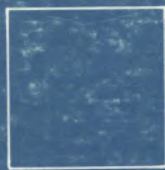
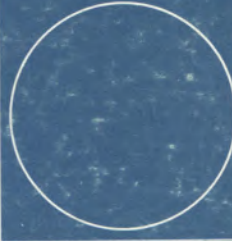
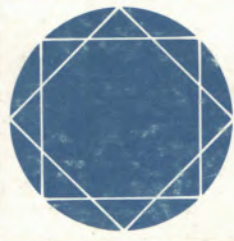


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT
19(1-4) 1-384 (1977)

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

(Segunda 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

indice

L. GONZALEZ CRUZ J. P. POLY J. E. GERMAIN	3 ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ESTADOS DEL OXIGENO ADSORBIDO EN LOS OXIDOS METALICOS CATALIZADORES, POR EL METODO DE LA TERMODESORCION RAPIDA
D. G. KLISSURSKI R. A. ROSS T. J. GRIFFITH	7 EXCHANGE OF OXYGEN-18 WITH THE OXYGEN OF SOME CATALYSTS FOR SELECTIVE OXIDATION
C. F. CULLIS D. J. HUCKNALL	10 MECHANISMS OF PROMOTION OF TRANSITION METAL OXIDE CATALYSTS
H. PÄTOW L. RIEKERT	16 THE CATALYTIC ACTIVITY OF COPPER-EXCHANGED ZEOLITES AS COMPARED TO COPPER-OXIDES
LUIS GAMBARO HORACIO J. THOMAS ENRIQUE PEREIRA	20 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELECTRICAS DEL SISTEMA $V_2O_5 - TiO_2$
HAGEN T. SPATH	24 SOME PROBLEMS ENCOUNTERED WITH THE OXIDATION OF ETHYLENE OVER SILVER CATALYSTS
N. GIORDANO J. C. J. BART V. RAGAINI	31 STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF $MoO_3 \cdot SiO_2$ SYSTEMS
G. KREMENIĆ R. ARRIAGA ACUÑA A. CORMA	38 OXIDACION PARCIAL DE PROPILENO SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS I - MoO_3/Fe_2O_3 SOBRE ALUMINAS
P. PEREZ TORIO G. KREMENIĆ	41 OXIDACION CATALITICA DE PROPILENO EN FASE GASEOSA III - INFLUENCIA DEL METODO DE PREPARACION DEL SISTEMA $MoO_3 \cdot FeO_3$ SOBRE SU ACTIVIDAD CATALITICA
I. MATSUURA A. H. M. SEGHERS	45 THE STRUCTURE AND ACTIVITY OF BISMUTH OXIDE
M. R. GOLDWASSER D. L. TRIMM	50 OPTIMISATION OF CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF ISOBUTENE TO OCTENES AND AROMATICS

P. FORZATTI S. MORAVEK I. PASQUON F. TRIFIRO P. L. VILLA	55	FACTORS INFLUENCING THE SELECTIVITY OF Cd-MOLYBDATE CATALYST IN THE OXIDATION OF 1-BUTENE
C. MAZZOCCHIA R. DEL ROSSO P. CENTOLA	61	OXIDATION EN PHASE VAPEUR DU BUTENE-1 EN ANHYDRIDE MALEIQUE SUR MOLYBDATE DE NICKEL
A. ZEIN EL DEEN M. BAERNS	67	PREPARATION OF MALEIC ANHYDRIDE BY AIR OXIDATION
M. FARINHA PORTELA	71	A OXIDAÇÃO PROFUNDA DO BUTENO-1 SOBRE CATALISADORES DE MOLIBDATO DE BISMUTO. I – SELECTIVIDADES E CINÉTICA EXPERIMENTAIS
M. FARINHA PORTELA	75	A OXIDAÇÃO PROFUNDA DO BUTENO-1 SOBRE CATALISADORES DE MOLIBDATO DE BISMUTO. II – CINÉTICA E MECANISMO
PAOLO CIAMBELLI SILVESTRO CRESCITELLI VINCENZO DE SIMONE GENNARO RUSSO RAFFAELE VALENTINO	81	CATALYTIC AND ADSORPTIVE PROPERTIES OF METAL OXIDES CATALYSTS IN THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE
JOSE LUIS HERCE VIGIL ROBERT BUGAREL	86	ESTUDIO DE LA REACCION DE OXIDACION DE DIOXIDO DE AZUFRE BAJO PRESION
JEAN DISDIER JEAN MARIE HERRMANN PIERRE PICHAT	91	ESTUDIO POR FOTOCONDUCTIVIDAD DE LAS INTERACCIONES ENTRE EL BIOXIDO DE TITANIO, EL OXIGENO Y EL ISOBUTANO, BAJO UNA IRRADIACION ULTRAVIOLETA
F. JUILLET J. R. MARTIN R. OLIER	95	RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES FOTOCATALITICAS Y FOTOELECTROQUIMICAS DEL BIOXIDO DE TITANIO
V. M. ARAS M. BREYSSE B. CLAUDEL L. FAURE M. GUENIN	100	EXCITATION OF LUMINESCENCE CENTERS IN A SOLID BY CATALYSIS

ERIC ROBINSON	103 A NEW CATALYST FOR COMPLETE OXIDATION
MICHEL PRIGENT ANDRE SUGIER	107 COMPATIBILITY BETWEEN USING LEADED FUELS AND CATALYTIC AUTOMOTIVE EXHAUST GAS PURIFICATION
ELMER CARRERO RANVIR AGGARWAL	112 ESTUDIO CINETICO DE OXIDACION DE CO Y LA MEZCLA DE CO, C ₂ H ₄ , iC ₄ H ₁₀ UTILIZANDO CuO PURO Y LA MEZCLA DE V ₂ O ₅ -CuO COMO CATALIZADORES
L. GONZALEZ TEJUCA M. FABREGAT MARTINEZ J. L. GARCIA FIERRO	116 ADSORCION DE NO SOBRE OXIDOS MIXTOS DE COBRE-NIQUEL Y CROMO-NIQUEL
F. SOLYMOSSI J. SÁRKÁNY A. SCHAUER	121 CATALYTIC REDUCTION OF NO-FORMATION AND REACTIONS OF SURFACE ISOCYANATE INTERMEDIATES
ANTONIO MARTINEZ JUAN FRANCISCO GIMENEZ JESUS BLANCO	126 REDUCCION CATALITICA DE TRAZAS DE NO _x EN EFLUENTES INDUSTRIALES I - SELECCION DE CATALIZADORES
ANTONIO MARTINEZ JESUS BLANCO	130 REDUCCION CATALITICA DE TRAZAS DE NO _x EN EFLUENTES INDUSTRIALES II - INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION
GERT CLEMENT HELMUT KNÖZINGER WALTER STÄHLIN BENNO STÜBNER	133 MOBILE PROTONS ON SILICA AND ALUMINA SURFACES
G. FORSTER H. NOLLER HANNELORE VINEK	138 DESHIDRATACION DE BUTANOL SOBRE γ -Al ₂ O ₃ Y ESPINELAS, ESTRUCTURA DEL ESTADO DE TRANSICION
JOSE M. PARERA	142 ENVENENAMIENTO DE CATALIZADORES ACIDICOS, EXPERIENCIAS Y MODELO DE LA SUPERFICIE

