano para os vários processos da reacção de permuta são independentes da temperatura. Para todos os catalisadores, o produto mais abundante nas fases iniciais da reacção era o  $CH_3D$  e a sequência de aparecimento dos deuterio-metanos foi  $CH_3D > CH_2D_2 > CHD_3 \geq CD_4$ . A actividade dos catalisadores com suporte de sílica apresentou um máximo para o catalisador com cerca de 20% .Cu - 80% .Ni. As constantes de equilíbrio para os equilíbrios de interconversão dos hidrocarbonetos parecem depender do catalisador em estudo e não concordam com as calculadas pelos métodos clássicos. Ainda que as energias de activação aparentes para os vários processos de reacção de permuta não mostrem uma relação simples com a composição do catalisador, foi observado um efeito de compensação satisfatório.*

P. H. CALDERBANK

Department of Chemical Engineering  
University of Edinburgh  
Edinburgh  
U. K.

## THE PREDICTION OF THE PERFORMANCE OF PACKED-BED CATALYTIC REACTORS IN THE AIR OXIDATION OF O-XYLENE

### A PREVISÃO DO COMPORTAMENTO DE REACTORES CATALÍTICOS DE LEITO FIXO NA OXIDAÇÃO PELO AR DO O-XILENO

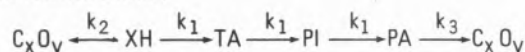
*The kinetics of the catalytic air-oxidation of o-Xylene to phthalic anhydride over various commercial  $V_2O_5$  and  $TiO_2 - V_2O_5$  catalysts are extended and a rate equation derived which correctly predicts the temperature and yield profiles in a quasi-isothermal fixed-bed reactor of commercial dimensions. The model predicts the relative freedom from thermal «run-away» of commercial fixed-bed reactors and is used to demonstrate the possibilities of operation above the supposed lower explosive limit in the range 0.01 and 0.015 atmos partial pressure of xylene.*

In what follows, XH, TA, PI and PA refer to o-xylene, o-tolualdehyde, phthalide and phthalic anhydride respectively.

## 1. INTRODUCTION

In a previous paper (1), the author has reported the kinetics of the air-oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over a catalyst comprising a layer of pure  $V_2O_5$  on a carborundum support. A spinning catalyst-basket reactor (S. C. B. R.) was used. In a subsequent paper (2) Pereira and Calderbank measured the mass-transfer limitations of this type of reactor and as a consequence, the measurement procedure was altered so that at high temperatures ( $> 440^\circ C$ ), the 2 in diameter basket was held at its maximum speed and contained only about six catalyst pellets which, in operation, positioned themselves at the periphery where mass transfer rates are highest. The new data require some modification to the earlier high temperature rate equation whose activation energy is seen to be 13 rather than 8 kcal/mol.

The reaction scheme,



has previously been described over the temperature range  $370-550^\circ C$  (1). Thus,

$$\frac{k_1}{k_1 + k_2} (> 370^\circ C) \approx 0.75 \neq (T)$$

$$k_1 + k_2 (> 440^\circ C) = k_1 (> 370^\circ C)$$

$$k_3 \ll k_1 + k_2$$

in which the energy of activation of xylene disappearance falls from 26 kcal/mol at  $370-440^\circ C$  to a lower value (now found to be 13 kcal/mol) above  $440^\circ C$ .

These results have now been found to apply to a variety of other commercial catalysts and to some prepared in this laboratory from  $TiO_2$  and  $V_2O_5$  as shown in table 1 below, which should be read in relationship to fig. 1 which gives the first-order rate constants for hydrocarbon disappearance and includes for comparison published data on naphthalene oxidation from a source recently referred to (11).

## 2. EXPERIMENTAL

The S. C. B. R. was previously found suitable for measuring the disappearance rates of xylene and intermediates but not for phthalic anhydride which is catalytically oxidised by air over most metallic surfaces. In order to determine  $C_B$  selectivities without influence of metals, a «catalytic-tube-wall reactor» (C. T. W. R.) was used: this comprised a titanium tube of 3/8 in. diameter and 2 ft in length inserted into a brass block thermostat. The tube was internally coated with catalyst ( $TiO_2 - V_2O_5$ ) by pouring an aqueous slurry of it into the tube followed by a fairly loose-fitting rod to remove the surplus, whereafter the deposit was dried and then sintered for 12 hours at  $420-450^\circ C$  to give a layer about 100 microns thick. This reactor was also used to measure the disappearance rates of xylene when allowance was made for the mass transfer rate using the method described by Villermieux (3). Some results are shown in fig. 1.

Table 1

Hydrocarbon	Symbols to Fig. 1	Experimental Reactor	Catalyst	Preparation
	A	C. T. W. R. and Spinning Disc	95% TiO <sub>2</sub> 5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> This laboratory
o-Xylene	D	S. C. B. R.	SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(SO <sub>2</sub> in feed) Commercial
	B	»	III Similar to above	»
		Fixed Bed	IV » » »	Ref (10)
	C	S. C. B. R.	V V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> on carborundum	Commercial Ref (1)
Naphthalene		Fixed Bed	VI V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ref (11)

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts (composition and preparation) referred to in Fig. 1.

The S. C. B. R. was again used to determine precise kinetics at high temperatures: about six only catalyst pellets were used so that mass transfer was a maximum. In addition, some measurements were made with TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst deposited, as described for the C. T. W. R., on the periphery of a rotating ceramic disc in the S. C. B. R.

Product analysis was by on-line G. L. C. with infra-red analysis of CO and CO<sub>2</sub>. A programmer was used to alter the reactant flow rate or reactor temperature once every hour over a preset range for a 24 hr period; three samples were also taken by a motorised gas sample-valve at five minute intervals 3/4 hr after a change. Temperatures and analytical results were stored on a data-logger for subsequent computer processing.

Fig. 1 shows that rates of xylene removal per unit surface area of catalyst are remarkably independent of the catalyst composition, even though the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content varies considerably. The initial C<sub>8</sub> selectivity varies from 75 to 82% depending on the catalyst composition and porosity (vide infra).

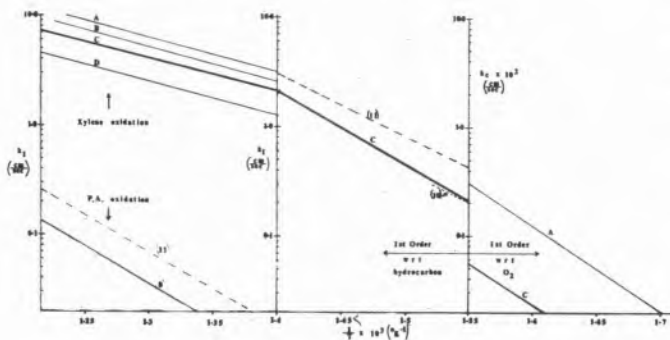


Fig. 1

First-order rate constants for xylene oxidation with air over various catalysts (table 1)

### 3. CATALYST PROPERTIES

There is a considerable recent patent literature relating to catalysts for xylene oxidation: important examples are listed under (4). These generally relate to TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The mixed-oxides are applied as an aqueous slurry to inert substrates and after drying sintered to a thin layer (50-100 μ, for several hours at temperatures just below 450°C. Blanchard (5) has shown that the C<sub>8</sub> selectivity with TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxides shows a maximum at about 5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by weight (Cat II - Table 1). It has been found in this work that it is important in achieving a high selectivity, to finely grind the mixed-oxide slurry before application to the substrate in order to reduce the accessibility to gas of the latter and for the same reason to apply a sufficient thickness of the catalyst, even though the substrate by itself may be inert catalytically. Several patents (4) claim advantage in applying a glaze to ceramic substrates; in this it is important to reduce the alkali metal ion content of the glaze as far as possible by use of borax since alkali metals largely inhibit the further oxidation of TA. A small P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content significantly assists in maintaining a high C<sub>8</sub> selectivity at high conversion by inhibition of PA over-oxidation (Cat I - Table 1).

TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts deactivate almost completely and irreversibly when heated above about 450°C.

### 4. KINETICS

The present measurements confirm those previously reported for a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst supported on carborundum (1) except for the revised activation energy for xylene disappearance at high temperatures (> 440°C) previously referred to. The results are seen to be generally applicable to commercial catalysts. Of course a degree of uncertainty is present due to possible variations in the ratio of total to superficial surface area for the various catalysts, the rate constants being reported for the superficial areas only. In summary the principal features are as follows:

1. Xylene disappears at low concentrations by first-order reaction with respect to xylene with an energy of activation falling from 26 kcal/mol between 370 and 440°C to about 13 kcal/mol between 440 and 550°C provided thermal deactivation does not take place in the latter range. Rates of reaction are almost completely independent of oxygen partial pressure. Similar behaviour has been observed in benzene oxidation over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-M<sub>0</sub>O<sub>2</sub> (6). At high concentrations, xylene disappearance departs from first-order kinetics. Similar behaviour has been observed in naphthalene oxidation over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> (7).
2. Tolualdehyde and phthalide disappear at all temperatures with the same first-order rate constants as does xylene above 440°C.
3. The reaction selectivity to C<sub>8</sub> (PA and precursors) at low conversions is constant and independent of temperatures above 370°C for different catalysts, varying between 0.75 and 0.82.
4. Phthalic anhydride undergoes combustion relatively slowly on the catalysts examined but limits the maximum yield of PA obtainable.
5. The reaction rate decreases sharply at temperatures below 370°C and the hydrocarbon disappearance rate becomes first-order with respect to oxygen being independent of xylene partial pressure.

### 5. REACTION MECHANISM

From the foregoing it is seen that an adequate reaction model must explain the changes in order of reaction and activation energy shown in figs. 1 and 2. In particular, the change in reaction order with increasing hydrocarbon concentration and the fact that the initial



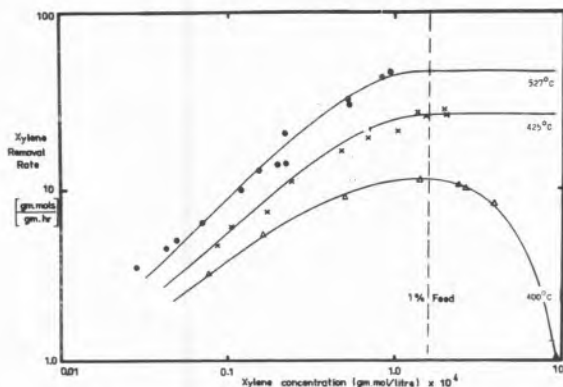
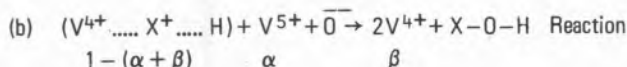
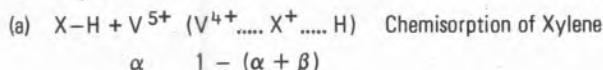


Fig. 2

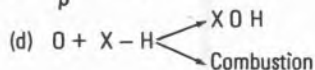
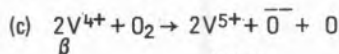
Oxidation rate of xylene with air in the C.S.T.R.

selectivity remains independent of temperature must be incorporated. A feasible reaction scheme which deliberately does not detail every definable step in the sequence but meets the above requirements is shown below. It incorporates the classical «redox» model of Mars and Van Krevelin (8) extensively applied in previous studies of hydrocarbon oxidation over  $V_2O_5$  (9). In what follows,  $\alpha$  and  $\beta$ , are the fractions of unoccupied oxidised and reduced active sites ( $V^{5+}$  and  $V^{4+}$ ) in which the valence is arbitrarily specified. Catalyst reduction,



«X-O-H» undergoes further sequential oxidation to PI and finally PA but as TA is formed, about 25% of the xylene simultaneously combusts as shown below. It has previously been reported (1) that TA subsequently oxidises in very high yield to PA.

Catalyst oxidation,



Reaction (d) has an equal probability of leading to TA and thence PA or to combustion to give an initial overall selectivity to PA of 75% since reaction (b) gives PA exclusively and consumes half of the reactant  $O_2$  in the form of the anion. The remaining half in the form of the oxygen atom, is apparently capable of rupturing the aromatic ring in xylene but not that in TA, PI or PA.

At the steady state, from equations (a) to (d), the rate of xylene disappearance is given by,

$$r = k_a(XH)\alpha = k_b [1 - (\alpha + \beta)]\alpha = k_c(O_4)\beta$$

from which, by elimination of  $\alpha + \beta$

$$r = \frac{k_a(XH)}{1 + \frac{k_a(XH)}{k_c(O_2)}} \left[ 1 - \frac{k_a(XH)}{k_b} \right] \dots (1)$$

If we assume that the energy of activation for reaction (step b) is higher than that for chemisorption (step a),  $k_a/k_b$  will only be significant at low temperatures when equ. 1 will show a maximum as is shown in fig. 2 at the lowest of the three temperatures plotted. At higher temperatures equ. 1 reduces to,

$$r = \frac{k_a(XH)}{1 + \frac{k_a(XH)}{k_c(O_2)}} \dots (2)$$

which shows the first-order exclusive dependence on xylene concentration at low concentrations with decreasing dependence as the xylene concentration is raised leading eventually to zero order w.r.t. xylene and first order w.r.t. oxygen as is demonstrated by the two upper temperature results plotted in fig. 2. An exclusive first-order dependence on oxygen concentration is also observed at temperatures below 370 °C (fig. 1) but the low values of the rate and activation energy imply that the «catalyst re-oxidation» step should be rate controlling at high temperatures also. Since this is not so, we must conclude that the catalyst activity (semiconductivity) has undergone a nearly step change at about 370 °C. The catalyst re-oxidation rate above this temperature is therefore not to be deduced from low-temperature experiments. A noteworthy feature of this change in the nature of the catalyst at 370 °C is the hysteresis in reaction rates as one changes this temperature. The lower  $C_8$  selectivity observed in the low temperature region also indicates a change in mechanism. It may be supposed that a sharp fall in semiconductivity (reactions b and d) results in a much slower oxidation of strongly chemisorbed xylene by oxygen in a weakly adsorbed or gaseous state rather than as anions. This would give the first-order dependence on oxygen partial pressure observed, according to the Langmuir-Hinshelwood kinetic model and a different selectivity consequent upon a change in the nature of the oxidising species.

From reaction (d) above, the selectivity to PA may be deduced at all levels of conversion in the back-mixed reactor where experimental data are available for confirmation (1). Firstly, we may recognise that TA and PI are immune from ring rupture by oxygen atoms in the reacting system because they are attached to the catalyst only through their side chains as a result of having been formed from similarly attached xylene. (It has been observed (1) that TA alone undergoes partial combustion with air over the catalyst but not when it is formed from xylene). Secondly we must recognise that PA, after desorption, may be re-adsorbed on the catalyst and undergo combustion by oxygen atoms, competing with xylene in this role. Thus, we may write for the selectivity to PA in the S. C. B. R.

$$\varphi_{P.A.} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \left[ \frac{1 - X - \phi X \frac{K_2}{K_1}}{1 - X + \phi X \frac{K_2}{K_1}} \right] \dots (3)$$

in which  $K_1$  and  $K_2$  are the Langmuir adsorption equilibrium constants of XH and PA respectively and X is the fractional conversion of XH.

It has been assumed that the probabilities of reaction of XH and PA with oxygen atoms are proportional to their adsorbed abundance and that the probability of combustion at every reaction event involving oxygen atoms is one in two. Fitting equ. 3 to one experimental point ( $\varphi_{PA} = 60\%$ ,  $X = 94\%$  at temperatures

below 420°C) one finds  $\frac{K_1}{K_2} = 22$  and using this result, equ. 3 is seen to correctly predict selectivities at all conversion levels, as shown in fig. 3. It will be appreciated that it is not possible accurately to predict these results from the rate of combustion of PA alone, also shown in fig. 3, because an interaction between XH removal and PA combustion is required by the data.

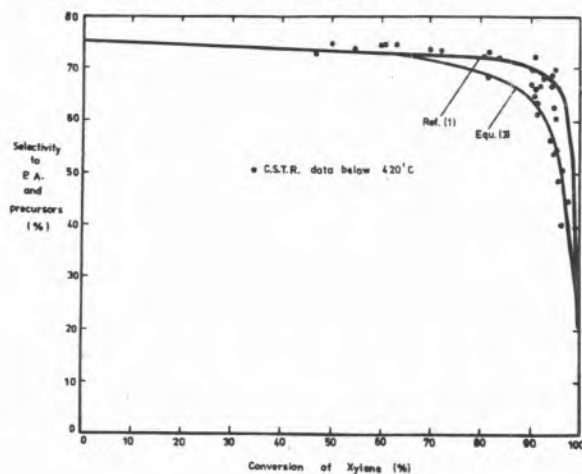


Fig. 3  
C.S.T.R. data below 420 °C.

At this point, it is appropriate to ask the important question as to why the initial (low conversion)  $C_8$  selectivity varies somewhat (0.75-0.82) with catalyst composition. Improved selectivities are obtained by fine grinding of  $V_2O_5$  with an excess of  $TiO_2$ . Bond (13) has shown that there is no reaction between these oxides below 500°C so it seems likely that the effect is one of crystalite size, as found for silver catalysts by Harriott (12). It has previously been pointed out that a 5% by weight  $V_2O_5$  catalyst ground with  $TiO_2$  has about the same activity for xylene oxidation as does pure  $V_2O_5$  deposited on carborundum so the reduction is crystal size on grinding and dilution seems apparent. At temperatures below 370°C, when the reaction mechanism changes, the  $TiO_2$ - $V_2O_5$  catalyst shows a much greater activity than does  $V_2O_5$  (fig. 1).

It seems likely that  $TiO_2$  functions as a sink for some of the oxygen atoms generated in reaction (c). Assuming they have surface mobility, some oxygen atoms may form a higher oxide with  $TiO_2$  and the extra anions react productively, as in reaction (b), if they are in juxtaposition with chemisorbed xylene. The surface mobility requirement accords with Blanchard's finding (5) that the most selective  $V_2O_5$ - $TiO_2$  compositions are those showing the least energy for oxygen exchange.

The activation energy for xylene removal falls above 440°C to half its value below this temperature suggesting that pore diffusion has become influential. (The B. E. T. area of catalyst V is about 2,000  $cm^2/gm$  compared with its superficial area of about 5  $cm^2/gm$ ). The very large change in the pre exponential factor which simultaneously takes place is about  $e^{10}$  and implies that the active centre abundance is much greater in the less accessible pores since the surface area can only change by a factor of about 400.

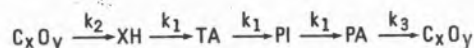
The fact that the high-temperature disappearance rate constant for XH also applies to TA and PI down to quite low temperatures indicates that the chemisorption rates for TA and PI are much faster

than the corresponding rate for XH and also that the rates for all three components become pore diffusion limited to the same degree above certain temperatures particular to each.

It will be seen later that the change to a low activation energy rate controlling step at high temperatures is essential to explain the thermal stability of fixed-bed reactors and to predict their temperature profiles.

## 6. RATE EQUATIONS

The first-order rate constants for hydrocarbon disappearance were determined, principally with S. C. B. R. for catalyst V(3/16" pellets) and found to be as follows for the reaction scheme,



$$\frac{k_1}{k_1 + k_2} (> 370)^\circ C = 0.75$$

$$k_1 + k_2 (> 370 > 440)^\circ C = \frac{1}{3} \exp \left[ 19.7 - \frac{27,120}{RT} \right] \frac{gm.mols}{gm.hr.atmos}$$

$$k_1 + k_2 (> 440)^\circ C = \frac{1}{3} \exp \left[ 10.19 - \frac{13,560}{RT} \right] \frac{gm.mols}{gm.hr.atmos}$$

$$k_1 (> 370)^\circ C = k_1 + k_2 (> 440)^\circ C$$

$$k_3 (> 370)^\circ C = \exp \left( 15.4 - \frac{30,500}{RT} \right) \frac{gm.mols}{gm.hr.atmos}$$

These units may be converted on multiplication by 3 to  $cm/sec$  at 400°C taking the superficial area of catalyst V as 5  $cm^2/gm$ . In the nomenclature of equ. 1,

$$k_1 + k_2 = k_a \quad \text{and} \quad \frac{k_a}{k_c} = 20 \neq F(T) (> 440)^\circ C.$$

This value of  $\frac{k_a}{k_c}$  is at present only known approximately being

derived from the modeling work next described. The evaluation of  $k_b$  has not yet been completed but is of the order of  $k_3$ , in the units  $\frac{gm.mols}{gm.hr.}$ . In what follows, kinetic data above about 440°C only is required and  $k_b$  is insignificant as in the case of equ. 2.

## 7. FIXED BED REACTOR MODEL

The above kinetics were used to examine the temperature profiles in one and two inch diameter fixed-bed reactors as they were previously observed in this laboratory using the same catalyst V (14). Heat transfer parameters were taken from the literature (15) and a two-dimensional model in which the jacket temperature was held constant was used to compute the temperature and yield profiles from the conservation and rate equations. It will be seen from two typical results in figs. 4 and 5 that the model predictions are acceptable in view of parametric sensitivity which places a large penalty on small inaccuracies in the data and in view of the problem of «creeping» temperature profiles observed experimentally. A greatly improved fit between experiment and prediction is achieved by varying the heat of reaction along the reactor in order arbitrarily to account for the unknown rate at which CO is oxidised and such a model, although empirical, has excellent predictive reliability.

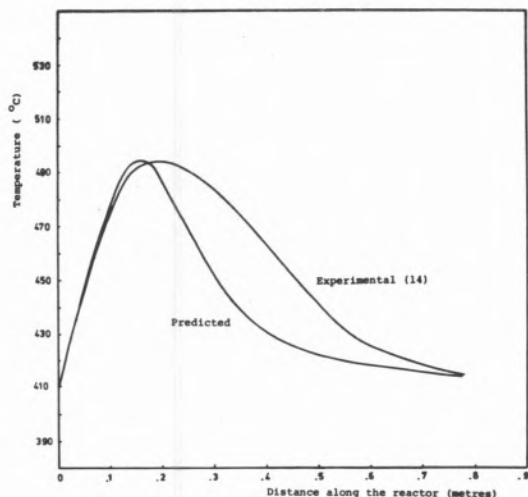


Fig. 4

Temperature in 1 in. diam. reactor.  
(1% *o*-xylene in feed, jacket temperature 410°C, air flow rate 4,864 kg/m<sup>2</sup>hr.)

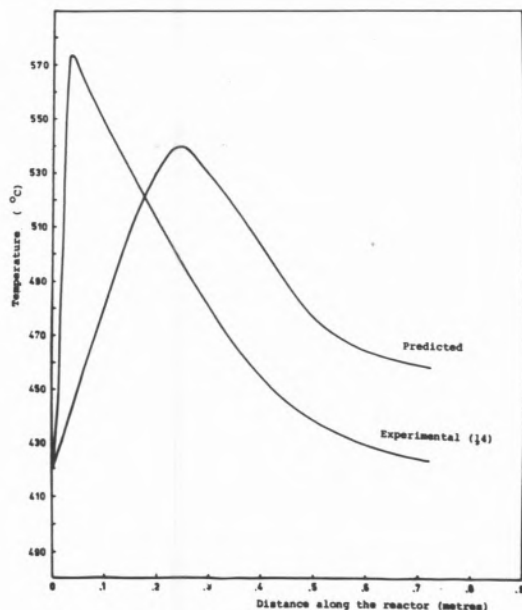


Fig. 5

Temperature in 2 in. diam. reactor.  
(0.55% *o*-xylene in feed, jacket temperature 420°C, air flow rate 4,864 kg/m<sup>2</sup>hr.)

## 8. THE EFFECT OF HYDROCARBON LOADING

Since the cost of manufacture of PA is strongly dependent on the quantity of excess air pumped, it is desirable to increase the hydrocarbon loading, if this can be done without thermal runaway and ignition. The lower flammability limit of xylene in air is not known with any precision but is believed to be from 1 to 1½% by

volume.

With a feed of 1½% *o*-xylene, the model shows an unacceptable high hot-spot of 660°C at a flow rate of 4,864 kg/m<sup>2</sup>hr in the 1 inch diameter reactor. However, if the catalyst in the first ½ metre of the reactor is diluted with inert packing to the extent of 66% by volume of active catalyst only, the hot-spot temperature for the 1½% xylene feed, as above, falls to 500°C being about that observed with undiluted catalyst and a 1% feed (fig. 4).

It is estimated that the saving on equipment costs for a 40,000 t/y plant using the «rich feed-diluted catalyst» strategy would be about 27%. There is therefore a strong incentive to determine with accuracy the flammability limits for the xylene oxidation system under conditions such as obtain on the plant.

## REFERENCES

- CALDERBANK, P. H., Advances in Chemistry Series, No. 133. Chemical Reaction Engineering—II, 646 (1974).
- PEREIRA, J. R. and CALDERBANK, P. H., Chem. Eng. Sci. 167, 30 (1975).
- VILLERMEAUX, J. Int. J. Heat Mass Transfer, 1963, 14, (1971).
- U.S. Patent No. 3,843,552 (1971)  
U.K. » » 1,368,626 (1974)  
U.K. » » 1,280,703 (1972)  
U.K. » » 1,063,153 (1967)  
U.K. » » 1,267,043 (1972)
- BLANCHARD, M., LOUGUET G., RIVASSEAU, J. and DELGRANGE, J. C., Bulletin de la Société Chimique No. 8, 3071 (1972).
- VAIDGANATHAN, K., and DORAISWAMY, L. K., Chem. Eng. Sci., 41, 3 (1954).
- ROSS, G. L., and CALDERBANK, P. H., Chem. Eng. Sci., 2003, 26 (1971).
- MARS, P., and VAN KREVELEN. Supplement to Chem. Eng. Sci., 41, 3 (1954).
- DOWNIE, J., SHELSTAD, K. A., and GRAYDON, W. F., Canad. J. Chem. Eng., 201, 39 (1961) and 102, 38 (1960).
- FROMENT, F. G., Ind. Eng. Chem., 18, 59 (1971).
- SMITH, T. G., and CARBERRY, J. J., Chem. Eng. Sci., 221, 30 (1975).
- HARRIOTT, P., (Private Communication — Cornell University, N. Y., U. S. A.).
- BOND, J., (Private Communication — Brunell University, London, U. K.).
- ELLIS, S. N., Ph. D. Thesis. University of Edinburgh (1972).
- AGNEW, J. B. and POTTER, O. E., Trans. Inst. Chem. Eng. T 15, 48 (1970).

## RESUMO

São apresentadas neste trabalho as cinéticas das oxidações catalíticas pelo ar do o-xileno a anidrido ftálico sobre vários catalisadores comerciais de  $V_2O_5$  e  $TiO_2-V_2O_5$  e é derivada uma equação de velocidade que permite prever correctamente os perfis de temperatura e de rendimento num reactor quase-isotérmico de leito fixo de dimensões comerciais.

Do modelo infere-se o fraco risco de embalamento térmico de reactores comerciais de leito fixo, e demonstra-se com ele as possibilidades de operação acima do limite inferior de explosividade no intervalo de 0,01 a 0,015 atmosferas de pressão parcial do xileno.

## DISCUSSION

R. MONTARNAL : I have not perfectly seen the consequences of your mechanism and rate equation to explain for example, the desactivation of your catalyst at high percentage of xylene and low temperature. Do you consider that the steady-state composition of

the catalyst can be modified in the direction of a reduction ? Have you experimental results on the steady-state composition of the catalyst ?

P. H. CALDERBANK : The model I propose is new in that it does not admit that  $V^{4+}$  can be reoxidised if it is covered with chemisorbed xylene which can therefore be strongly inhibiting at high surface concentrations. The steady-state composition of the catalyst in a fixed-bed reactor is calculated typically to vary from 50 % reduction at the inlet to 10 % reduction at the outlet but we have no direct experimental confirmation of these figures which are computed from the fixed-bed reactor model incorporating kinetic of transport parameter.

P. FORZATTI : The changes in the activation energy you obtained seem to suggest that intra particle transfer limitations do affect kinetics. I would like to know your opinion on this problem.

P. H. CALDERBANK : I agree that this is a likely explanation. Despite the attempts of catalyst manufacturers to produce an impermeable coating of catalyst over an inert, support, the B.E.T. areas obtained suggest significant residual porosity.

J. R. PEREIRA\*

P. H. CALDERBANK

Department of Chemical Engineering  
University of Edinburgh  
Edinburgh  
U. K.

## TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO REACTOR CATALÍTICO DE LEITO ROTATIVO

### MASS TRANSFER IN THE SPINNING CATALYST BASKET REACTOR

*Apresenta-se um modelo matemático para a determinação da velocidade de um gás através de um leito rotativo num reactor contínuo com agitação o qual permite determinar coeficientes de transferência de massa utilizando correlações para transferência de massa em leitos de enchimento. Coeficientes de transferência de massa obtidos experimentalmente confirmam o modelo matemático. O efeito da velocidade de rotação e porosidade do leito, posição radial da partícula e suas dimensões são estudadas. A concordância entre os resultados experimentais e as previsões do modelo permitem utilizar este na determinação das condições ideais de operação do reactor a fim de obter dados cinéticos em catálise heterogénea isentos de efeitos de gradientes de concentração.*

## 1. INTRODUÇÃO

Em catálise heterogénea a obtenção de dados cinéticos precisos, isentos de efeitos de transferência de massa e calor, é de primordial importância para a formulação de um modelo matemático da reacção que nos permita fazer o projecto e prever o comportamento do reactor catalítico. Até ao presente tem sido o reactor tubular o mais utilizado na obtenção de dados cinéticos em catálise heterogénea. No entanto, o facto de este só em raras excepções poder ser operado isotermicamente, bem como a existência de perfis de velocidade, temperatura e concentração no reactor, levanta sérios problemas na análise dos dados experimentais dos quais resultam, por vezes, dados cinéticos pouco seguros. No caso de o catalisador ser bastante activo alguns autores utilizaram o reactor diferencial o qual permitirá obter dados cinéticos com segurança; no entanto, dadas as baixas conversões obtidas, são necessários métodos analíticos extremamente precisos, pois mesmo pequenos erros poderão levar a dados cinéticos totalmente falsos.

Um reactor ideal seria um reactor que tivesse as características do reactor diferencial permitindo no entanto obter os graus de conversão do reactor integral (tubular). Perkins e Rose (1) e Butt et al. (2) propuseram o reactor de recirculação externa, o qual exige a existência de um sistema de recirculação do gás. Dificuldades de operação de tal reactor, devido fundamentalmente à bomba de recirculação, levaram Carberry et al. (3) e Brisk et al. (4) a proporem o reactor contínuo de agitação. Ao formularem a utilização do reactor catalítico de leito rotativo em estudos de cinética em catálise heterogénea, estes autores tiveram como base fundamental a existência de mistura perfeita e elevado grau de agitação que permitirá operar o reactor isotermicamente eliminando-se gradientes de concentração e temperatura entre partículas e gás. Assim, a totalidade da superfície do catalisador estará exposta a um gás cuja temperatura e composição é homogénea em todo o reactor e a velocidade da reacção poderá ser facilmente obtida pela diferença de concentrações entre a entrada e a saída do reactor. O reactor catalítico de leito rotativo tem assim fundamentalmente as características de reactor diferencial permitindo obter os graus de conversão do reactor integral. Desde a sua apresentação tem sido este tipo de reactor largamente utilizado (3 - 9), tendo Choudary et al. (9) e Bennett et al. (10) apresentado uma revisão geral sobre os diversos tipos.

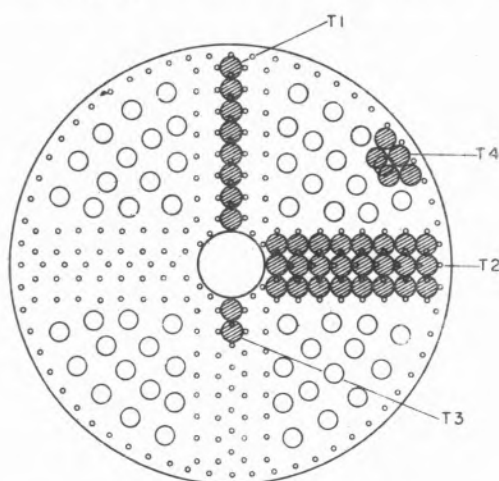
Dos trabalhos até aqui publicados conclui-se que a mistura ideal é facilmente obtida; no entanto são necessárias velocidades de rotação do reactor bastante elevadas a fim de assegurar a inexistência de gradientes de temperatura e concentração entre partículas e gás. Brisk et al. (4) e Choudary et al. (9) estudaram a transferência de massa entre as partículas de catalisador e o gás e verificaram que os coeficientes de transferência de massa aumentavam com a velocidade de rotação do leito e eram pouco afectadas pela posição radial da partícula. Os resultados experimentais apresentados por estes autores, embora interessantes, não permitem prever as condições ideais de operação do reactor em cada caso, pois a transferência de massa ou calor entre as partículas e o gás depende da velocidade relativa da fase gasosa em relação à fase sólida, e não da velocidade das partículas em relação a um sistema fixo de coordenadas. No presente trabalho é proposto um modelo matemático para a determinação da velocidade do gás através de um leito rotativo em duas das geometrias mais utilizadas do reactor catalítico de leito rotativo, o

\* Bolseiro do Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa - Portugal.

reactor cilíndrico e o reactor cruciforme. Coeficientes de transferência de massa são determinados experimentalmente e comparados com as previsões obtidas pela utilização do modelo no cálculo da velocidade do gás através do leito e pela utilização de correlações para transferência de massa em leitos de enchimento.

## 2. REACTOR

O modelo do reactor de leito rotativo foi construído em «Perspex» e é constituído por um vaso cilíndrico (diâmetro 14,2 cm e altura 6,2 cm) contendo um rotor o qual é suportado e movido por um eixo ligado a um motor de velocidade variável. O rotor é constituído por dois discos de «Perspex» (diâmetro 13,2 cm e 0,635 cm de espessura) os quais foram ligados pelos seus centros por intermédio de um varão cilíndrico do mesmo material com o diâmetro de 1,905 cm e 4,45 cm de comprimento. Os discos foram perfurados sistematicamente e arames de aço inoxidável de diâmetro 0,158 cm e 5,08 cm de comprimento introduzidos entre os dois discos através de tais perfurações a fim de suportarem as partículas que constituem o leito rotativo. Vários padrões de perfurações foram feitos a fim de no mesmo rotor se poderem obter diversas geometrias do reactor. Perfurações de maior diâmetro foram feitas entre estas a fim de permitirem a circulação de gás. Na figura 1 apresenta-se o disco e as diferentes configurações do reactor são descritas na tabela 1.



○ — Orifícios de circulação de gás  
 ◦ — Orifícios de fixação dos arames  
 T1, T2, T3, T4 — Geometrias do SCBR

Fig. 1  
 Disco

Tabela 1

Reactor	Geometria	Espessura da Pá (cm)	Comprimento da Pá (cm)	Diâmetro das esferas (cm)	Porosidade do leito
T1	Cruciforme	0,635	5,08	Vidro-0,635	0,476
T2	Cruciforme	1,905	5,08	Vidro-0,635	0,476
T3	Cruciforme	0,635	Variavel	Vidro-0,635	0,476
T4	Cilíndrica	Diâmetro -	12,00 cm	Alundum-0,642	0,364

Nos reactores T1, T2 e T3 o leito foi constituído por esferas de vidro de diâmetro 0,635 cm dispostas num arranjo cúbico, porosidade 0,476. No reactor T4 utilizaram-se partículas esféricas de alundum

de diâmetro 0,642 dispostas aleatoriamente, tendo a porosidade sido determinada e igual a 0,364.

Em operação, gás é introduzido pelo centro da base do vaso cilíndrico e sai pela parte superior. O reactor foi mantido a temperatura constante em banho de ar, sendo a temperatura medida no interior do reactor inserindo um termómetro através de uma abertura selada feita na parede lateral do vaso cilíndrico.

## 3. CARACTERÍSTICAS DA MISTURA NO REACTOR

Os resultados contraditórios sobre a obtenção da mistura perfeita no reactor apresentados por Brisk et al. (4) e Carberry et al. (3) e descritos pelas figuras 2 e 3, respectivamente, levaram-nos a

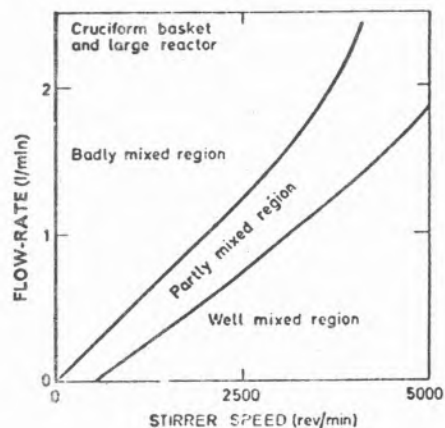


Fig. 2

Características de mistura no SCBR obtidas por Brisk (4)

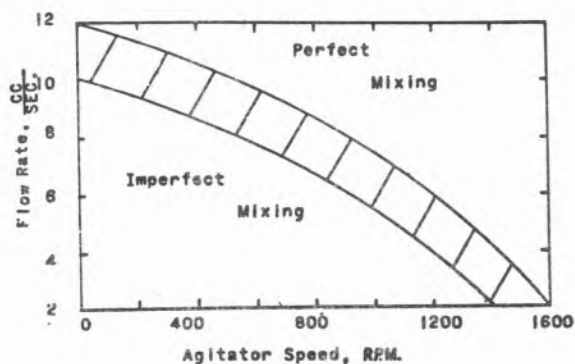


Fig. 3

Características de mistura no SCBR obtidas por Carberry (3)

estudar o efeito do caudal e velocidade de rotação do leito sobre as características de mistura no reactor. O caudal foi variado entre 200 e 1500 cm<sup>3</sup> por minuto e a velocidade de rotação entre 450 e 3000 r.p.m. As características da mistura no reactor foram determinadas pela técnica de variação em patamar da composição do gás à entrada do reactor sem perturbação do caudal e seguindo a variação da composição do gás à saída durante o período não estacionário. Dada a diferença de condutividade térmica entre o azoto e o hélio, no instante t = 0 o gás introduzido no reactor era

mudado de azoto para hélio por intermédio de um sistema de válvulas electromagnéticas, e a composição à saída seguida por intermédio de um catarómetro. Para uma variação em patamar na composição do gás à entrada do reactor a composição à saída segue a lei bem conhecida

$$C = C_0 e^{-t/\theta} \quad (1)$$

no caso de existir mistura ideal. Na figura 4 apresenta-se o resultado obtido para  $F = 1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  e 450 rpm. Semelhantes resultados foram obtidos para todos os outros valores do caudal e velocidades de rotação. Tais resultados permitem assim concluir a facilidade de obtenção de mistura perfeita.

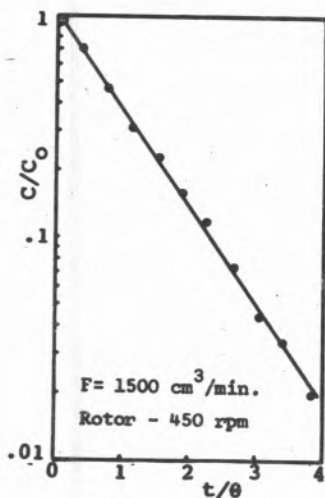


Fig. 4

Estudo das características de mistura no SCBR

#### 4. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A fim de se determinarem coeficientes de transferência de massa utilizou-se a técnica de sublimação de naftaleno em ar a  $25^\circ\text{C}$ . Assim em cada experiência foram inseridas duas esferas de naftaleno (diâmetro  $0.635 \pm 0.009 \text{ cm}$ ) as quais substituíam duas das partículas inertes que constituíam o leito. A velocidade de transferência de massa foi obtida pela determinação da concentração de naftaleno no gás à saída do reactor, após atingido o estado estacionário, utilizando um espectrofotómetro fixado para o comprimento de onda  $2200 \text{ \AA}$  (11). A fim de se obter máxima sensibilidade do aparelho foi construída uma célula de  $40 \text{ cm}$  de comprimento com janelas de quartzo.

Em condições ideais de mistura e em estado estacionário o coeficiente de transferência de massa,  $K_g$ , entre partículas e gás no reactor de leito rotativo é então obtido pela equação

$$C_i F = K_g S (C_s - C_i) \quad (2)$$

pois o gás à entrada é constituído por ar isento de naftaleno.

#### 5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas figuras 5 e 6 representam-se os resultados experimentais obtidos nas duas geometrias fundamentais do reactor de leito rotativo, o reactor cruciforme e o reactor cilíndrico. Verifica-se assim que o coeficiente de transferência de massa aumenta não só com a velocidade de rotação do leito mas também com a posição radial da partícula.

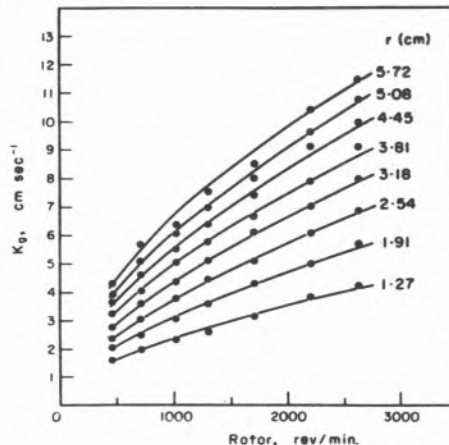


Fig. 5

Coefficientes de transferência de massa em função de  $r$  e velocidade de rotação do rotor no reactor T1

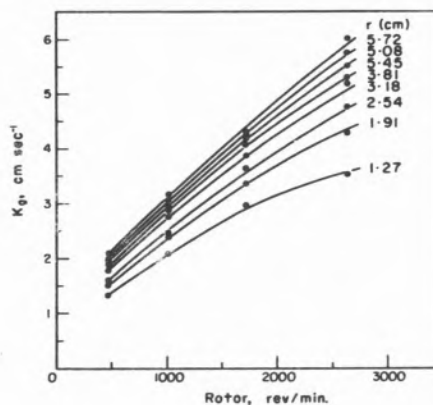


Fig. 6

Coefficientes de transferência de massa em função de  $r$  e velocidade de rotação do rotor no reactor T4

Na figura 7 apresentam-se os resultados obtidos sobre o estudo do efeito da existência de espaço livre entre as pás e a parede lateral do reactor sobre o coeficiente de transferência de massa, no caso do reactor cruciforme. Tal representação diz respeito ao caso em que a velocidade de rotação do leito foi de  $1705 \text{ r.p.m.}$  e semelhantes resultados foram obtidos a  $472, 1010$  e  $2630 \text{ r.p.m.}$

Finalmente na figura 8 apresentam-se os resultados relativos ao efeito da espessura do leito rotativo no caso do reactor cruciforme. Em todos os resultados acima descritos o caudal de gás através do reactor foi de  $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ , não se tendo verificado variações nos valores de  $K_g$  quando o caudal de gás foi variado de  $250$  a  $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

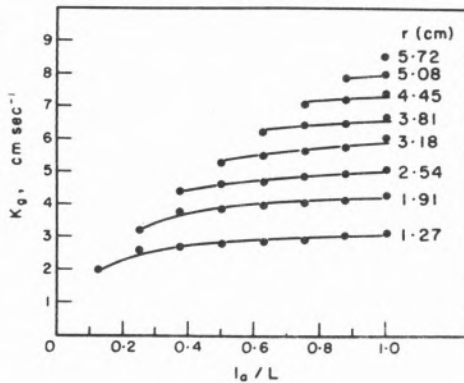


Fig. 7

Efeito do espaço livre entre pá e parede do reactor sobre Kg a vários valores de r e a 1705 rpm

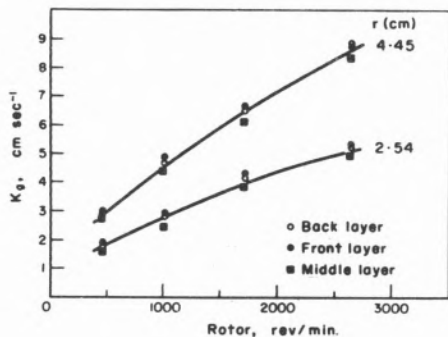


Fig. 8

Efeito da espessura das pás, posição da partícula e velocidade de rotação do rotor sobre Kg

## 6. MODELO MATEMÁTICO PARA A CIRCULAÇÃO NO REACTOR CATALÍTICO DE LEITO ROTATIVO

### 6.1. REACTOR CRUCIFORME

Consideremos um vaso cilíndrico no qual roda um rotor de pás. O gás entre as pás rodará e simultaneamente mover-se-á para a periferia. Nestas condições o movimento de cada elemento de gás deverá ser provavelmente bem descrito por uma espiral logarítmica, cuja equação é

$$r = r_0 e^{c\theta} = r_0 e^{c\omega t} \quad (3)$$

sendo c uma constante adimensional. Nestas condições cada elemento de fluido estará sujeito a uma aceleração de componente radial  $a_r$  e tangencial  $a_\theta$ .

Consideremos um elemento de gás contido entre duas pás do rotor, fig. 9; a massa deste elemento de gás é

$$dm = \rho r \alpha dz dr \quad (4)$$

A força tangencial necessária para imprimir a este elemento de gás a aceleração tangencial  $a_\theta$  será

$$F_\theta = a_\theta dm \quad (5)$$

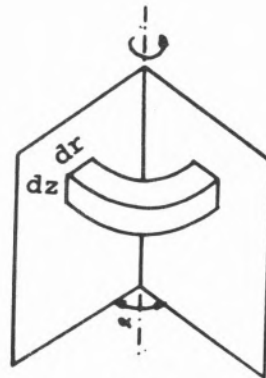


Fig. 9

e se  $P_\theta$  for a diferença de pressões entre a face de uma pá e a traseira da seguinte então

$$F_\theta = P_\theta dr dz \quad (6)$$

Das equações 4, 5 e 6 resulta

$$P_\theta = \rho a_\theta r \alpha \quad (7)$$

$a_\theta$  é obtida a partir das equações de movimento curvilíneo de uma partícula

$$a_\theta = r \frac{d^2 \theta}{dt^2} + 2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} \quad (8)$$

Para uma dada velocidade de rotação do rotor

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega = \text{constante} \quad \text{e} \quad \frac{d^2 \theta}{dt^2} = 0$$

e assim das equações (3), (7) e (8) resulta

$$P_\theta = 2c\rho\alpha\omega^2 r^2 \quad (9)$$

Se o rotor for constituído por n pás de espessura  $l_b$  simetricamente dispostas, então o ângulo entre as pás à distância radial r será

$$\alpha = \frac{2\pi}{n} - 2 \arcsen \left( \frac{l_b}{2r} \right) \quad (10)$$

se  $l_b / 2r \ll 1$  então  $\alpha = \frac{2\pi}{n} - \frac{l_b}{r}$

e finalmente teremos

$$P_\theta = 2c\rho\omega^2 r^2 \left( \frac{2\pi}{n} - \frac{l_b}{r} \right) \quad (11)$$

$P_\theta$  sendo a diferença de pressão entre a frente de uma pá e a traseira da seguinte para um dado valor de r, será também a diferença de pressão entre a frente e a traseira da uma mesma pá para o mesmo valor de r no caso de as pás estarem simetricamente dispostas no rotor.

Consideremos que as pás são constituídas por um leito de partículas. A velocidade superficial, U, de um gás através de um leito de enchimento de comprimento  $l_b$  e sendo o diâmetro das partículas  $D_p$  é dada pela equação de Ergun (13)

$$\frac{P_\theta}{l_b} = \frac{150\mu}{D_p^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} U + \frac{1.75\rho(1-\epsilon)}{D_p \epsilon^3} U^2 \quad (12)$$



Substituindo (11) em (12) obteremos assim a velocidade superficial do gás através de uma pá porosa rotativa

$$A_1 U^2 + A_2 U - A_3 c \omega^2 r^2 = 0 \quad (13)$$

onde

$$A_1 = \frac{1,75}{D_p} \rho \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \quad (14)$$

$$A_2 = \frac{150 \mu}{D_p^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \quad (15)$$

$$A_3 = 2 \rho \left( \frac{2\pi}{n} - \frac{l_b}{r} \right) / l_b \quad (16)$$

Na equação (13) acima só a constante «c» é desconhecida, a qual poderá ser determinada pela medição do momento angular. Sendo  $P_\theta$  a diferença de pressão entre a face e a traseira de uma pá à distância radial r então

$$T = \int_{r_2}^{r_1} P_\theta l_z r dr \quad (17)$$

admitindo que  $P_\theta$  não varia axialmente. O momento angular total num reactor contendo n pás será

$$T_t = n \int_{r_2}^{r_1} P_\theta l_z r dr \quad (18)$$

substituindo o valor de  $P_\theta$  e integrando teremos

$$T_t = 2n \rho \omega^2 l_z \left[ \frac{\pi}{2n} (r_2^4 - r_1^4) - \frac{l_b}{3} (r_2^3 - r_1^3) \right] c \quad (19)$$

A determinação experimental de  $T_t$  permitirá então obter «c».

## 6.2. REACTOR CILÍNDRICO

Este caso pode considerar-se como um caso particular do anterior, isto é, um reactor com um número infinito de pás, sendo então o ângulo entre duas pás adjacentes  $d\alpha$ .

Semelhante à equação (9) teremos então neste caso

$$d P_\theta = 2 c \rho \omega^2 r^2 d\alpha \quad (20)$$

A espessura de cada pá é função da distância radial r  $d l_b = r d\alpha$ , então teremos

$$\frac{d P_\theta}{d l_b} = 2 c \rho \omega^2 r \quad (21)$$

e igualando esta equação à equação de Ergun na sua forma diferencial, teremos

$$A_1 U^2 + A_2 U - A_4 \omega^2 r c = 0 \quad (22)$$

onde  $A_1$  e  $A_2$  tem as mesmas expressões obtidas no caso anterior e  $A_4 = 2 \rho$ .

O momento angular total no reactor cilíndrico será

$$T_t = \int_0^{2\pi} \int_{r_1}^{r_2} d P_\theta l_z r dr \quad (23)$$

substituindo em (23) (20) obteremos

$$T_t = 4 \pi \rho \omega^2 l_z \left[ \frac{r_2^4 - r_1^4}{4} \right] c \quad (24)$$

a partir da qual facilmente se determina «c».

## 7. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE «c»

A constante «c» (equações 13 e 22) foi determinada experimentalmente pela determinação do momento angular aplicado aos reactores T1 e T4 para diferentes valores de velocidade de rotação, utilizando-se para tal um sistema convencional motor DC – dinamómetro.

Os valores médios de 0,510 e 1,733 respectivamente para os reactores T1 e T4 foram obtidos.

No caso do reactor T1 a substituição das pás porosas por pás não porosas conduz à diminuição da constante «c»; contudo tal diminuição é inferior a 10 %.

## 8. COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Para baixas concentrações do componente transferido o coeficiente  $J_d$  é definido pela equação

$$J_d = \frac{K_g}{U} S c^{2/3} \quad (25)$$

Até ao presente várias relações empíricas entre  $J_d$  e números de Reynolds foram apresentadas. Hougen (14) mais recentemente propôs

$$J_d = 0,84 Re^{*-0,51} \quad 0,01 < Re^* < 50 \quad (26)$$

$$J_d = 0,57 Re^{*-0,41} \quad 50 < Re^* < 1000 \quad (27)$$

$$Re^* = \frac{U \rho}{a \mu} = \frac{U \rho D_p}{6(1-\epsilon) \mu} \quad (28)$$

Valores de  $J_d$  obtidos a partir dos valores experimentais de  $K_g$  e de U das equações 13 e 22 apresentam-se representados em função de  $Re^*$  na figura 10 e são comparados com as equações 26 e 27.

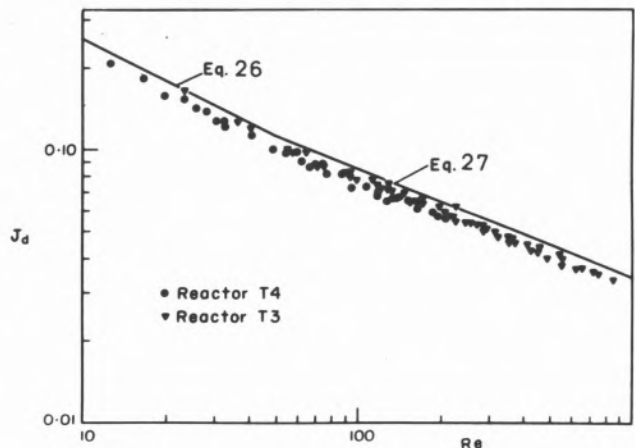


Fig. 10  
Coeficientes  $J_d$  em função de  $Re^*$

## 9. PREVISÃO DE COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

### 9.1. EFEITO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS E POROSIDADE DO LEITO

O efeito do diâmetro das partículas sobre o coeficiente de transferência de massa no caso do reactor T1 é mostrado na figura 11. No cálculo dos coeficientes de transferência de massa admite-se que «C» é independente do diâmetro das partículas e que a porosidade é de 0,476 (arranjo cúbico). Os resultados experimentais obtidos no reactor T1 são também representados para comparação. O efeito da porosidade sobre o coeficiente de transferência de massa é mostrado na figura 12, sendo tal estudo aplicado ao caso do reactor cruciforme contendo partículas de 0,318 cm de diâmetro.

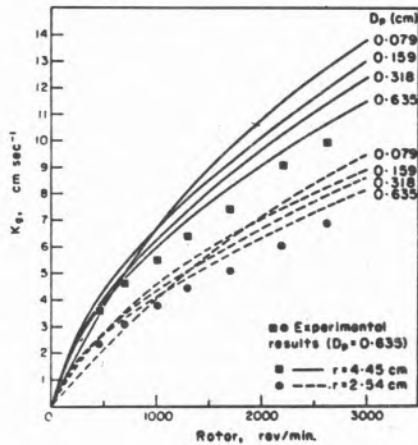


Fig. 11

Efeito do diâmetro das partículas e velocidade de rotação do rotor sobre  $K_g$  previsto a partir do modelo

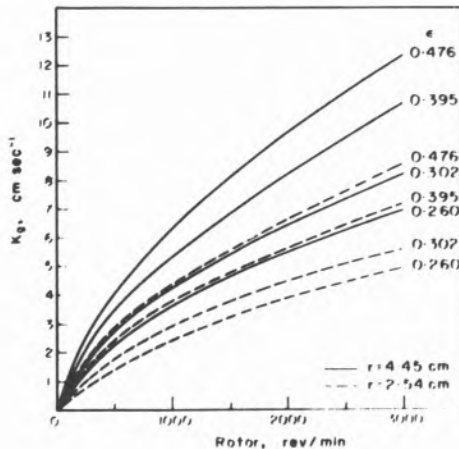


Fig. 12

Efeito da porosidade do leito e velocidade de rotação do rotor sobre  $K_g$  previsto a partir do modelo

Os resultados acima descritos explicam a variação de valor de  $K_g$  com a velocidade de rotação do leito e da posição radial da partícula.

O efeito do diâmetro das partículas, mantendo-se o seu arranjo geométrico constante, traduz-se no aumento de  $K_g$  com a diminuição do diâmetro da partícula. Por outro lado mantendo-se o diâmetro das partículas constante verifica-se que o coeficiente de transferência de massa diminui com a diminuição da porosidade.

Brisk et al. verificaram que os coeficientes de transferência de massa diminuíam com a diminuição do diâmetro das partículas; contudo nenhuma referência foi feita a possíveis variações na porosidade do leito. Segundo Leva (12) a porosidade de um leito de enchimento depende da relação entre o diâmetro das partículas e do diâmetro do leito. Da figura 13 e admitindo que tais resultados possam ser aplicados ao caso do reactor de leito rotativo verifica-se que se o leito for inicialmente constituído por um enchimento de partículas de diâmetro 0,318 e porosidade 0,45 e posteriormente tais partículas

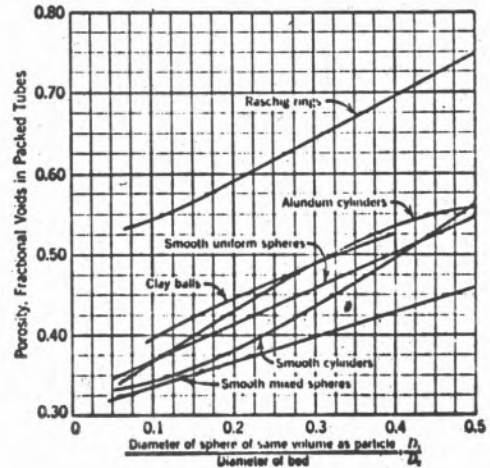


Fig. 13

Porosidade de um leito de enchimento em função da relação diâmetro da partícula-diâmetro do leito (12)

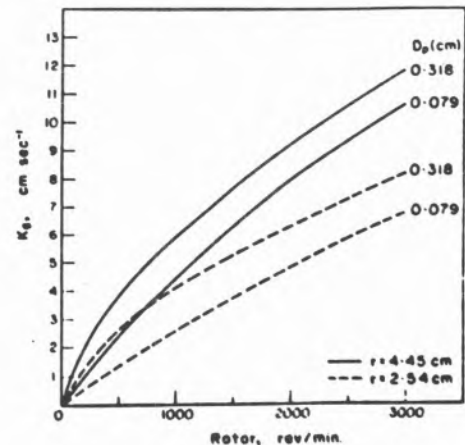


Fig. 14

Efeito simultâneo do diâmetro das partículas e porosidade do leito sobre  $K_g$  previsto a partir do modelo

forem substituídas por partículas de diâmetro 0,079 cm a porosidade passará a ser de 0,36. Na figura 14 representam-se os resultados obtidos quando estes dois pares de valores são utilizados no modelo

matemático para o cálculo de valores de  $K_g$  em função da velocidade de rotação do leito. Verifica-se assim que os resultados obtidos por Brisk et al. são previstos pelo modelo matemático e que a variação no valor de  $K_g$  é devida à variação simultânea de  $D_p$  e  $\epsilon$ .

## 10. CONCLUSÕES

Estudaram-se duas geometrias do reactor catalítico de leito rotativo. Os resultados experimentais mostram que o coeficiente de transferência de massa aumenta não só com a velocidade de rotação do leito mas também com a posição radial da partícula. No reactor cruciforme verifica-se que o coeficiente de transferência de massa diminui com o aumento do espaço livre entre a pá e a parede lateral do reactor. Tal será devido à circulação preferencial do gás nesta região. O efeito do aumento da espessura das pás do reactor cruciforme conduz à diminuição do coeficiente de transferência de massa e tal poderá ser deduzido do modelo matemático. Ainda neste caso verificá-se que as partículas nas camadas da frente e de trás apresentam valores de  $K_g$  semelhantes e ligeiramente superiores à camada do meio. Este facto não é explicado em termos do modelo matemático mas será certamente devido a uma circulação secundária do gás no espaço compreendido entre as pás, semelhantemente ao que sucede com líquidos em condições análogas (15).

Finalmente, os valores de  $J_d$  obtidos nas duas geometrias fundamentais são explicados em termos do nosso modelo matemático para a circulação de gás através de um leito rotativo e de correlações para transferência de massa em reactores de enchimento de leito fixo.

## NOMENCLATURA

$A_1, A_2, A_3, A_4$	constantes definidas pelas equações (15–17) e (24)
$a$	área superficial por unidade de volume do leito ( $\text{cm}^{-1}$ )
$C_i$	concentração de naftaleno em ar ( $\text{mol cm}^{-3}$ )
$C_s$	concentração de saturação de naftaleno em ar ( $\text{mol cm}^{-3}$ )
$c$	constante adimensional
$D_p$	diâmetro das partículas (cm)
$F$	caudal de gás ( $\text{cm}^3 \text{seg}^{-1}$ )
$F_\theta$	força tangencial (dine)
$J_d$	coeficiente adimensional de transferência de massa
$K_g$	coeficiente de transferência de massa ( $\text{cm seg}^{-1}$ )
$L$	comprimento máximo da pá (cm)
$l$	comprimento radial da pá (cm)
$l_b$	espessura da pá (cm)
$l_z$	comprimento axial da pá (cm)
$n$	número de pás
$P_\theta$	pressão tangencial (dine $\text{cm}^{-2}$ )
$Re$	número de Reynolds
$r$	posição radial de partícula (cm)
$r_1, r_2$	raio mínimo e máximo da pá (cm)
$S$	área superficial para transferência de massa ( $\text{cm}^2$ )
$Sc$	número de Schmidt
$T$	momento angular (dine-cm)
$t$	tempo (seg)

$U$	velocidade superficial do gás ( $\text{cm seg}^{-1}$ )
$\alpha$	ângulo entre as pás
$\epsilon$	porosidade
$\rho$	massa específica ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\theta$	coordenada cilíndrica ou tempo de residência médio
$\mu$	viscosidade ( $\text{g cm}^{-1} \text{seg}^{-1}$ )
$\omega$	velocidade angular

## REFERÊNCIAS

- PERKINS, R. D., ROSE, H. P., A. I. Ch. E. J., 4, 351 (1958).
- BUTT, J. B., LISS, H., WALKER, C. A., A. I. Ch. E. J. 8, 42 (1962).
- CARBERRY, J. J., TAJBL, D. G., SIMONS, J. B., Ind. Engng. Chem. 5, 171 (1966).
- BRISK, M. L., DAY, R. L., JONES, M. A., WANEN, J. B., Trans. Inst. Chem. Engr. 46, T3 (1968).
- TAJBL, D. G., LEE, A. L., FELDKIRCHNER, H. L., Advan. Chem. Ser. 69, 166 (1967).
- TAJBL, D. G., Can. J. Chem. Eng. 47, 154 (1969).
- TAJBL, D. G., Ind. Engng. Chem. 8, 364 (1969).
- TAN, C. H., FULLER, O. M., Can. J. Chem. Eng. 48, 174 (1970).
- CHOUDARY, V. R., DORAISWAMY, L. K., Ind. Engng. Chem. 11, 420 (1972).
- BENNETT, C. O., CUTLIP, M. B., YANG, C. C., Chem. Eng. Sci. 27, 2255 (1972).
- SAFFÉ, H. H., ORCHIN, M., «Theory and applications of ultraviolet spectroscopy», John Willey N. Y. (1962).
- LEVA, M., Chem. Engng. Prog. 43, 549 (1947).
- ERGUN, S., Chem. Engng. Prog. 48, 89 (1952).
- HOUGEN, O. A., Ind. Engng. Chem. 53, 509 (1961).
- COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F., «Chemical Engineering», Vol II, 2nd ed. Pergamon Press, Oxford (1968).

## ABSTRACT

*A mathematical model is derived for the evaluation of the relative velocity between the gas and the pellets in the spinning catalyst basket reactor. This model enables one to calculate mass transfer coefficients from well known correlations for the mass transfer in packed beds. Experimentally determined mass transfer coefficients were found to be in good agreement with the model. The effect of basket rotating velocity, bed porosity and particle dimensions are studied. The agreement between the experimental results and the model predictions permits to use the model to determine the gradientless conditions of reactor operation in heterogeneous catalysis studies.*

## DISCUSSION

P. FORZATTI : Activity runs carried out in the absence of the catalyst cannot provide a conclusive answer to the question whether the contribution of homogeneous reaction is or not important in this type of reactor. Actually, homogeneous reactions might still be initiated by species formed on the catalyst surface, as it has been formed in the oxidation of propylene to acrolein for instance. What is your opinion on this problem, particularly with respect of the type of reactor you illustrated ?

J. PEREIRA : I quite agree with Dr. Forzatti, that homogeneous reaction could well be induced by some species generated at the catalyst surface. One way to study this phenomena is to vary the surface area to the volume of the reactor, for example you can change the volume of the pot for the same rotating basket. Also you can coat to different extent the walls of the reactor with the catalyst, but in this case you need to propose or find a new model for heat and mass transfer between the reactor walls and the gas.

J. R. PEREIRA\*  
P. H. CALDERBANK  
A. TAVARES DA SILVA\*\*

Department of Chemical Engineering  
University of Edinburgh  
Edinburgh  
U. K.

## KINETICS IN THE SPINNING-CATALYST-BASKET (S. C. B. R.)

## CINÉTICA NO REACTOR CATALÍTICO DE LEITO ROTATIVO (S. C. B. R.)

*An exothermic catalytic oxidation reaction is taken as a quantitative example of the considerations which apply in interpreting kinetics in the S. C. B. R. In particular, the effects of variations in rotational speed and gas flow rate to the reactor are examined in appraising the approach to isothermality of a catalyst pellet on which the catalytic air-oxidation of o-xylene occurs.*

## 1. INTRODUCTION

The S. C. B. R. has been developed (1,2) to overcome the shortcoming of more conventional reactors, e. g. tubular reactors in the measurement of gas-solid (especially catalytic) reactor kinetics. Ideally, one requires for this measurement a well mixed reactor operating with uniform gas and catalyst conditions in the absence of concentration or temperature gradients between particles and gas. With reference to the first of these ideals, perfect mixing in the bulk gas is readily obtained at moderate rotating speeds in the S. C. B. R. Hence the rate of reaction is a function of the bulk gas conditions and the reactor truly simulates a C. S. T. R. The existence of negligible concentration and temperature gradients would signify that the observed rate of reaction in terms of the bulk gas concentration would represent the rate of chemical reaction on the catalyst surface. In such a situation, the particle temperature would approach that of the bulk and could be obtained from measurement of the bulk gas temperature.

Recent work (3,4) indicating variations in the rates of mass transfer to and from catalyst particles in the S. C. B. R. not only with rotating speed but also with radial position shows that the circulation rates past the particles necessary to reduce interfacial resistance and give such high rates of transfer are much higher than those which fulfil the perfect mixing criterion. The above raises the questions as to the extent to which temperature gradients exist between the catalyst particles and the enclosing bath, and as to whether there is the possibility of multiple steady state operating temperatures for these particles.

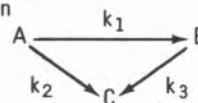
It is, therefore, convenient to consider the gas space of the stirred reactor as comprising two zones, viz. a boundary layer and the bulk gas, and to determine the extent to which the reactor approaches ideal conditions. The approach adopted here was to estimate an average heat generation rate per particle in the catalyst basket and by use of the heat transfer coefficients predicted analogously from the mass transfer coefficients (3,4) calculate the steady state operating temperature of the particles.

The assumptions in this approach are :

1. The heat of reaction is generated uniformly on the surface of the catalyst and that all heat transfer occurs by convection. The latter condition was latter modified when an approximation as to the average particle temperature in any one radial direction was made on the assumption that some limited conduction took place ;
2. Good gas to wall heat transfer gives virtually isothermal conditions. This is a good approximating above very moderate rotating speeds.

## 2. STUDY REACTION

The catalytic gas-solid reaction under study was the air oxidation of O-xylene to phthalic anhydride over a commercial vanadia catalyst. Calderbank (6) showed that this oxidation may be adequately represented by the following scheme of first order reactions where «A» is o-xylene, «B» is phthalic anhydride and «C» represents the products of combustion



\* Instituto Superior Técnico, Lisboa - Portugal.

\*\* Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra - Portugal.

where

$$\frac{k_1}{k_1 + k_2} = 0.75 \quad (1)$$

$$k_1 + k_2 = \begin{cases} \exp\left(18.6 - \frac{27,120}{RT}\right) & T \leq 713^\circ\text{K} \\ \exp\left(2.64 - \frac{4,476}{RT}\right) & T > 713^\circ\text{K} \end{cases} \quad (2)$$

$$k_3 = \exp\left(15.4 - \frac{30,500}{RT}\right) \quad (4)$$

in the units (gmol/gr.hr.atm.).

These data were obtained in a S. C. B. R. with a very dilute o-xylene feed.

### 3. REACTOR

The S. C. B. R. in which the above exothermic reactions were taking place was similar to the cylindrical spinning catalyst basket reactor described by Brisk et al. (1), and its dimensions were:

$$\begin{aligned} \text{Vessel volume} &= 60 \text{ cm}^3 \\ \text{Basket volume} &= 22.9 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

The basket was packed with 210, 0.5 cm diameter spherical catalyst particles weighting 32 gm, the calculated bed porosity being 0.4.

### 4. HEAT GENERATION RATE FOR A SINGLE PARTICLE

On the assumption that the bulk gas phase and the space between the particles was perfectly mixed and equal to the outlet gas concentration, the reactor was treated as a homogeneous C. S. T. R. as a mean of estimating the bulk gas concentration.

The overall differential rate equations for the amount of component present at any instant are:

$$\frac{dC_A}{dt} = (-K_1^* C_A - K_2^* C_A) N \quad (5)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = (K_1^* C_A - K_3^* C_B) N \quad (6)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = (K_2^* C_A - K_3^* C_B) N \quad (7)$$

where N is the number of particles in the spinning basket and the rate constants  $K_i^*$  (i = 1, 2, 3) are expressed in terms of one particle.

An overall mass balance for each component gives

$$F(C_{A_i} - C_{A_0}) = (K_1^* + K_2^*) C_{A_0} N \quad (8)$$

$$F(C_{B_i} - C_{B_0}) = (-K_1^* C_{A_0} + K_3^* C_{B_0}) N \quad (9)$$

$$F(C_{C_i} - C_{C_0}) = (-K_2^* C_{A_0} - K_3^* C_{B_0}) N \quad (10)$$

being F the gas flow and the subscripts «i» and «0» referring respectively to the inlet and outlet compositions.

Since  $C_{B_i} = C_{C_i} = 0$ , these mass balances reduce to

$$C_{A_i} - C_{A_0} = (K_1^* + K_2^*) C_{A_0} N/F \quad (11)$$

$$C_{B_0} = (K_1^* C_{A_0} - K_3^* C_{B_0}) N/F \quad (12)$$

$$C_{C_0} = (K_2^* C_{A_0} + K_3^* C_{B_0}) N/F \quad (13)$$

The rate of heat generation per particle is

$$Q_p = -(C_{A_0} K_1^* \Delta H_1 + C_{A_0} K_2^* \Delta H_2 + C_{B_0} K_3^* \Delta H_3) \quad (14)$$

where  $\Delta H_j$  (j = 1, 2, 3) are the heats of reaction (7), (8).

Using the above equations (11), (12) and (13) to express  $Q_p$  in terms of  $C_{A_i}$  we obtain finally

$$Q_p = -\frac{(\Delta H_1 K_1^* + \Delta H_2 K_2^*) C_{A_i}}{1 + (K_1^* + K_2^*) Z} - \frac{(\Delta H_3 K_1^* K_3^* Z C_{A_i})}{(1 + K_3^* Z) [1 + (K_1^* + K_2^*) Z]} \quad (15)$$

where  $Z = N/F$ .

The first term in equation (15) represents the contribution to the heat generation from reactions involving the disappearance of o-xylene. The second term represents the heat generated by the combustion of P. A., — a significant factor at high temperatures and when the o-xylene has been exhausted.

The rate constants  $K_i^*$  are composed of the kinetic rate constants and the mass transfer rate combined by the established additivity of resistances rule. The kinetic rate constants are defined by equations (1) to (4) and the mass transfer rates being calculated from Pereira and Calderbank (3,4) mathematical model for gas flow in the S. C. B. R., the required working being covered as follows:

Basket porosity	0.4
Particle radial position	0.75 (0.5) 3.25 cms.
Basket rotating speed (rpm)	1000 (1000) 8000
Temperature	400 (25) 500 °C

In order to reduce the complexity of the calculations, the following approximations were made:

1. Since the mass transfer coefficients for the three particles in any one radial direction differed by <20% at any one rotating speed, the mean of these values was taken;
2. These mean values were themselves averaged for several bath temperatures at any one r.p.m. The standard deviation was <5% in any case.

Such averaging is realistic because the contribution of the mass transfer resistance to the overall rate constant is negligible for rate constants  $K_2^*$ ;  $K_3^*$ , at all temperatures, and is of sizable impact only in  $K_1^*$  at relatively high temperatures.

The rate constants computed as above were used in equation (15) and rates of heat generation per particle were evaluated at various jacket temperatures (300–600 °C), gas flow rates (12–18 cm<sup>3</sup>/sec) and basket rotating speed (1000–8000 r.p.m.) for two inlet o-xylene concentrations (1–2 10<sup>-4</sup> gr mol/L). In figs. 1 and 2 are represented two typical heat generation curves which present the expected double sigmoid shape.

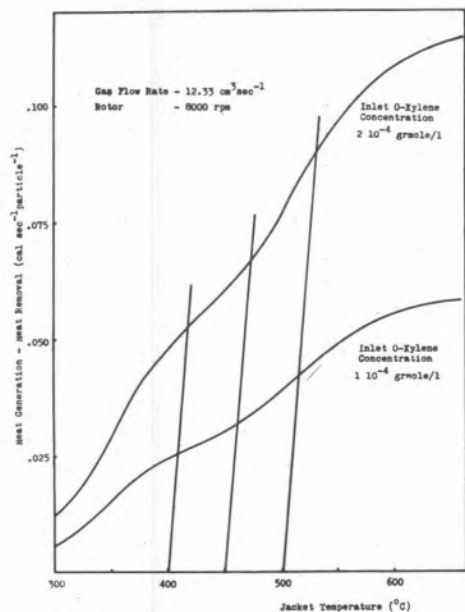


Fig. 1

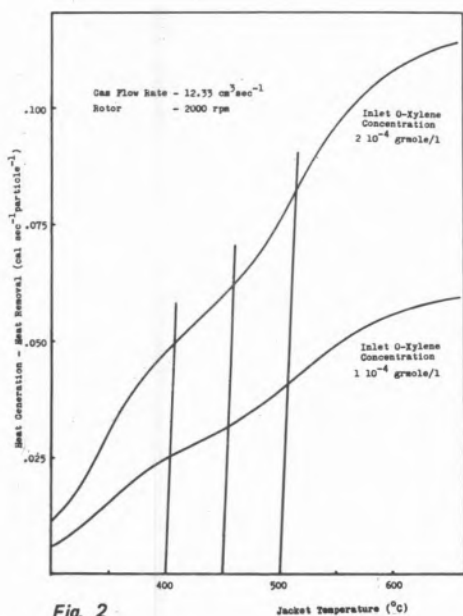


Fig. 2

Heat generation and heat removal rates for a single particle in the S.C.B.R. at various jacket temperatures two gas flow rates and two o-xylene inlet concentrations

## 5. HEAT REMOVAL RATE FROM A SINGLE PARTICLE

Assuming that the reactor is operating isothermally and that the jacket temperature represents the bulk gas temperature, the rate of heat exchange between the particle and the gas is

$$Q_p = h \cdot a \cdot (T_c - T_j) \quad (16)$$

where  $h$  is the heat transfer coefficient,  $a$  the surface area of the spherical particle,  $T_c$  the particle temperature and  $T_j$  the jacket temperature. Values of  $h$  were computed from Pereira and Calderbank (3,4) gas flow model in the C. S. B. R. using the analogy between heat and mass transfer.

$$h = \frac{J_h C_p \rho U}{P_r \cdot 67} \quad (17)$$

and (5)

$$J_h = 1.07 J_d \quad (18)$$

Heat removal lines are represented in figs. 1 and 2 at various jacket temperatures. In the above figures the heat generation and heat removal curves have been combined. Their relative position and interception precludes any possibility of multiple steady state operating temperature of the catalyst particles for jacket temperature between 400 and 500 °C, the operating limits of the reactor. This conclusion applies equally well at all inlet o-xylene concentrations and all gas flow rates.