P. SALVADOR W. KLDAPNIG	149 ESTUDIO FISICOQUIMICO DE LA INTERACCION DE ZEOLITAS H-Y Y Na-Y CON METANOL
FERNANDEZ C. MARINAS J. M. ALBEROLA A. PEREZ-OSSORIO R.	155 FORMACION DE ACETATO DE AMILO MEDIANTE ESTERIFICACION EN FASE GASEOSA CON ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO GELIFICADOS
J. CUNNINGHAM K. HODNETT D. J. MORRISSEY	158 PHOTOASSISTED DEHYDROGENATION AND DEHYDRATION OF ALIPHATIC ALCOHOLS ON ZnO AND TiO ₂ SURFACES AT ROOM TEMPERATURE
E. P. YESODHARAN V. RAMAKRISHNAN J. C. KURIAKOSE	164 PHOTOCATALYSED REACTIONS OF BENZHYDROL ON ZINC OXIDE
J. CORNEJO J. M. CRIADO J. M. TRILLO	170 MECANISMO DE LA DESCOMPOSICION DEL ACIDO ACETICO SOBRE OXIDOS DE METALES 3d
J. M. CRIADO F. GONZALEZ C. TORRES	174 DESCOMPOSICION CATALITICA DEL ACIDO FORMICO EN FASE DE VAPOR SOBRE CARBONATOS DE METALES ALCALINOTERREOS
J. OROZCO C. LUGO M. IZAGUIRRE E. CARDONA L. KATAN T. DE PITTALUGA O. ABRAMS	178 ESTUDIO SISTEMATICO DE LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE REFORMACION DE NAFTAS. I - CATALIZADORES MONOMETALICOS
L. TOURNAYAN H. CHARCOSSET R. FRETY G. LECLERCQ	183 STUDY OF SUPPORTED BIMETALLIC Pt-Ir CATALYSTS. DISPERSION AND CATALYTIC ACTIVITY IN n-HEPTANE CONVERSION
C. BOLIVAR H. CHARCOSSET R. FRETY L. TOURNAYAN	188 ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt-Re/Al ₂ O ₃ . LA CONVERSION DE n-HEPTANO

J. GONZALEZ SALAS F. LOPEZ LOPEZ	193 TRANSFORMACION DEL n-HEPTANO SOBRE CATALIZADORES Ni-Mo/Al ₂ O ₃
G. DELVAUX A. LEONARD M. GENET P. GRANGE B. DELMON	199 ESTUDIO EN LA FASE ACTIVA DE LOS CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION NO SOPORTADOS MEDIANTE EL METODO DE DISTRIBUCION RADIAL DE ELECTRONES
R. GOLDING E. MOLNAR O. ABRAMS L. KATAN B. ARENAS	203 ESTUDIO SISTEMATICO DE LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE DESULFURACION I – CATALIZADORES A BASE DE COBALTO-MOLIBDENO SOBRE ZEOLITA Y
F. OLIVARES O. ABRAMS L. KATAN	208 ESTUDIO SISTEMATICO DE LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE DESULFURACION II – CATALIZADORES A BASE DE COBALTO-MOLIBDENO SOBRE ALUMINA γ-c
J. D. HARGROVE G. C. STEVENS	212 CONTROL OF THE PORE SIZE DISTRIBUTION OF RESIDUE TREATMENT CATALYSTS
ROBERTO E. GALIASSO	215 PREPARACION Y OPTIMIZACION DE CATALIZADORES MoNiO _x S _y /Al ₂ O ₃ POR EL METODO DE IMPREGNACION
A. AYERBE DE S. P. ANDREU N. BARROETA	224 ESTUDIO CINETICO DE LA DESULFURACION DEL ter-BUTIL MERCAPTANO SOBRE OXIDOS DE COBALTO Y MOLIBDENO SOPORTADOS SOBRE ALUMINA
G. TREMARIAS B. ARENAS O. ABRAMS L. KATAN A. SOMAROO F. PIRELA	230 SOBRE LA REACCION DE DESULFURACION EN CATALIZADORES SOPORTADOS
D. R. ARMSTRONG O. NOVARO	234 ON THE HYDROGENATION OF OLEFINS WITH TETRACHLORO PALLADATE CATALYSTS. A MOLECULAR ORBITAL STUDY OF THE REACTION PATHWAY

MARTIN SCHMAL M. M. FERNANDES P. R. B. FERREIRA	242 INFLUENCIA DA RAZÃO MOLAR (H_2/C_2H_4) E DO LÍQUIDO INERTE E O FATOR DE EFETIVIDADE NA HIDROGENAÇÃO DO ETILENO EM REATOR DE LEITO DE LAMA
TOYOSABURO TAKEUCHI YUTAKA TAKADA MASAO MATSUYAMA	248 CATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL BORIDE IRRADIATED WITH NEUTRONS
LINERO MANUEL JACQUIN YVES	253 ETUDE CINETIQUE SUR L'HYDROGENATION DU BENZENE ET DU TOLUENE EN PRESENCE D'HYDROCARBURES SULFURES SUR DES CATALYSEURS NICKEL TUNGSTENE ALUMINE
A. H. HERNANDEZ S. VIC BELLON	258 HIDROGENACION DE GASOLINAS DE PIROLISIS. ESTUDIOS SOBRE EL CATALIZADOR
F. DOMINGUEZ VEGA A. H. HERNANDEZ J. INSA MONESMA J. SANCHEZ CABA	261 REFINO DE PARAFINAS POR HIDROGENACION CATALITICA
KH. I. ARESHIDZE G. O. CHIVADZE Z. V. KOBALADZE	265 HYDROGENATION OF LIQUID FATS BY THE FLOW METHOD ON THE STATIONARY CATALYST
R. P. McDONALD J. M. WINTERBOTTOM	269 PALLADIUM-POLYAMIDE CATALYSTS FOR LIQUID PHASE. HYDROGENATION OF SOME UNSATURATED HYDROCARBONS
LINARTE-LAZCANO, R. PEREZ-VILLAGOMEZ, H. D. RUIZ-VIZCAYA, M. E.	273 ASPECTOS CINETICOS DE LA HIDROGENACION DEL ESTIRENO EMPLEANDO UN CATALIZADOR DE SOPORTE QUIMICO
C. GRAILLAT H. JACOBELLI M. BARTHOLIN A. GUYOT	279 HYDROGENATION BY RHODIUM COMPLEXES ON POLYMERS WITH DIFFERENT DEGREE OF CROSSLINKING
ORLANDO LEAL TIMOTHY POLARD FRED BASOLO ROBERT L. BURWEL, Jr.	282 ADSORCION REVERSIBLE DE OXIGENO SOBRE COMPLEJOS DE COBALTO(II) HETEROGENEIZADOS