## 6. TEMPERATURE DIFFERENCE BETWEEN PARTICLE AND JACKET

From the above figs. 1 and 2 it is apparent that significant temperature differences do exist between the particles and the bulk, as seen by the intersection of the heat generation and removal lines, which is an estimate of the steady state operating temperature of each particle.

In accordance with the fact that the mass transfer coefficient decreases towards the centre of the basket (3,4), the particle temperature also increased in that direction. Also, such predictions of the particle temperatures assume non-interacting particles whereas, in reality, the particles are in close point contact due to their uneven surfaces, and therefore interparticle heat transfer will take place by the following routes:

1. Pure conductive heat transfer through the areas of contact assuming a finite heat transfer rate;
2. Convective transfer to the gas between the particles and thereafter to adjacent particles in all directions;
3. A radiative component of heat transfer is also a possibility.

By these mechanisms, the extreme temperature gradients predicted for the central particles will, in fact, be over estimations. A more realistic estimate of the particle temperature is the mean of the three particles that the basket can accommodate in any one radial direction. In figs. 3 and 4 the temperature difference between particles and jacket calculated as above are represented for various rotating speeds of the basket, jacket temperatures and two flow rates. The results presented are for an inlet o-xylene concentration of  $2 \times 10^{-4}$  gmol/L as such represent the limiting case, i. e. the maximum temperature gradients.

The following trends are apparent:

1. As the volumetric flow rate increases, the temperature difference increases. This is a result of the lower residence time, lower conversion and therefore higher rate of heat generation;
2. As the rotating speed increases  $\Delta T$  falls away and asymptotes at

rotating speeds greater than 6000 r.p.m. This profile matches the profile presented by Brisk (1) calculated from experimental mass transfer coefficients, and therefore supports Pereira and Calderbank model from which heat and mass transfer coefficients were derived;

3. Finally, the curves indicate that at rotating speeds less than about 2000 r.p.m. physical and thermal phenomena significantly affect the operation of the reactor.

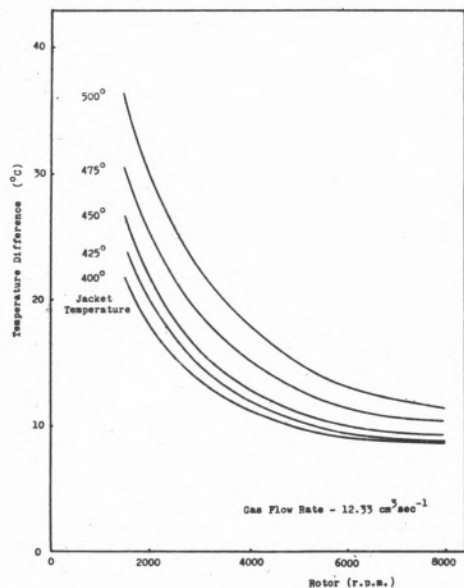


Fig. 3

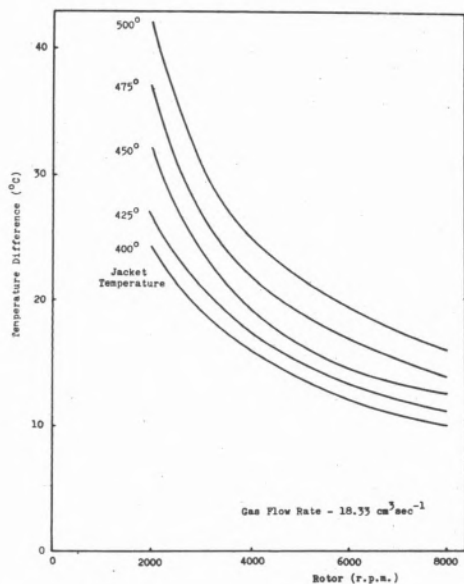


Fig. 4

Temperature difference between particle and jacket at various jacket temperatures and two gas flow rates

## 7. SELECTIVITY TO PHTHALIC ANHYDRIDE

Using the estimates of the actual particle temperature, graphs of selectivity (to P. A.) versus bath temperature were constructed for various rotating speeds to give a quantitative evaluation of the deviation from ideality experienced in the S. C. B. R. Ideality being considered as the case where the particle surface temperature is equal to the jacket (or bulk) temperature – in effect perfect mixing with no boundary layer.

The selectivity to phthalic anhydride  $\phi_{P.A.}$  given by the above reaction scheme is given by

$$\phi_{P.A.} = \frac{K_1^*}{\frac{K_1^* + K_2^*}{1 + K_3^* N/F}} \quad (19)$$

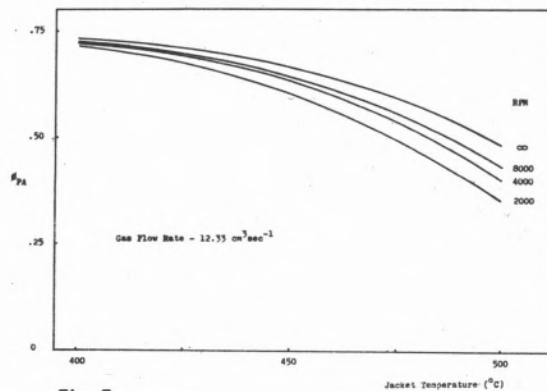


Fig. 5

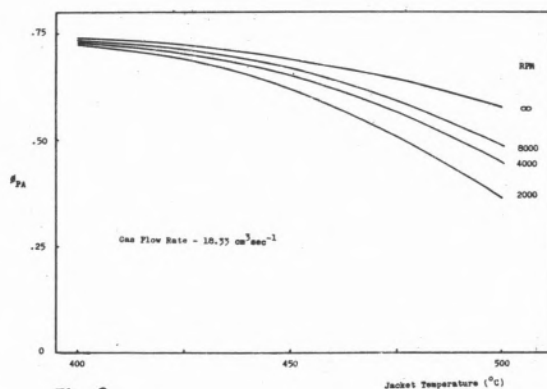


Fig. 6

Selectivities to phthalic anhydride with and without transport resistance compared at various jacket temperatures and rotational speeds for two gas flow rates

The effect of the rotating speed on the selectivity to P. A. is illustrated in figures 5, 6. The asymptotic behaviour of the temperature difference versus rotating speed curves (figures 3,4) is translated into a situation where the approach to ideal behaviour achieved in the 7000-8000 r.p.m. and represents the optimum performance of the S. C. B. R. in terms of rotating speed. Although the variation in selectivity between 4000 r.p.m. and 7-8000 r.p.m. is negligible, it is apparent that the rate of increase of the deviation



from ideality is increasing rapidly as the rotating speed falls below 4000 r.p.m. This is evidenced by the large decrease shown for the 2000 r.p.m. curve. Comparison of figs. 5 and 6 shows the effect of the variation in flowrate. Although the selectivity at  $RPM = \infty$  tends towards 0.75 as the flow rate increases, the rate at which the selectivity declines with reduction in rotating speed is significantly faster.

## 8. CONCLUSIONS

The non-isothermality of the S. C. B. R. in this example is very apparent and could lead a lack of appreciation of the proper selectivities achievable with the catalyst. It is apparent that the feed concentration of o-xylene would have to be largely reduced to obtain reliable kinetic data at the basket speeds conveniently obtained. A reduction in flow rate can also be advantageous in that the conversion is increased and the rate of reaction consequently reduced.

## NOTATION

a	Spherical particle surface area ( $\text{cm}^2$ )
$C_A, C_B, C_C$	Concentration of A, B and C (gr. mole/ $\text{cm}^3$ )
$C_D$	Specific heat (cal/gr)
F	Gas flow rate ( $\text{cm}^3/\text{sec}$ )
h	Heat transfer coefficient ( $\text{cal}/\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ )
$\Delta H$	Heat of reaction (cal/gr. mole)
$J_d, J_h$	Mass and heat transfer coefficients
$k_1, k_2, k_3$	Rate constants (gr mol/gr. hr. atm.)
$K_1^*, K_2^*, K_3^*$	Rate constants ( $\text{cm}^3/\text{sec}$ . particle)
N	Number of particles in the reactor
$Pr$	Prandtl number
$Q_p$	Rate of heat generation and heat removal (cal/sec particle)
R	Universal gas constant ( $\text{cm}^3 \text{ atm.}/\text{gr. mol. } ^\circ\text{K}$ )
$T_c, T_j$	Catalyst and jacket temperatures ( $^\circ\text{K}$ )
T	Absolute temperature ( $^\circ\text{K}$ )
U	Superficial gas velocity ( $\text{cm}/\text{sec}$ )
Z	Defined as N/F
$\rho$	Gas density ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )
$\phi_{P.A.}$	Selectivity to Phthalic Anhydride

## REFERENCES

1. BRISK, M. L., DAY, R. L., JONES M., WARREN, J. B., Trans. Inst. Chem. Engrs. 46, T3 (1968).
2. CARBERRY, J. J., TAJBL, D. G., SIMONS, J. B., Ind. Eng. Chem. 5, 171 (1966).
3. PEREIRA, J. R., CALDERBANK, P. H., Chem. Eng. Sci. 30, 167 (1975).
4. PEREIRA, J. R., CALDERBANK, P. H., 5th Symposium Ibero-American on Catalysis, Lisbon, July (1976).
5. HOUGEN, O. A., Ind. Engng. Chem. 53, 509 (1961).
6. CALDERBANK, P. H., ISCRE. 3 Evanston (1974).
7. ALLEN, J. A., Chemistry and Industry 27, 1225 (1963).
8. ELLIS, S. N., Ph. D. Thesis, University of Edinburgh (1972).

## RESUMO

*Tomou-se uma reacção de oxidação catalítica exotérmica como exemplo quantitativo das considerações que se aplicam à interpretação da cinética num S. C. B. R. São examinados em particular os efeitos de variações na velocidade de rotação e no caudal de alimentação do gás ao reactor, ao analisar-se a isotermicidade de uma esfera de catalisador sobre a qual se verificasse a oxidação catalítica pelo ar do orto-xileno.*

## DISCUSSION

H. SPATH: Do you have considered possible contribution from homogeneous oxidation to the overall conversion? Using rather low flow rates through the reactor you have a long residence time of the reacting gas in the dead volume of the reactor and therefore some homogeneous processes cannot be definitely neglected.

J. PEREIRA: Yes. There was no homogeneous reaction when the reactants were fed in the absence of any catalyst, over the temperature range.

CÉSAR A. NUNES VIANA  
 M. MADALENA HUMANES  
 MANUEL R. NUNES\*

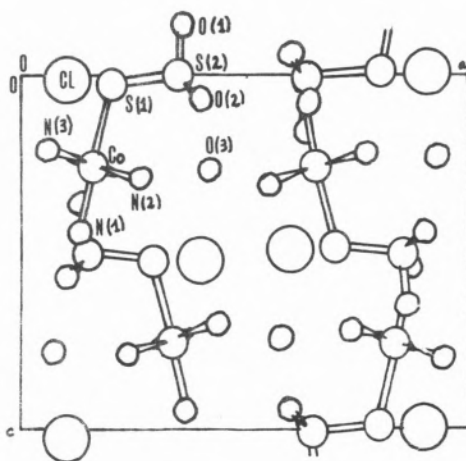
Centro de Electroquímica e Cinética das Universidades  
 de Lisboa (I. N. I. C.)  
 Linha de Acção 5  
 Faculdade de Ciências  
 Lisboa 2  
 PORTUGAL

## EFEITOS CATALÍTICOS DE IÕES METÁLICOS SOBRE AS HIDRÓLISES ÁCIDA E BÁSICA DO IÃO TIO-SULFA- TOPENTAMINACOBALTO (III)

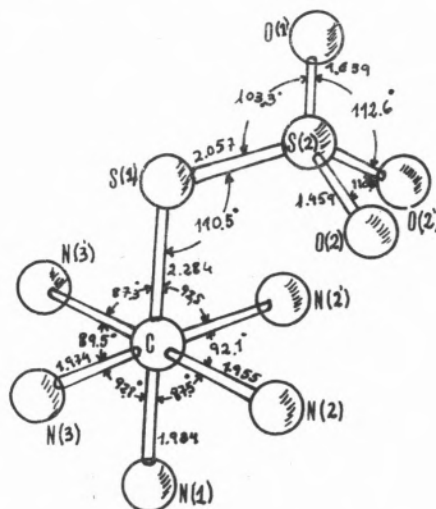
## CATALYTIC EFFECTS OF METAL IONS ON THE ACID AND BASIC HYDROLYSIS OF THE THIO-SULPHATEPENTAMMI- NECOBALT (III)

### 1. INTRODUÇÃO

Em trabalhos recentes mostrámos que a reacção de aquatação do ião complexo tio-sulfatopentaminacobalto (III) não segue um mecanismo de substituição do ligando tio-sulfato análogo ao de outros compostos deste tipo quer o meio seja ácido, moderadamente ácido, ou básico (1, 2). Em qualquer dos casos, a entrada de água ou de oxidriliões na esfera de coordenação do ião Co (III), por substituição do ião  $S_2O_3^{2-}$ , é, praticamente, impossível de se observar. Tal fenómeno é, por certo, consequência de a ligação do grupo  $S_2O_3^-$  ao átomo de cobalto se fazer por um dos átomos de enxofre, como parece ser demonstrado por estudos de difracção de raios X relativos a este composto complexo (3) cujos resultados levam a concluir, como muito provável, a seguinte estrutura (fig. 1):



a) Projecção da estrutura no plano (010), do cloreto de tio-sulfato-pentaminacobalto (III)



b) Visão espacial do catião  $Co(NH_3)_5S_2O_3^+$

Fig. 1

\* Endereço actual: Centro de Química-Física e Radioquímica (I.N.I.C.) - Linha de Acção 2 - Faculdade de Ciências - Lisboa 2 - Portugal.

Em meios ácidos e básicos, há evidência de destruição do complexo com formação, respectivamente, de sulfureto de hidrogénio e de uma mistura de sulfuretos de cobalto (1). Por espectrofotometria do infravermelho, o composto em estudo apresenta dois máximos de absorção muito nítidos nas zonas de  $451\text{ cm}^{-1}$  e  $424\text{ cm}^{-1}$ , o que é característico da ligação Co-S-S, quando  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  pertence à esfera de coordenação do cobalto (4,5) (fig.2).

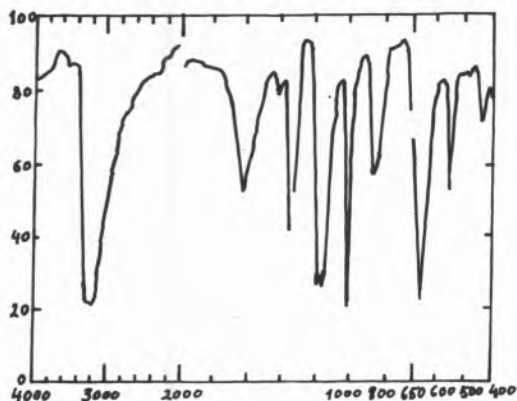
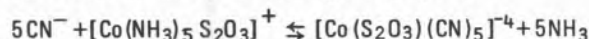


Fig. 2

Espectro de absorção infravermelho do  $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$  em brometo de potássio.

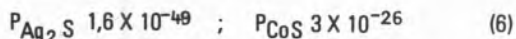
Outros tipos de trabalhos parecem confirmar a grande estabilidade da ligação Co-S-SO<sub>3</sub>. É o caso da reacção a quente deste ião complexo com cianetos alcalinos que decorre segundo o esquema:



onde se observa a substituição preferencial de amoníaco por cianetão (5). Deve ainda notar-se que a variação de condutibilidade eléctrica, com o tempo das soluções destes dois iões complexos, a 25 °C, é constante no caso do cianetocomplexo e varia, muito ligeiramente, quando a solução é de aminocomplexo, o que parece ser consequência da força de ligação Co-S.

A grande estabilidade desta ligação levou a esperar que o ligando tio-sulfato tivesse forte poder estabilizante sobre a molécula do amoníaco em posição trans relativamente a ele. Tal parece observar-se na reacção hidrolítica de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ , em meios moderadamente ácidos (pH inicial 3 a 5,5) onde se deve dar a substituição de uma molécula de amoníaco por outra de água (ou de  $\text{OH}^-$ ), depois de forte absorção protónica, situando-se, sempre, o pH final entre 8,4 e 8,9, certamente consequência da formação do tampão  $\text{NH}_3-\text{NH}_4^+$  (2). No entanto, na reacção do nitrato de sódio com aquele complexo parece obter-se, preferencialmente,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$  como produto da reacção (5), o que poderá resultar dum mecanismo reaccional específico quando intervém o ião nítrito.

Neste trabalho, tendo em conta a grande estabilidade de ligação Co-S-SO<sub>3</sub> e com o objectivo de se conseguir a reacção de aquatação, do composto em estudo, por substituição do ligando tio-sulfato, utiliza-se como agente catalisador da reacção, o argentião que produz sulfuretos muito mais insolúveis do que qualquer dos sulfuretos de cobalto,  $\text{CoS}$  e  $\text{CoS}_2$ . De acordo com os valores tabelados, estes produtos de solubilidade são os seguintes:



## 2. EXPERIMENTAL

Tanto o ião tio-sulfatopentaminacobalto (III) como os iões catalisadores foram usados na forma de perclorato visto que o perclorato, sendo muito pouco básico, dificilmente competiria com outros ligandos para entrar na esfera de coordenação do cobalto (III).

O ião complexo começou por ser preparado na forma de cloreto de acordo com o método de RAY (7). Este composto, depois de recristalizado, era dissolvido em água e posto em equilíbrio com resina Dowex 50W na forma  $\text{Na}^+$ . Agitava-se então o sistema, durante 5 minutos, ao fim dos quais a fixação do catião era, praticamente, completa. Por filtração, separava-se, em seguida a resina, tendo o cuidado de a lavar com água destilada. A eluição do complexo era feita com uma solução 1M de perclorato de sódio. Não se utilizou ácido perclórico pois já, anteriormente, se tinha verificado que o complexo era instável em meio fortemente ácido.

A preparação do perclorato de prata foi feita de forma idêntica, sendo a solução obtida titulada potenciométricamente com cloretião.

As experiências foram realizadas a 25 °C e 0 °C. A solução inicial do complexo foi diluída em perclorato de sódio 1M até à concentração  $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ .

A adição de perclorato de prata foi feita de modo que o ião  $\text{Ag}^+$  ficasse numa concentração 5 vezes superior à do complexo.

A precisão da temperatura foi, sempre, superior a 0,05 °C e as medidas espectrofotométricas foram realizadas num espectrofotómetro Pye-Unican SP 1700 dotado de registador, sendo as células de sílica.

## 3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Nas figuras 3 e 4 apresentam-se as curvas de absorção obtidas ao fim de várias horas de reacção de hidrólise do ião tio-sulfatopentaminacobalto (III). Em nenhuma delas se observa o aparecimento dum máximo a 498 nm característico do aquo-complexo.

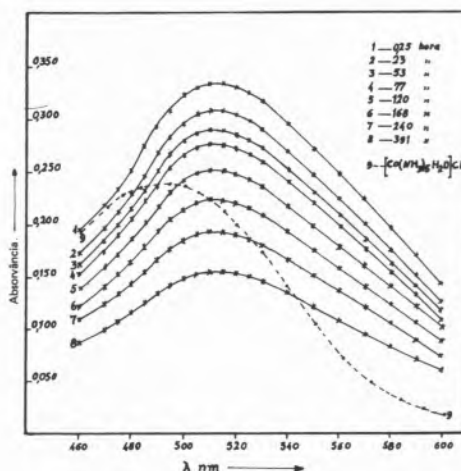


Fig. 3

Varição da conc. do complexo  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}$  com o tempo; meio ácido pH = 2,20.

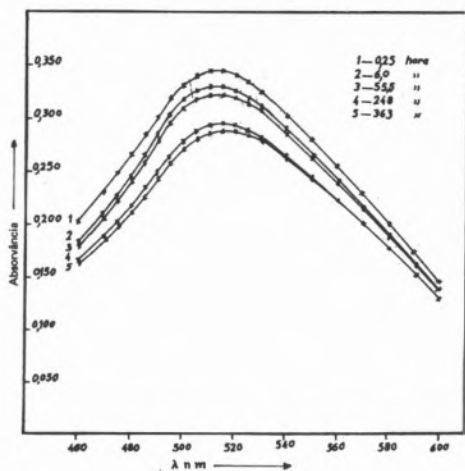


Fig. 4

Varição da conc. do complexo  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}$  com o tempo; meio tampão pH = 5,80.

Na figura 5, no espectro correspondente à reacção catalisada por argentião, observa-se que o máximo de absorção inicial a 512 nm característico do tio-sulfato complexo, cuja concentração inicial era  $5 \times 10^{-3}$  M, vai desaparecendo, sendo substituído por outro máximo a 498 nm característico do aquocomplexo, o que é demonstrado com o espectro B, na mesma figura, obtido a partir de uma solução  $5 \times 10^{-3}$  M, do ião aquopentaminacobalto (III).

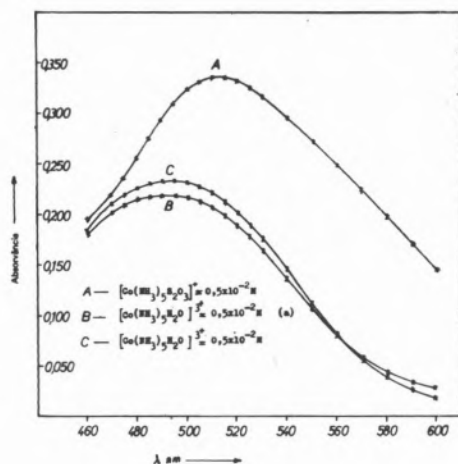


Fig. 5

(a) Obtido a partir da hidrólise da solução A

Na figura 6 apresentam-se os espectros mais completos, antes e depois da reacção, apresentando o espectro final dois máximos característicos do aquocomplexo.

A  $25^\circ\text{C}$  não foi possível seguir o desenvolvimento da reacção em função do tempo por via espectrofotométrica, uma vez que, depois da centrifugação, a reacção estava praticamente completa. No sentido de interpretar o mecanismo reaccional por forma a seguir mais de perto a evolução espectral, realizaram-se experiências a  $0^\circ\text{C}$ . Sob estas condições, após a adição de perclorato de prata

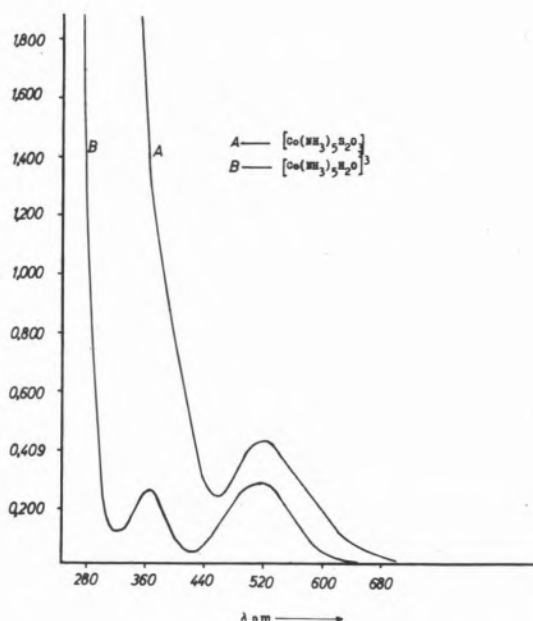


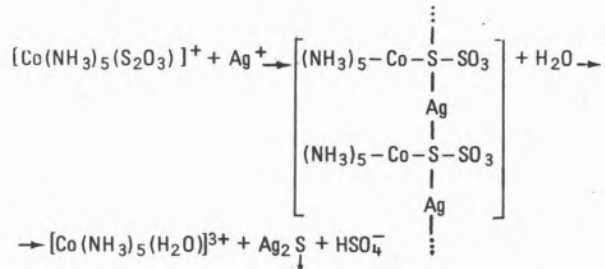
Fig. 6

Hidrólise do tio-sulfatopentaminacobalto (III) catalisada pelo argentião.

observava-se a formação de um precipitado esbranquiçado que se depositava no seio de um líquido incolor. Passado pouco tempo o precipitado ia escurecendo e o líquido ia-se tornando róseo, mais intensamente junto do precipitado. A análise espectrofotométrica deste líquido mostrou que se tratava de uma solução aquocomplexo.

Esta experiência parece demonstrar a formação de um intermediário insolúvel do qual se vai libertando aquocomplexo e sulfureto de prata, que foi identificado por análise.

Admitimos como mecanismo provável o seguinte:



Além do que se explica acima, esta interpretação parece, ainda ser justificada pelos seguintes argumentos:

i— O pH final é cerca de 1, o que é compatível com a formação de ácido sulfúrico, sendo a sua existência demonstrada por a solução precipitar com cloreto de bário, mantendo-se o precipitado quando se adiciona ácido clorídrico até se obterem concentrações superiores a 6M neste reagente.

ii— A estrutura proposta para o composto intermediário é compatível com o tipo de complexos que o argentião forma com o tio-sulfatão (B). Por outro lado, a libertação de trióxido de enxofre é facilitada tendo em conta que a ligação S—S se encontra um pouco mais estirada na esfera de coordenação do cobalto (III) em relação ao comprimento da mesma ligação no tio-sulfatão livre (11); por

outro lado, aquele estiramento deve, ainda, ser fortemente ampliado por efeito polarizante do íon  $\text{Ag}^+$  sobre a ligação, enfraquecendo-a.

iii - A justificar ainda mais a existência do intermediário insolúvel, é de notar que o pH só baixa, nitidamente, quando o precipitado enegrece, isto é, só depois de se formar sulfureto de prata.

No nosso laboratório estão em curso experiências com outros íões catalisadores e, também, com outros ligandos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. C. A. NUNES VIANA, M. MADALENA HUMANES e MANUEL R. NUNES, «pH Effects on the Kinetics and Mechanisms of the Hydrolysis of Thiosulphatepentamminecobalt (III) Chloride», XVII International Conference on Coordination Chemistry», Hamburgo (1976).
2. C. A. NUNES VIANA, M. MADALENA HUMANES e M. MANUELA FAÍSCA, em publicação.
3. S. BAGGIO, J. Chem. Soc. (A), 2384 (1970).
4. PETERS, FRAZER, J. Am. Chem. Soc. 67, 2758 (1965).
5. A. V. BABAEVA, I. B. BARANOVSKII: Yu. Ya. KHARITONOV; Russ. J. Inorg. Chem., 8, 307 (1963).
6. «Handbook of Chemistry and Physics», Weast, C. R. C. Press, Cleveland, 56th ed., (1975-1976).

7. P. R. RAY, J. Indian Chem. Soc. 4, 71 (1927).

8. A. G. MASSEY, N. R. THOMPSON; B. F. G. JOHNSON, E. R. DAVIS, «The Chemistry of Copper Silver and Gold» Vol. 17, Pergamon Press, London (1973).

#### ABSTRACT

*Different authors have studied the hydrolysis of thio-sulphatepentamminecobalt (III) ion, and the mechanistic conclusions are often very different. According to results obtained in our laboratory, such reactions occurs not following an analogous substitutions mechanism as other complex ions of the type  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$ . In these cases, one of the ions  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  or  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$  is formed as final product which is depending on the medium be acid or basic. Such complexes are never formed as a result of the hydrolytic reaction of  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3$  because the  $\text{Co-S}_2\text{O}_3$  bond is very strong on account of the thio-sulphate group be predominantly bonded to cobaltum atom through a sulphur atom instead of an oxygen atom, as often is said. The final products are so:  $\text{CoS}$  and/or  $\text{CoS}_2$  in a basic medium and  $\text{H}_2\text{S}$  in a quite strong acid medium.*

*In this work, having in account the much higher solubility product of  $\text{Ag}_2\text{S}$  and other sulphides, silver ion and other metal ions are used as catalyst in that hydrolysis and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  is obtained as reaction product.*

*Mainly spectrophotometric and radiometric techniques were used to follow the reactions using also conductimetry and pH measurements to give some complementary informations.*

# STRUCTURE AND CATALYTIC REACTIVITY OF COBALT AND MOLYBDENUM COMPLEXES IN HOMOGENEOUS OXIDATION REACTION OF HYDROCARBONS

## LA ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD CATALITICA DE LOS COMPLEXOS DE COBALTO Y MOLIBDENO EN LA REACCION DE OXIDACION HOMOGENEA DE LOS HIDROCARBUROS

Catalytic properties of complexes of the type:  $[M_3O(O_2CR)_6X_3]^n$ ,  $[Co(OCH_3)_2(O_2CCH_3)]_x$  and  $H_2[Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)_2]$  in homogeneous oxidation reactions of hydrocarbons were investigated. The correlation between structure and catalytic reactivity of the examined compounds was established.

### 1. INTRODUCTION

Cobalt and molybdenum complexes, especially those containing the oxygen ligands, are known as the active and selective catalysts in oxidation and epoxidation reactions of hydrocarbons. Many of those complexes exhibit the particular catalytic activity in homogeneous liquid phase reactions.

#### 1.1. COBALT COMPLEXES IN OXIDATION OF HYDROCARBONS

From among the large series of the known oxidation reactions of the organic compounds with contribution of transition metal complexes, some of them, particularly those with cobalt can be considered as catalytic ones. Most of the aromatic hydrocarbons are effectively oxidized with cobalt (II)-cobalt(III) complexes under considerably mild conditions.

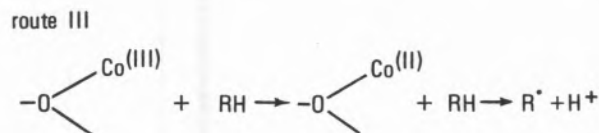
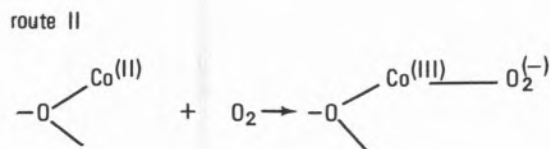
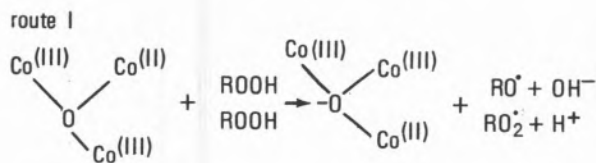
From our studies on catalytic oxidation reactions in anhydrous acetic acid it follows, that the most effective are the cobalt (II) carboxylates (mainly Co(II) acetate) because of their solubility and easiness of the formation of the active form of a catalyst (1,2). In table 1 are presented some data which may illustrate the activity of cobalt (II) acetate in oxidation of methylbenzenes in anhydrous acetic acid with some initiators or cocatalysts (such as acetaldehyde, bromide, metalphthalocyanine) added. We have succeeded in isolation of the active form of the Co-catalyst in these reactant systems and we have described it with a structure of the  $\mu_3$ -oxo-tricobalt-hexa-acetate cluster of the formula  $[Co_3O(OAc)_6(HOAc)_3]$  (1). The structure of that complex is characterized by the oxo-tricobalt  $[Co_3O]$ -group with one  $Co^{+2}$  and two  $Co^{+3}$  and by the three HOAc molecules in terminal position, very labile in substitution reactions.

Table 1

Catalytic activity of Co (II) acetate in liquid phase oxidation reaction of methylbenzenes

Hydrocarbon	Molecular ratio $\frac{[Co]}{[CH_3COOH]}$	Concentration of catalytic system components				reaction time (h)	Yield of mono- di- and tricarboxylic acids in (%)			Notes
		Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> mole/mole CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> C=O mole/h	$[Br^-]$ mole/mole CH <sub>3</sub> COOH	$[PcM]$ · 10 <sup>3</sup> mole/mole CH <sub>3</sub> COOH		-COOH	-E(OOH)	-CO(OH) <sub>2</sub>	
Toluene	0.178	0.0171	-	0.0178	-	10	52.5	-	-	T = 90°C
	0.178	0.0171	2.5	-	-	8	68.0	-	-	10.1 g/h
	0.500	0.0150	2.0	-	-	8	78.0	-	-	6.1 g/h
m-Xylene	0.042	0.110	2.5	-	-	8	10.5	64.5	-	T = 90°C
	0.042	0.185	2.5	0.100	-	8	17.6	56.2	-	10.1 g/h
	0.052	0.185	2.0	0.100	-	8	15.0	50.0	-	T = 90°C
p-Xylene	0.52	0.185	2.0	-	-	8	23.0	40.0	-	10.1 g/h
	0.118	0.048	-	0.021	-	10	22.8	-	-	T = 90°C
o-Xylene	0.118	0.048	2.0	-	-	8	72.5	-	-	10.1 g/h
	0.118	0.048	2.0	0.021	-	6	-	68.3	-	-
Mesitylene	0.100	0.180	2.0	0.500	-	5.5	-	-	60.0	T = 95°C
	0.100	0.180	2.5	2.500	-	7	-	-	59.6	15.1 g/h
	0.100	0.180	10.0	0.500	-	6	-	-	28.9	-
	0.100	0.180	-	0.055	1.28	4	-	-	87.0	-
	0.100	0.180	-	0.055	3.00	4	-	-	78.0	-

Similar complexes with other carboxylic acids were obtained (3). All those complexes have especially favourable structure to participate in the main stages of the hydrocarbon oxidation processes: to catalyse the decomposition reactions of hydroperoxides (route I) to activate the molecular oxygen (route II), and by the direct activation of hydrocarbon molecule (route III).



Although the oxygen coordination (route II) by that complex has not been found experimentally during kinetic measurements, the oxygen - Co(II) interactions in other systems are well known. Decomposition of hydroperoxides and the direct activation of hydrocarbons (route I and III) were proved kinetically (table 2) (4). Decomposition rate cumene hydroperoxide  $[\text{ROOH}]_0 / [\text{ROOH}]_t$  in the acetic acid at 75°C in argon catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{HOAc})_3$  and similar complexes of manganese, iron and chromium are presented in fig. 1.

Table 2

Comparison of the ionization potentials of hydrocarbons [RH] with the reduction rate of  $\text{Co}^{+3}$  in  $\text{Co}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{HOAc})_3$  after 30 min., at 75°C in  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , in argon  $[\text{RH}] = 0.75 \text{ mole/l}$   
 $[\text{Co}^{+3}]_0 = 0.0026 \text{ mole/l}$

RH	ionization (* ) potential (ev)	ratio [ $\text{Co}^{+3}$ ] <sub>0</sub> / [ $\text{Co}^{+3}$ ] <sub>t</sub> = 30
benzene	9.25	1.050
toluene	8.82	1.221
p-Xylene	8.45	1.236
Mezitylene	8.39	1.240
Durene	8.03	1.260
Cumene	-	1.410

(\* ) from K. Shinsaka et al, Can. J. Chem. vol 5, 1, 3495/1974/  
 and E. J. Heiba et al, J. Am. Chem. Soc., 9, 6830/1960/

Catalytic activity of cobalt catalyst is the highest because of the mixed valence of metal ion and the highest standard redox potential  $E^0 \text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}$  in acid medium. The role of the initiators or cocatalysts is not generally clear.

According to the data presented in table 1 it can be seen, that the catalytic activity of Co(II) acetate used as a starting material

increases remarkably if bromide ions and some aldehydes (specially acetaldehyde) are introduced into the reaction medium. Acetaldehyde was shown to initiate the radical reaction, leading to the molecular oxygen activation and to the oxidation of  $\text{Co}^{+2}$  to  $\text{Co}^{+3}$ . If the reaction was carried out in the acetic acid solution,  $\text{Co}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{HOAc})_3$  was formed (3).

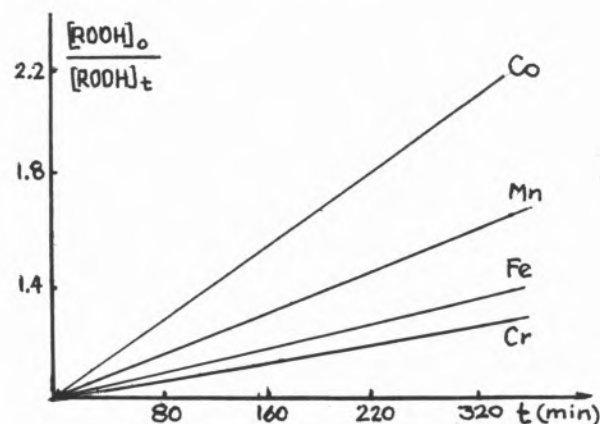
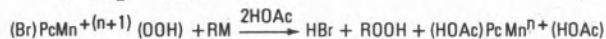
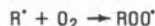
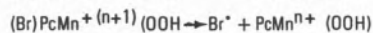
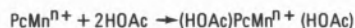


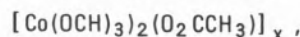
Fig. 1

Our studies of the multicomponent reacting system containing: meztilylene in anhydrous acetic acid, Co(II) acetate and lithium bromide with manganese phthalocyanine and molecular oxygen (table 1) have shown that the bromide ions play an important role not only because of their participation in radical reactions (hydrogen abstraction) but also in oxygen activation process (5). The following set of reactions was proposed:

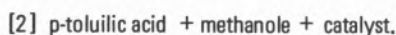
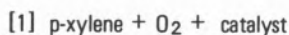


The catalysts which are active in oxidation of hydrocarbons to the appropriate carboxylic acids as well catalysing simultaneously the estrification reactions of the obtained acids with alcohols to the esters, are of great industrial importance.

Synthesized and described by us the polymeric compound: di- $\mu$ -methoxo- $\mu$ -acetate cobalt (III) with the formula (6):



has suitable electronic structure and the structure of ligands for the simultaneous catalysis of both oxidation and estrification reactions. To examine that property, two reactions were investigated in the model systems:



Both reactions were investigated at 140 °C in autoclave at 5 ± 15 atm. O<sub>2</sub>. Oxygen absorption rate  $\dot{V}_{O_2}$  (l O<sub>2</sub> · min<sup>-1</sup> · l<sup>-1</sup>) at various pressures and catalyst concentrations are given in fig. 2.

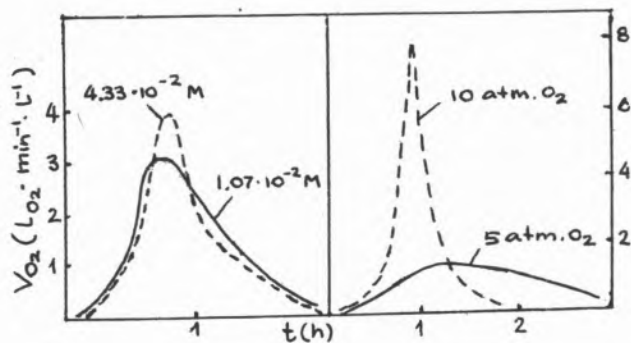


Fig. 2

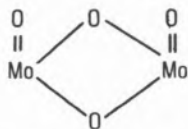
Estrification reactions [2] was investigated at 15 atm., at acid : alcohol ratio equal to 1 : 20.

The p-toluic acid conversion to ester after 1 h without catalyst was 2 %, with catalyst concentration  $2.75 \cdot 10^{-5}$  mol was about 15 %.

## 1.2. MOLYBDENUM COMPLEXES IN EPOXIDATION REACTION OF OLEFINS

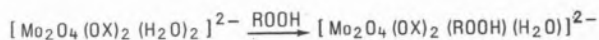
In our previous paper we have found the unusual activity of the  $H_2[Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)_2]$  complex in epoxidation reaction of olefine (7). The catalytic activity of various molybdenum compounds was examined in a model epoxidation reaction of cyclohexene with cumene hydroperoxide at a molar ratio of cyclohexene: cumene hydroperoxide: Mo-catalyst = 1 : 1 : 0,002.

In table 3 are presented the results of studies of that reaction with different binuclear Mo(V)bis carboxylates as:  $H_2[Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)]$  [1], and similar complexes with the following dicarboxylic acids: malonic [2], succinic [3], glutaric [4], adipic [5] and pimelic [6]. According to physicochemical investigations (spectroscopic and magnetochemical) all those complexes have the stable bridge arrangement



The remaining coordination sites are occupied by oxygen ligands, i. e. bis carboxylates and water molecule. Water molecules are specially easy replaced by another ligands. That allowed to conclude that in the epoxidation reaction conditions the water molecules are first of all replaced by the reaction components as the potential ligands.

The examined epoxidation reactions show some induction period in which, most probably, the coordination sphere of the reactive species is modified as the result of water molecule replacement by the hydroperoxide molecules (ROOH):



The active Mo(V)-hydroperoxide complex formed in that way can

react very fast with olefine yielding epoxide and appropriate alcohol:

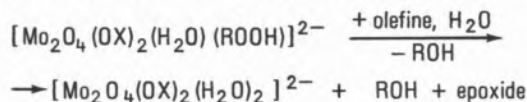


Table 3

Epoxidation of cyclohexene with cumene hydroperoxide catalyzed by bis-carboxylato molybdenum in nitrobenzene at 85 °C

Catalyst No	Reaction time (min)	hydroperoxide conversion (%)	cyclohexene conversion (%)	selectivity per used cyclohexene (%)	hydroperoxide (%)	reaction yield (%)
[1]	350	73.6	70.5	96.5	92.4	68.0 (a)
	260	71.3	68.2	75.2	71.9	51.3 (b)
[2]	295	81.8	82.5	58.1	58.6	47.9
[3]	275	77.4	77.3	63.8	63.8	49.3
[4]	270	87.3	83.0	90.0	47.6	41.5
[5]	270	70.1	71.9	67.7	69.5	48.7
[6]	280	72.4	82.7	56.5	64.5	46.7

(a) at 90 °C

(b) at 85 °C

## REFERENCES

- J. J. ZIÓLKOWSKI, F. PRUCHNIK, T. SZYMANSKA-BUZAR, *Inorg. Chim. Acta*, 7, 473 (1973).
- J. J. ZIÓLKOWSKI, T. SZYMAŃSKA-BUZAR, E. KWASKOWSKA-CHEĆ, *Proc. of 5th Conf. on Coord. Chem. Bratislava-Smolenice*, (1974).
- J. J. ZIÓLKOWSKI, W. K. RYBAK, *Bull. Acad. Pol. Sci., ser. sci. chim.* XXII, 10, 895 (1974).
- T. SZYMAŃSKA-BUZAR, J. J. ZIÓLKOWSKI, *Proc. of IX Summer School on Coord. Chem., Karpacz* (1975); *Koordinacjonajna Khimia*, v. 2, 9, 1172 (1976).
- E. KWASKOWSKA-CHEĆ, K. FRIED, H. PRZYWARSKA-BONIECKA, J. J. ZIÓLKOWSKI, *Reaction, Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 2, No. 4, 425 (1975).
- W. K. RYBAK, J. J. ZIÓLKOWSKI, *Roczniki Chemii*, 48, 731, (1974).
- J. SOBCZAK, J. J. ZIÓLKOWSKI, *Inorganica Chim. Acta*, 19, 15 (1976).

## RESUMEN

Han sido estudiadas las propiedades catalíticas de los complejos de tipo  $[M_3O(O_2CR)_6X_3]^n$ ,  $[Co(OCH_3)_2(O_2CCH_3)]_x$  y  $H_2[Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)_2]$  en las reacciones de oxidación homogénea de los hidrocarburos. Fué establecida la correlación entre la estructura y reactividad catalítica de los compuestos investigados.



GABRIEL CHUCHANI

IGNACIO MARTIN

Centro de Petróleo y Química  
Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas  
(I. V. I. C.)  
Apartado 1827  
Caracas  
VENEZUELA

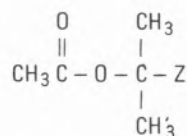
## KINETIC OF THE GAS-PHASE THERMAL DECOMPOSITION OF 3-METHYL-3-ACETOXYBU- TAN-2-ONE

## CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA EM FASE GASOSA DA 3-METIL-3- ACETOXIBUTANO-2-ONA

The ester 3-methyl-3-acetoxybutan-2-one, undergoes a homogeneous, unimolecular elimination in the gas-phase in the temperature range 270-320 °C and pressure range 69-222 mmHg. The rate constant given by the Arrhenius equation was found to be:  $\log(k/s^{-1}) = 13.46 \pm 0.17 - (43,200 \pm 400) \text{ cal.mole}^{-1} / 2.303 RT$ . This and other results are well related to electronic factors involved in the cyclic transition state of these reactions.

## 1. INTRODUCTION

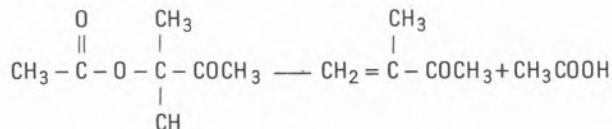
The chemical references concerning unimolecular gas-phase pyrolyses of esters indicate the following facts: The concerted six-membered cyclic transition state proposed by Hurd and Blunck (1) is generally accepted. Moreover, since aliphatic acetates have shown the sequence tertiary > secondary > primary in reactivities, a carbonium ion intermediate was considered. However, this ionic mechanism seemed improbable as their differences in rates were not sufficiently high (2). The  $\beta$ -CH of the alkyl side of the ester has been found to have a primary isotope effect (3-6) and the gas-phase thermal decomposition of  $^{18}\text{O}$ -labelled ethyl acetate (7) severely questions the validity for an ion-pair mechanism (8). A recently published work of Taylor (9) on isotope effects provides data which demonstrates that during the cyclic transition state the  $\text{C}_{\alpha}\text{-O}$  bond is more than moderately broken whereas the  $\text{C}_{\beta}\text{-H}$  bond is a third broken. Additional investigations have also considered the reaction mechanism of an extremely discrete polar (9-12) cyclic transition state. A concerted heterolysis (13) has also been postulated.



(I)

The effect of vinyl, phenyl and several alkyl substituents (Z) in the  $\alpha$ -carbon of tertiary acetates (I) was found to enhance very moderately the gas-phase pyrolysis of this type of esters (10, 14, 15). However, the effect of electron withdrawing substituents (Z) in acetates (I) has still not been reported. Therefore, the purpose of this work was to determine the thermal decomposition kinetics of 3-methyl-3-acetoxybutan-2-one and to acquire additional data relative to the polar effect which should shed light on the cyclic transition state of these reactions.

The stoichiometry based on the thermal decomposition of the ester (II) in vessels seasoned with the product of



(II)

(III)

decomposition of allyl bromide, was verified by (a) measurements of  $P_f/P_0 = 2$ , where  $P_f$  and  $P_0$  are the final and initial pressure respectively (table 1), and (b) by comparison of the percentages of decomposition determined from pressure measurements with those obtained from the chromatographic analyses of the olefin 3-methyl-3-buten-2-one or isopropenyl methyl ketone (III) (table 2). Minute amounts of isobutene were also detected.

**Table 1**  
The stoichiometry of the reaction

Temp. °C	P <sub>0</sub> /mmHg	P <sub>f</sub> /mmHg	P <sub>f</sub> /P <sub>0</sub>
270.08	157.9	314	1.99
280.19	128.6	251.5	1.96
290.14	166.5	327.5	1.97
300.19	170.3	340.5	2.00
310.23	167.5	337.5	2.01

**Table 2**

Time (min)	3	6	12	30
Decomp. (%) (press.)	15.7	29.8	50.8	83.2
Decomp. (%) (chrom.)	15.5	27.7	50.4	80.6

The reaction is homogeneous in a clean or seasoned Pyrex vessel. An increase in the surface: volume ratio by factors of 4.27 and 6.14 relative to the unpacked vessel had no dramatic effect on the rate constants for elimination (table 3)

**Table 3**  
The homogeneity of the reaction (310.2 °C)

S/V (cm <sup>-1</sup> )	No. of runs	10 <sup>4</sup> k (s <sup>-1</sup> ) <sup>*</sup>	No. of runs	10 <sup>4</sup> k (s <sup>-1</sup> ) <sup>†</sup>
1	6	19.11	6	19.09
4.27	5	19.12	7	19.67
6.14	6	19.40	7	19.64

<sup>\*</sup> Allyl bromide seasoned.

<sup>†</sup> Clean Pyrex.

The presence of cyclohexene as a free radical inhibitor showed no significant effect on the rates (table 4). Air, also did not affect the reaction velocity.

**Table 4**  
Effect of inhibitor on rates (300.2 °C)

P <sub>e</sub> /mmHg	P <sub>i</sub> /mmHg	P <sub>i</sub> /P <sub>e</sub>	10 <sup>4</sup> k/s <sup>-1</sup>
180.7	—	—	9.37
83.7	43	0.51	9.58
96	77	0.80	9.61
53.9	107	1.99	9.30

P<sub>e</sub> and P<sub>i</sub> are the initial pressures of the ester and cyclohexene respectively.

The first-order rate constant for the gas-phase elimination of this ester is independent of the initial pressure (table 5) and logarithmic plots are linear up to 80% decomposition. The variation of the rate constants with temperature is shown in table 6.

**Table 5**  
first-order rate constants with variation of initial pressure at 300.17 °C

P <sub>0</sub> (mmHg)	69.5	92	125.5	170.3	222
10 <sup>4</sup> k (s <sup>-1</sup> )	9.27	9.27	9.71	9.53	9.25

**Table 6**  
Variation of the rate constants with temperature

Temp. °C	270.06	275.08	280.15	290.18	300.17	310.13	320.09
No. of runs	6	6	6	6	9	6	10
10 <sup>4</sup> k (s <sup>-1</sup> )	1.20	1.73	2.44	4.83	9.54	19.11	34.83

The data in table 6 were fitted to the Arrhenius equation obtained by means of least square procedure  $\log(k/s^{-1}) = 13.46 \pm 0.17 - (43,200 \pm 400) \text{cal. mole}^{-1} / 2.303 \text{RT}$ . The errors were calculated with a confidence coefficient of 0.8.

**Table 7**  
Kinetic parameters from pyrolysis of tertiary acetates,  $\text{CH}_3\text{COOC}-\text{Z}$  at 300 °C

Z	1-olefin (%)	2-olefin (%)	k x 10 <sup>4</sup> (s <sup>-1</sup> )	k x 10 <sup>4</sup> (s <sup>-1</sup> ) 1-olefin	Rel. rate	E <sub>a</sub> cal. mole <sup>-1</sup>	log(A/s <sup>-1</sup> )	Ref.
CH <sub>3</sub>	100	—	77.96	51.91 <sup>a</sup>	1.00	40,020	13.15	15
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	75.3	24.7	120.17	90.49	1.74	40,260	13.43	15 see also 14
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	92.0	8.0	126.50	116.38	2.24	40,700	13.62 <sup>b</sup>	10 see also 14
CH <sub>2</sub> =CH	100	—	117.54	117.54	2.26	40,600	13.55 <sup>b</sup>	10
Ph	100	—	126.50	126.50	2.44	40,700	13.62 <sup>b</sup>	10
▷	100	—	242.05	242.05	4.86	40,800	13.94 <sup>b</sup>	10
CH <sub>3</sub> CO	100	—	9.54	9.54	0.18	43,200	13.46	This work

<sup>a</sup> This value was estimated from the formation of the olefin which resulted from elimination of the hydrogens from either of the two methyl groups. This quantity allowed us to determine the effect of the third methyl substituent (Z = CH<sub>3</sub>).

<sup>b</sup> The frequency factor was calculated from data of the cited references.

Table 7 shows the comparative effect of different substituents, Z, on the rate constant of pyrolysis of acetates of tertiary alcohols. The very small difference in rate enhancement of the alkyl substituents indicates the sequence of activation: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH > CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub>. The electron releasing power (+I inductive effect) towards the reaction centre is of similar order, but not as dramatic as for reactions carried out in solution. The slight increase in rates of the vinyl, phenyl and cyclopropyl groups has already been explained (10) by the stabilization through delocali-

zation on the partially charged adjacent carbon of the C-O bond in the transition state. The fact that the acetyl substituent, an electron withdrawing group, shows a significant decrease in the rate suggests that the pyrolysis of these aliphatic tertiary acetates must be affected by electronic factors. Therefore, the above results seem to support some kind of discrete partial polarization at the C<sub>α</sub>-O bond of acetate (I) in the cyclic transition state.

## 2. EXPERIMENTAL

3-Methyl-3-acetoxybutan-2-one (Air Product and Chemical Inc.) was redistilled several times and the fraction 99.93 % determined by g. l. c. was used. The ester was estimated quantitatively, using internal standards on a Varian Aerograph, Series 1400, gas chromatograph with a flame ionization detector. FFAP 7% - Chromosorb W. A. W. D. M. C. S. 80 - 100 mesh was used as a column for the ester and for the 3-methyl-3-buten-2-one analyses. The purity of the starting material and the products were additionally verified with a Dupont Instrument 21-492B, Data System 21-094B mass spectrometer, and by i. r. and n. m. r. spectroscopy. The least square calculations were made with an IBM 1130 computer.

The ester was pyrolysed in vessels seasoned by the products of decomposition of allyl bromide (16, 17) in a static system and the kinetics were followed manometrically.

## REFERENCES

1. C. D. HURD and F. H. BLUNCK, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2419 (1938).
2. C. D. DEPUY and R. W. KING, Chem. Rev., 60, 431 (1960).
3. D. Y. CURTIN and D. B. KELLUM, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6011 (1953).
4. C. H. DEPUY, R. W. KING and D. H. FROEMSDORF, Tetrahedron, 7, 123 (1959).
5. A. T. BLADES and P. W. GILDERSON, Canad. J. Chem., 38, 1401 (1960).
6. A. T. BLADES and P. W. GILDERSON, Canad. J. Chem., 38, 1407 (1960).
7. G. G. SMITH, K. J. VOORHEES, and F. M. KELLY, Chem. Commun., 789 (1971).

8. A. MACCOLL and P. J. THOMAS, Progress Reaction Kinetics, 4, 119 (1967).
9. R. TAYLOR, J. C. S. Perkin II, 165 (1972).
10. K. K. LUM and G. G. SMITH, Internat. J. Chem. Kinetics, 1, 401 (1969).
11. R. TAYLOR, G. G. SMITH, and W. H. WETZEL, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4817 (1962).
12. G. CHUCHANI, S. P. DE CHANG and L. LOMBANA, React. Kinet. Catal. Lett., 6, 449 (1977).  
G. CHUCHANI, M. YEPEZ, M. J. DIAS and I. MARTIN, J. C. S. Perkin II, submitted for publication.
13. A. TINKELBERG, E. C. KOOYMAN, and R. LOUW, Rec. Trav. Chim., 91, 3 (1972).
14. J. C. SCHEER, E. C. KOOYMAN, and F. L. J. SIXMA, Rec. Trav. Chim., 82, 1123 (1963).
15. E. U. EMOVON and A. MACCOLL, J. Chem. Soc., 335 (1962).
16. A. MACCOLL, J. Chem. Soc., 965 (1955).
17. A. MACCOLL and P. J. THOMAS, J. Chem. Soc., 979 (1955).

## RESUMO

O éster 3-metil-3-acetoxibutano-2-ona sofre uma eliminação homogénea e unimolecular em fase gasosa no intervalo de temperaturas de 270-320 °C e na gama de pressões de 69-222 mmHg. A constante de velocidade calculada pela equação de Arrhenius é:  $(\log(k/s^{-1}) = 13,46 \pm 0,17 - (43200 \pm 400) \text{ cal.mole}^{-1}/2,303 RT$ .

Este e outros resultados estão de acordo com os factores electrónicos envolvidos no estado de transição cíclico destas reacções.

CÉSAR A. NUNES VIANA  
BÁRBARA M. DA S. GIGANTE  
M. IRENE L. TACO CALADO

Centro de Electroquímica e Cinética das Universidades  
de Lisboa (I. N. I. C.) – Linha de Acção 4  
Faculdade de Ciências  
Lisboa 2  
PORTUGAL

## O EFEITO DE CO-SOLVENTES AROMÁTICOS SOBRE VARIAÇÕES MECANÍSTICAS DE PROCESSOS DISSOCIATIVOS IONOGÉNICOS

## THE EFFECT OF AROMATIC CO-SOLVENTS ON MECHANISTIC CHANGES OF IONOGENIC DISSOCIATIVE PROCESSES

*Em trabalho anterior, relativo ao efeito catalítico de diferentes aniões sobre a hidrólise do cloreto de butilo terciário, mostrava-se o efeito fortemente polarizante deste composto sobre a carga negativa daqueles iões devido, certamente, ao seu elevado momento dipolar ( $\mu = 5,5$  Debye) e ao pequeno raio do catião butilo terciário (1,39 Å). Nestas circunstâncias, o ataque nucleofílico dos aniões sobre a parte positiva do par iónico, correspondente ao estado de transição, facilitava a formação de ligações coordenadas, especialmente se o anião era mais nucleofílico do que a água.*

*Neste trabalho, relativamente às solvólises do cloreto de butilo terciário em misturas para-xileno-metanol e furano-metanol, estuda-se a acção nucleofílica dos co-solventes aromáticos sobre o mesmo reagente.*

*Os resultados mostram que as solvólises, em misturas bastante ricas em metanol, seguem um mecanismo dissociativo do tipo  $S_N1$ . No entanto, quando se aumenta a fracção molar de p-xileno ou de furano, os resultados cinéticos mostram, claramente, que o mecanismo reaccional passa, rapidamente, de  $S_N1$  a  $S_N2$ . Estes resultados são interpretados em termos de ataque nucleofílico dos electrões- $\pi$  do co-solvente aromático sobre o radical butilo terciário, com formação de um complexo de transferência de carga.*

## 1. INTRODUÇÃO

São numerosos os trabalhos publicados sobre cinética de reacções ionogénicas em solventes binários (1–4). Em grande parte destes trabalhos, o co-solvente é usado como um diluente do solvente principal, modificando-lhe a sua constante dieléctrica, admitindo-se que, eventualmente, possa, a partir de certa fracção molar, provocar importantes modificações do mecanismo. Esta hipótese foi primeiro levantada por Tommila (5) e nesse sentido têm sido feitos alguns estudos pelos quais se tenta esclarecer, ao nível molecular, o papel do solvente em reacções deste tipo (4–12).

No caso das reacções nucleofílicas em solventes de elevada constante dieléctrica deve ser favorecido um mecanismo  $S_N1$  nas quais o complexo activado terá uma estrutura de par iónico sendo facilitada a separação dos iões e a sua solvatação. Tal processo irá sendo dificultado à medida que a constante dieléctrica diminui e, como consequência, poderão ocorrer mecanismos de transferência de carga electrónica ou observar-se a formação de complexos por ligações de hidrogénio entre substracto e solvente. Nestes últimos casos, o mecanismo reaccional será, essencialmente,  $S_N2$ . Muitas teorias têm sido desenvolvidas sobre os mecanismos possíveis em solventes mistos onde uns consideram o mecanismo  $S_N1$  como um limite de uma série contínua de diferentes tipos de mecanismos  $S_N2$  (13,14); Laidler, de acordo com este ponto de vista, classifica estes mecanismos em  $S_N2(1)$  e  $S_N2(2)$  conforme as reacções estejam mais próximas de unimoleculares ou bimoleculares (8). Por outro lado, Swain e Langsdorf admitem a não existência duma diferença nítida entre mecanismos  $S_N1$  e  $S_N2$ , definidos por Ingold e colaboradores (15), tendo proposto que não existe uma diferença qualitativa profunda entre os dois mecanismos (16). Deste modo, a posição sobre este assunto é, na essência, uma de duas: a existência de dois mecanismos limites que competem entre si ou a existência de um só mecanismo bimolecular cujas características dependem muito do meio.

São de referir vários trabalhos onde se estudam diferentes tipos de dependências de parâmetros termodinâmicos de activação da composição do solvente, onde, em alguns casos, tem sido evidenciada a reorganização do solvente em redor das moléculas do substracto. Nestes trabalhos tem sido observado que, para certas fracções molares do solvente, os referidos parâmetros apresentam máximos e mínimos, os quais, convenientemente interpretados pelas funções molares de excesso, dão conta dos desvios que as propriedades de uma dada mistura sofrem relativamente à correspondente mistura ideal, à mesma temperatura e pressão (6).

Neste tipo de trabalhos tem sido dedicada relativamente pouca atenção à influência do co-solvente na modificação do mecanismo reaccional como resultado de interpretações específicas substracto-co-solvente. No fundo, corresponde trazer à escala molecular as hipóteses, hoje clássicas, de Tommilla (5) e desenvolver mais certas hipóteses lançadas por Swain e Langsdorf (16), ou mesmo por Laidler (8).

Neste trabalho, estudam-se efeitos de diferentes co-solventes aromáticos e não aromáticos em solvólises de cloreto de butilo terciário. Vem ele na sequência de trabalhos anteriores sobre efeitos salinos em metanólises e hidrólises do mesmo reagente, onde se mostrava que, no caso de os aniões dos sais serem bastante nucleofílicos, estes eram fortemente polarizados pelo ião  $t\text{-Bu}^+$ , observando-se uma reacção bimolecular entre este ião e o referido anião que competia com a reacção de substituição do solvente, (17, 18). No caso presente, aproveitam-se as propriedades nucleofílicas de moléculas aromáticas cujos electrões  $\pi$  possam ser

polarizados, com relativa facilidade, pela parte positiva do complexo activado.

## 2. EXPERIMENTAL

As reacções solvolíticas estudadas são as seguintes: cloreto de butilo terciário em (i) metanol-p-xileno (ii) metanol-furano; (iii) metanol-tetra-hidrofurano. Em todas elas, as constantes de velocidade foram obtidas a partir da variação de concentração de ácido clorídrico com o tempo pelo método conductimétrico admitindo-se que, na zona de concentração de trabalho, a condutibilidade de ácido clorídrico era linearmente proporcional à sua concentração (concentração máxima 0,01M). A legitimidade desta hipótese é facilmente demonstrável utilizando, por exemplo, uma das seguintes equações de Hartley (19), de Wynne-Jones (20) ou de Schedlovsky (21) que relacionam a condutibilidade com a concentração de soluções metanólicas de ácido clorídrico, argumento já desenvolvido anteriormente (17). A hipótese mais desfavorável leva a um desvio de linearidade inferior a 1%. A análise dos dados de condutibilidade em função do tempo pelo método de «time lag» (22) levou sempre a constantes de velocidade de 1ª ordem (ou pseudo-primeira ordem), cujos valores foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados, observando-se factores de correlação, sempre superiores a 0,9998.

Para a obtenção dos dados usou-se uma ponte de condutibilidade autobalanceada Wayne-Kerr B-331 associada a um voltímetro digital Hewlett-Packard 3480-A, o que permitiu que os valores das condutibilidades fossem obtidos com 6 a 7 algarismos, embora a precisão da ponte fosse especificada em 0,01%. A análise destes dados foi programada e realizada com a utilização de uma calculadora Hewlett-Packard 9810-A associada a um traçador de gráficos da mesma marca n.º 9862-A. As células electrolíticas, de 50 cm<sup>3</sup> de capacidade de tipo Shedlovsky, anteriormente descritas (17, 23), eram termostatadas num banho de óleo de elevada resistividade eléctrica a baixa viscosidade (SONAP STO/10). A precisão do controle de temperatura era superior a 0,01% C. A preparação das soluções fazia-se do seguinte modo: depois de preparadas, por peso, as misturas solventes eram colocadas num balão fechado e termostatadas; só depois de atingida a estabilidade térmica, se adicionava o reagente, o qual era rapidamente vertido para as células electrolíticas para logo se iniciarem as leituras de condutibilidade.

## 3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Antes de mais parece importante referir o rigor dos resultados obtidos. Para cada fracção molar de solvente foram realizadas de quatro a oito experiências, sendo utilizadas quatro células electrolíticas diferentes, sendo o desvio médio relativo a cada conjunto de constantes de velocidade sempre inferior a 2%. Por outro lado, como já foi referido, o factor de correlação relativo a cada constante de velocidade individual era, sempre, superior a 0,9998. Na tabela 1 apresentam-se os valores das constantes de velocidade para as diferentes condições experimentais.

Nas figuras 1, 2 e 3 podem observar-se, na essência, dois tipos de comportamento nitidamente diferentes.

No caso das reacções em misturas metanol-tetra-hidrofurano (figura 1), o logaritmo da constante de velocidade diminui, sempre com o aumento da fracção molar em tetra-hidrofurano, embora não duma forma linear, como seria de esperar pelas teorias electrostáticas de

Tabela 1

Constantes de velocidade em função da fracção molar de co-solvente

FRACÇÃO MOLAR	SOLVENTE			
	Metanol + Tetra-hidrofurano	Metanol + para-xileno	Metanol + furano	Metanol + pirano
	25 °C	25 °C	35 °C	25 °C
0,00	12,62 x 10 <sup>-7</sup>	1,20 x 10 <sup>-6</sup>	4,47 x 10 <sup>-6</sup>	1,339 x 10 <sup>-6</sup>
0,02	-	1,07 x 10 <sup>-6</sup>	4,16 x 10 <sup>-6</sup>	1,240 x 10 <sup>-6</sup>
0,03	-	1,04 x 10 <sup>-6</sup>	3,90 x 10 <sup>-6</sup>	-
0,04	11,27 x 10 <sup>-7</sup>	-	3,81 x 10 <sup>-6</sup>	1,184 x 10 <sup>-6</sup>
0,05	-	0,98 x 10 <sup>-6</sup>	3,73 x 10 <sup>-6</sup>	-
0,06	-	-	-	1,134 x 10 <sup>-6</sup>
0,07	-	0,94 x 10 <sup>-6</sup>	3,38 x 10 <sup>-6</sup>	1,189 x 10 <sup>-6</sup>
0,08	9,770 x 10 <sup>-7</sup>	-	-	-
0,09	-	0,93 x 10 <sup>-6</sup>	3,17 x 10 <sup>-6</sup>	-
0,11	-	0,95 x 10 <sup>-6</sup>	3,24 x 10 <sup>-6</sup>	1,237 x 10 <sup>-6</sup>
0,12	8,460 x 10 <sup>-7</sup>	-	-	-
0,13	-	0,99 x 10 <sup>-6</sup>	3,34 x 10 <sup>-6</sup>	-
0,15	-	1,03 x 10 <sup>-6</sup>	3,52 x 10 <sup>-6</sup>	1,282
0,16	-	-	-	1,282 x 10 <sup>-6</sup>
0,17	6,740 x 10 <sup>-7</sup>	-	-	-
0,21	5,295 x 10 <sup>-7</sup>	1,13 x 10 <sup>-6</sup>	3,87 x 10 <sup>-6</sup>	-
0,23	-	-	-	1,373 x 10 <sup>-6</sup>
0,25	4,034 x 10 <sup>-7</sup>	-	-	-
0,27	2,500 x 10 <sup>-7</sup>	-	-	1,475 x 10 <sup>-6</sup>
0,29	2,500 x 10 <sup>-7</sup>	-	-	-
0,31	-	1,22 x 10 <sup>-6</sup>	4,91 x 10 <sup>-6</sup>	-
0,36	-	-	-	1,576 x 10 <sup>-6</sup>

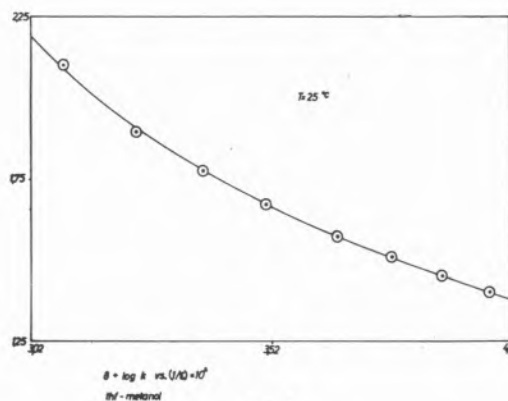


Fig. 1

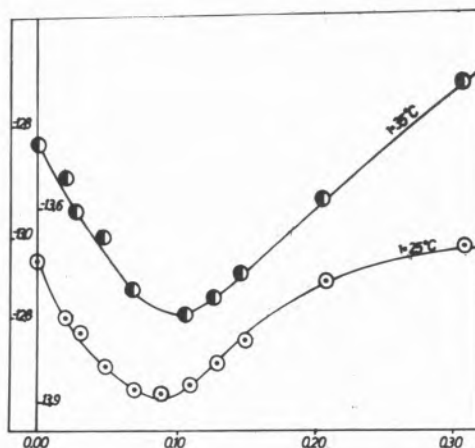


Fig. 2

$\ln k$  vs  $x$  (fracção molar (CH<sub>3</sub>OH/p-xileno))

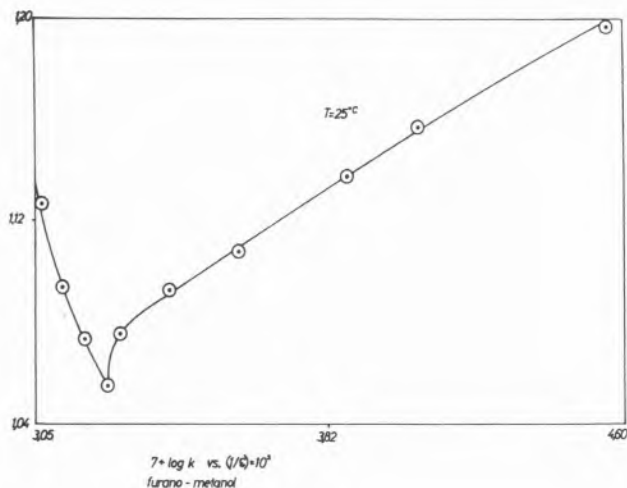


Fig. 3

Kirkwood, (24). Tal fenómeno parece estar de acordo com as ideias de Swain e colaboradores (16) e Hyne (9, 12) que sugerem a existência de uma variação gradual de mecanismos do tipo  $S_N$  (12) ou, segundo Laidler (8), de mecanismos  $S_N2$  (1). Segundo Winstein e colaboradores (1) deve observar-se uma competição entre os mecanismos  $S_N1$  e  $S_N2$  de acordo com os quais, à medida que a mistura vai sendo enriquecida no solvente menos polar, o mecanismo bimolecular vai predominando. Em termos mais químicos este comportamento resultará, por certo, da elevada tonicidade do tetra-hidrofurano em comparação com o metanol, o que facilitará a formação da ligação coordenada.

Nas figuras 2 e 3 observa-se que a constante de velocidade diminui, inicialmente, com o decréscimo da fracção molar em metanol. De acordo com Laidler, deve predominar um mecanismo  $S_N2$  (1), essencialmente unimolecular (8). Quando aumenta a fracção molar em p-xileno ou furano, as constantes de velocidade passam a aumentar com a diminuição da fracção molar em metanol e, então, é o mecanismo  $S_N2$  (2) que passa a prevalecer. Esta situação, prevista por Laidler (8) e até por Tommila e Hella (5), nunca foi observada de modo tão nítido. Parece ser de concluir destes resultados que nem a constante dieléctrica nem a fracção molar das misturas solventes serão as únicas grandezas cineticamente importantes, neste tipo de reacções. Em tais casos, os solventes não devem actuar apenas como dispersantes das moléculas reagentes, mas por certo observam-se fenómenos específicos de solvatação ou de formação de ligações entre cada um dos solventes e as moléculas reagentes.

Em reacções químicas ionogénicas em solventes binários em que um dos componentes é consideravelmente mais polar do que o outro, verificam-se, com frequência, fenómenos de solvatação específica pelo solvente de maior constante dieléctrica. Nos dois sistemas em estudo em que o co-solvente é aromático, tal só acontece em misturas bastante ricas em metanol. Semelhantes propriedades foram, também, observadas por nós quando o co-solvente era nitrobenzeno. À medida que os sistemas presentes eram enriquecidos em furano ou para-xileno, a reactividade do metanol diminui aparentemente de forma drástica.

Em outros trabalhos, realizados no nosso laboratório, mostrámos quando se estudava o efeito salino sobre a hidrólise e a metanólise do cloreto de butilo terciário, que o par iónico correspondente ao complexo activado era substancialmente atacado nucleofílicamente

no lado positivo por certos aniões dos sais adicionados, considerando-se a existência duma reacção bimolecular com importância cinética (17, 18)

Nas duas reacções em que se usaram co-solventes aromáticos parece, por analogia com o que acontece na catálise salina, que o ião butilo terciário exerce forte acção polarizante sobre os electrões  $\pi$  dos compostos aromáticos favorecendo o ataque nucleofílico destes com formação de compostos de transferência de carga. Algumas medidas por espectrofotometria do ultravioleta, realizadas por nós, parecem confirmar esta hipótese. Estudos sobre o efeito da temperatura em reacções análogas em que o co-solvente era para-xileno levaram-nos à determinação das entropias de activação nas misturas menos ricas em metanol, obtendo-se valores bastante negativos daqueles parâmetros. Tal parece confirmar as hipóteses mecanísticas apresentadas aqui. Duma forma sistemática, estão em estudo no nosso laboratório outros sistemas com outros co-solventes.