KAORU FUJIMOTO SACHIO ASAOKA TAISEKI KUNUGI	286 REVERSE SPILLOVER OF HYDROGEN AS A KEY PROCESS OF THE DEHYDROGENATION OF PARAFFIN OVER METAL SUPPORTED CARBON CATALYSTS
A. LOPEZ AGUDO A. CORMA CANOS R. CID ARANEDA	292 CINETICA Y MECANISMO DE LA DESHIDROGENACION DE METILCICLOHEXANO CON UN CATALIZADOR DE PLATINO SOPORTADO SOBRE ZEOLITA YNa
J. DATKA P. GALLEZOT J. MASSARDIER B. IMELIK	297 HYDROGENOLYSIS OF ISOBUTANE AND n-BUTANE ON VERY SMALL PLATINUM PARTICLES ENAGED IN Y ZEOLITE
SERGIO FUENTES FRANÇOIS FIGUERAS	301 HIDROGENOLISIS DEL CICLOPENTANO E HIDROGENACION DEL BENCENO SOBRE CATALIZADORES DE PALADIO. INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS DE AZUFRE CONTENIDAS EN EL SOPORTE
JOSE GOLDWASSER BERNARDO ARENAS	305 REACCIONES DE HIDROGENOLISIS SOBRE CATALIZADORES BI-METALICOS SOPORTADOS
A. CORMA A. CORTES	309 ISOMERIZACION CATALITICA DE META-XILENO: ESTUDO DE CATALIZADORES
MARSICOBETRE DOMINGO GNEP NGI SUOR GUISNET MICHEL MAUREL RAYMOND	313 REACCIONES DE HIDROCARBUROS AROMATICOS SOBRE ALUMINA A DIFERENTES TENORES EN FLUOR
H. SCHUZ H. D. ACHTSNIT	317 OLEFIN REACTIONS DURING THE FISCHER-TROPSCH-SYNTHESIS
BLANCO M. ESTEBAN S. MARINAS J. M. MARTINEZ M. P. PEREZ-OSSORIO R.	323 ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO TIPO KEARBY COMO CATALIZADORES DE FRIEDEL Y CRAFTS IV - ASPECTOS MECANISTICOS DEL PROCESO

CRISTINA SIEM-SÁNCHEZ ROGER KIEFFER	328	CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA METATESIS. REACCIONES EN FASE GASEOSA DEL 3-HEPTENO Y DEL CIANURO DE ALILO CON CATALIZADORES DE OXIDOS DE MOLIBDENO Y TUNGSTENO
A. MUNOZ ESCALONA J. VILLALBA	333	POLIMERIZACION DE PROPILENO CON LOS SISTEMAS ZIEGLER $AlEt_3/\alpha-TiCl_3$ y $AlEt_3/TiCl_4$ SOPORTADO
KIYOTOMI KANEDA TETSUYA UCHIYAMA MASAMI TERASAWA TOSHINOBU IMANAKA SHIICHIRO TERANISHI	341	HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS COOLIGOMERIZATION OF ACETYLENES AND ALLYL HALIDES WITH PALLADIUM CATALYSTS
A. I. LA CAVA D. L. TRIMM C. E. TURNER	345	CATALYTIC EFFECTS DURING THE THERMAL CRACKING OF HYDROCARBONS
L. S. LOBO D. L. TRIMM	350	MICROSTRUCTURE OF DEPOSITS FORMED ON IRON BY THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF BUTENE
C. A. BERNARDO L. S. LOBO	355	KINETICS OF CARBON FORMATION FROM ACETYLENE AND 1-BUTENE ON IRON
J. V. SINISTERRA C. JIMENEZ V. BORAU J. M. MARINAS	359	EL SISTEMA $AlPO_4-SiO_2$ COMO CATALIZADOR DE CRAQUEO II - ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN EN LA REACCION DE CRAQUEO DE p-CIMENO
JOSÉ LUÍS FIGUEIREDO DAVID L. TRIMM	363	KINETICS OF CARBON DEPOSITION ON STEAM-REFORMING CATALYSTS
C. A. BERNARDO D. L. TRIMM	369	STUDIES OF THE NEGATIVE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE RATE OF CARBON FORMATION ON NICKEL
B. VALDMAN R. HUGHES	373	POISONING OF POROUS CATALYSTS BY IMPURITY IN THE REACTANTS
R. BERG A. H. GULBRANDSEN G. A. NEEFJES	378	THE INFLUENCE OF AGING ON THE CHEMISORPTION CAPACITY OF IMPREGNATED CHARCOAL CATALYSTS

V SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE

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

Termina neste volume da Revista Portuguesa de Química a publicação das comunicações apresentadas, cujos textos foram entregues.

No volume anterior foram publicados os primeiros textos, 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

COMUNICAÇÕES (CONT.)

SUBMITTED PAPERS (CONT.)



L. GONZALEZ CRUZ

J. P. JOLY

J. E. GERMAIN

Laboratoire de Catalyse Organique
Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon
43, Bd. du 11 Novembre 1918
69621 Villeurbanne
FRANCE

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ESTADOS DEL OXIGENO ADSORBIDO EN LOS OXIDOS METALICOS CATALIZADORES, POR EL METODO DE LA TERMODESORCIÓN RAPIDA

COMPARATIVE STUDY OF ADSORBED OXYGEN STATES ON METAL OXIDES CATALYSTS, BY FLASH DESORPTION

Un método de termodesorción rápida del oxígeno de los óxidos en polvo, ha sido propuesto recientemente por B. HALPERN y J. E. GERMAIN, quienes han mostrado que los espectros de desorción del oxígeno presentan de uno a tres picos bien definidos, traduciendo la existencia de estados energéticamente distintos del oxígeno adsorbido.

Un estudio comparativo comportando 25 óxidos diferentes nos ha conducido a la conclusión siguiente: los resultados suministrados por este método son reproducibles, cuando se varían las condiciones experimentales y asimismo cuando se pasa de una preparación de óxido a otra.

Por otra parte, la adición de un dispositivo sencillo al aparato de termodesorción, permite generar picos patrón de oxígeno semejantes a los picos de desorción y utilizables para medir la cantidad de oxígeno desorbido.

El método de termodesorción rápida constituye pues una técnica rápida y fiable para el estudio del oxígeno adsorbido en los óxidos catalizadores.

1. INTRODUCCION

Con el fin de comprender el mecanismo de la Catálisis de oxidación por los óxidos metálicos, un gran número de investigadores en los últimos diez años se han interesado al oxígeno retenido en la superficie de los óxidos.