#### BIBLIOGRAFIA

- FRANKS, F. (ed), «Physico-Chemical Process in Mixed Aqueous Solvents», Heineman Educational Books Ltd., Londres (1967).
- COVINGTON, A. K. e JONES, P. (ed), «Hydrogen-Bonded Solvent Systems», Taylor & Francis Ltd., Londres (1968).
- SHELLY, Z. A., J. Phys. Chem. 74, 4062 (1970).
- TOMMILA, E., TULIKAINEN, M. e VOIPIO, A., Ann. Acad. Sci. Fenn. A. II, 65 (1955).
- TOMMILA, E. e HELLA, A., Ann. Acad. Sci. Fenn. A. II, 53 (1954).
- HYNE, J. B., «Hydrogen-Bonded Solvent Systems», Taylor & Francis Ltd., Londres, pag. 99 (1968).
- KIVINEN, A., Ann. Acad. Sci. A. O. 108 (1962).
- LAIDLER, K. J., Swom. Kem. A. 33, 44, 62 (1960).
- HYNE, J. B., J. Am. Chem. Soc., 82, 5129 (1960).
- TOMMILA, E., KOIVISTO, A., LYRRA, P. P. ANTELL, K. e HEIMO, S., Ann. Acad. Sci. Fenn. A. II, 47 (1952).
- TOMMILA, E., Snom. Kem. B. 37 (1964).
- HYNE, J. B., WILLS, R. e WONKKA, R. E., J. Am. Chem. Soc. 84, 2914 (1962).
- HINSHELWOOD, C. N., LAIDLER, K. J. e TIMM, E. W., J. Chem. Soc. 848 (1938).
- WINSTEIN, S., GRUNWALD, E. e JONES, H. W., J. Am. Chem. Soc. 73, 2700 (1951).
- INGOLD, C. K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, G. Belland Sons. Ltd., Londres, pag. 308-355 (1953).

16. SWAIN, C. G. e LANGSDORF, W. P., J. Am. Chem. Soc. 73, 2813 (1951).
17. VIANA, C. A. N., ALBUQUERQUE, L. M. P. C. e MONTE-NEGRO, M. I. M. A., Rev. Port. Quím. 13, 242 (1971).
18. VIANA, C. A. N., COELHO, M. M. S. R. S. e CALADO, A. T., Rev. Port. Quím., 18, 206 (1976).
19. MURRAY-RUST, D. M. e HARTLEY, H., Proc. Roy. Soc. Londres, Ser. A, 126, 84 (1930).
20. WYNNE-JONES, W. F. K., J. Phys. Chem., 31, 1647 (1927).
21. SHEDLOVSKY, T. e KAY, R. L., J. Phys. Chem. 60, 151 (1956).
22. FLECK, G. M., «Chemical Reaction Mechanisms», ed. Holy; Rinehart e Winston (1971).
23. VIANA, C.A.N., Rev. Fac. Ciências, 2<sup>a</sup> S. B., 11 (1968).
24. KIRKWOOD, J. C., J. Chem. Phys. 2, 351 (1934).

#### ABSTRACT

*In a previous work, catalytic effects of different anions on the tert-butyl chloride hydrolysis were interpreted on the basis of a strong polarizing effect of the dipole  $t\text{-Bu}^+ \text{Cl}^-$  on the negative charges of those ions. Under these circumstances, a nucleophilic attack of the anion to the positive side of the activated complex helps a coordinate bond formation of the type  $t\text{-Bu} \leftarrow X$ , specially, if  $X^-$  is more nucleophilic than water.*

*In this work, kinetics of some solvolysis of tert-butyl chloride in binary solvents, where an aromatic compound is the co-solvent, are studied and the nucleophilic properties of the later solvent relatively to the substratum are strongly evidenced.*

*The results show a typical dissociative  $S_N1$  mechanism for reactions in solvents very rich in methanol. However, when molar fraction of either paraxylene or furane increases, a suddenly mechanistic change from  $S_N1$  to  $S_N2$  is observed. Such behaviour is interpreted in terms of a nucleophilic attack of the  $\pi$ -electrons of the aromatic co-solvent on the tert-butyl radical with formation of a charge transfer complex.*

MARIA REGINA SALES GRADE

JOSÉ MANUEL ANES

Centro de Química-Física e Radioquímica da Universidade  
de Lisboa  
Lisboa  
PORTUGAL

## COMPLEXOS DE MOLIBDÉNIO (VI) E IÃO TIOCIANATO EM MEIO ÁCIDO

### REACTION OF MOLYBDATE ION WITH TIOCYANATE ION IN ACID MEDIUM

*As investigações em curso neste Centro, sobre a distribuição em sistemas heterogéneos, de espécies molibídicas complexas fizeram surgir a necessidade de estudar processos rápidos de avaliação quantitativa de molibdénio.*

*Correntemente usada, a reacção de molibdénio (VI) e ião tiocianato não se apresenta cómoda, pois a cor desenvolvida, sempre em presença de redutores, modifica-se com o tempo. Como é sabido, a composição deste complexo mantém-se ainda duvidosa.*

*Assim, ao procurar condições de estabilidade, no sistema Mo(VI) - SCN-, encontrou-se um complexo corado, sem a adição de redutor, e que é sensível a concentrações da ordem de grandeza de  $10^{-6}$  mol  $l^{-1}$ . A reacção verifica-se tanto em meio clorídrico como sulfúrico, em concentrações maiores que 1 M, e a sua cinética, seguida por via espectrofotométrica, a 460 m $\mu$ , revela curvas análogas às que caracterizam a autocatálise, havendo um período de auto-indução.*

*Este complexo revela-se aniónico pelo seu comportamento perante permutadores de troca iónica.*

## 1. INTRODUÇÃO

A determinação de muito pequenas quantidades de molibdénio em solução aquosa é realizada vulgarmente recorrendo à intensidade da cor vermelha que se observa quando o ião molibdato reage com os tiocianatos alcalinos (1,2,3,4,5,6,7), em presença de redutores. Graude variedade de redutores mais ou menos fracos tem sido usada; entre eles os mais correntes são, no domínio inorgânico: o cloreto de estanho (II), o cloreto de cobre (I), o cloreto de ferro (II), a prata e outros; e, como redutores orgânicos: os sais de hidrazina, o ácido ascórbico, etc.

Vários autores (1,2,3,4,5,6) consideram que a redução transforma o molibato onde o Mo existe na valência VI, num complexo com o Mo na valência cinco, e são unânimes em acrescentar que a sensibilidade do método e a estabilidade da cor dependem das condições do meio (4, 3) em que se dá a reacção.

A utilização de processos extractivos com a finalidade de melhorar a estabilidade dos complexos não tem permitido resolver totalmente o problema, apesar da grande variedade de extractantes já estudados, tais como: alcoóis, cetonas, acetilcetonas, compostos de oxónio, etc. As propriedades bastante diversificadas destes extractantes, por exemplo, a de permitir formar outros complexos por solvatação, poderiam levar a admitir uma possível resolução da falta de estabilidade; apesar de tudo isto, esta reacção continua a ser utilizada no domínio analítico, sob condições muito bem controladas.

Os mecanismos interpretativos do processo até agora propostos admitem algumas estruturas teoricamente possíveis do complexo. O objectivo principal do nosso trabalho incidiu na investigação de processos de doseamento do ião molibdato em solução aquosa, quando em presença de outras formas complexas (ácidos silicomolibdico, fosfomolibdico e outros), sendo a aplicação de redutores impeditiva por estes também actuarem sobre os heteropolíácidos referidos.

Ao comparar o comportamento do ião molibdato com o do ácido silicomolibdico em solução aquosa perante o ião tiocianato, encontramos que, na ausência de redutores, o oxoanião molibdato, a partir de certas concentrações de ácido e de tiocianato alcalino, muito superiores às habitualmente utilizadas, formava uma espécie corada, vermelho-âmbar. Esta coloração que evolui com o tempo atinge um máximo de intensidade que se mantém estável depois, durante várias horas, permitindo detectar quantidades muito pequenas de molibdato alcalino em solução ( $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  M).

Nesta pequena nota, além de darmos a conhecer alguns resultados cinéticos da reacção, procurámos caracterizar a espécie formada através dos seus espectros uv-visível, comparando estes com os obtidos por outros autores que realizaram a complexação em presença de um meio redutor.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes Analar foram utilizados sem ulterior purificação e com eles se prepararam as soluções seguintes: molibdato de amónio,  $1,488 \cdot 10^{-4}$  M, molibdato de sódio  $10^{-3}$  M, soluções com as quais preparámos outras mais diluídas; tiocianato de sódio e de potássio 1 M; ácidos clorídrico e perclórico 10 M; cloreto de potássio 4 M; perclorato de sódio 4 M.

As medidas de absorvância foram feitas num espectrofotómetro Beckman DU, em tinhas de corex com 1 cm de passo óptico, termostatadas através de um banho (Herzog) com circulação de água



à temperatura de  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

A mistura dos reagentes foi realizada fora da tina, em pequenos balões graduados de 10 ml, e o tempo contado a partir do instante da adição dos reagentes. Ao adicionar à solução de molibdato ( $\leq 10^{-5}\text{ M}$ ), previamente acidificada ( $\geq 1\text{ M}$  em ácido), 4 ml da solução de tiocianato, obtém-se instantaneamente uma cor amarela-esverdeada, que evolui no tempo até vermelho-âmbar; é esta coloração que estabiliza durante algumas horas.

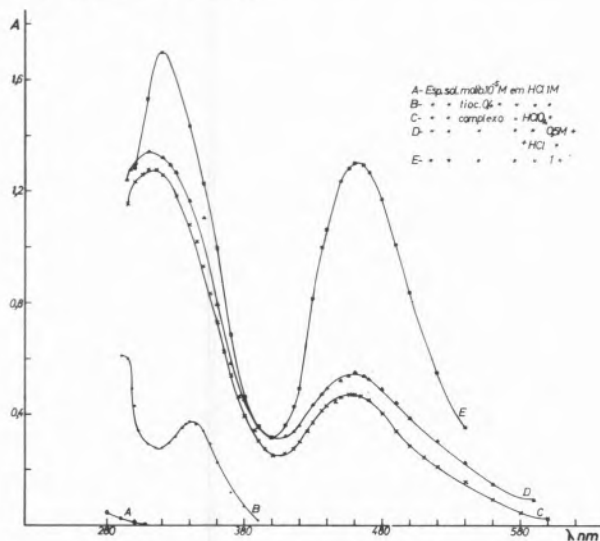
Para acidificar as soluções de molibdato usámos o ácido clorídrico, mas quando se pretendeu verificar a influência do ião cloreto na reacção recorremos a uma solução de igual força iónica mas contendo ácido perclórico e perclorato de sódio.

Ensaio qualitativos mostram idêntico comportamento quando se substitui o ácido clorídrico pelo ácido sulfúrico. Com o ácido azótico não se observa a formação do complexo, mas sim abundantes vapores rutilantes resultantes da acção oxidante deste ácido sobre o ião tiocianato (11).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas da fig. 1 representam os espectros da espécie corada por nós obtida, tanto em solução clorídrica como em solução perclórica; os valores relativos da absorvância correspondem a diferentes tempos de evolução da espécie e somente a curva E representa o valor máximo atingido no desenvolvimento da cor para uma dada concentração de molibdato. Em todas elas se observa um comportamento semelhante, o que permite utilizar qualquer dos ácidos neste estudo.

Todas as medições de absorvância foram realizadas no comprimento de onda de 460 nm, porque a 320 nm existe uma sobreposição parcial do espectro do complexo com o da solução de tiocianato alcalino em meio clorídrico.



- A - Molibdato alcalino  $10^{-5}\text{ M}$  em HCIM
- B - Tiocianato alcalino  $0,4\text{ M}$  em HCIM
- C - Complexo Mo-SCN em  $\text{HClO}_4, \text{ M}$
- D - Complexo Mo-SCN em  $\text{HClO}_4, 0,5\text{ M} + \text{HCl}, 0,5\text{ M}$
- E - Complexo Mo-SCN em  $\text{HCl } 1\text{ M}$

A boa estabilização da intensidade de cloração do complexo, permitiu aproveitá-la para o doseamento do molibdênio quando em solução; a recta de calibração (fig. 2) mostra a obediência à lei de Lambert-Beer, dentro de limites de concentrações estudados ( $10^{-5}$  a  $10^{-6}\text{ M}$ ), o que corresponde a alguns microgramas de molibdênio por ml; esta reacção é assim tão sensível como a que foi divulgada recentemente por Fogg e col. (4).

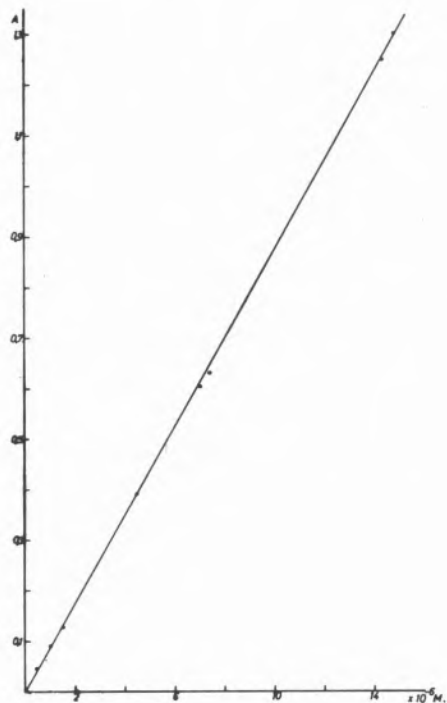


Fig. 2  
Recta de calibração

A absorvidade molar ao c. d. o. 460 nm é de  $12473\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ , valor que é muito próximo do valor  $12800\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$  que foi divulgado (4) para um complexo de tiocianato e molibdênio (reduzido pelo ácido ascórbico ou pelo Ti III) em meio sulfúrico e a 465 nm. Outros valores encontrados (1, 6) na bibliografia, apesar da mesma ordem de grandeza, desviam-se mais daqueles, talvez por serem obtidos em meios muito diferentes.

Se compararmos agora o espectro do complexo de molibdênio e tiocianato obtido por nós com os publicados por outros autores, podemos tirar algumas conclusões. Assim, é de referir que os complexos tiocianatos de molibdênio (com redução) obtidos por Hiskey e Meloche (5) e por Perrin (6) também apresentam espectros com um máximo a 460 nm.

Mais recentemente, Lamache-Duhameaux (8), num trabalho efectuado sobre complexos tiocianatos de Mo(V), apresenta, entre outros, um espectro idêntico ao obtido por nós, com os dois máximos aos mesmos c. d. o. e para razões  $R = \frac{[\text{SCN}]}{[\text{MoO}_4^{2-}]}$  comparáveis às que usámos no nosso estudo.

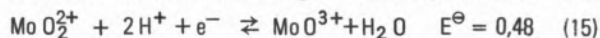
Mais recentemente, Greenland e Lillie (10), ao estudarem os

clorocomplexos de molibdénio e os tiocianatos complexos de molibdénio, por extracção com solventes, concluíram ser duvidosa a forma V do molibdénio atribuída por outros autores (5, 6). Admitiram como alternativa, que a espécie corada poderia resultar duma isomerização do complexo  $\text{MoO}_2(\text{SCN})_2$  com Mo (VI), podendo a transformação ter lugar através dum intermediário instável de Mo (V) resultando a cor dum fenómeno de transferência de carga.

De acordo com alguns autores (5, 6, 8) e pela análise das curvas espectrais (fig. 1), o complexo vermelho-âmbar por nós obtido, deverá conter Mo na valência V. No entanto, as condições específicas em que a reacção se deu vão ao encontro da interpretação dada por Greenland e col. para os complexos de tiocianato e molibdénio na forma VI,  $\text{MoO}_2(\text{SCN})_2$ .

Apesar de este autor afirmar que nenhuma coloração se observa quando adiciona ião tiocianato a compostos de molibdénio com a valência VI, em meio ácido e na ausência de redutores, admitindo que eles são indispensáveis, actuando como catalisadores, pode considerar-se que a divergência em relação às nossas observações é só aparente, se tivermos em linha de conta que uma propriedade bem vinculada do ião tiocianato é a de ser um redutor enérgico. Essa redução depende do pH (10) e a  $\text{pH} < 5$  o potencial redox varia também com a concentração em  $\text{SCN}^-$ .

Ora, na presença dum oxoanião, como o molibdato, a reacção redox deverá ser um facto, dependendo das concentrações do ião tiocianato e do ácido, como foi verificado. Os seguintes esquemas interpretativos da reacção poderão traduzir uma parte do mecanismo da reacção inicial que será completada pela formação do complexo corado, por um mecanismo análogo ao indicado por Greenland (10).



Ensaio qualitativo sobre uma resina aniónica (Dowex 21K), na forma  $\text{OH}^-$  mostram que toda a coloração da solução aquosa desaparece em contacto com a resina tornando-a vermelha, o que revela uma ionização negativa do complexo em solução.

Esta observação contraria a de Gallego e col. (9) e a de Lamache-Duhameaux (8) que propõem respectivamente as fórmulas  $\text{MoO}_2(\text{SCN})^+$  e  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{SCN})_3^{2+}$  mas vai ao encontro das apresentadas por Neisman e outros (12)  $\text{MoO}_2(\text{SCN})_2$  concordante com a de Greenland (10).

Os solventes orgânicos também extraem o complexo da solução aquosa adquirindo cor vermelha intensa. Usando álcool butílico secundário tentámos isolar o complexo, evaporando o solvente no vazio e à temperatura do azoto líquido. Uma maior purificação foi conseguida posteriormente, com a acetona e éter do petróleo. Nova evaporação conduziu à formação de microcristais vermelhos bem individualizados que, ao modificarem-se as condições a que estavam submetidos e em contacto com o ar, se transformaram numa massa amorfa mole.

Consideremos agora os resultados obtidos sobre a cinética da reacção. As curvas representadas na fig. 3 traduzem a evolução global da reacção com o tempo, sendo a sua forma em S típica duma reacção autocatalítica com um pequeno período de indução.

Realizaram-se várias experiências mantendo em cada caso constante a concentração de todos os componentes excepto um, componente este cuja concentração se procurou variar sem alterar as condições específicas em que se dá a reacção. É de realçar a elevada razão das

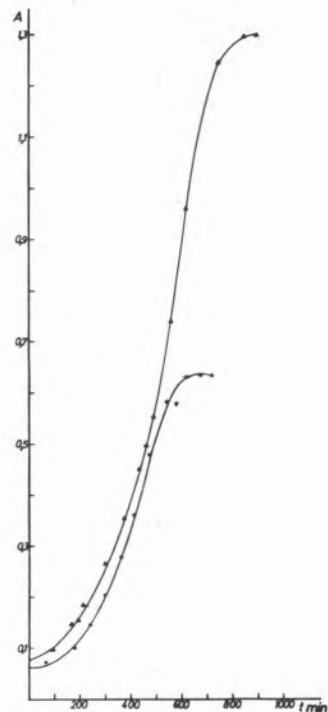


Fig. 3

Evolução global da reacção com o tempo

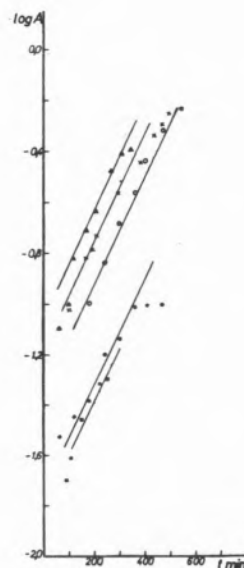


Fig. 4

Variação do logaritmo da absorvância com o tempo

concentrações dos reagentes relativamente à quantidade de ião molibdato e a ordem de adição desses mesmos reagentes. Dos

constituintes do sistema, o molibdato alcalino existe em quantidade mínima ( $< 10^{-5}$  M), em relação aos restantes, por isso a variação na sua concentração não altera o curso da reacção.

A fig. 4 representa um conjunto de rectas que nos dão conta dos valores do log. da absorvância em função do tempo e das concentrações em molibdato alcalino ( $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  M).

O paralelismo das mesmas mostra uma cinética de pseudo-primeira ordem em molibdato; contudo, o afastamento de alguns pontos na parte inicial e depois na parte final das rectas traduz a complexidade do mecanismo, parecendo haver um pré-equilíbrio além do período de indução.

O parâmetro global de velocidade, deduzido da inclinação dessas rectas tem o valor de  $9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , determinado pelo método dos mínimos quadrados.

Além disto, também a influência da  $[\text{Cl}^-]$  foi estudada de modo a manter o pH. Neste caso o ácido perclórico e o perclorato de sódio intervierem para manter tanto a  $[\text{H}^+]$  como a força iónica ( $\mu = 2$ ). Novamente se confirmou a cinética de pseudo-primeira ordem e o valor do parâmetro cinético global.

Alterando agora as concentrações de tiocianato ou do ácido clorídrico, para a mesma força iónica, verifica-se a interdependência destes dois factores nas relações cinéticas. A velocidade da reacção torna-se extraordinariamente lenta quando os valores descem além de 0,2 M em  $\text{SCN}^-$  e de 0,5 M em HCl.

Realizaram-se também estudos cinéticos desta reacção por voltametria com eléctrodos de platina rotativos na zona compreendida pelo período indutivo. Os resultados já obtidos parecem revelar uma cinética de pseudo-primeira ordem em molibdato.

Apesar de o mecanismo parecer complicado e sugerir a presença dum autocatalisador, os estudos cinéticos efectuados até agora, e alguns factos ocorridos ocasionalmente, levam a admitir desde já alguns passos dum possível mecanismo.

Na verdade, modificações na cinética da reacção foram evidentes, quando se substituíram tinas fechadas por tinas abertas (sem tampa), para seguir o curso da reacção, ou quando se alterou a temperatura do sistema.

No mecanismo que sugerimos, um dos passos deverá ser constituído pela reacção redox atrás referida que leva à libertação duma molécula de tiocianogénio, molécula dimérica que pelas suas propriedades químicas é considerada um pseudo-halogénio, podendo admitir-se que é esta molécula que desempenhará o papel autocatalítico na reacção. Aliás, há exemplos concretos de mecanismos inorgânicos onde moléculas diméricas como  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  etc. (14) tornam possível a interpretação de certas reacções através de processos homolíticos ou heterolíticos.

Todas as informações deduzidas a partir de estudos cinéticos, apesar de importantes, são limitadas quando consideradas isoladamente; assim, os detalhes dum mecanismo de reacção podem mais facilmente ser estabelecidos se outros acontecimentos puderem ser explorados concomitantemente. Sob esta óptica ulteriores investigações estão previstas para a clarificação do problema.

## AGRADECIMENTO

Queremos deixar aqui expresso os nossos agradecimentos à Exma. Direcção do Instituto Nacional de Investigação Científica pelo suporte financeiro concedido.

## BIBLIOGRAFIA

1. CROUTHAMEL (C. E.) e JOHNSON (C. E.), Anal. Chem. 26, 1284 (1954).
2. PENG (P. Y.), SANDELL (E. B.), Anal. Chem. Acta 29, 325 (1963).
3. SANDELL (E. B.), Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience (1959).
4. FOGG (A. G.), KURMAS (J. L.) e BURNS (D. T.), Analyst 100, 311 (1975).
5. HISKEY (C. F.) e MELOCHE (V. W.), J. Am. Chem. Soc. 62, 1565 (1940).
6. PERRIN (D. D.), J. Am. Chem. Soc. 80, 3540 (1958).
7. MCKAVENEY (J. P.), FREISER (H.), Anal. Chem. 29, 290 (1957).
8. LAMACHE-DUHAMEAUX (M.), Revue Chimie Minéral 1, 1001 (1968).
9. GALLEGRO (R.), BURRIEL (F.) e COBO (A.), Anales de Física e Química 63B, 965 (1967).
10. GREENLAND (P.) e LILLIE (E. G.), Anal. Chem. Acta 69, 335 (1974).
11. PASCAL (P.), Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tomo XIII e XIV, Masson (1956).
12. NEISMAN (R. E.), MIKHAILOVSKAYA (M. I.) e ROMM (E. S.), Trudy. Voronezh Univ. B2, 139 (1953).
13. BASOLO (F.) e PEARSON (R. G.), Mechanisms of Inorganic Reactions, J. Wiley (1967).
14. LEWIS (E. S.), Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Vol. VI - Techniques of Chemistry de Arnold Weissberger, J. Wiley (1974).
15. CHARLOT (G.), Selected Constants Oxi-red. Potentials of Inorganic Subst., Butterworth, London (1971).

## ABSTRACT

*Reaction between molybdenum (VI) and thiocyanate ion is always developed in presence of reducing agents. A Mo(V) complex of red colour is the most probable reaction product; however, such colour is not stable and it becomes darker with time, though this form is important for analytical purposes to evaluate molybdenum in different matrices.*

*In this work, the formation of a coloured complex is revealed without reducing agent and using an excess of thiocyanate ion, in presence of either hydrochloric acid or sulphuric acid. Concentrations as low as  $10^{-6}$  M in molybdenum may be detected. An auto-catalysed process seems to agree with the kinetic results and an auto-induction period is observed. Kinetics were followed by spectrophotometric method at 460 nm and spectral evolution was compared with others known spectra of lower oxidation states of molybdenum.*

## DISCUSSÃO

C. VIANA: Tendo as curvas cinéticas que conduzem a uma reacção de 1<sup>o</sup> ordem, a parte inicial está desviada para a esquerda e a parte final é desviada para a esquerda mantendo-se a evolução quase constante.

Não corresponderá a parte inicial, como a evolução é mais lenta, a não se ter atingido ainda o equilíbrio térmico?

E a parte final não corresponderá a estar-se perto do equilíbrio reaccional?

S. GRADE: Quanto ao desvio inicial, a resposta é negativa, pois o período de indução é de cerca de 60 m, o que é tempo mais que suficiente para se atingir o equilíbrio térmico.

Quanto ao desvio final, parece-nos bastante acertada a pergunta, pelo que estamos de acordo com a sugestão.

CÉSAR A. NUNES VIANA  
M. MANUELA S. R. SANTOS COELHO  
ANTÓNIO T. CALADO

Centro de Electroquímica e Cinética das Universidades  
de Lisboa (I.N.I.C.) — Linha de Acção 4  
Faculdade de Ciências  
Lisboa 2  
PORTUGAL

## EFEITOS SALINOS EM SOLVÓLISES DE CLORETOS DE ALQUILO

## SALT EFFECTS ON SOLVOLYSIS OF ALKYL CHLORIDES

*Os efeitos salinos sobre as solvólises dos halogenetos de alquilo favorecem, geralmente, um mecanismo dissociativo do tipo  $S_N^1$ . Tal comportamento é evidenciado pelo aumento da constante de velocidade com a concentração de sal e, por consequência, com a força iónica. Os efeitos de homo-iónico, quando aparecem, são, em geral, de muito menor importância.*

*Neste trabalho, são estudados os efeitos de temperatura e de força iónica sobre algumas catálises salinas da metanólise do cloreto de butilo terciário. As principais conclusões são as seguintes:*

1. A constante de velocidade aumenta com a força iónica, de acordo com conveniente adaptação da teoria de Debye-Hückel;
2. A catálise salina é, essencialmente, caracterizada pelo raio aniónico do catalisador;
3. Observam-se alguns efeitos catalíticos específicos dos aniões o que depende, fortemente, de esses aniões serem «fazedores» de estruturas ou «destruidores» de estruturas no solvente. Tais propriedades são demonstradas por diferentes parâmetros termodinâmicos de activação obtidos a partir de várias relações  $\log k-T$ .

## 1. INTRODUÇÃO

Os efeitos salinos sobre solvólises de halogenetos de alquilo e de ésteres sulfónicos em solventes hidrofílicos têm sido objecto de diferentes tipos de investigações no sentido de esclarecer os possíveis mecanismos destas reacções solvolíticas (1-14). No caso de halogenetos de alquilo secundários e terciários dissolvidos em solventes de relativamente elevadas constantes dieléctricas, tem sido mostrado que o aumento da força iónica devido à adição de sais ajudava a dissociação da molécula neutra em iões, estabilizando um complexo activado com características de par iónico (2). Tem-se mostrado, também, que, nestas reacções, o efeito de homo-iónico resultante dos produtos formados é de pequena importância comparado com aquele, desde que as concentrações em substrato não sejam muito elevadas (15). No caso da hidrólise do cloreto de butilo terciário tem-se observado, como efeito primário, que o coeficiente de actividade daquele reagente é aumentado pela presença de sais de metais alcalinos e que a constante de velocidade aumenta, de forma muito nítida, com a concentração de sal (1,2,9). A interpretação quantitativa deste fenómeno tem sido feita com base na teoria de Debye-Hückel (15), em especial por Brønsted (17), Bjerrum (18), Christiansen (19), La Mer (20) e Amis (21). Em trabalho recente, mostrámos que alguns resultados, obtidos por nós, se adaptavam bem à equação de Davies (22) quando expressa em termos de constantes de velocidade (1), i. e.,

$$\ln k = \ln k_0 + 2AZ_i; Z_i \left\{ \frac{\sqrt{I}}{1-\sqrt{I}} + (\beta_i + \beta_j - \beta_{\ddagger} - 0,2)I \right\} \quad (1)$$

Por outro lado, relativamente à reacção hidrolítica atrás referida, mostrámos que, quando ela era catalisada com diferentes sais de potássio, se observava uma variação linear de  $\log k$  com o inverso do raio aniónico das moléculas salinas dentro de limites definidos por certas relações  $\frac{r_t - \text{Bu}^+}{r} X^{-1}$  (1). Tal observação não está inteiramente

de acordo com a teoria de Kirkwood (23), segundo a qual dever-se-ia observar uma variação linear do logaritmo da constante de velocidade com  $\frac{Z_i^2}{r_i}$ , sendo  $Z_i$  a carga do anião. O conjunto destes resultados foi interpretado por nós como consequência do efeito fortemente polarizante do ião  $t\text{-Bu}^+$ , no estado de transição, sobre os aniões dos sais, facilitando o ataque nucleofílico destes, os quais devem substituir, pelo menos em parte, as moléculas de água de solvatação na parte positiva do complexo activado.

Esta hipótese é reforçada pelo facto de se obter uma variação linear entre  $\log k$  e  $\left( \frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0,2c \right)$  até concentrações de sal 0,050 M e de o valor obtido para o coeficiente  $A$  de Debye-Hückel ser bastante próximo do teórico.

Neste trabalho estuda-se o efeito catalítico de diferentes sais sobre a metanólise do cloreto de butilo terciário, a diferentes temperaturas.

## 2. EXPERIMENTAL

Para o estudo da cinética das diferentes reacções utilizou-se a técnica conductimétrica descrita anteriormente (1,2,4). A concentração em cloreto de butilo terciário era 0,01M e a concentração em sal, era, geralmente, 0,01M com excepção do brometo de potássio que variou

de 0,0005 a 0,05M.

Realizaram-se de quatro a oito experiências para cada condição de temperatura e concentração, variando o desvio médio, de cada conjunto de constantes de velocidade, entre 0,65 e 1,57 %. Foram estas obtidas pelo método de «time lag» (25) aplicado à variação da condutibilidade com o tempo, sendo os factores de correlação obtidos, depois de aplicado o método dos mínimos quadrados, sempre superiores a 0,9998. O rigor do controle da temperatura era, pelo menos, 0,01 °C.

### 3. RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Parte das conclusões é baseada em derivadas de 1ª e 2ª ordens dos logaritmos das constantes de velocidade em relação à temperatura. Para que tais grandezas tenham algum significado é necessário grande rigor na obtenção das constantes de velocidade. Este aspecto já foi referido na secção experimental. Por outro lado, alguns dos resultados agora obtidos são comparáveis a outros obtidos anteriormente, relativos à metanólise não catalisada (26).

Na tabela 1 apresentam-se os valores das constantes de velocidade em função da concentração e outros valores relacionados com a concentração em brometo de potássio.

Tabela 1

$k \times 10^6 (s^{-1})$	$\log k$	$c (\text{mole. l}^{-1})$	$\sqrt{c}$	$\left(\frac{\sqrt{c}}{1+\sqrt{c}} - 0,2c\right)$
1,514	6,180	0,000	0,000	0,0000
1,758	6,245	0,0005	0,0223	0,0217
1,861	6,270	0,001	0,330	0,032
2,189	6,340	0,003	0,0547	0,051
2,460	6,391	0,005	0,0707	0,065
2,952	6,470	0,01	0,1000	0,089
3,807	6,581	0,02	0,1414	0,120
4,470	6,650	0,03	0,1732	0,142
5,888	6,770	0,05	0,2236	0,173

Em todos os casos as constantes de velocidade são maiores quando se adiciona brometo de potássio. Isto indica, certamente, um estado de transição mais iónico, acentuando-se, assim, as propriedades ácidas do radical butilo terciário, tornando-se este mais catiónico. Na fig. 1 representam-se as variações de logaritmo da constante de velocidade com as diferentes funções da concentração.

Por esta figura pode observar-se que  $\log k$  não é uma função linear da concentração, variando, no entanto, linearmente, com  $\sqrt{c}$  até concentrações relativamente baixas e com  $\left(\frac{\sqrt{c}}{1+\sqrt{c}} - 0,2c\right)$  em

toda a gama de concentrações utilizadas. Por outro lado, o coeficiente angular experimental é 2,87 o que é comparável com o valor teórico,  $2A = 3,247 \text{ mol}^{-1/2} (\text{°k})^{3/2}$ , do dobro do coeficiente de Debye-Hückel. O valor experimental de 2A, mais baixo do que o teórico pode ter relação com algum efeito de homo-iónico resultante do ácido clorídrico formado. De qualquer modo, estes resultados parecem demonstrar a existência de uma reacção entre iões, cineticamente importante, certamente resultante do ataque nucleofílico do brometónio sobre o ião t-Bu<sup>+</sup> do

complexo activado, competindo com a reacção de solvatação do complexo activado.

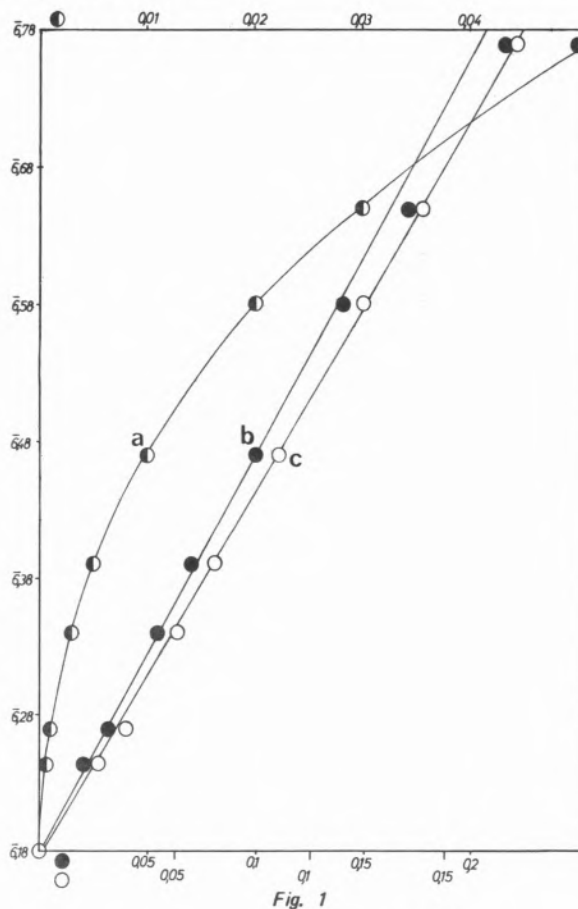


Fig. 1

$\log k$  versus (a)  $c$ ; (b)  $\sqrt{c}$ ; (c)  $\frac{\sqrt{c}}{1+\sqrt{c}} - 0,2c$

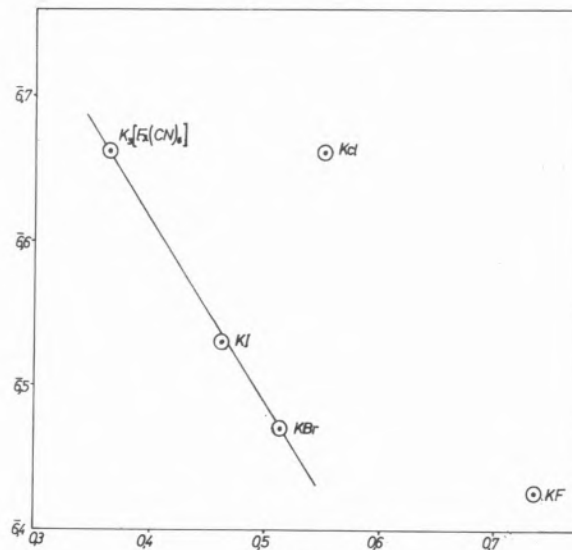


Fig. 2

$\log k$  versus  $\frac{1}{r}$

Tal conclusão parece ser reforçada se analisarmos os resultados presentes na tabela 2, representados graficamente na fig. 4.

Tabela 2

Sal	Raio do anião (Å)	1/raio (Å)	$r_t - Bu^+ / r_X^-$	$k \times 10^6 (s^{-1})$	$\log k$
KF	1,35		1,022	2,6656	0,4258
K Cl	1,81	0,552	0,768	4,5900	0,6618
K Br	1,95	0,513	0,713	2,9520	0,4701
K I	2,16	0,463	0,644	3,3938	0,5307
$K_3Fe(CN)_6$	2,90	0,345	0,479	4,1690	0,6200

Pode observar-se que os pontos parecem alinhar-se segundo duas direcções, aproximadamente paralelas.

Na 4.<sup>a</sup> coluna da tabela 2 relativamente aos valores da relação  $r_t - Bu^+ / r_X^-$ , pode observar-se que, nos dois casos em que estas razões são maiores, os respectivos pontos saem fora do alinhamento dos outros. Utilizando argumentos puramente geométricos, a estes dois casos poderia corresponder uma coordenação de tipo cúbico (valores acima de 0,733) e aos outros uma coordenação octaédrica em torno do ião butilo terciário. Deve notar-se que comportamento semelhante foi observado no mesmo tipo de sistemas quando o solvente era a água (1).

Na tabela 3 apresentam-se os vários parâmetros termodinâmicos resultantes da variação da constante de velocidade dos diferentes sistemas em estudo com a temperatura.

Tabela 3

Metanólise de Tert-Bu Cl	T (°K)	$\Delta C_p^\ddagger$ (cal.mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H_p^\ddagger$ (cal.mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S_p^\ddagger$ (cal.mole <sup>-1</sup> .°K <sup>-1</sup> )	$\Delta C_p^\ddagger$ (cal.mole <sup>-1</sup> .°K <sup>-1</sup> )
Neutra	298	24671	21675	- 7,867	- 64
	303	25406	21534	- 13,033	- 98
	308	25728	21062	- 15,814	- 142
	313	25422	20114	- 16,609	- 180
	318	25248	19213	- 17,801	- 206
com K Cl	298	25386	23397	- 6,675	- 23
	303	25680	23296	- 7,867	- 113
	308	25741	22583	- 10,252	- 197
	313	25604	21027	- 14,622	- 273
	318	25690	19524	- 19,391	- 341
com K Br	298	25064	25144	+ 2,067	- 144
	303	25526	24857	- 2,304	- 196
	308	25126	23506	- 3,894	- 264
	313	24620	21953	- 5,483	- 336
	318	23947	20299	- 6,278	- 390
com K I	298	24268	15279	- 31,312	190
	303	24120	16504	- 25,351	254
	308	23814	17480	- 19,391	314
	313	24356	19624	- 15,417	366
	318	24826	21432	- 12,238	390

Os valores numéricos destes parâmetros são os valores médios resultantes da aplicação de dois métodos, um gráfico e outro analítico descritos anteriormente (27, 28). Neste último caso, uma vez verificado pelo primeiro método que  $\Delta C_p^\ddagger$  não era constante com a temperatura, utilizou-se a equação:

$$\ln k = \frac{A}{T} + BT + C \quad (2)$$

Em todos os casos observa-se que a constante de velocidade aumenta com a temperatura, do que resultam sempre entalpias de activação positivas. No entanto, verifica-se que este parâmetro diminui, em todos os casos, com a temperatura, com excepção da reacção catalisada com iodeto de potássio em que o comportamento é inverso (fig. 3).

O observado nos três primeiros casos está de acordo com o ponto de vista de Robertson e colaboradores (29) segundo o qual um aumento de temperatura implica uma diminuição de estrutura do estado inicial e as ligações entre as moléculas de solvente quebram-se mais facilmente. Deste modo, as interacções solvente-soluto podem ser facilitadas desde que não se encontrem espécies presentes que sejam mais facilmente polarizadas pelas moléculas substrato.

No caso das entropias de activação (fig. 4), verifica-se, para os três primeiros sistemas, que este parâmetro diminui com a temperatura o que, certamente, corresponde à diminuição dos graus de liberdade do complexo activado, em relação ao estado inicial, devendo tal significar um grau de solvatação, ou de coordenação superior ao estado inicial, sendo estes resultados coerentes com os de  $\Delta H_p^\ddagger$ . Na figura 5 apresenta-se a variação da capacidade calorífica de activação com a temperatura.

Nos casos das metanólises neutra e catalisadas com cloreto e brometo de potássio,  $\Delta C_p^\ddagger$  apresenta-se, sempre, bastante negativo e diminui com o aumento da temperatura. Este comportamento sugere desestruturação do solvente, certamente, por quebra de ligações de hidrogénio, o que facilita a interacção soluto-solvente e o aumento do carácter iónico do estado de activação.

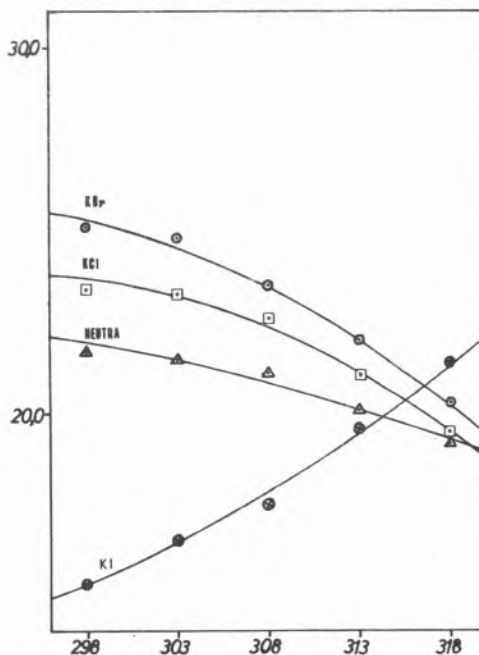


Fig. 3

$$\Delta H^\ddagger \cdot 10^{-3} \text{ VS } T$$

Relativamente à metanólise catalisada com iodeto de potássio, observa-se que todos estes parâmetros variam diferentemente com a temperatura. Notemos que o iodetião tem um volume iónico bastante maior do que o cloretião e o brometião (tabela 2), sendo, por essa razão maior «quebrador» da estrutura do solvente. Neste

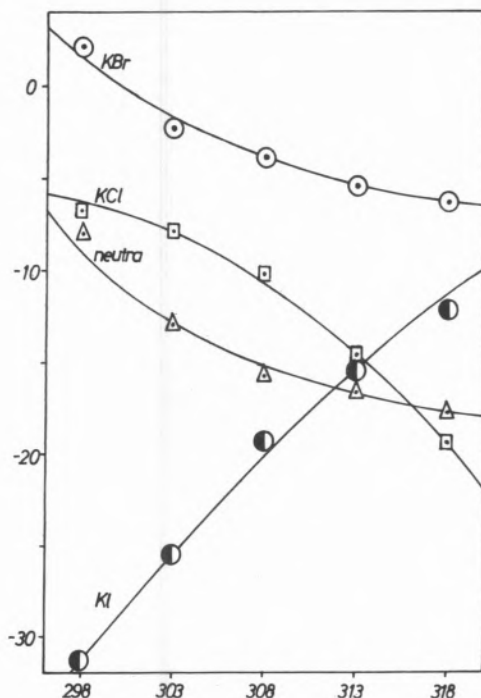


Fig. 4  
 $\Delta S_p^\ddagger$  VS T

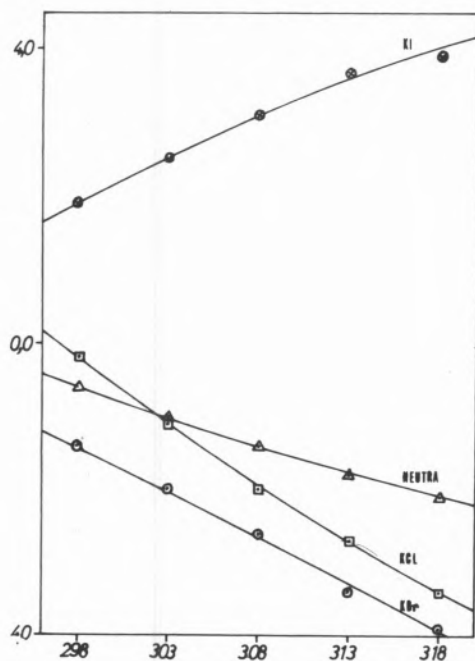


Fig. 5  
 $\Delta C_p^\ddagger \cdot 10^{-2}$  VS T

caso,  $\Delta S_p^\ddagger$  aumenta com a temperatura, o que pode significar que, apesar da maior liberdade das moléculas de solvente por acção dos iodetões, a interacção  $t\text{-Bu-I}^-$  é preferencial em relação à outra  $t\text{-Bu-Me OH}$ , apesar de  $\text{I}^-$  ser menos nucleofílico do que  $\text{Br}^-$  e  $\text{Cl}^-$ . No entanto, o electrão de valência daquele anião está mais livre do que estes últimos, visto que está muito mais afastado do núcleo e, deste modo, a sua polarização é facilitada por acção do ião  $t\text{-Bu}^+$ . Aliás, os próprios valores de  $\Delta C_p^\ddagger$  positivos sugerem a muito pequena solvatação do complexo activado.

Notemos, ainda, que os valores da energia livre de activação são, praticamente, constantes e muitas análises de carácter mecanístico só são, assim, possíveis a partir de uma discriminação desta grandeza. No entanto, como referimos atrás, tal só é possível desde que as constantes de velocidade sejam obtidas com suficiente rigor.

No nosso laboratório estão em curso trabalhos mais aprofundados sobre efeitos salinos em reacções solvolíticas, estudando-se, também, efeitos de altas pressões.

#### BIBLIOGRAFIA

- VIANA, C. A. N., ALBUQUERQUE, L. M. P. C. e MONTENEGRO, M. I., *Rev. Port. de Quím.* 13, 242 (1971).
- CLARKE, G. A. e TAFT, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2295 (1962).
- BATEMAN, L. C., HUGHES, E. D. e INGOLD, C. K., *J. Chem. Soc.*, 960 (1940).
- BENFEY, O. T., HUGHES, E. D. e INGOLD, C. K., *J. Chem. Soc.*, 2488 (1952).
- INGOLD, C. K., «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell Univ. Press, Ithaca, Nova Iorque (1953).
- MICHAEL, K. D. e CLEMENT, R. A., *Can. J. Chem.*, 39, 957 (1961).
- PANDA, B. B. e NAYAK, B., *J. Indian Chem. Soc.*, 41, 774 (1964).
- BUNTON, C. A., DEL PESCO, T. W., DUNLOP, A. M. e YANG, K. V., *J. Org. Chem.*, 36, 887 (1971).
- FAINBERG, A. H. e WINSTEIN, S., *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2780 (1956).
- SNEEN, R. A. e LAVSEN, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* 91, 362, 6031 (1969).
- BUNTON, C. A., CABTREE, J. e ROBINSON, L., *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1258, 5965 (1968).
- FRANK, H. S. e EVANS, H. G., *J. Chem. Phys.*, 13, 507 (1945).
- DIAMAND, R. M., *J. Phys. Chem.*, 67, 2513 (1963).
- LUCAS, F. A. e Mc DEVIT, N. F., *Chem. Rev.*, 51, 119 (1952).
- VIANA, C. A. N., ALBUQUERQUE, L. M. P. C. e PEREIRA, M. I. S., *Rev. Port. Quím.* 14, 40 (1972).
- DEBYE P. e HUCKEL, E., *Phys. Z.*, 24, 305 (1923); 25, 145 (1924); *Trans. Faraday Soc.*, 23, 334 (1927); ONSAGER, L., *Phys. Z.*, 27, 388 (1926); 28, 277 (1927); *Trans. Faraday Soc.*, 23, 341 (1927).
- BRONSTED, J. N., *Z. Physik. Chem.*, 102, 169 (1922); 115, 337 (1925).
- BJERRUM, N., *Z. Physik. Chem.*, 108, 82 (1924); 118, 251 (1925).

19. CHRISTIANN, J. A., Z. Physik. Chem. 113, 35 (1924).
20. LA MER, V. K., Chem. Rev., 10, 179 (1932).
21. AMIS, E. S., «Solvent Effects on Reactions Rates and Mechanisms», Academic Press, Nova Iorque e Londres (1966).
22. DAVIES, E. N., J. Chem. Soc., 2093 (1938).
23. KIRKWOOD, J. C., J. Chem. Phys., 2, 351 (1934).
24. VIANA, C. A. N., Rev. Fac. Ciências, 2<sup>o</sup> S. B., 11 (1968).
25. FLÉCK, G. M., «Chemical Reactions Mechanisms», ed. Holy, Rsihart e Winston (1971).
26. HILLS, G. J. e VIANA, C. A. N., «Hydrogen - Bonded Solvent Systems», ed. A. K. Covington e P. Jones, Taylor and Francis, Londres (1968).
27. VIANA, C.A.N., Rev. Port. Quím., 12, 9 (1970).
28. VIANA, C. A. N., GONÇALVES, R. M. C. e CAMPOS, M. V. C., J. Chem. Soc. Faraday Transactions I, 72, 1541 (1976).
29. ROBERTSON, R. E., «Progress in Physical Organic Chemistry», ed. Streit, A. e Taft, R., Nova Iorque (1967).

#### ABSTRACT

*Salt effects on the solvolysis of alkyl halides usually help a dissociative mechanism  $S_N1$  type. This is shown when the rate constant increases with salt concentration and, for consequence, with the ionic strength. Some homoionic effects are, generally, of much smaller importance. In this work, temperature and ionic strength effects on the salt catalysis of the tert-butyl chloride methanolysis are studied. The main conclusions are as follow:*

1. *The rate constant increases with ionic strength according to a convenient adaptation of Debye-Hückel theory;*
2. *Salt catalysis is, essentially, distinguished by the catalyst anionic radius;*
3. *There are some specific catalytic effects of the anions which are very much dependent on these ions being structural «makers» or structural «destroyers» of the solvent. Such properties are shown by several thermodynamic parameters of activation obtained by log k-T variations.*



I. SPENCER-MARTINS

N. VAN UDEN

Grupo de Microbiologia  
Instituto Gulbenkian de Ciência  
Oeiras  
PORTUGAL

## CARACTERIZAÇÃO DE AMILASES DE LEVEDURAS POR UMA TÉCNICA MICROBIOLÓGICA

### MICROBIOLOGICAL METHOD FOR THE CHARACTERIZATION OF YEAST AMYLASES

*Na conversão autocatalítica de minerais e carbono orgânico em proteína microbiana para alimentação animal e/ou humana as leveduras são usadas preferencialmente. Quando a matéria-prima orgânica é um polissacárido, como a celulose ou o amido, esta conversão deve ser precedida por uma hidrólise extracelular.*

*Temos estudado a possibilidade de utilizar leveduras que produzem as suas próprias amilases extracelulares na produção de proteína microbiana a partir de compostos amilados. Determinaram-se coeficientes de rendimento, expressos em biomassa produzida por unidade de massa de amido fornecido no meio de cultura, para um grande número de leveduras que convertem o amido. Estes valores dependem dos tipos de amilases que as leveduras produzem e conseqüente grau de hidrólise do amido.*

*Utilizou-se uma técnica que consiste numa complementação sequencial das amilases de uma levedura com outras amilases de origem conhecida, analisando-se o significado dos seus efeitos na cinética do crescimento da levedura e no rendimento com respeito à quantidade de dextrinas residuais.*

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos factores importantes na preferência por leveduras na produção de proteína microbiana é o seu valor proteico. No quadro 1 compara-se a composição em aminoácidos essenciais de alguns microrganismos com os valores determinados pela FAO e OMS e considerados como uma boa aproximação da «proteína ideal» para um adulto.

Em relação às leveduras há apenas uma deficiência em aminoácidos com enxofre, deficiência que é explorada na combinação, actualmente já utilizada na alimentação animal, com cereais que apresentam um excesso desse tipo de aminoácidos.

O desenvolvimento de proteína microbiana para consumo humano deve ser um processo sistematizado, sequencial, que durará anos, tendo de ultrapassar-se uma série de limitações e incertezas relacionadas, principalmente, com a acessibilidade económica, segurança, paladar e factores sociológicos e psicológicos do utilizador.

Pretendemos estudar a bioconversão em proteínas por leveduras, a partir de uma matéria-prima muito abundante e renovável como é o amido.

As principais enzimas microbianas (1) capazes de degradar o amido incluem as amilases que quebram as ligações glucosídicas  $\alpha$ -D (1 $\rightarrow$ 4):  $\alpha$ -Amilase,  $\beta$ -Amilase e Glucoamilase; e a que hidrolisa ligações glucosídicas  $\alpha$ -D (1 $\rightarrow$ 6) existentes na amilopectina: isoamilase.

De cerca de 400 espécies de leveduras actualmente reconhecidas, 92 incluem estirpes que são capazes de converter amido em proteína (2). Determinámos coeficientes de rendimento em relação ao amido para um grande número destes microrganismos, como parâmetro muito importante na selecção de leveduras que convertam amido com o uso de suas próprias amilases extracelulares. Expõe-se uma técnica microbiológica para a caracterização de amilases produzidas por uma determinada levedura.

#### Quadro 1

Comparação de aminoácidos essenciais (g/100 g proteína) em leveduras, bactérias, algas e fungos

AMINOÁCIDO	LEVEDURA (n-parafina)	<i>Spirulina maxima</i>	BACTÉRIAS do rúmen	MICRO- FUNGOS	1973 FAO/WHO Padrão
Lisina	7,8	4,6	9,0	7,6	5,5
Treonina	5,4	4,6	6,9	5,3	4,0
Aminoácidos c/S (total)	2,5	1,8	2,2	2,8	3,5
Triptofano	1,3	1,4	—	—	1,0
Isoleucina	5,3	6,0	6,3	4,2	4,0
Leucina	7,8	8,0	8,7	7,6	7,0
Aromáticos (total)	8,8	9,0	8,8	7,6	6,0
Valina	5,8	6,5	4,7	5,2	5,0

Fonte: Ref. 3

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. MICRORGANISMOS

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes leveduras da colecção do Instituto Gulbenkian de Ciência: *Bullera alba* (IGC 3943), *Candida*

*tenuis* (IGC 3147), *Cryptococcus gastricus* (IGC 2860), *Debaryomyces castellii* (IGC 2839), *Endomycopsis platypodis* (IGC 3703), *Hansenula anomala* (IGC 2495), *Lipomyces starkeyi* (IGC 3944), *Nematospora coryli* (IGC 3158), *Wingea robertsii* (3949), *Pichia vini* var. *vini* (IGC 3799), *Saccharomyces cerevisiae* (IGC 3938), *Schwanniomyces alluvius* (IGC 2829), *Torulopsis ingeniosa* (IGC 3188) e *Trichosporon cutaneum* (IGC 3462).

## 2.2. MEIOS DE CULTURA

Para as determinações dos coeficientes de rendimento as leveduras foram cultivadas a 25 °C (incubador orbital Gallenkamp, 150 rev/min), com excepção de *Bullera alba* (20 °C), em balões esterilizados de 250 ml, contendo cada um 100 ml dum meio nutritivo com amido cuja composição é a seguinte: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5%; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 5%; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,05%; CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 0,013%; Solução de Vitaminas, 0,05% (v/v); Solução de Oligoelementos A, 0,05% (v/v); Solução de Oligoelementos B, 0,05% (v/v); Amido solúvel (Difco), 0,2%.

Solução de Vitaminas: Biotina, 0,001%; Pantotenato de cálcio, 0,08%; Inositol, 4%; Niacina, 0,16%; Piridoxina (Cloroeto), 0,16%; Tiamina (Cloroeto), 0,16%.

Solução de Oligoelementos A: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,1%; KI, 0,02%; Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 0,04%.

Solução de Oligoelementos B: CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, 0,008%; FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,04%; MnSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O, 0,08%; HCl 10<sup>-3</sup> N para ajustar a pH 3.

O meio base foi esterilizado em autoclave a 1 atm durante 25 min. As soluções de Vitaminas, Oligoelementos e Amido foram esterilizadas por filtração e adicionadas ao meio base ainda quente.

Este meio de cultura (a concentração de amido é limitante do crescimento) foi também utilizado para a experiência de complementação sequencial com enzimas comerciais de origens diferentes. As leveduras foram mantidas a 17 °C em tubo inclinado com meio de cultura com a seguinte composição: Peptona, 1%; Extracto de levedura, 0,5%; Amido, 2%; Ágar, 2%.

## 2.3. MEDIDA DO CRESCIMENTO

A evolução e estacionariedade do crescimento de uma determinada população de células foi detectada por medições da densidade óptica do meio de cultura a 640 nm num espectrofotómetro «Spectronic 20» (Bausch & Lomb).

Para a determinação dos valores dos coeficientes de rendimento em relação ao amido, a biomassa (peso seco) correspondente à fase estacionária da curva D. O./tempo foi obtida por filtração do meio de cultura através de membranas «Millipore» ( $\phi = 25$  mm,  $\phi$  poro = 1,2  $\mu$ ), secas até peso constante.

Na experiência em que houve adição sequencial de enzimas, as leveduras *Endomycopsis platypodis*, *Hansenula anomala*, *Lipomyces starkeyi* e *Schwanniomyces alluvius* foram incubadas em idênticas condições (meio de cultura com idêntica composição, temperatura, agitação e aeração) até atingirem a fase estacionária do seu crescimento. Determinaram-se as densidades populacionais correspondentes expressas em termos de biomassa.

As amilases comerciais de origem e actividades conhecidas: Glucoamilases (*Aspergillus oryzae*, 1920 unidades/grama, Sigma),  $\alpha$ -Amilase (*Bacillus subtilis*, NBCo), Glucoamilase (*Rhizopus*, 9660 unidades/grama, Sigma), foram adicionadas (50 mg de enzi-

ma + 10 ml tampão acetato 0,05 M pH 6) numa determinada sequência, só se adicionando a seguinte quando se atingia a fase estacionária do crescimento (se este se verificasse) originado pela acção da enzima anterior.

As medidas de densidade óptica do meio de cultura foram transformadas em valores de biomassa através dum factor constante calculado experimentalmente para cada levedura.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na produção de proteína microbiana é muito importante o rendimento com que o substrato (o amido) é utilizado na conversão em biomassa. No quadro 2 apresentamos os coeficientes de rendimento de algumas leveduras, expressos em biomassa produzida por unidade de massa de amido fornecido no meio de cultura, para uma pequena amostra representativa, de entre os que foram determinados, que contêm quase todos os géneros de leveduras que podem converter o amido.

Quadro 2

Valores do coeficiente de rendimento em relação ao amido para algumas leveduras cujas populações cresceram em condições idênticas (Ver MÉTODOS).

NOME	Yamido (g biomassa/g amido)
<i>Bullera alba</i>	0,110
<i>Candida tenuis</i>	0,332
<i>Cryptococcus gastricus</i>	0,135
<i>Debaryomyces castellii</i>	0,257
<i>Endomycopsis platypodis</i>	0,164
<i>Hansenula anomala</i>	0,357
<i>Lipomyces starkeyi</i>	0,482
<i>Nematospora coryli</i>	0,064
<i>Wingea robertsii</i>	0,272
<i>Pichia vini</i> var. <i>vini</i>	0,160
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	0,071
<i>Schwanniomyces alluvius</i>	0,376
<i>Torulopsis ingeniosa</i>	0,308
<i>Trichosporon cutaneum</i>	0,313

Como se verifica, há uma gama muito variada de valores, desde um valor muito baixo para *Nematospora coryli* até ao valor mais elevado para *Lipomyces starkeyi*.

O facto de surgirem valores dos coeficientes de rendimento tão diferentes pode dever-se a diferenças de eficiência com que os produtos resultantes da hidrólise do amido, nomeadamente a glucose e a maltose, são utilizados pela levedura, e mais provavelmente aos tipos de amilases produzidas e consequente grau de hidrólise do amido. Neste caso, a fase estacionária do crescimento atinge-se logo que as dextrinas de baixo peso molecular assimiláveis pela levedura se encontram esgotadas, não havendo amilases nativas para hidrolisar as dextrinas residuais.

Para averiguar se, realmente, o tipo de amilases produzidas pela levedura é o factor determinante para os valores dos coeficientes de rendimento, desenvolveu-se uma técnica microbiológica que permite de um modo simples e rápido caracterizar as amilases nativas. O gráfico da fig. 1 exemplifica a natureza e resultados típicos desta técnica.

É de assinalar que os valores das ordenadas na origem correspondem aos estados estacionários obtidos por acção das amilases produzidas pelas próprias leveduras sendo, portanto, funções dos coeficientes de rendimento das leveduras utilizadas, em relação ao amido.

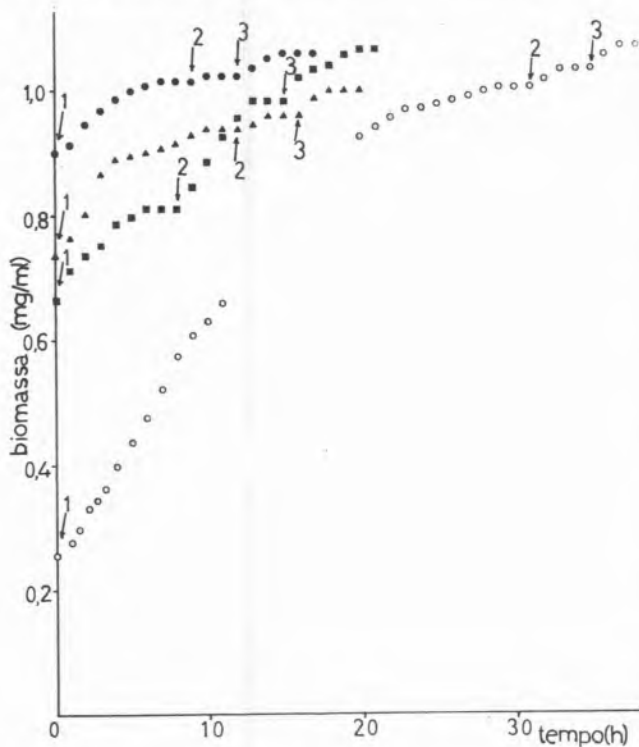


Fig. 1

Adição sequencial de enzimas de origens conhecidas ao meio de cultura contendo populações de células de leveduras na fase estacionária do crescimento possibilitado pelas enzimas nativas: ● *Lipomyces starkeyi*, ▲ *Schwanniomyces alluvius*, ■ *Hansenula anomala*, ○ *Endomycopsis platypodis*;

Enzimas: 1 Glucoamilase (*A. oryzae*), 2  $\alpha$ -Amilase (*B. subtilis*), 3 Glucoamilase (*Rhizopus*).

As condições de agitação, temperatura, aeração e composição do meio são idênticas (ver MÉTODOS).

Quando se adiciona glucoamilase (*Aspergillus oryzae*) a *Endomycopsis platypodis* (coeficiente de rendimento muito baixo) o aumento de biomassa é muito maior do que os aumentos observados para as outras três leveduras. O grande aumento de biomassa produzida poderia ser explicado (mais de 60% do amido inicial estava por degradar antes da adição da primeira enzima) pela falta de uma glucoamilase suficientemente potente, sendo o crescimento inicial possibilitado por uma  $\alpha$ -amilase (Wickerman e colaboradores detectaram a presença de uma diástase em *Endomycopsis fibuliger* (4)). Os crescimentos semelhantes observados em *Hansenula anomala* e *Schwanniomyces alluvius* (rendimentos muito próximos)

e o pequeno aumento de biomassa verificado em *Lipomyces starkeyi* poderiam ser explicadas pela presença de glucoamilases nativas menos potentes do que a enzima adicionada. Em *Lipomyces starkeyi*, dado o seu alto coeficiente de rendimento, é de admitir que os produtos da hidrólise provocada pelas suas enzimas nativas sejam oligossacáridos de relativamente baixo peso molecular, havendo já pouco substrato para a glucoamilase comercial.

O crescimento provocado pela  $\alpha$ -amilase (*Bacillus subtilis*) em *Hansenula anomala*, quando comparado com o aumento muito ligeiro de biomassa em *Schwanniomyces alluvius* e *Endomycopsis platypodis* e a quase ausência de crescimento de *Lipomyces starkeyi*, leva a crer que a levedura *Hansenula anomala* não possui uma  $\alpha$ -amilase nativa, sendo possível que as outras três estirpes de leveduras produzam  $\alpha$ -amilases.

Depois da adição da segunda glucoamilase (*Rhizopus*) não há grandes diferenças de comportamento nas 4 leveduras. Observou-se o aumento maior de biomassa para *Hansenula anomala*, podendo pôr-se a hipótese de as outras três leveduras possuírem isoamilases que apenas catalisam a hidrólise das ligações glucosídicas  $\alpha$ -D (1  $\rightarrow$  6) em polissacáridos, mas não em oligómeros.

Conclui-se, portanto, que um factor muito importante que influi no coeficiente de rendimento de leveduras em relação ao amido é a diferença de amilases produzidas, pois para diferentes rendimentos o crescimento é completado pelas enzimas comerciais, atingindo-se biomassas semelhantes.

Observando o crescimento ou não crescimento de uma população de células após a adição sucessiva de amilases não nativas podemos ter uma ideia do sistema enzimático original de uma determinada levedura que lhe permite hidrolisar o amido e o tipo de dextrinas residuais resultantes dessa mesma hidrólise.

Estamos a tentar caracterizar por outras técnicas os tipos de amilases produzidas por algumas estirpes seleccionadas e os produtos da sua acção no amido.

## REFERÊNCIAS

1. GREENWOOD, C. T. e MILNE, E. A., in *Advances in Carbohydrate Chemistry*, vol. 23, 281-366, Academic Press, London (1968).
2. LODDER, J., *The Yeasts*, 2<sup>nd</sup> ed., North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1970).
3. *Single-Cell Protein II*, pg. 567, ed. Steven R. Tannanbaum e Daniel I. C. Wang, MIT Press, London (1975).
4. WICKERHAM, L. J., LOCKWOOD, L. B., PETTIJOHN, O. G. e WARD, G. E., *J. Bact.* 48, 413 (1944).

## ABSTRACT

Yeasts are used preferentially in the autocatalytic conversion of minerals and organic carbon into single cell protein (SCP) for food and feed. When the organic raw material is a polysaccharide such as cellulose or starch, extracellular hydrolysis has to precede the intracellular conversion process. We have studied the feasibility of converting starch into SCP by the use of yeasts which produce their own extracellular amylases. We determined yield coefficients with respect to starch, expressed as biomass produced per unit mass of starch furnished, in a large number of yeast strains that convert starch. These values depend on the types of amylases the yeasts produce and consequently the extent of starch hydrolysis.

A microbiological assay method was developed which consists in the sequential complementation of the amylases of a growing yeast population with purified amylases of known activity and analysing their effect on the kinetics of growth, the yield coefficient with respect to starch and quantity of residual dextrins.

## OXIDAÇÃO DE MIO-INOSITOL POR DUAS ENZIMAS DE LEVEDURAS

## OXIDATION OF MIO-INOSITOL BY TWO YEAST ENZYMES

1. A oxidação inicial de mio-inositol em leveduras faz-se pelo menos por dois mecanismos distintos.
2. Extractos de *Candida humicola* catalisam a oxidação de mio-inositol para ácido glucurónico por uma inositol oxigenase. Assim, o passo inicial do catabolismo de inositol nesta levedura é semelhante ao que ocorre em rim de rato. Actividade de inositol oxigenase foi também encontrada em estirpes de *C. marina*, *Cryptococcus lactativorus* e *Cr. terreus*.
3. Extractos de *Cryptococcus melibiosum* contêm uma mio-inositol:  $NAD^+$  óxido-redutase que catalisa a oxidação de mio-inositol para cilo-inosose. Nesta levedura o passo inicial é semelhante ao que ocorre em *Aerobacter aerogenes*. Semelhante actividade foi encontrada em estirpes de *Candida curvata*, *Candida sp.*, *Cryptococcus laurentii* var. *laurentii* e *Cr. terreus*.

## 1. INTRODUÇÃO

De entre as cerca de 400 espécies de leveduras actualmente reconhecidas (1,2), 10% contêm estirpes que são capazes de assimilar mio-inositol como única fonte de carbono e de energia, sendo o primeiro passo uma oxidação catalisada por enzimas intracelulares. Estudámos a oxidação inicial de inositol, em extractos de estirpes adaptadas a inositol e representativas de 20 espécies, tendo encontrado dois sistemas enzimáticos. Em estirpes de quatro espécies encontrámos actividade de inositol oxigenase, que foi estudada com mais pormenor em *Candida humicola*. Assim, o catabolismo de mio-inositol nesta levedura é semelhante àquele que ocorre em rim de rato (3), tecidos vegetais (4) e *Schwanniomyces occidentalis* (5).

Em estirpes de cinco espécies encontrámos actividade de uma desidrogenase ligada a  $NAD^+$  e dependente de mio-inositol (6,7). Esta enzima foi estudada em detalhe em *Cryptococcus melibiosum*. Nesta levedura o catabolismo inicial de inositol é semelhante ao que ocorre em *Aerobacter aerogenes* (8).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. PREPARAÇÃO DE CÉLULAS E EXTRACTOS CELULARES

Foram utilizados os seguintes microrganismos da colecção do Instituto Gulbenkian de Ciência: *Aureobasidium pullulans* 4028, *Candida curvata* 3412, *C. humicola* 3394, *C. humicola* 3395, *C. marina* 3019, *C. sp.* 3401, *Cryptococcus difluens* 2872, *Cr. kuetzingii* 3941, *Cr. laurentii* var. *laurentii* 2410, *Cr. melibiosum* 3939, *Cr. terreus* 2859, *Cr. terreus* 3958 e *Wingea robertsii* 3949. Estas estirpes são conservadas em meio sólido com a seguinte composição: mio-inositol (Sigma) 0,5% (p/v), Bacto-peptona (Difco) 1% (p/v), Bacto Yeast Extract (Difco) 0,5% (p/v), Bacto-água 2% (p/v) e água desmineralizada.

As leveduras foram crescidas a 20 °C ou a 25 °C de acordo com as temperaturas máximas de crescimento. Para a preparação de extractos, as leveduras foram crescidas em balões de Erlenmeyer de 2 l com 1 l de meio, de composição idêntica à do meio de conservação (sem água), ao qual foi adicionado um inóculo na fase exponencial, de maneira a obter uma população com uma densidade óptica a 640 nm de 1,0, depois de 20 hrs de incubação, com agitação mecânica, às temperaturas indicadas.

A preparação de extractos celulares para ensaio de inositol oxigenase foi feita da maneira seguinte: a suspensão de células na fase exponencial foi centrifugada a 1800 g durante 10 min para sedimentar as células, seguida de duas lavagens com água desmineralizada a 5 °C. O sedimento húmido depois de pesado foi diluído com igual peso de tampão fosfato de potássio a 0,1M mais glutatona  $5 \times 10^{-4}$  M a pH 7,0. Esta suspensão foi congelada numa prensa de Eaton e deixada no congelador a -10 °C durante 2 hr. A suspensão de células foi comprimida e o homogenado resultante foi centrifugado 40 min a 20000 g a 2 °C. O sobrenadante foi utilizado para os ensaios.

A preparação de extractos celulares para o ensaio de mio-inositol:  $NAD^+$  óxido-redutase e a purificação do enzima foi feita de acordo com Vidal-Leiria e van Uden (7).

## 2.2. ENSAIO PADRÃO DE GLUCOSE OXIGENASE

O ensaio padrão foi feito numa cuvette contendo um volume total de 3 ml, consistindo de tampão fosfato de potássio 16,7 mM mais 0,08 mM glutatona a pH 7,0 e 0,1 ml de extracto celular. A reacção foi iniciada pela adição de mio-inositol 41,6 mM. O consumo de oxigénio foi seguido utilizando um eléctrodo de oxigénio tipo Clark, ligado a um registador Vitatron, tipo UR<sub>400</sub>.

## 2.3. ENSAIO PADRÃO DE MIO-INOSITOL: NAD<sup>+</sup> ÓXIDO-REDUTASE

O ensaio padrão foi feito de acordo com Vidal-Leiria e Van Uden (7).

## 2.4. PREPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO

O produto de inositol oxigenase foi obtido como descrito por Charalampous (3) fazendo a reacção na presença de oxigénio a 30 °C com agitação magnética. Foram tiradas amostras aos 0,5, 10, 20, 30 e 60 min, postas num banho a ferver, durante 2 min e centrifugadas. Porções de 5 µl dos sobrenadantes foram colocadas em papel para cromatografia, Whatman n.º 1, com os seguintes controles: mio-inositol, cilo-inosose, ácido glucurónico, ácido glucurónico + mio-inositol, mistura sem inositol.