Recientemente, un método de termodesorción rápida del oxígeno de los óxidos en polvo ha sido propuesta por B. HALPERN y J. E. GERMAIN (1), quienes han mostrado que los espectros de desorción del oxígeno en los óxidos de metales de transición del cuarto período de la clasificación de los elementos, presentan un número reducido de picos (de 1 a 3) bien definidos, interpretados por la presencia de diferentes estados del oxígeno adsorbido.

Este trabajo presenta un estudio experimental aplicando este método a la desorción del oxígeno de 34 preparaciones de 25 óxidos diferentes. Se muestra asimismo que el método permite determinar la cantidad de oxígeno adsorbido.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. ORIGEN DE LOS ÓXIDOS

Los óxidos metálicos utilizados en este estudio son de origen diferente: los óxidos preparados por R. LAUGIER (2) denotados LR, los óxidos utilizados por R. PEREZ (3) denotados PR, los óxidos utilizados por J. P. JOLY (4) denotados JPJ y los óxidos preparados en el Institut de Recherches sur la Catalyse denotados IRC. Su preparación así como sus características físicas están presentadas en detalle en las referencias antes citadas. El área específica de la mayoría de los óxidos es menor de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.2. METODO Y APARATO

La termodesorción rápida consiste en calentar en alto vacío un sólido cubierto de moléculas adsorbidas y en medir el flujo desorbido mientras la temperatura aumenta rápidamente. Se utilizó como detector de flujo de oxígeno un espectrómetro de masas a tiempo de vuelo BENDIX, fijado en la masa $m/e = 32$. La construcción del aparato de termodesorción ha sido ya descrita en detalle (1).

La muestra de óxido tiene la forma de un cilindro pequeño de polvo (5 mm de longitud y 1 mm de diámetro), cuya cohesión se ha logrado al calentarlo (en un horno) al aire, a 500°C durante 5 minutos en un molde de cuarzo que se retira de la muestra antes de colocarla en el aparato. El cilindro está sostenido por un termopar (0.1 mm de diámetro) colocado en su eje y cuya soldadura está en su centro. Este procedimiento no modifica sensiblemente el área específica, teniendo en cuenta que los óxidos han sido calcinados en el curso de su preparación a temperaturas superiores a 500°C al aire, durante 24 horas, exceptuando los óxidos que se descomponen a esa temperatura.

El aparato está construido en vidrio pyrex, dos tipos de reactores son utilizados, que difieren en la manera de calentamiento de la muestra. Uno, utiliza una cinta de platino (0.012 mm de espesor) que circunda la muestra y que calentada por efecto Joule, rayona energía hacia la muestra. El otro, utiliza la energía emitida por una lámpara de vapor de yodo (600 watts), cuya luz es transmitida hacia la muestra a través de una barra cilíndrica de vidrio.

Ultimamente para el estudio de la cantidad de oxígeno adsorbido en

el óxido de cobalto LR 13 se utilizó un espectrómetro de masas cuadrupolar RIBER QS 100, añadiendo al aparato de termodesorción un dispositivo para medir la cantidad de oxígeno desorbido. La figura 1 presenta el esquema del dispositivo antes mencionado, constituido esencialmente de un volumen conocido V (2 cm³) que puede evacuarse en el espectrómetro de masas, directamente o a través de un capilar. El detector Pirani calibrado con oxígeno, permite medir la presión en el volumen V. Este sistema conteniendo oxígeno se utiliza para generar picos patrón semejantes a los picos de desorción. El oxígeno utilizado, de pureza 99.998 % en volumen, fué suministrado por la sociedad L'AIR LIQUIDE.

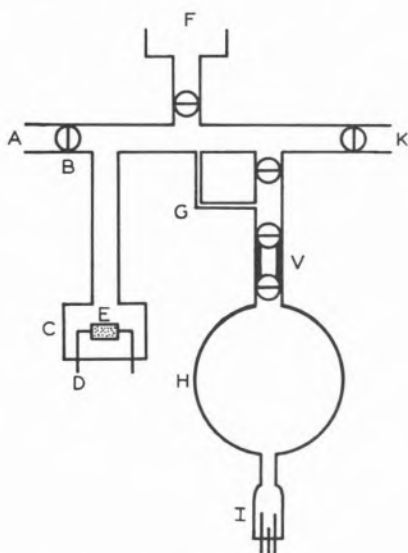


Fig. 1

Aparato de termodesorción con el dispositivo generador de picos patrón de oxígeno. (A) línea de introducción de oxígeno, (B) llave de alto vacío sin grasa, (C) reactor, (D) termopar, (E) muestra de óxido (amplificada), (F) espectrómetro de masas, (G) tubo capilar, (H) balón de 500 cm³, (I) medidor de presión Pirani, (V) volumen calibrado, (K) línea de vacío

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.3.1. DESGASIFICACION

Previamente a las experiencias de termodesorción es necesario desgasificar la muestra que ha sido colocada en el reactor. La muestra es desgasificada a 500 °C en alto vacío (10⁻⁶ torr) durante 5 minutos, obteniéndose una superficie limpia en la cual puede adsorberse el oxígeno.

2.3.2. TRATAMIENTO PREVIO

Este tratamiento previo consiste en una oxidación de la superficie del óxido, que se lleva a cabo de la siguiente manera: la muestra desgasificada en alto vacío se enfría a temperatura ambiente. Se introduce en el reactor oxígeno a 200 mm Hg de presión, procediéndose enseguida a la oxidación aumentando la temperatura de la muestra a 500 °C durante 5 minutos. Se disminuye la temperatura a -50 °C utilizando un baño de aire líquido, finalmente se evacúa el oxígeno no adsorbido a esta temperatura hasta obtener un alto vacío.

2.3.3. DESORCION

Se procede a la termodesorción rápida, comunicando el reactor únicamente con el espectrómetro de masas. Al aumentar rápidamente la temperatura de la muestra de -50 °C a otra temperatura que puede alcanzar los 1000 °C (según el tipo de reactor) en solo 30 segundos, se podrá observar si la muestra desorbe oxígeno. En ese caso, se realizan unos 30 espectros, cada vez la muestra sometida a un tratamiento previo de oxidación con diferentes condiciones de presión, temperatura y tiempo de oxidación, para obtener espectros completos y bien definidos.

Un ejemplo de espectro de termodesorción de oxígeno del óxido de cobalto LR 13 se presenta en la figura 2, en la cual se observan claramente los diferentes picos de desorción, cada uno correspondiendo a un estado del oxígeno. Llamamos estado 0 el que no es activado a la adsorción y que corresponde al pico que sale a temperatura cercana al ambiente. Los estados 1 y 2 se manifiestan por los picos a temperatura más elevada.