Também foram feitas incubações da mistura a reagir, usando diferentes quantidades do extracto celular e deixando incubar nas mesmas condições, durante 60 min.

Cromatografia descendente foi feita com os seguintes solventes: I, butanol-ácido acético-água, 4:1:5 e II, acetona-água, 85:15. As manchas foram reveladas com o reagente de nitrato: acetona (9).

Porções das mesmas amostras foram ensaiadas para a presença de ácido glucurónico pelo método de orcinol (10).

O produto de mio-inositol: NAD<sup>+</sup> óxido-redutase foi obtido como descrito por Bergman e Magasanik (8), fazendo a reacção na presença dum sistema regenerador de NAD<sup>+</sup>, consistindo de diaforase, azul de metileno e oxigénio. Foram retiradas amostras ao longo do tempo e feita cromatografia em papel, descendente, de acordo com Vidal-Leiria e van Uden (4).

## 3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

### 3.1. CANDIDA HUMICOLA

As amostras obtidas a partir das incubações com extractos de *C. humicola* foram preparadas como descrito na secção de MATERIAIS E MÉTODOS. Foram submetidas a cromatografia descendente em papel, usando os solventes I (26 hrs) e II (22 hrs) obtendo-se manchas que tinham o mesmo R<sub>F</sub> de ácido glucurónico.

Nas mesmas amostras tratadas com o reagente de orcinol, houve aumento, ao longo do tempo, de concentração de substâncias que absorvem a 660 nm.

Estes dados levaram-nos a concluir que o passo inicial no catabolismo de mio-inositol em *Candida humicola* consiste na oxidação enzimática de mio-inositol para ácido glucurónico.

Um rastreio das estirpes mencionadas na secção MATERIAL E MÉTODOS revelou a presença de actividade de inositol oxigenase em estirpes de *C. marina*, *Cr. lactivorius* e *Cr. terreus* (tabela 1).

Tabela 1

Oxidação enzimática de inositol por leveduras que o assimilam

NOME	Inositol oxigenase	Inositol: NAD <sup>+</sup> óxido-redutase	Outro mecanismo
<i>Candida humicola</i> 3394	+	-	
<i>Candida humicola</i> 3395	+	-	
<i>Candida marina</i> 3019	+	-	
<i>Cryptococcus lactivorius</i> 3940	+	-	
<i>Cryptococcus terreus</i> 2859	+	-	
<i>Candida curvata</i> 3412	-	+	
<i>Candida</i> sp. 3401	-	+	
<i>Cryptococcus laurentii</i> var. <i>laurentii</i> 2410	-	+	
<i>Cryptococcus melibiosum</i> 3939	-	+	
<i>Cryptococcus terreus</i> 3958	-	+	
<i>Cryptococcus difluens</i> 2872	-	-	?
<i>Cryptococcus kuetzingii</i> 3941	-	-	?
<i>Aureobasidium pullulans</i> 4028	-	-	?
<i>Wingea robertsii</i> 3949	-	-	?

### 3.2. CRYPTOCOCCUS MELIBIOSUM

Amostras contendo mio-inositol oxidado pelo extracto celular em presença de NAD<sup>+</sup> e preparado como indicado na secção de MATERIAL E MÉTODOS foram submetidas a cromatografia descendente, em papel, utilizando quatro solventes diferentes. Obtiveram-se manchas com o mesmo R<sub>F</sub> de cilo-inosose. Estes resultados levaram à conclusão que o primeiro passo no catabolismo inicial de *Cryptococcus melibiosum* consiste na oxidação enzimática de mio-inositol para cilo-inosose.

Os nossos resultados quanto à purificação e cinética deste enzima já foram publicados (7).

Actividade semelhante foi encontrada em estirpes das espécies *C. curvata*, *C. sp.*, *Cr. laurentii* var. *laurentii* e *Cr. terreus* (tabela 1).

Em estirpes das seguintes espécies assimiladoras de inositol *Cr. difluens*, *Cr. kuetzingii*, *Aureobasidium pullulans* e *Wingea robertsii* não foi possível detectar nenhum destes dois mecanismos descritos (tabela 1).

### AGRADECIMENTO

A assistência técnica de Teresa Plácido é apreciada.

### REFERÊNCIAS

- LODDER, J., The Yeasts, 2<sup>a</sup> ed., pp. 166-1352, North-Holland Publishing Company, Amsterdam e Londres (1970).
- BARNETT, J. A. e PANKHURST, R. J., A New Key to the Yeasts, North-Holland Publishing Company, Amsterdam e Londres (1974).
- CHARALAMPOUS, F. C., J. Biol. Chem. 234, 220-227 (1959).

4. LOEWUS, F. A. e KELLY, S., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 48, 421-425 (1962).
5. SIVAK, A. e HOFFMAN-OSTENHOF, O., Biochim. Biophys. Acta 53, 426-428 (1961).
6. VIDAL-LEIRIA, M., Arq. Port. Bioquím. 12, 403-404 (1969/1970).
7. VIDAL-LEIRIA, M. e VAN UDEN, N., Biochim. Biophys. Acta 293, 295-303 (1973).
8. BERMAN, T. e MAGASANIK, B., J. Biol. Chem. 241, 800-806 (1966).
9. TREVELYAN, W. E., PROCTER, D. P. e HARRISON, J. S., Nature 166, 444-445 (1950).
10. MEJBAUM, W., Z. Physiol. Chem. 258, 117 (1939).

#### ABSTRACT

1. Initial oxidation of myo-inositol in yeasts is catalized by at least two distinct mechanisms.
2. Cell free extracts of *Candida humicola* catalyze the oxidation of myo-inositol to glucuronic acid. Thus the initial step of myo-inositol catabolism appears to be similar to that in rat kidney. Inositol oxygenase activity was also found in strains of *C. marina*, *Cryptococcus lactativorus* and *Cr. terreus*.
3. Cell free extracts of *Cryptococcus melibiosum* have a myo-inositol:  $NAD^+$  oxidoreductase which catalyzes the oxidation of myo-inositol to scyllo-inosose. In this yeast the initial step is similar to that in *Aerobacter aerogenes*.  $NAD^+$ -dependent inositol dehydrogenase was also found in strains of *Candida curvata*, *Candida sp.*, *Cryptococcus laurentii* var. *laurentii* and *Cr. terreus*.

J. P. CARDOSO

A. N. EMERY

Department of Chemical Engineering  
University of Birmingham  
Birmingham  
U. K.

## SOME PROCESSES FOR THE IMMOBILISATION OF AMYLOGLUCOSIDASE ON NON-POROUS SUPPORTS

---

## ALGUNS PROCESSOS PARA IMOBILIZAÇÃO DE AMILOGLUCOSIDASE EM SUPPORTES SÓLIDOS NÃO POROSOS

*Some processes are described for the immobilisation of amyloglucosidase on a non-porous glass support using the ability of a film of imperfectly crystallised TiO<sub>2</sub> to link the enzyme through various compounds that can act as bridges.*

*The effect on the stability of the preparations of the state of this TiO<sub>2</sub> film is shown. Also shown is the effect of cross linking the enzyme after coupling.*

*The potential applicability of the various preparations is compared considering stability and kinetic constants.*

*A linear model to correlate the activity decay of the preparations with the operation time is described and a new approach to the determination of the kinetic constants of an immobilised enzyme is outlined.*

## 1. INTRODUÇÃO

Enzymes are biological catalysts of very high efficiency and in their soluble form have found many industrial applications as in food and beverage manufacturing, food stuff preservation, detergents, diagnostic aids etc.

A more recent development has been the concept of immobilising enzymes, thus retaining the catalyst within the reactor system for reuse, rather than losing the enzyme with the product.

The use of immobilised (insoluble) enzymes has, however, been limited due to the difficulties not only of finding suitable immobilisation methods but also suitable carriers.

The main interest in water insoluble enzyme derivatives stems from their possible use as specific catalysts in research and industry.

The carbohydrate syrup industry is perhaps the most widely explored area for the application of immobilised enzymes. The production of sweet syrups from inexpensive corn starch syrups by means of an immobilised glucose isomerase competes well with the production of invert sugar from the more expensive sucrose. This process can be linked with the production of dextrose by an immobilised amyloglucosidase (AG).

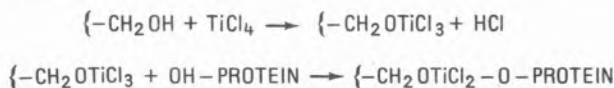
The methods for the attachment of enzymes to insoluble supports may be divided in the following groups according to Katchalski (1972) (1):

- 1 – Enzymes Immobilised by adsorption
- 2 – Enzymes Immobilised by Occlusion in Cross linked Polymeric Matrices.
- 3 – Enzymes Immobilised by Covalent Binding
- 4 – Enzymes Immobilised by Intermolecular cross-linking.

A further method of coupling several enzymes to a variety of supports was worked out by Novais (1971) (2). The so called Metal Link Method, by its simplicity and inexpensiveness, is well suited to render enzymes insoluble although it has been applied principally to organic supports by the above author.

In this method the coupling of the enzyme is achieved by means of transition metal salts. The most commonly used transition metal salt is TiCl<sub>4</sub>, but other salts can be employed. The activation procedure consists of steeping the support in a solution of the transition metal salt followed by drying and washing steps. Enzyme coupling is achieved by contacting the support with the enzyme, usually in a buffer solution.

For the case of TiCl<sub>4</sub>, a proposed mechanism for the process has been:

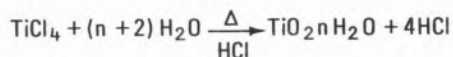


The stability of the linkage formed is questionable and it may be somewhat pH dependent (Weetall (1974) (3)).

Revel Chion (1975) (4) was unable to apply the Metal Link Method to lead glass particles. In his attempts he observed that lead glass (and other types of glass) could be coated with a layer of imperfectly crystallised TiO<sub>2</sub> after a refluxing period with TiCl<sub>4</sub>, provided the glass particles had first been subjected to an etching process.

This process consists in a refluxing period with a 15% solution of

TiCl<sub>4</sub> in HCl, probably according to the reaction:



This TiO<sub>2</sub> may contain reaction intermediates including hydrous oxides, oxychlorides and chlorides and it behaves differently from crystallised TiO<sub>2</sub>.

Revel Chion (1975) (4) proposed this imperfectly crystallised TiO<sub>2</sub> as responsible for the bonding of enzyme in the Metal Link Method using TiCl<sub>4</sub> as activator since the drying step in this method was likely to convert the TiCl<sub>4</sub> into TiO<sub>2</sub>. However, his attempts to obtain «stable preparations»\* by linking amyloglucosidase directly to the TiO<sub>2</sub> coated glass failed. As a consequence he developed a new process in which the TiO<sub>2</sub> coated glass was coated with 5-amino-salicylic acid (5ASA) which after diazotization was able to link the enzyme through the diazo linkage. This process, developed jointly by the Chemistry and Chemical Engineering Departments at Birmingham is to be described in further detail elsewhere (Cardoso, Chaplin, Emery, Kennedy and Revel-Chion (1976)).

Recent published work (Charles et al. (1975) (5), Thornton et al. (1975) (6) and Messing (1974) (7)) has confirmed, however, that the Metal Link Method can be used directly with many inorganic supports, often giving better results than more complicated and expensive processes. Moreover, we have now developed improved techniques by which the Metal Link Method can in fact be used successfully on prepared glass particles.

In the work here reported these and several further processes for coupling amyloglucosidase to TiO<sub>2</sub> coated lead glass are used.

Following a study of Revel Chion's method it was observed that active and reasonably stable preparations could be obtained without diazotising the 5ASA-coated glass. This process may be similar to that of Barker and colleagues (1974) (8).

Further it was observed that SnCl<sub>2</sub>, one of the activators used by Novais could be linked to the TiO<sub>2</sub> coated glass and therefore some preparations were performed using this activator. Tannic acid is a compound which gives stable complexes with several proteins. Stanley and Olson (1973) (9) used this compound to bind several enzymes, obtaining Tannic acid - enzyme complexes which were further cross-linked with glutaraldehyde. We observed that Tannic acid could be linked to the TiO<sub>2</sub> coated glass and that the coated support could afterwards link amyloglucosidase giving active preparations.

For some of the preparations reported the effect on stability of heating the TiO<sub>2</sub> coated glass at a temperature of 600 °C is shown. Also shown for some preparations is the effect on stability of cross-linking the enzyme after coupling.

The operational stability of the preparations is assessed and correlations of activity with time according to the normal exponential decay equation and by a linear decay equation are compared. A new approach to the study of the kinetic behaviour and the determination of kinetic constants of an immobilised enzyme is outlined.

## 2. DECAY EQUATIONS

The operational stability of immobilised enzymes at given conditions is often described by the exponential equation:

$$\frac{dE}{dt} = -k_d E \quad (1)$$

or

$$E = E_0 e^{-k_d t} \quad (2)$$

It is usual to report the operational stability of an immobilised enzyme by indicating its half-life, defined by:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (3)$$

$$\text{where } k_d = \frac{1}{t_f} \ln(E_0/E_f) \quad (4)$$

The mean activity of the preparation in the time interval 0-t is defined by:

$$E = 1/t \int_0^t E dt = \frac{-E_0}{t k_d} [1 - e^{-k_d t}] \quad (5)$$

However, we have found repeatedly that the decay of our preparations is much more closely described by the linear equation:

$$E = \frac{E_0}{1 + Kt} \quad \left( \frac{E_0}{E} = 1 + Kt \right) \quad (6)$$

The parameters equivalent to those of equations (1) are then:

$$t_{\frac{1}{2}} = 1/K \quad \left( t_{1/m} = \frac{m-1}{K} \right) \quad (7)$$

$$K = \left( \frac{E_0}{E_f} - 1 \right) / t_f \quad (8)$$

$$\bar{E} = \frac{E_0}{Kt} \ln(1 + Kt) \quad (9)$$

The ratio of the values of E(t) given by equations (1) and (6) depends on the value of E<sub>0</sub>/E<sub>f</sub> and is shown in fig. 1

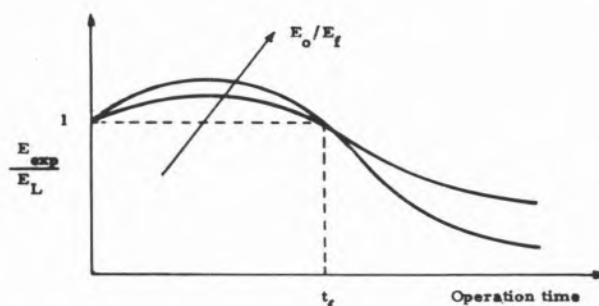


Fig. 1

\* Preparations with no detectable protein loss during activity determinations.



### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. REAGENTS

Amyloglucosidase was a commercial preparation supplied by ABM Chemicals Limited, and the lead glass used as support was ballottini supplied by Jencons. 5A mino-salicylic acid and Titanium Tetrachloride (15% solution in 15% HCl) were of technical grade. All the other reagents used were either of Lab. Reagent or ANALAR grade.

#### 3.2. PREPARATION OF THE SUPPORT

##### 3.2.1. FRESH $TiO_2$ COATED GLASS

Lead glass is first treated at 100 °C (1.4w/v) with a 4% solution of EDTA (di Na salt), pH 10 during 48 hours to remove part of the lead. Afterwards the etched glass is left soaking in 1/1 solution of  $H_2SO_4$  /water at room temperature for 5 days, washed and refluxed 5 hours with a 15% solution of  $TiCl_4$  in HCl according to the process developed by Revel Chion (1975) (4).

##### 3.2.2. HEATED $TiO_2$ COATED GLASS

An 8 hours heating step at 600 °C may be applied to the coated glass in order to obtain a more durable carrier. However, this was often observed to affect adversely the stability of the preparations.

#### 3.3. PURIFICATION OF AMYLOGLUCOSIDASE

Liquid crude amyloglucosidase was diluted to 1/9 with 0.02 M pH 4.5 sodium acetate buffer. To this was added 1.5 volumes of isopropanol. The precipitate was collected, reprecipitated once and dissolved in the appropriate volume of sodium acetate buffer.

##### 3.3.1. ASSAY OF SOLUBLE AND IMMOBILISED AMYLOGLUCOSIDASE

Both soluble and insoluble enzymes were assayed for activity at 45 °C in a 1% soluble starch solution in a 0.02 M pH 4.5 sodium acetate buffer. For the soluble enzyme the reaction was stopped by bringing the pH to 12 with NaOH solution.

A unit of activity is defined as the amount of enzyme that liberates reducing sugars equivalent to  $1\mu$  mole/min from the above solution at 45 °C. The determination of glucose was done according to the Nelson method.

#### 3.4. OPERATIONAL STABILITY

The operational stability of the preparations was assessed in a draw and fill basket reactor in which the 1% starch solution at 45 °C, pH 4.5 was replaced after each activity determination.

#### 3.5. PREPARATION OF THE IMMOBILISED ENZYMES

##### 1 - AG (5ASA- $TiO_2$ -Lead Glass)

$TiO_2$  coated glass (fresh and heated) is refluxed during 2 hours with a 5% solution of 5ASA in 1 N HCl, washed with sodium acetate buffer and coupled with enzyme.

##### 2 - AG ( $SnCl_2$ - $TiO_2$ -Lead Glass)

$TiO_2$  coated glass (fresh or heated) is stirred during 2 hours with a 2% solution of  $SnCl_2$  in distilled water at 45 °C, washed with sodium acetate buffer and coupled with the enzyme. Cross linking is achieved by reacting the preparation with a 5% solution of glutaraldehyde in 0.1M  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  pH 7 for 2 hours at 0 °C.

##### 3 - AG (Tannic acid-Lead Glass)

Fresh  $TiO_2$  coated glass is stirred during 2 hours with a 4% solution of Tannic acid in distilled water at 45 °C, washed with sodium acetate buffer and coupled with the enzyme. Cross linking is achieved as above.

##### 4 - AG ( $TiO_2$ -Lead Glass)

Fresh  $TiO_2$  coated glass is directly coupled with enzyme. Cross linking is achieved as before.

In all the immobilised enzyme preparations, the coupling with enzyme was performed at 0-4 °C. Coupling time was 4 hours. The characteristics of the enzyme solution were as follows:

Volume of Enzyme/bulk of glass volume : 2

Units/ml : 4700

Protein content (mg/ml) : 81.5

Units/mg Protein : 57.9

The preparations were washed twice with 0.02 M pH 4.5 sodium acetate buffer and 0.02 M pH 4.5 sodium acetate buffer 1 N in NaCl. Afterwards a 6 M urea solution washing step (60 minutes exposure) was applied followed by another washing with sodium acetate buffer.

### 4. RESULTS AND CONCLUSIONS

In figs. 2 to 6 we present the operational stability of a number of immobilised enzymes performed according to the principles outlined. In all the figs. the linear and exponential decay equations are compared as to fit of the experimental values of activity/operation time.

Despite the washing system used after the enzyme coupling nearly all the preparations still displayed an unstable behaviour in the early stages of operation. About 10-20% of the enzyme initially present in the preparation was weakly adsorbed. The loss of active enzyme was detected by removing the preparation from the substrate solution used to determine the activity and recording any continuing reaction.

However, after a short period of operation - a few hours, depending on the particular preparation - such reaction was no longer detectable. Consequently, the initial activity taken for the preparations was obtained either from the decay curves that fitted better the experimental points at  $t = 0$  as in figs. 2, 3 and 4 or from a measured value after a storage period of a few days as in figs. 5 and 6.

In table 1 we compare the stability of the preparations using the  $t_{1/2}$  and  $t_{1/10}$  values calculated from the linear and exponential decay equations. Also shown are the initial activities of the preparations. In table 2 we present the kinetic constants of the immobilised preparations,  $K_m^1$  and  $K_2^1$  calculated by the Lineweaver-Burk plot.

The experimental results indicate that preparations done on fresh  $TiO_2$ -Lead Glass (with 5 ASA and  $SnCl_2$ ) display a higher stability

than their counterparts done on heated  $TiO_2$ -Lead Glass. This is probably a consequence of the different structure of the  $TiO_2$  film after the heating.

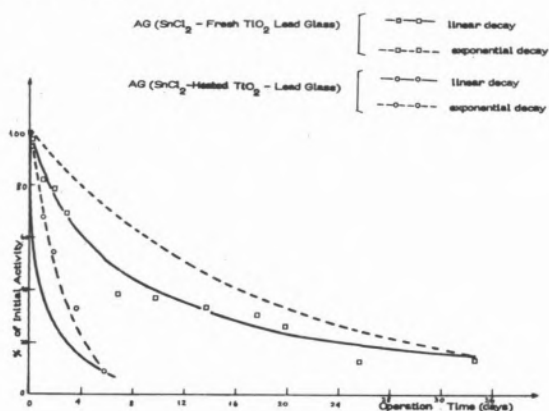


Fig. 2

Operational Stability of Amyloglucosidase Linked to 5 ASA -  $TiO_2$  - Lead Glass

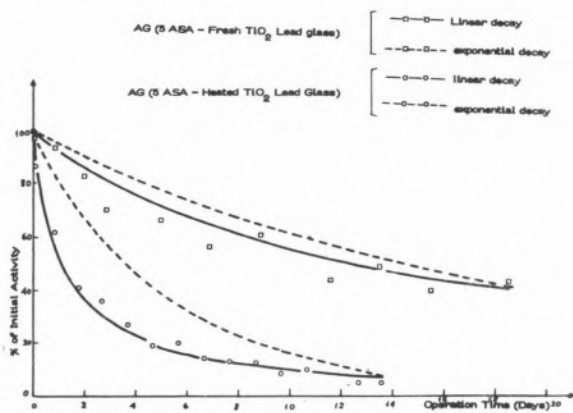


Fig. 3

Operational Stability of Amyloglucosidase Linked to  $SnCl_2$ - $TiO_2$  - Lead Glass

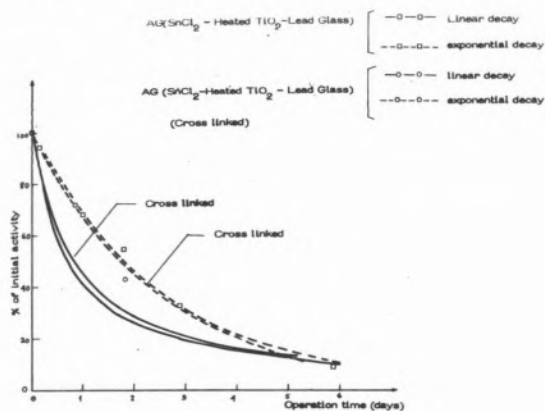


Fig. 4

Operational Stability of Amyloglucosidase Linked to  $SnCl_2$ -Heated  $TiO_2$  - Lead Glass

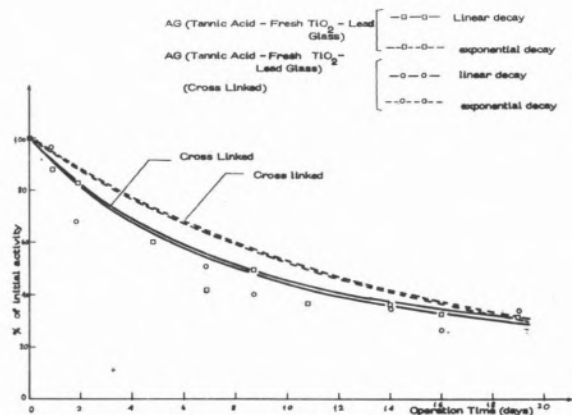


Fig. 5

Operational Stability of Amyloglucosidase Linked to Tannic Acid - Fresh  $TiO_2$  - Lead Glass

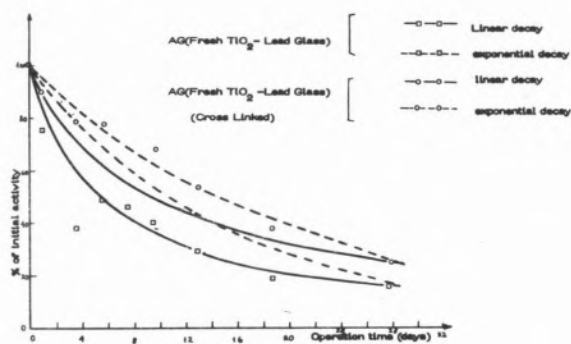


Fig. 6

Operational Stability of Amyloglucosidase Linked to Fresh  $TiO_2$  - Lead Glass

The effect of cross linking the bound enzyme seems to be unpredictable. In respect of stability it may be observed in figs. 4 and 5 that the stability of the «normal» preparation and that of the cross-linked preparation are substantially the same. On the other hand, in fig. 6 it can be seen that the cross-linking step is responsible for a substantial increase in stability. This can also be seen in table 1. Concerning activity the cross-linking effect resulted in a retention of a higher level of activity for the preparations AG ( $SnCl_2$ -Heated  $TiO_2$ -Lead Glass) and AG(Tannic Acid-Fresh  $TiO_2$ -Lead Glass) and in a decrease for the preparation AG(Fresh  $TiO_2$ -Lead Glass). The  $K_m^1$  and  $k_2^1$  values slightly decreased with the cross linking effect.

The fitting of the experimental points of activity versus operation time for most but not all preparations is better by the linear decay equation than by the exponential decay equation. Thus the underlined figures in table 1 are likely to represent the  $t_{1/2}$  and  $t_{1/10}$  parameters for the preparations.

Accordingly the most stable preparations are AG(Fresh  $TiO_2$ -Lead Glass) (cross-linked), AG(Tannic Acid-Fresh  $TiO_2$ ) (with or without the cross-linking step) and AG(5ASA-Fresh  $TiO_2$ -Lead Glass).

Besides stability (and level of activity) other criteria for the comparison of immobilised enzyme preparations are the kinetic constants. If the preparations follow the Michaelis-Menten kinetic

equation:

$$V = \frac{k_2^1 ES}{K_m^1 + S} \quad (10)$$

then the parameters that characterise them at given conditions of temperature, pH etc. are  $k_2^1$ ,  $K_m^1$  and  $E$  and it is desirable to have high  $k_2^1$  values, low  $K_m^1$  values and high  $E$  values. The values presented in table 2 allow us to conclude that  $K_m^1$  and  $k_2^1$  are similar for the preparations AG(Fresh  $TiO_2$  - Lead Glass) and AG(Tannic Acid-Fresh  $TiO_2$  - Lead Glass) but the  $K_m^1$  value is somewhat higher for the preparation. AG(5ASA-Fresh  $TiO_2$  - Lead Glass) whereas the  $k_2^1$  value is lower. The activity level achieved for all the preparations is, of course, low due to the low surface area available of the non-porous support used, but it can be substantially increased by using porous supports.

Table 1

Comparison of operational stabilities

PREPARATION	$E_0$ (Unit/Gram)	$t_{1/2}$ (Days)		$t_{1/10}$ (Days)	
		Linear	Expon.	Linear	Expon.
AG (5ASA - Fresh $TiO_2$ - Lead Glass)	0.640	12.7	14.3	114.2	47.4
AG (5ASA - Heated $TiO_2$ - Lead Glass)	0.673	1.1	3.7	10.2	12.3
AG (SnCl <sub>2</sub> - Fresh $TiO_2$ - Lead Glass)	1.207	6.1	12.7	54.9	42.1
AG (SnCl <sub>2</sub> - Heated $TiO_2$ - Lead Glass)	0.994	0.6	1.8	5.8	5.8
AG (SnCl <sub>2</sub> - Heated $TiO_2$ - Lead Glass) (CROSS-LINKED)	1.450	0.7	1.7	6.8	5.6
AG (Tannic acid - $TiO_2$ - Lead Glass)	0.550	7.8	10.7	70.3	35.4
AG (Tannic acid - $TiO_2$ - Lead Glass) (CROSS-LINKED)	1.090	8.3	11.0	74.4	36.6
AG (Fresh $TiO_2$ - Lead Glass)	1.230	5.2	10.5	46.9	34.8
AG (Fresh $TiO_2$ - Lead Glass) (CROSS-LINKED)	0.468	9.4	14.0	84.4	46.6

Table 2

Kinetic constants of the immobilised enzymes

PREPARATION	$K_m^1$ (g/l)	$k_2^1$ (mole / min. Unit)
AG (5ASA - Fresh $TiO_2$ - Lead Glass)	4.31	1.28
AG (SnCl <sub>2</sub> - Fresh $TiO_2$ - Lead Glass)	4.87	1.49
AG (Tannic Acid - Fresh $TiO_2$ - Lead Glass)	4.61	1.46
AG (Tannic Acid - Fresh $TiO_2$ - Lead Glass) (CROSS-LINKED)	3.36	1.29
AG (Fresh $TiO_2$ - Lead Glass)	3.58	1.36
AG (Fresh $TiO_2$ - Lead Glass) (CROSS-LINKED)	3.36	1.34

The determination of the kinetic constants by the Lineweaver-Burk plot implies the use of a batch reactor and several different initial substrate concentrations. The translation of such derived constants to the continuous flow reactor context must be approached with caution. Apart from an obvious reluctance to equate data obtained under unsteady state conditions with a steady state situation, one must also be particularly aware that the normal determination is dependent on the measurement of initial reaction rates. Thus in the working context it is even possible that, for example,

due to inhibition, the basic Michaelis-Menten Kinetics are no longer applicable. These considerations are quite separate from those widely discussed elsewhere of the influence of mass transfer and support effects on the enzyme reaction.

However, if these latter effects can be neglected, then the following forms of the integrated equations for the Batch, PF and CST reactors based on a Michaelis-Menten kinetic equation may be derived (Cardoso (1976) (10))

$$\text{Batch Reactor} \quad \frac{Et}{x} = \frac{V}{k_2^1} \left[ S_0 + K_m^1 \left| \frac{\ln(1-x)}{x} \right| \right] \quad (11)$$

$$\text{Plug Flow Reactor} \quad \frac{E}{Qx} = \frac{1}{k_2^1} \left[ S_0 + K_m^1 \left| \frac{\ln(1-x)}{x} \right| \right] \quad (12)$$

$$\text{CST Reactor} \quad \frac{E}{Qx} = \frac{1}{k_2^1} \left[ S_0 + K_m^1 \frac{1}{1-x} \right] \quad (13)$$

which are all of the form

$$F_1(E, x, Q \text{ (or } t)) = \alpha + \beta F_2(x) \quad (14)$$

For a particular immobilised enzyme system operating in a given reactor type within a complete range of conversions a plot of  $F_1$  versus  $F_2$  will give information on its behaviour. If the system follows the Michaelis-Menten kinetic equation then the kinetic constants can be readily calculated; (see figure 7) and their possible variation with the operating variables, as for instance the substrate concentration, determined. The same procedure can be used with all the types of reactors.

On the other hand, deviations from the Michaelis-Menten equation will be readily detectable.

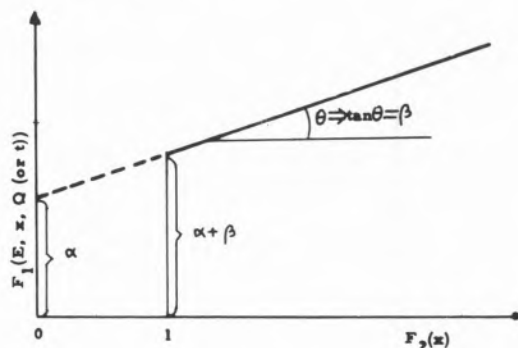


Fig. 7

## NOMENCLATURE

- $E$  Enzyme concentration ( $ML^{-3}$ ) or total enzyme activity (Units)
- $\bar{E}$  Mean enzyme activity
- $E_{exp}$  Enzyme activity given by exponential decay equation (Units)

$E_f$	Enzyme activity at the end of an operation time $t_f$ (Units)
$E_L$	Enzyme activity given by the linear decay equation (Units)
$E_0$	Initial enzyme activity (Units)
$K$	Decay rate for enzyme deactivation ( $t^{-1}$ )
$k_d^1$	First order velocity constant of deactivation ( $t^{-1}$ )
$k_2^1$	Reaction rate constant for an immobilised enzyme ( $t^{-1}$ )
$K_m^1$	Michaelis-Menten constant for an immobilised enzyme ( $ML^{-3}$ )
$m$	Integer
$Q$	Flow rate ( $L^3 t^{-1}$ )
$S$	Substrate concentration ( $ML^{-3}$ )
$S_0$	Initial substrate concentration
$t$	time
$V$	Volume of reactor ( $L^3$ )
$V$	Velocity of enzyme reaction ( $ML^{-3} t^{-1}$ )
$x$	Fractional conversion, dimensionless
$\alpha, \beta$	Parameters in equation (14)

This work was supported by a grant from the Instituto de Alta Cultura, Lisboa.

#### REFERENCES

1. KATCHALSKI, E., Proc. IV IFS: Fermentation Technology Today, 353 (1972).
2. NOVAIS, J. M., Ph. D. Thesis, University of Birmingham (1971).
3. WEETALL, H. H., in «Immobilised Enzymes for Industrial Reactors», Academic Press, New York (1975).
4. REVEL CHION, L. P., Ph. D. Thesis, University of Birmingham (1975).

5. CHARLES M., COUGHLIN, R. W., PARACHURI E. K., ALLEN B. R. and HASSELBERGER F. X., Biotechnol. Bioeng. 17, 203 (1975).
6. THORNTON D., FLYNN A., JOHNSON D. B. and RYAN P. D., Biotechnol. Bioeng. 17, 1679 (1975).
7. MESSING, R. A., Biotechnol. Bioeng., 16, 1419 (1974).
8. BARKER, S. A., KENNEDY, J. F. and EPTON, J., U. S. Patent 3,794,563 February 26 (1974).
9. STANLEY, W. L. and OLSON, A. C., U. S. Patent 3,436,231 May 29 (1973).
10. CARDOSO J. P., M. Sc. Thesis, University of Birmingham (1976).

#### RESUMO

*Descrevem-se alguns processos para a imobilização da amiloglucosidase sobre um suporte de vidro não poroso, usando um filme de  $TiO_2$  imperfeitamente cristalizado para ligar a enzima por via de vários compostos que actuam como pontes.*

*Mostra-se o efeito do estado deste filme de  $TiO_2$  sobre a estabilidade das preparações. Também é mostrado o efeito da reticulação de moléculas de enzima após a imobilização.*

*A aplicabilidade potencial das várias preparações é comparada, considerando-se as constantes cinéticas e de estabilidade.*

*Descreve-se um modelo linear que correlaciona o decaimento da actividade das preparações com o tempo de operação.*

*É também proposta uma nova forma de determinação das constantes cinéticas de um enzima imobilizado.*

J. P. CARDOSO

A. N. EMERY

Department of Chemical Engineering  
University of Birmingham  
Birmingham  
U. K.

# A STUDY OF THE EFFECT OF DISPERSION ON THE ENZYMATIC CONVERSION OF STARCH TO GLUCOSE IN A SMALL PILOT PLANT FLUIDISED BED REACTOR

## ESTUDO DO EFEITO DE DISPERSÃO NA CONVERSÃO ENZIMÁTICA DE AMIDO EM GLUCOSE NUM REACTOR DE LEITO FLUIDIZADO À ESCALA PILOTO

*The effects of dispersion on the conversion of starch to glucose by amyloglucosidase immobilised on glass beads (ballotini) in a small pilot plant fluidised bed reactor are theoretically studied. This study indicates that, using the correlation of Chang and Wen (1968) to calculate the dispersion number in the reactor, no substantial differences in conversions exist between the dispersed plug flow model and the ideal plug flow model. Using the correlation of Bruinzel (1962) to calculate the dispersion number however, there are some differences between the conversions of the dispersed plug flow and those of the ideal plug flow model.*

## 1. INTRODUCTION

The use of immobilised enzymes as industrial catalysts represents an increasingly important aspect of heterogeneous catalysis. Enzymatic reactions are somewhat complex in their kinetic characteristics, the basic reaction rate equation (known as the Michaelis-Menten equation)

$$V = \frac{k'_2 E \cdot S}{K'_m + S} \quad (1)$$

where

- $k'_2$  is a kinetic constant
- $K'_m$  the Michaelis-Menten constant
- $E$  enzyme concentration or activity (units)
- $S$  substrate concentration

often being subjected to modification by inhibitory and other effects. For these reasons the choice of reactor configuration is not always straightforward. Further limitations are imposed on reactor design by mass and heat transfer requirements, the need to optimise catalyst life and by practical considerations such as the nature of the feed material, etc.

Immobilised enzymes are already extensively used in the carbohydrate syrup industry, for the manufacture of fructose from glucose, using immobilised glucose isomerase. However, the glucose is still produced by enzymatic hydrolysis of starches using batch methods with the enzyme in solution. Practical progress with an immobilised enzyme has been hampered by factors such as the presence of suspended solids causing blockage in beds and filters. Furthermore to show commercial advantage very high conversions to glucose must be achieved, without the formation of retrograded by-products. Conversions of 90% are relatively simple to achieve but better than 95% must be achieved for commercial success.