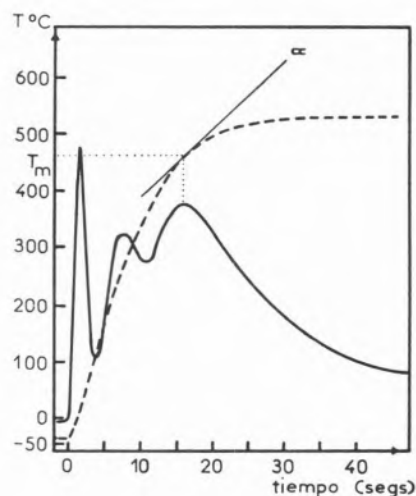


Fig. 2

Espectro de desorción del oxígeno del óxido de cobalto LR 13, (—) señal del espectrómetro de masas fijado en la masa $m/e = 32$, (---) curva de calentamiento

3. RESULTADOS

La interpretación de los espectros obtenidos de los óxidos en polvo es compleja. Pero para un estudio semicuantitativo, admitiendo que nuestras observaciones se interpretan utilizando un modelo simple de desorción (5), la energía de activación de desorción está dada por:

$$E_d = RT_m \left[\ln \left(\frac{v}{\alpha} \right) - \ln \left\{ \frac{1}{T_m} \ln \left(\frac{v}{\alpha} \right) \right\} \right]$$

siendo,

E_d : la energía de activación de desorción en kcal mol⁻¹,

R : la constante de los gases perfectos igual a 2×10^{-3} kcal °K⁻¹ mol⁻¹

T_m : la temperatura correspondiente al máximo del pico de desorción en °K, ver figura 2,

α : la pendiente de la curva de calentamiento en $^{\circ}\text{K seg}^{-1}$, a la temperatura T_m , ver figura 2,

ν : el factor de frecuencia.

Si se considera que el complejo activado y las especies adsorbidas estan inmóviles (6), el valor de ν es de 10^{13} seg^{-1} . En el caso de una superficie heterogénea, esta forma de cálculo da una energía aparente «promedio».

La tabla 1 agrupa los valores calculados para la energía de activación de desorción del oxígeno E_d , de los óxidos que se analizaron y que incluye las energías calculadas por B. HALPERN y J. E. GERMAIN (1) para su comparación. Una línea punteada indica que no se observa oxígeno desorbido del óxido, antes de su descomposición en metal o en el óxido inferior, que se traduce por un aumento considerable del flujo de oxígeno detectado. En una misma línea de la tabla se colocaron diferentes preparaciones de un mismo óxido.

Tabla 1

Estados y energías E_d (kcal mol $^{-1}$) de activación de desorción del oxígeno de los óxidos

Óxido	Nuestros resultados				Resultados anteriores (1)		Estado
	*	E_d (kcal mol $^{-1}$)		E_d	E_d		
TiO $_2$	LR 5	89 100	IRC 1	75 89	JPJ 2	76 90	1 2
V $_2$ O $_5$	WS 1C	60	IRC 2	62	JPJ 3	57.5	1
Cr $_2$ O $_3$	LR 3C	13 42			JPJ 4	37 47	0 1 2
Mn $_2$ O $_3$	LR 10	17 40			JPJ 5 (MnO $_2$)	16 30	0 1
Fe $_2$ O $_3$	LR 11	23 34 63			JPJ 6	18.5 39 60	0 1 2
Co $_3$ O $_4$	LR 13	20 33 49			J 1	20 37 51	0 1 2
NiO	LR 12	24 41 55			JPJ 7	25 44 62	0 1 2
CuO	RP	18 54	IRC 3	22 46 58	RP	21 48	0 1 2
ZnO	J 23C	80			J 24C	16 83	0 1
ZrO $_2$	LR 9	23 71					1 2
Nb $_2$ O $_5$	LR 7	56					1
MoO $_3$	LR 1C	..	IRC 4	..			
Ag $_2$ O	PR 4C	..					
CdO	PR 5C	..					
SnO $_2$	LR 22	25 56	IRC 5	57			1 2
Sb $_2$ O $_4$	LR 20	67	IRC 6	66			1
TeO $_2$	PR 6C	..					
La $_2$ O $_3$	PR 1C	38					1
CeO $_2$	GIRC	26 69					1 2
Ta $_2$ O $_5$	LR 8	47					1
W $_2$ O $_3$	LR 2C	55	IRC 7	62			1
Pb $_3$ O $_4$	PR 7C	..					
Bi $_2$ O $_3$	LR 21C	..	IRC 9	..			
ThO $_2$	LR 6	49					1
U $_3$ O $_8$	LR 4	14 42	IRC 8	14 50			0 1

Es remarcable que en general existe buen acuerdo entre el número de estados y de los valores calculados para E_d , mediando un error experimental de algunas kcal mol $^{-1}$. Las únicas excepciones son debidas a la ausencia de observación de un estado, para una cierta preparación. Este hecho puede explicarse en el caso del óxido de

cobre IRC 3 que presenta dos estados de energía ligeramente diferente (46 y 58 kcal mol $^{-1}$) que resultan de la resolución de un pico doble, puesto que el método utilizado no permite separar completamente los estados teniendo una energía bastante próxima. Esto puede explicar también la ausencia del estado 2 (47 kcal mol $^{-1}$) en el óxido de cromo LR 3C, que es difícil de poner en evidencia (1). Es posible asimismo que la no observación del estado 0 del óxido de cromo JPJ 4 y del estado 1 del óxido de estaño IRC 5, proviene de la gran diferencia de población de esos estados, de una preparación a otra.

Por otra parte, observamos en unos casos que la energía calculada para el estado 0 varía bastante con la temperatura inferior de adsorción, del tratamiento previo (temperatura inicial de desorción). Así, por ejemplo, en el caso del óxido de cobalto LR 13, cuando se le enfría a -200°C bajo oxígeno, se encuentra una energía inferior en 10 kcal mol $^{-1}$ a aquella que se presenta en la tabla 1. Por lo tanto pensamos que para el estado 0 la superficie es fuertemente heterogénea, resultando que los valores de la energía indicada para el estado 0 en la tabla 1, son probablemente demasiado elevados.

3.1. ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA POBLACION DEL ESTADO 2 DEL OXIDO DE COBALTO LR 13

Se da a continuación un ejemplo de la utilidad del dispositivo de medida del oxígeno desorbido. Las experiencias se llevaron a cabo con una muestra de 3.2 mg y de 3.1 m 2 /g de área específica.

La figura 3 presenta los resultados que se obtuvieron al estudiar la influencia del tratamiento previo de la muestra, sobre la población del estado 2. En esta serie de experiencias se mantuvieron fijos los siguientes parámetros de desorción: la temperatura inicial de la muestra (25 $^{\circ}\text{C}$), la velocidad de calentamiento y el vacío (10^{-7} torr). Los diferentes tratamientos previos solo difieren en la temperatura de oxidación, para la presión de oxígeno indicada, siendo el tiempo de oxidación de 60 segundos.

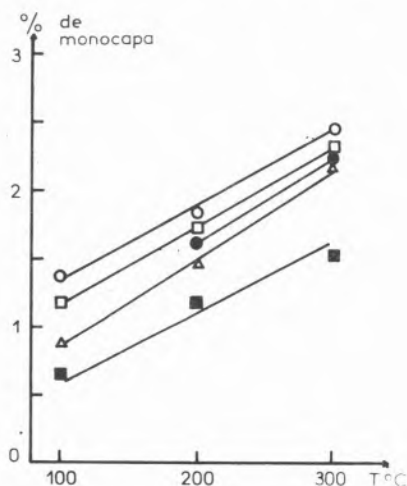


Fig. 3

Cantidad de oxígeno adsorbida en el estado 2 del óxido de cobalto LR 13, para diferentes temperaturas de oxidación y presiones de oxígeno, del tratamiento previo. Presiones de oxígeno: O = 200 mm Hg, □ = 100 mm Hg, ● = 50 mm Hg, △ = 25 mm Hg, ■ = 5 mm Hg.

La cantidad de oxígeno desorbido fué determinada comparando el área del espectro con la del pico patrón; que corresponde a un número de moléculas calculado de la ley de los gases perfectos, aplicada al volumen V. Esta cantidad se expresa generalmente en porciento de monocapa compacta del ion $O^=$ (una monocapa equivaliendo a $10,6 \cdot 10^{-6}$ moles m^{-2}). Se observa que la cantidad de oxígeno desorbido crece cuando la temperatura de oxidación y la presión aumentan. Este comportamiento es debido al hecho de que siendo la adsorción activada, el pretratamiento no ha permitido alcanzar el equilibrio de adsorción. Además, la cantidad desorbida resulta ser del orden del porciento de la monocapa (o sea del orden de 10^{12} átomos cm^{-2}).

4. DISCUSION

Existen diversas técnicas muy utilizadas para determinar la energía de ligadura entre el oxígeno y los óxidos, por ejemplo la calorimetría (7), los equilibrios de adsorción-desorción (8, 4), intercambio isotópico (9), etc. Entre ellas, la termodesorción ha mostrado claramente la existencia de varios estados (energéticamente diferenciados) del oxígeno adsorbido. I. D. GAY (10) ha mostrado que existen 3 estados del oxígeno en el óxido de níquel, las temperaturas de los máximos de los espectros ($70^\circ C$, $340^\circ C$ y $650^\circ C$) siendo próximas a las que observamos; la cantidad de oxígeno que observó, fué del orden del porciento de la monocapa [valor generalmente determinado (8, 4)]. Ha aparecido recientemente un trabajo (11) en el que se muestra que hay dos formas de oxígeno adsorbido en el óxido de estaño SnO_2 , en acuerdo con los dos estados que encontramos.

Un estudio más completo de termodesorción ha sido efectuado por G. K. BORESKOV y col. (12), donde muestran que el oxígeno adsorbido en los óxidos de metales de transición del cuarto período, se encuentran en 2 o 3 formas, excepto en el pentóxido de vanadio, presente en una sola forma; esto se confirmó por nuestro estudio sobre 3 preparaciones de ese óxido.

No hemos identificado hasta ahora las especies de oxígeno adsorbidas, puede tratarse de diferentes formas cargadas o no (por ejemplo: O_2 , O_2^- , O^- , $O^=$), o de una misma forma en sitios diferentes. Lo anterior ha sido discutido ampliamente por F. S. STONE (13). Si bien que por comodidad hemos utilizado los términos empleados en «Adsorción», no excluimos a priori la hipótesis de la intervención del oxígeno del interior del óxido, en particular para los picos a temperatura elevada.

5. CONCLUSION

El método de termodesorción rápida ha permitido realizar más de 1000 espectros con el fin de estudiar los 34 óxidos presentados en este trabajo. Su rapidez permite investigar en un tiempo razonable, las condiciones de tratamiento previo de oxidación de la superficie del óxido, para obtener espectros bien definidos y estudiar la influencia de este tratamiento sobre la población de la superficie.

El cálculo de la energía de activación de desorción depende de la interpretación del espectro, es decir del modelo escogido. Sin embargo, el presente trabajo muestra que adoptando un modelo simple de desorción, se puede hacer un estudio comparativo de los estados del oxígeno adsorbido, entre las diversas preparaciones de

óxidos. Por otra parte, es posible medir de una manera directa y sin adoptar alguna hipótesis, la cantidad de oxígeno desorbido.

La termodesorción rápida constituye por consiguiente una técnica poderosa de investigación del oxígeno adsorbido (o sorbido) por los óxidos catalizadores en polvo.

REFERENCIAS

1. HALPERN, B., y GERMAIN, J. E. J. Catal., 37, 44 (1975).
2. GERMAIN, J. E., y LAUGIER, R., Bull. Soc. Chim., 2, 541 (1972).
3. GERMAIN, J. E., y PEREZ, R., Bull. Soc. Chim., 12, 4683 (1972).
4. JOLY, J. P., J. Chim. Phys., 9, 1019 (1975).
5. EHRLICH, G., Adv. in Catalysis, 14, 256 (1963).
6. GLASSTONE, S., LAIDLER, K. J., y EYRING, H., The Theory of Rate Processes. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1941.
7. GRAVELLE, P. C., Adv. in Catalysis, 22, 191 (1972).
8. SAZONOV, V. A., POPOVSKII, V. V., y BORESKOV, G. K., Kinet. i Katal., 9, (2), 307 y 312 (1968).
9. BORESKOV, G. K., Adv. in Catalysis, 15, 285 (1964).
10. GAY, I. D., J. Catal., 17, 245 (1970).
11. GILLOT, B., FEY, C., y DELAFOSSE, D., J. Chim. Phys., 73, (1), 19 (1976).
12. MARSHEVA, V. I., y BORESKOV, G. K., Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1, (1), 15 (1974).
13. STONE, F. S., Adv. in Catalysis, 13, 1 (1962).

ABSTRACT

A technique of oxygen flash desorption for powdered metal oxides was recently demonstrated by B. HALPERN & J. E. GERMAIN; the desorption spectra show one to three peaks well resolved, indicating several discrete states of adsorbed oxygen.

A comparative study of 25 different oxides leads to the following conclusions: the reproducibility of the results is good when changing the experimental conditions or the oxide preparation.

Besides, a simple modification of the apparatus permits the generation of oxygen peaks similar to the desorption peaks and the estimation of the amounts of desorbed oxygen.

This technique of flash desorption is therefore a powerful and reliable tool for the study of adsorbed oxygen on oxide catalysts.

DISCUSION

J. L. SEGOVIA : La formula de Ehrlich que han presentado corresponde a una desorción de 1^{EV} orden; los dos picos de desorción a alta temperatura del O_2 , a que orden corresponden ? y como lo han determinado ?