At high conversions the reaction is tending to the first order rate control regime and hence a plug-flow reactor would appear desirable. Packed beds have demonstrated disadvantages in blockage and mass transfer limitations and we have therefore been concerned with the use of fluidised beds to achieve high conversions of starch to glucose using a fungal amyloglucosidase immobilised on rigid inorganic carriers. However, the degree of mixing prevailing in the reactor can affect adversely the conversion (4,5) and offset the advantages of this reactor in comparison with the fixed bed reactor.

Here we consider the prediction of conversion in a pilot plant reactor, using measured fluidisation parameters and published predictions of the axial dispersion effects occurring in fixed and fluidised beds.

Non porous glass beads are used as enzyme supports (diameter 0.254 mm  $\rho_s = 2.925 \text{ g/cm}^3$ ). Elsewhere we describe methods for the attachment of enzymes to such particles (6). Such beads would in practice be unsuitable since the activity/unit weight is low. However, we used them for this study in order to avoid the internal diffusion effects that would be obtained with more suitable porous materials. We were therefore restricted to low substrate concentrations in order to achieve reasonable conversions within the complete flow range of the reaction system. This is however the range of importance, as shown above. At low starch concentrations not only can the dispersed plug flow model equation be analytically solved since the rate expression according to a Michaelis-Menten kinetic becomes first order if  $S \ll K'_m$ , but also the differences between

conversions of the extreme models (PF and CST reactors) increase.

## 2. THEORY

Models for the plug flow and CST reactors are obtained by using the fundamental reactor equations for the respective reactor and the Michaelis-Menten equation. For a liquid fluidised bed reactor the dispersed plug flow model proposed by Levenspiel (1972) (3) has been used by Kobayashi and Moo-Young (1971) (4) and Revel Chion (1975) (5) but its applicability has not been tested. This model is based on the concept of mixing in an analogous manner to molecular diffusion governed by Fick's law and gives conversions in between those of the plug flow and CST reactors, depending on the degree of mixing prevailing in the reactor.

Generally a certain amount of backmixing is encountered in all non ideal continuous reactor but, visually if nothing else, one would expect it to be important for the fluidised bed reactor. The dispersion number  $D_v/vL$  where  $L$  is the bed height,  $v$  the fluid velocity and  $D_v$  the dispersion coefficient describes quantitatively the mixing effect.

Chang and Wen (1968) (1) have developed the following correlation for the Peclet number  $N_{Pe}$  for a fixed and fluidised bed,

$$\epsilon N_{Pe} / \chi = 0.20 + 0.011 Re^{0.48} \quad (2)$$

where

$$N_{Pe} = \frac{d_p v}{D_v} = \frac{d_p U}{D_U}$$

and

- $d_p$  particle diameter (L)
- $v$  interstitial velocity ( $Lt^{-1}$ )
- $U$  superficial velocity ( $Lt^{-1}$ )
- $D_v$  effective longitudinal dispersion coefficient based on interstitial velocity ( $L^2 t^{-1}$ )
- $D_U$  effective longitudinal dispersion coefficient based on superficial velocity ( $L^2 t^{-1}$ )
- $\chi$  1 for fixed bed data,  $Re_{mf}/Re$  for fluidised bed data, dimensionless

The relationship  $\epsilon N_{Pe} / \chi$  covers the range of  $\epsilon = 0.4$  to  $0.8$  and particle density range upto  $8.07 \text{ g/cm}^3$ .

Hence may be derived:

$$\frac{D_v}{vL} = \frac{D_U}{UL} = \frac{d_p}{L} \cdot \frac{1}{N_{Pe}} = \frac{d_p}{L} \times \left[ \frac{1}{(0.20 + 0.011 Re^{0.48} \chi / \epsilon)} \right] \quad (3)$$

## 3. DETERMINATION OF A RANGE OF FLOWS ACROSS THE REACTOR

A flow diagram of the fluidised bed reactor used is shown in fig. 1. A relationship between the flow across the reactor and the voidage of the bed was determined for the glass support used, with water at  $45^\circ\text{C}$ , and the following equation, of the form  $U = U_i \epsilon^n$  according to Richardson (1971) (7), was obtained:

$$U = 4.639 \epsilon^{3.374} \quad (\text{cm/s}) \quad (4)$$

with

$$U_{mf} = 0.155 \quad (\text{cm/s}) \quad (5)$$

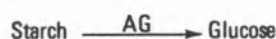
Due to the height of the available reactor  $L$ , ( $L_{max} = 85 \text{ cm}$ ) the flow rate through the reactor depends on the weight of glass with which the reactor is loaded. In order to have the maximum number of units of enzyme activity within the reactor to compensate for the low specific activity of the non porous immobilised enzyme preparations but at the same time allowing for a wide range of bed voidages to be covered the weight of glass was fixed at  $1500 \text{ g}$ . For this weight of glass and using equation (4) the following range of flows through the reactor and appropriate bed voidages were calculated.

Table 1  
Range of flow (l/h) across the reactor and corresponding bed voidages for a loading of  $1500 \text{ g}$  glass particles

$Q$ (l/h)	$\epsilon$	$L$ (cm)
0	0.365	45.3
10 ( $Q_{mf}$ )	0.365	45.3
74.5 ( $Q_{max}$ )	0.662	85.3

## 4. DERIVATION OF THE PLUG FLOW AND CSTR MODEL EQUATIONS

For starch hydrolysis with amyloglucosidase (AG) the kinetic constant in equation (1) are normally determined from measurements of the rate of product formation (ie. glucose), though such constants are more properly defined in terms of the substrate. Thus the rate expression according to Michaelis-Menten kinetics for the non substrate inhibited reaction,



can be written as:

$$V (\mu \text{ mole glucose/min}) = k'_2 E_W W \frac{C_S}{K'_m + C_S} \quad (6)$$

where

- $C_S$  starch concentration in g/l
- $E_W$  specific activity of the immobilised enzyme preparation in Units/gram
- $k'_2$  kinetic constant  $\frac{\mu \text{ mole/min}}{\text{Unit}}$
- $K'_m$  Michaelis-Menten constant g/l

Converting equation (6) to g mole glucose produced per hour we obtain:

$$(-r'_G) = \frac{1}{W} \frac{dNG}{dt} = k'_2 E_W \frac{C_S}{K'_m + C_S} \quad (7)$$

where

$$k_2'' = 10^{-6} \cdot 60 k_2'$$

$N_G$  = g mole of glucose

$(-r'_G) =$  (g mole glucose/h g support)

The reaction rate as derived (equation 7) gives us the rate of glucose produced (g mole/h)/g support. In order to be able to use the fundamental reactor equations one needs to convert this into a rate of starch disappearance.

Since for each  $n$  mole of glucose formed there is one mole of starch consumed the relationship between the two rates is simply:

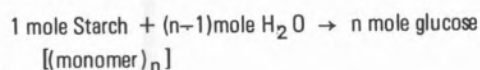
$$\left(-\frac{1}{W} \frac{dN_S}{dt}\right) = \frac{1}{n} \left(\frac{1}{W} \frac{dN_G}{dt}\right) = \frac{1}{n} k_2'' E_W \frac{C_S}{K'_m + C_S} \quad (8)$$

where

$n$  = number of g mole of glucose produced per each g mole of starch consumed

$$\left(-\frac{1}{W} \frac{dN_S}{dt}\right) = \text{g mole of starch consumed per hour and g of support (g mole/h g support)}$$

However the starch molecular weight  $[M.W.]_{\text{Starch}}$  is unknown and therefore so is  $n$ . We can however derive a simple relationship which will enable us to overcome this difficulty. If one considers the polymer starch which is made up of glucose units, its hydrolysis to glucose can be written as:



Hence

$$[M.W.]_{\text{Starch}} = n \cdot 180 - (n-1) \cdot 18$$

and

$$\frac{[M.W.]_{\text{Starch}}}{n} = [M.W.]_{\text{Monomer}} = \frac{n \cdot 180 - (n-1) \cdot 18}{n} \quad (9)$$

where

$[M.W.]_{\text{Monomer}}$  is the monomer average M.W.

When  $n$  is very high:

$$[M.W.]_{\text{Monomer}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{[M.W.]_{\text{Starch}}}{n} = 162 \quad (10)$$

This means that, for a high M.W. glucose polymer, the monomer average M.W. contained in the starch polymer is 162. The limit of  $\frac{n-1}{n}$  varies from 0.9 for a 10 monomer polymer to 0.999 for a 1000 monomer polymer and accordingly  $[M.W.]_{\text{Starch}}/n$  varies from 163.8 to 162.018. Thus provided that  $[M.W.]_{\text{Starch}}$  is greater than 2000 the error in the assumption that  $[M.W.]_{\text{Starch}}/n$  is 162 does not exceed 1.11% and will decrease as  $[M.W.]_{\text{Starch}}$  increases.

#### 4.1. DERIVATION OF THE PLUG FLOW EQUATION

Let us consider an isothermal plug-flow reactor. For a reaction rate based on unit weight of catalyst (support containing enzyme in this case) a substrate balance across the reactor gives (Levenspiel (1972) (3)):

$$F_{OS} dX_S = (-r'_S) dW \quad (11)$$

If  $C_{OS}$  is the starch concentration in the feed then:

$$F_{OS} = \frac{C_{OS} Q}{[M.W.]_{\text{Starch}}} \quad (\text{g mole/h}) \quad (12)$$

where  $Q$  is the flow rate across the reactor in l/h.

Substituting equations (8) and (12) into equation (11) one obtains:

$$C_{OS} Q dX_S = \frac{[M.W.]_{\text{Starch}}}{n} k_2'' E_W \frac{C_S}{K'_m + C_S} dW \quad (13)$$

Since  $[M.W.]_{\text{Starch}}/n \cong 162$  and

$$X_S = \frac{C_{OS} - C_S}{C_{OS}} \quad (14)$$

we obtain after integrating

$$E_t = E_W \cdot W = \frac{Q}{162 k_2''} [C_{OS} X_S - K'_m \ln(1-X_S)] \quad (15)$$

In the derivation of equation (15) above bulk diffusion effects have been ignored since they can be shown to be unimportant for dilute starch solutions at least up to 10 g/l (see Appendix).

#### 4.2. DERIVATION OF THE CSTR MODEL EQUATION

For an isothermal well stirred reactor the rate equation based on a unit catalyst weight can be written (Levenspiel (1972) (3)) as:

$$F_{OS} X_S = (-r'_S) W \quad (16)$$

Using equations (8), (10) and (14) we obtain:

$$E_t = E_W \cdot W \frac{Q}{162 k_2''} \left[ C_{OS} X_S + K'_m \frac{X_S}{1-X_S} \right] \quad (17)$$

#### 5. DERIVATION OF THE DISPERSED PLUG FLOW MODEL EQUATION

As before the external diffusion effects can be shown to be insignificant.

The dispersion model of Levenspiel (1972) (3) for the case of an enzymatic reaction following Michaelis-Menten kinetics can be developed for this case as follows:

Consider an element of volume  $\Delta V$  of a heterogeneous reactor at

steady state with a cross sectional area  $A$ .

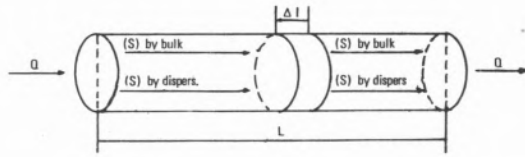


Fig. 1

Since

$$(\text{out-in})_{\text{bulk flow}} + (\text{out-in})_{\text{axial dispersion}} + \text{disappearance by reaction} = 0 \quad (18)$$

$$v \frac{d[S]}{dl} - D_v \frac{d^2[S]}{dl^2} + (-r_S) = 0 \quad (19)$$

$$\text{Now since } (-r'_S) = \frac{1}{W(g)} \frac{dN_S}{dt} \text{ and } (-r_S) = \frac{1}{V_L(l)} \frac{dN_S}{dt}$$

$$(-r'_S) W(g) = (-r_S) V_L(l) \quad (20)$$

where  $W(g)$  weight in grams of the immobilised enzyme  
 $V_L(l)$  volume of substrate in litres

Thus

$$\begin{aligned} (-r_S) &= (-r'_S) \frac{W(g)}{V_L(l)} = (-r'_S) \frac{(1-\epsilon)\rho_S V_T 10^3}{\epsilon V_T} = \\ &= 10^3 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \rho_S (-r'_S) \end{aligned} \quad (21)$$

where  $V_T$  is the total volume of the reactor in litres.  
 Taking the value of  $(-r'_S)$  from equation (8) one obtains :

$$(-r_S) = 10^3 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \rho_S \frac{1}{n} k_2'' \frac{E_W C_S}{K_m' + C_S} \quad (22)$$

$$\text{As } [S] = \frac{C_S}{[\text{M.W.}]_{\text{Starch}}} \text{ and } \frac{[\text{M.W.}]_{\text{Starch}}}{n} \cong 162$$

Using the dimensionless distance across the reactor  $Z = l/L$ , we obtain :

$$\frac{D_v}{vL} \frac{d^2 C_S}{dZ^2} - \frac{dC_S}{dZ} - \frac{L}{v} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_S 10^3 \cdot 162 k_2'' E_W \frac{C_S}{K_m' + C_S} = 0 \quad (23)$$

Now as  $v = \frac{U}{\epsilon}$ ,  $\frac{L}{U} = \tau$  (mean residence time)

and  $1-\epsilon = \frac{L_0}{L} (1-\epsilon_0)$  equation (23) becomes :

$$\frac{D_v}{vL} \frac{d^2 C_S}{dZ^2} - \frac{dC_S}{dZ} - \frac{\tau L_0}{L} (1-\epsilon_0) \rho_S 10^3 \cdot 162 k_2'' E_W \frac{C_S}{K_m' + C_S} = 0 \quad (24)$$

In the range of concentrations we are interested in the linear form of equation (1)

$$\frac{C_S}{K_m' + C_S} = k_{O_2} C_S \quad (25)$$

can be used (see page ) and equation (24) becomes

$$\frac{D_v}{vL} \frac{d^2 C_S}{dZ^2} - \frac{dC_S}{dZ} - \frac{\tau L_0 (1-\epsilon_0)}{L} \rho_S 10^3 \cdot 162 k_2'' E_W k_{O_2} C_S = 0 \quad (26)$$

If we put

$$\gamma = \frac{L_0 (1-\epsilon_0)}{L} \rho_S 10^3 \cdot 162 k_2'' E_W k_{O_2} \quad (27)$$

We finally obtain :

$$\frac{D_v}{vL} \frac{d^2 C_S}{dZ^2} - \frac{dC_S}{dZ} - \tau \gamma C_S = 0 \quad (28)$$

or in terms of the fractional conversion  $X_S$

$$\frac{D_v}{vL} \frac{d^2 X_S}{dZ^2} - \frac{dX_S}{dZ} + \tau \gamma (1-X_S) = 0 \quad (29)$$

As pointed out by Levenspiel (1972) (3) the fractional conversion of the reactant (S) in its passage through the reactor is governed by three dimensionless groups: a reaction rate group  $\tau \gamma$ , the order of reaction  $n$  (in the present situation  $n = 1$ ) and the dispersion group

$$\frac{D_v}{vL}$$

The analytical solution of equation (29) for vessels with any kind of entrance and exit conditions according to Levenspiel (1972) (3) is:

$$\frac{C_S}{C_{OS}} = 1 - X_S = \frac{4b \exp\left(\frac{1}{2} \frac{vL}{D_v}\right)}{(1+b)^2 \exp(b/2 \frac{vL}{D_v}) - (1-b)^2 \exp(-b/2 \frac{vL}{D_v})} \quad (30)$$

where

$$b = \sqrt{1 + 4 \tau \gamma \left(\frac{D_v}{vL}\right)} \quad (31)$$

For small deviations from plug flow expanding the exponentials and dropping higher order terms equation (30) reduces to:

$$\frac{C_S}{C_{OS}} = 1 - X_S = \exp\left[-\tau \gamma + (\tau \gamma)^2 \frac{D_v}{vL}\right] \quad (32)$$

Equation (26) as derived is valid both for a packed and fluidised bed reactor.

## 6. LINEARIZATION OF THE MICHAELIS-MENTEN EQUATION

Consider plotted in fig. 2 the equation

$$r = \frac{C_S}{K_m' + C_S} \quad (33)$$



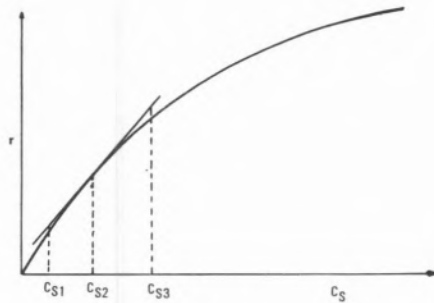


Fig. 2

It can be shown that

$$\left(\frac{dr}{dC_S}\right)_{C_{S_2}} = \frac{K'_m}{(K'_m + C_{S_2})^2} \quad (34)$$

Now the equation of the tangent to the curve of equation (33) in the range of concentrations we are interested in can be approximately written as:

$$r' = (r)_{C_{S_1}} + \frac{K'_m}{(K'_m + C_{S_2})^2} (C_S - C_{S_1}) \quad (35)$$

or

$$r' = k_{O_1} + k_{O_2} C_S \quad (36)$$

where

$$k_{O_1} = (r)_{C_{S_1}} - \frac{K'_m}{(K'_m + C_{S_2})^2} \quad (37)$$

and

$$k_{O_2} = \frac{K'_m}{(K'_m + C_{S_2})^2} \quad (38)$$

If  $C_{S_1}$  is taken at point zero then

$$r' = k_{O_2} C_S \quad (39)$$

The point  $C_{S_2}$  within the interval  $0-C_S$  can be chosen in order to obtain the lowest differences between values given by equation (33) and (39).

## 7. COMPARISON BETWEEN CONVERSIONS OF THE DEFINED FLOW AND DISPERSED PLUG FLOW MODELS AT 1.0 g/l STARCH SOLUTION

The kinetic constants for the preparation were derived from the work of Revel Chion (1975) (5) for amyloglucosidase covalently immobilised on 1,319 mm diameter glass beads.

$$K'_m = 12 \text{ g/l}$$

$$k'_2 = 2,166 \mu \text{ mole glucose/min Unit g support}$$

According to these values which are assumed to hold for the support used - 0,254 mm diameter glass beads - the equations derived for the plug flow and CST reactors become:

$$\text{Plug Flow reactor} \quad E_t = E_W \cdot W = \frac{Q}{0.021} [C_{O_2} X_S - 12 \ln(1 - X_S)] \quad (40)$$

$$\text{CST reactor} \quad E_t = E_W \cdot W = \frac{Q}{0.021} \left[ C_{O_2} X_S + 12 \frac{X_S}{1 - X_S} \right] \quad (41)$$

The value of  $k_{O_2}$  calculated for the value of  $K'_m = 12 \text{ g/l}$  for the concentration range of 0-1 g/l was  $k_{O_2} = 0.079$  for  $C_{S_2} = 0.333$  with a maximum error of 4.5 %.

Using equations (2), (4) and (5), the Peclet number for a fluidised bed is calculated as

$$N_{Pe} = \frac{10.834 + 0.162 Q^{0.48}}{1.296} \quad (42)$$

and for a fixed bed as

$$N_{Pe} = 0.5479 + 0.0081876 Q^{0.48} \quad (43)$$

The mean residence time in hours can be computed for a fluidised bed by

$$\tau(\text{h}) = \frac{V(\text{l})}{Q(\text{l/h})} = \frac{2.798}{Q(5.421 - Q^{0.2964})} \quad (44)$$

and for a fixed bed by

$$\tau(\text{h}) = \frac{0.8129}{Q(\text{l/h})} \quad (45)$$

The height of bed L for the fluidised bed can be computed by

$$L(\text{cm}) = \frac{155.935}{5.421 - Q^{0.2964}} \quad (46)$$

Using equations (42) to (46) the value presented in table 2 were calculated.

Table 2

Values for fixed and fluidised beds as introduced in the text

Q (l/h)	$\tau$ (h)	Fixed Bed				Fluidised Bed					
		$N_{Pe}$	$1/N_{Pe}$	$D_p/\nu L$	$L$ (cm)	$\tau$ (h)	$N_{Pe}$	$1/N_{Pe}$	$(d_p/L) \cdot 10^4$	$D_p/\nu L$	
1	0.8129	0.566	1.798	0.00102	-	-	-	-	-	-	
4	0.2023	0.564	1.774	0.00101	-	-	-	-	-	-	
8	0.1016	0.570	1.754	0.00100	-	-	-	-	-	-	
10	0.0813	0.573	1.746	0.00099	45.3	0.0813	0.573	1.746	5.695	0.00099	
20	0.0406	0.582	1.717	0.00098	52.1	0.0468	0.237	4.215	4.952	0.00208	
30	0.0271	0.590	1.695	0.00097	58.2	0.0348	0.142	7.039	4.432	0.00312	
40	0.0203	0.596	1.678	0.00096	64.0	0.0287	0.0989	10.114	4.031	0.00408	
50	0.1630	0.601	1.663	0.00095	69.8	0.0251	0.0747	13.383	3.696	0.00495	
60	0.0135	0.606	1.649	0.00094	75.9	0.0227	0.0695	16.813	3.399	0.00571	
74.5	0.0109	0.613	1.632	0.00094	85.1	0.0205	0.0454	22.026	3.031	0.00667	

According to the values tabulated the dispersed plug flow equation for a 1.0 g/l starch solution was solved for the range of flow rates possible in the fluidised bed reactor. Since the values of the dispersion number are rather low, equation (32) was used. The weight of glass beads is 1500 g and an enzyme activity of 5.33 unit/gram is assumed. The value of  $\gamma$  from equation (27) was computed as

$$\gamma = \frac{738.910}{L(\text{cm})}$$

The results obtained for the dispersed plug flow model – fluidised and packed bed – and PFR and CSTR models are presented in table 3. The differences between the extreme models are evident and those between the dispersed plug flow either packed or fluidised beds – and the ideal plug flows are insignificant.

Table 3

Theoretical conversion for PFR, DPFR (packed and fluidised bed) and CSTR according to equations (40), (28) and (41) respectively.  
Conditions: 1 g/l starch solution, 8000 Units, 45 °C

Q (l/h)	X <sub>PFR</sub>	X <sub>DPFR</sub>		X <sub>CSTR</sub>
		Packed Bed	Fluidised Bed	
1	1	1	–	0.933
4	0.967	0.963	–	0.775
8	0.815	0.809	–	0.630
10	0.738	0.734	0.734	0.575
20	0.483	0.484	0.485	0.400
30	0.354	0.357	0.357	0.306
40	0.279	0.282	0.282	0.248
50	0.230	0.233	0.233	0.208
60	0.195	0.198	0.198	0.179
74.5	0.160	0.163	0.163	0.149

## 8. DISCUSSION

Under the range of experimental conditions tested either the ideal PF or dispersed PF packed bed model equations give conversions similar to those of the dispersed plug flow fluidised bed model equation. So the degree of mixing prevailing does not substantially affect the conversion.

The value  $D_v/vL$  was calculated by equation (3) and since it is influenced by the value of  $U_{mf}$  we compared the value used ( $U_{mf} = 0.155$ ) with values calculated as below, from the correlations presented by Richardson (1971) (7).

a) For uniform spherical small particles

$$U_{mf} = 0.00059 d_p^2 (\rho_s - \rho_f) g / \mu$$

$$\text{giving } U_{mf} = 0.122$$

b) For large particles, using the Ergun equation

$$Re_{mf} = \frac{U_{mf} \rho_f d_p}{\mu} = 25.7 \left[ \sqrt{1 + 5.53 \cdot 10^{-5} Ga} - 1 \right]$$

$$\text{giving } U_{mf} = 0.146$$

Thus it is likely that a reasonable value for  $U_{mf}$  was used and that the possible errors introduced in  $D_v/vL$  would not influence the values of the conversions.

Since the dispersion number as given by equation (3) increases with the flow rate we investigated the effect of dispersion at high flow rates and high conversions. Conversions of 0.90, 0.95 and 0.98 were considered for an ideal plug flow reactor working at a flow rate of 74.5 l/h, (maximum flow rate through the fluidised bed reactor) and the correspondent  $E_W$  values calculated. Then the conversions in the

dispersed plug flow models were calculated as presented in table 4:

Table 4

Comparison between conversions of plug flow and dispersed plug flow models at  $Q = 74.5$  l/h

$E_W$ (Unit/gram)	X <sub>PFR</sub>	X <sub>DPFR</sub>	
		Packed Bed	Fluidised Bed
64.478	0.900	0.883	0.880
87.268	0.950	0.945	0.942
113.344	0.980	0.977	0.976

It may be seen that both the packed and fluidised bed dispersed plug flow models give again substantially the same conversion as the ideal plug flow model. Although the dispersion in the fluidised bed is higher than that in the packed bed, both conversions are effectively the same. This is due to the fact that although the value of  $D_v/vL$  is higher for the fluidised bed, than for the packed bed, it is compensated by the higher value of  $\tau = \frac{L}{U}$ . Of course the size of the fluidised bed reactor is  $85/45.3 \approx 1.9$  times higher.

Again either ideal plug flow model or dispersed plug flow model give similar conversions.

Since the effect of mixing is more important for first order reactions it seems that in principle (if the dispersed plug flow model describes the conversion in the fluidised bed reactor) for high starch concentrations this effect will be even less important.

As to the value of  $D_v/vL$ , it is given one for a given reactor operating under given conditions but when designing a reactor it will probably be possible to optimise the value of  $D_v/vL$ .

According to the results obtained using the Chang and Wen correlation the application of the plug flow model to the fluidised bed reactor should be adequate. However, using the correlation presented by Bruinzel et al. (1962) (2) for fluidised beds the values obtained for the dispersion number are much higher than those obtained using equation (3).

The correlation presented by these authors is

$$N_{Pe'} = 4.3 \times 10^{-3} Re' 0.18 \quad (47)$$

where

$$N_{Pe'} = \frac{U d_p}{\epsilon D_U}$$

and

$$Re' = \frac{U d_p}{\epsilon \mu}$$

and it then follows that

$$\frac{D_U}{UL} = \frac{10^3}{4.3 Re' 0.18 \epsilon} \frac{d_p}{L} \quad (48)$$

As  $Re'$  and  $\epsilon$  increase with  $Q$  and  $d_p/L$  decreases with  $Q$ ,  $D_U/UL$  decreases with  $Q$ , contrarily to what happens with equation (3) where  $D_U/UL (= D_v/vL)$  increases with the flow rate.

We have calculated the conversions for the fluidised bed reactor using this correlation for the case considered in table 4 and have obtained:

X <sub>PFRR</sub>	X <sub>DPPFR</sub> (Fluidised Bed)
0.900	0.851
0.950	0.917
0.980	0.955

It can be concluded that in this case there are some significant differences between the two models considered. Moreover, since according to equation (47) the dispersion number decreases with Q, for high conversions at low flow rates the effect will even be higher. We are now in a position to test experimentally the models here derived by using amyloglucosidase immobilised on the same beads as those used in the earlier hydrodynamic studies, and will compare the experimental results with those here predicted.

## APPENDIX

According to Pitcher (1975) (8) the effect of external film diffusion in a fixed bed reactor can be estimated from single point reactor performance data by calculating the height of the bed required for the necessary conversion assuming film diffusion to be the controlling step. This height  $L_0$  can be estimated from the correlation given by Satterfield:

$$L_0 = \frac{\epsilon \text{Re}^{\frac{2}{3}} N_{\text{Sc}}^{\frac{2}{3}}}{1.09 a} \ln(Y_1/Y_2)$$

where

- $\epsilon$  bed voidage
- Re Particle Reynolds number  $U \rho_f d_p / \mu$
- $N_{\text{Sc}}$  Schmidt number  $\mu / \rho_f D_S$
- $a$  ratio of particle surface area to reactor volume
- $Y_2$  mole fraction of substrate in the product
- $Y_1$  mole fraction of substrate in the feed

The diffusivity  $D_{\text{SB}}$  for starch (dilute solutions) in water can be approximately computed by the empirical correlation of Wilke and Chang (Treybal (1968) (9)).

$$D_{\text{SB}} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{0.5} T}{\mu' v_S^{0.6}}$$

where

- $D_{\text{SB}}$  diffusivity of (S) in diluted solution of solvent B, sq cm/sec
- $M_B$  solvent M. W. (water in this case)
- $T$  Temperature, °K
- $\mu'$  solution viscosity, centipoise
- $v_S$  solute molal volume at  $n b_p$ , cm<sup>3</sup>/g mole
- $\phi$  association factor for solvent (2.6 for water as solvent)

The value of  $D_{\text{SB}}$  was calculated for a  $C_{\text{OS}}$  value of 10 g/l as follows:

$$\phi = 2.6$$

$$T = 273 + 45 = 318 \text{ °K}$$

$$\mu' = 0.772 \text{ cp}$$

$$v_S = n \cdot v_S C_6H_{12}O_6 - (n-1) v_{SH_2O} = 162.8n - 14.6$$

Thus

$$D_{\text{SB}} = \frac{20852.8 \times 10^{-8}}{(n \times 162.8 - 14.6)^{0.6}}$$

$D_{\text{SB}}$  depends obviously on starch molecular weight. The starch to be used is a thinned starch with its molecular weight assumed not to exceed 4000. Thus

$$n \times 180 - (n-1) 18 = 4000 \Rightarrow n = 24.6.$$

Then

$$D_{\text{SB}} = 0.144 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Now

$$\epsilon = \epsilon_0 = 0.365$$

$$\text{Re} = \frac{0.834 \times 0.99523 \times 0.0254}{0.772 \times 10^{-2}} = 2.77$$

$$N_{\text{Sc}} = \frac{0.772 \times 10^{-2}}{0.99523 \times 0.144 \times 10^{-5}} = 5.39 \times 10^3$$

$$a = \frac{4 \pi r^2}{\frac{4}{3} \pi r^3} (1 - \epsilon_0) = \frac{6(1 - \epsilon_0)}{d_p} = 147.67$$

Let us calculate now the height of reactor required to achieve a 0.95 conversion in a 10 g/l starch solution with a flow through the packed bed of 53.9 l/h. For a 0.95 conversion we have

$$Y_1 \cong 1$$

$$Y_2 = \frac{1}{1 + 19n}$$

and

$$\frac{Y_1}{Y_2} = 468.4$$

$$\begin{aligned} \text{Thus } L_0 &= \frac{0.365 (2.77)^{\frac{2}{3}} (5.39 \times 10^3)^{\frac{2}{3}}}{1.09 \times 147.67} \ln(468.4) = \\ &= 8.45 \text{ cm} \end{aligned}$$

As the available height of the reactor for the fixed bed is 45.3 cm it can be concluded that the diffusion effects are not important for the conditions considered.

\*Value of  $Q_{\text{max}}$  for the fluidised bed reactor for a 10 g/l starch solution.

## NOMENCLATURE

a	External surface area of support per unit volume of reactor ( $L^{-1}$ )
b	$\sqrt{1 + 4\gamma\tau} (D_V/vL)$ in equation (31)
$C_{OS}$	Initial starch concentration ( $ML^{-3}$ )
$C_S$	Actual starch concentration ( $ML^{-3}$ )
$d_p$	Particle diameter (L)
$D_S$	Substrate diffusivity ( $L^2 t^{-1}$ )
$D_{SB}$	Substrate diffusivity in diluted solution of solvent B ( $L^2 t^{-1}$ )
$D_U$	Effective longitudinal dispersion coefficient based on superficial velocity ( $L^2 t^{-1}$ )
$D_V$	Effective longitudinal dispersion coefficient based on interstitial velocity
E	Enzyme concentration ( $ML^{-3}$ ) or total enzyme activity (Units)
$E_t$	Total enzyme activity
$E_W$	Specific enzyme activity (Unit/gram)
$F_{OS}$	Molar Feed rate of substrate (S) ( $Mt^{-1}$ )
g	Acceleration due to gravity ( $Lt^{-2}$ )
Ga	Galileo number ( $\rho_f(\rho_S - \rho_f)g d_p^3/\mu^2$ ), dimensionless
$k'_2$	Reaction rate constant for immobilised enzyme ( $t^{-1}$ )
$k''_2$	$60 \times 10^{-6} k'_2$
$k_{O1}$	Reaction rate constant, dimensionless
$k_{O2}$	Reaction rate constant, ((concentration) $^{-1}$ )
$K'_m$	Michaelis-Menten constant for immobilised enzyme ( $ML^{-3}$ )
L	Length of expanded bed or reactor
$L_D$	Length of fixed bed or reactor
l	Distance along the bed or reactor
$M_B$	Molecular weight of B
$N_G$	Gram mole of glucose
$N_{Pe}$	Particle Peclet number ( $U d_p/D_U = v d_p/D_V$ ) dimensionless
$N_{Pe}'$	Modified Peclet number ( $U d_p/\epsilon D_U = v d_p/\epsilon D_V$ ) dimensionless
$N_S$	Gram mole of starch
$N_{Sc}$	Schmidt number $\mu/\rho_f D_S$ , dimensionless
n	Exponent in Richardson and Zaki equation
n	Gram mole of glucose yielded by a gram mole of starch
Q	Flow rate ( $L^3 t^{-1}$ )
Re	Particle Reynolds number ( $U d_p \rho_f/\mu$ ), dimensionless
Re'	Modified particle Reynolds number ( $U d_p \rho_f/\epsilon \mu$ ), dimensionless
Re <sub>mf</sub>	Particle Reynolds number at minimum fluidisation velocity ( $U_{mf} d_p \rho_f/\mu$ ), dimensionless
r, r'	Reaction rate, dimensionless
(-r <sub>G</sub> )	Reaction rate of glucose formation ( $t^{-1}$ )
(-r <sub>S</sub> ), (-r' <sub>S</sub> )	Reaction rate of starch disappearance ( $t^{-1}$ )
(S)	Substrate
[S]	Molar concentration of substrate ( $ML^{-3}$ )
S	Substrate concentration
T	Absolute temperature °K

t	time
U	Superficial liquid velocity ( $Lt^{-1}$ )
$U_i$	Constant in Richardson and Zaki equation ( $Lt^{-1}$ )
$U_{mf}$	Minimum fluidisation velocity ( $Lt^{-1}$ )
V	Volume of reactor ( $L^3$ )
V	Velocity of enzyme reaction ( $ML^{-3} t^{-1}$ )
v	Interstitial liquid velocity ( $U/\epsilon$ ), ( $Lt^{-1}$ )
$v_S$	Solute molal volume ( $cm^3/g$ mole)
$V_L$	Liquid reactor volume ( $L^3$ )
$V_T$	Total volume of reactor or bed ( $L^3$ )
$X_S$	Fractional conversion, dimensionless
Z	Dimensionless distance along the reactor (l/L)
W	Enzyme preparation weight (gram)
Y	Mole fraction of substrate, dimensionless

## GREEK LETTERS

$\gamma$	parameter defined in equation (27)
$\epsilon$	bed voidage of fluidised bed, dimensionless
$\epsilon_0$	bed voidage of fixed bed, dimensionless
$\mu, \mu'$	dynamic viscosity ( $ML^{-1} t^{-1}$ )
$\rho_S$	solid density ( $ML^{-3}$ )
$\rho_f$	fluid density ( $ML^{-3}$ )
$\tau$	mean residence time (t)
X	Re <sub>mf</sub> /Re for fluidised bed, 1 for fixed bed, dimensionless
$\phi$	association factor for solvent

This work was supported by a grant from the Instituto de Alta Cultura, Lisboa.

## REFERENCES

1. CHANG, S. F. and WEN, C. Y., A. I. Ch. E. J. 14 (6), 857 (1968).
2. BRUINZEL, C., REMAN, G. H. and VAN DER LAAN, E. TH., Proc. Symp. Interaction Between Fluids and Particles, Inst. Chem. Engrs., B7, (1962).
3. LEVENSPIEL, O., «Chemical Reaction Engineering», John Wiley and Sons Inc., New York (1972).
4. KOBAYASHI, T., and MOO-YOUNG, M., Biotechnol. Bioeng., 13, 893 (1971).
5. REVEL-CHION, L. P., Ph. D. Thesis, University of Birmingham (1975).
6. CARDOSO, J. P. and EMERY, A. N., to be presented.
7. RICHARDSON, J. F., in Davidson and Harrison «Fluidisation», Academic Press, London, (1971).
8. PITCHER, W. H., in «Immobilised Enzymes for Industrial Reactors», Academic Press, New York, (1975).
9. TREYBAL, R. E., «Mass Transfer Operations», McGraw Hill Tokyo, (1968).

## RESUMO

Os efeitos da dispersão na conversão de amido a glucose pela amiloglucosidase imobilizada sobre partículas de vidro (ballotini) num reactor de escala piloto de leito fluidizado, são estudados teoricamente. Este estudo indica que, usando-se a correlação de Chang e Wen (1968) para calcular o número de dispersão do reactor, não há diferenças substanciais entre as conversões obtidas, quer no modelo de tipo êmbolo com dispersão, quer no modelo de tipo êmbolo ideal. Usando-se a correlação de Bruinzel (1962) para calcular o número de dispersão, verificaram-se contudo algumas diferenças entre as conversões obtidas nos dois modelos.