L. GONZALEZ CRUZ : La formula de Ehrlich que presentamos es válida también para la desorción de segundo orden, a condición que el recubrimiento al máximo del pico sea de 0.5.

La aplicación de esa fórmula a la cinética de primer o segundo orden, no introduce un error superior a algunas Kcal/mol, que no es importante para el trabajo semicuantitativo presentado (Halpern, B. y Germain, J. E., J. Catal., 37, 44 (1975)).

La determinación experimental del orden de las velocidades de desorción no ha sido efectuada en este estudio comparativo.

D. G. KLISSURSKI*

R. A. ROSS

T. J. GRIFFITH

*Faculty of Science
Lakehead University
Thunder Bay P7B 5E1
Ontario
CANADA

EXCHANGE OF OXYGEN-18 WITH THE OXYGEN OF SOME CATALYSTS FOR SELECTIVE OXIDATION

PERMUTA DE OXIGÉNIO-18 COM O OXIGÉNIO DE ALGUNS CATALISADORES DE OXIDAÇÕES SELECTIVAS

The kinetics of exchange of gas-phase oxygen-18 with the oxygen of a series of molybdates of transition metals, as well as with the oxygen of V_2O_5 and Nb_2O_5 has been studied. 5/14

It has been established that the surface and bulk oxygen exhibit energetically uniform behaviour with respect to the oxygen isotopic exchange. The rates of exchange of oxygen from the surface layer of the molybdates studied vary in the limits of one order. The activation energies vary also in very narrow limits (from 42 to 55 kcal.mol⁻¹). The correlation between the reactivity of oxygen in the compounds studied and their selectivity in catalytic oxidation reactions is discussed.

1. INTRODUCTION

It has been established during the last decade that a large series of selective oxidation reactions on oxide catalysts proceed through a reduction-oxidation mechanism (1).

Taking this experimental fact into account it can be assumed that the activity and selectivity of oxide catalysts will be influenced by the reactivity of oxygen in their surface layer.

The reactivity of surface oxygen in oxide catalysts can be successfully studied by the method of oxygen isotopic exchange. This method offers also a possibility to obtain information on the surface heterogeneity and the rate of oxygen self-diffusion in oxide catalysts.

The present communication contains results of a study of the isotopic exchange of molecular oxygen with the oxygen of V_2O_5 , Nb_2O_5 and a series of metal molybdates, which are typical catalysts for selective oxidation.

2. EXPERIMENTAL

The metal molybdates were prepared by combined methods of precipitation and solid state reactions between molybdenum trioxide and the corresponding oxides of transition metals. Solutions of metal nitrates and ammonium paramolybdate were used. The suspension obtained during the precipitation was evaporated to dryness and the dry residue was calcined at 650 °C for no less 30 h. The high purity of the compounds obtained was confirmed by X-rays analysis, IR spectroscopy and chemical analysis.

The specific surface area of the specimens was measured and calculated by the BET method using krypton adsorption (-196 °C). Its value was 2,8 m²/g for V_2O_5 , 1,8 m²/g for Nb_2O_5 and varied between 0,22 m²/g and 7,70 m²/g for the series of molybdates.

The oxygen isotopic mixture contained 20% O_2^{18} and was prepared by dilution of oxygen-18 (99% enrichment) with pure oxygen of natural isotopic composition.

The kinetic measurements were carried out by the static-circulation method using an all glass apparatus described previously (2). Analysis of the isotopic composition of the gaseous oxygen in the circulation loop was carried out periodically with a Hitachi-Perkin-Elmer model RMU double-focussing mass-spectrometer.

The measurements were performed mainly under the conditions of adsorption equilibrium. In order to remove adsorbed vapours and gases and to stabilize the content of oxygen in the surface layer of the sample, the latter were heat-treated for 4 hours in vacuum (10⁻⁵ Torr) and then at a pressure of 10 Torr for 2 h in pure oxygen with a natural isotopic composition. Experiments were mostly carried out at 10 Torr while for the estimation of the reaction order the pressure was varied between 5 and 50 Torr.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The rate of exchange was calculated from the equation:

$$R = \frac{-\ln(1-F).Ns}{S.(1+\lambda).t}$$

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_∞ is the equilibrium concentration of O^{18} 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 of the exchangeable oxygen atoms in the oxide sample and N_g is the number of the exchangeable oxygen atoms in the gaseous phase. S is the total surface area of the sample (cm^2) and R is the exchange rate per unit surface area in molecules/ $cm^2 \cdot sec$.

The fraction X of the surface oxygen atoms attaining the isotopic composition of the gaseous phase was calculated from the experimental data according to the equation:

$$X = \frac{C_0 - C}{\lambda(C_\infty - 0,2)}$$

where $\lambda = N_{surf}/N_g$ is the ratio of the quantity of oxygen in the surface layer of the oxide and in the gaseous phase and $0,2$ the natural concentration of O^{18} .

The applicability of eq. 1 to the calculation of the exchange rates is demonstrated in fig. 1, in which the dependence of $Lg(1-F)$ on the duration of exchange is plotted for several experiments. It was found that the equation quite satisfactorily described the experimental results. The validity of eq. 1 shows that the oxygen in the investigated compounds behaves as energetically uniform with respect to the exchange.

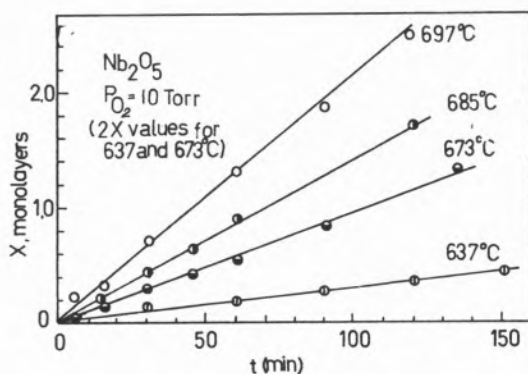


Fig. 1

The established linear character of the dependence $Lg(1-F) = f(t)$ to degrees of exchange corresponding to scores of monolayers indicates a high rate of oxygen selfdiffusion in the compounds under investigation.

Fig. 2 shows a typical dependence of the fraction of surface oxygen attaining the isotopic composition of the gaseous phase X , on the duration of the exchange.

In table 1 the experimental data on the activation energy of exchange are given.

A comparison of the specific rates of exchange at $600^\circ C$ is given in fig. 3.

As was established previously (3,4) in the case of transition metal oxides, the activation energies of exchange vary from 16 to $60 kcal \cdot mol^{-1}$, whereas with the corresponding molybdates the changes are in the limits of $14 kcal \cdot mol^{-1}$. When taking into

account the lower thermal stability of the copper (II) molybdate, the range of the activation energy of exchange with the molybdates under consideration is reduced to $7 kcal \cdot mol^{-1}$.

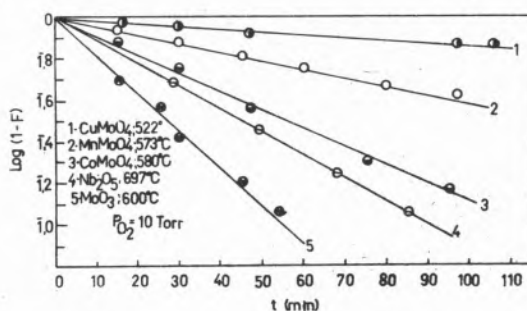


Fig. 2

Table 1

Activation energies of oxygen isotopic exchange, $kcal \cdot mol^{-1}$

Catalysts	Temperature intervals	Ea $kcal \cdot mol^{-1}$
CuMoO ₄	500 - 600 °C	42
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	520 - 600	52
MnMoO ₄	540 - 610	55
Cr ₂ (MoO ₄) ₃	540 - 610	54
ZnMoO ₄	550 - 600	48
CoMoO ₄	550 - 600	54
MoO ₃	550 - 620	58
V ₂ O ₅	350 - 420	52
Nb ₂ O ₅	620 - 700	61

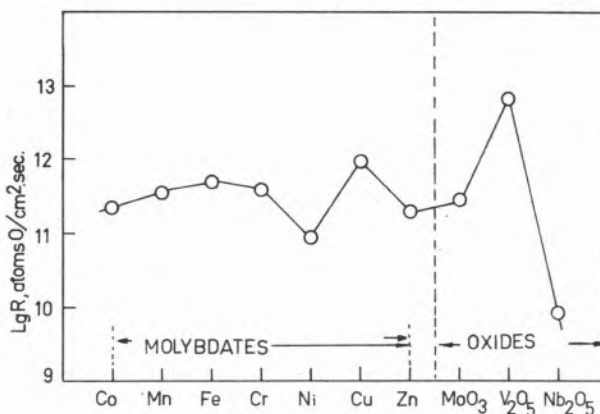


Fig. 3

The differences observed when comparing the specific rates of exchange under isothermal conditions ($600^\circ C$, $P_{O_2} = 10 Torr$) are even more pronounced. While in the case of simple oxides the

above parameter varies within the range of 5 orders of magnitude, with the corresponding molybdates the changes are in the narrow limits of 1 order of magnitude.

Another important peculiarity should also be mentioned. In the case of some simple oxides of transition metals, the surface oxygen behaves as strongly inhomogeneous with respect to the oxygen isotopic exchange and can be quite different in mobility and reactivity from lattice oxygen. This difference is practically not observed in the case of the corresponding metal molybdates. A measurable difference between their surface and bulk oxygen has not been observed.

The reactivity of oxygen in the surface layer of the molybdates studied is very close to the reactivity of oxygen in the surface layer of MoO_3 . The influence of the bivalent or trivalent cations of the second metal in these compounds is relatively small. Moreover, a more general tendency was observed: the reactivity of oxygen in the complex oxide catalysts, which could be considered as consisting of two oxides, usually approaches the reactivity of oxygen in the oxide forming the anionic component. This reactivity is close to that of oxygen in MoO_3 in the case of molybdates and to that of V_2O_5 in the case of vanadates, etc.

It is interesting to note that the reactivity of oxygen in V_2O_5 and Nb_2O_5 is close to the reactivity of oxygen in the molybdates studied. The activation energy of exchange is in the range of the activation energies found for the molybdates studied. Besides, the considered peculiarities of the molybdates studied remain valid also for these two oxides. Moreover, it was found that with these two groups of catalysts for selective oxidation one and the same mechanism of exchange is predominant. The main stage of this mechanism is the exchange of two atoms from the gaseous phase with two oxygen atoms from the surface of the catalysts (6).

According to the current conceptions, there is a correlation between the rate and the activation energy of exchange of molecular oxygen with the oxygen of oxides and salts and their activity and selectivity in a large group of reactions proceeding according to a redox mechanism (1-4).

As was shown in a previous paper (3) and confirmed in a series of other works, in the case of weakly bound and highly reactive oxygen in the surface layers of the catalysts, the oxidation proceeds mainly to products of complete oxidation. With lower reactivity of oxygen in the surface layer, a selective oxidation with an appropriate rate is more probable.

The results of the present study are in good agreement with this conception. Vanadium pentoxide and niobium pentoxide whose surface oxygen has relatively low reactivity are basic components of selective catalysts for a large series of reactions of selective oxidation of hydrocarbons and alcohols. Ferric, nickel and manganese molybdates are highly selective catalysts in the oxidation of methanol to formaldehyde (5).

The present study shows that for a selective oxidation the existence of surface oxygen with a relatively low reactivity is a necessary condition. At the same time the selectivity should also depend on the specific activation of the molecule to be oxidized.

REFERENCES

1. G. K. BORESKOV, *Kinetika i Kataliz* (Russ), 14, 7 (1973).
2. E. F. McCAFFREY, D. G. KLISSURSKI, R. A. ROSS, *Proceedings IVth Internat. Congress on Catalysis*, Palm Beach, Fla. (1972) (Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1973).
3. D. G. KLISSURSKI, *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.*, 19, 297 (1966).
4. D. G. KLISSURSKI, *Proc. IVth Internat. Congress on Catalysis*, Moscow, (1968) (Ed. Kiado, Budapest), p. 374 (1970).
5. *Catalytic Properties of Substances*, Ed. V. A. Roiter, URSS (1969, 1973), vol. I and II, Ed. «Naukova Dumka» (Russ).
6. D. G. KLISSURSKI, in press.

RESUMO

Estudou-se a cinética da permuta de oxigénio-18 gasoso com o oxigénio de uma série de molibdatos de metais de transição, assim como com o oxigénio do V_2O_5 e Nb_2O_5 .

Verificou-se que o oxigénio da superfície e da massa tem um comportamento energético uniforme em relação à permuta isotópica de oxigénio. As velocidades de permuta do oxigénio da camada superficial dos molibdatos estudados variam nos limites de uma ordem de grandeza. As energias de actividade também variam dentro de limites muito apertados (de 42 a 55 kcal.mole⁻¹).

É discutida a correlação entre a reactividade do oxigénio nos compostos estudados e a sua selectividade nas reacções de oxidação catalítica.

DISCUSSION

P. FORZATTI: In the IR spectra you showed it appears from the presence of the vibrational mode at 990 cm^{-1} ($\nu_{\text{Mo}=\text{O}}$ in MoO_3) that small quantities of MoO_3 are still present in the molybdates you studied. Do you think that these impurities could have affected your results?

D. G. KLISSURSKI: The shown spectra correspond to freshly synthesized preparations. They were additionally calcined until the disappearance of eventual MoO_3 impurities.

I. MATSUURA: A question of a point of detail related to the crystal structure of molybdates to the oxygen exchange reaction. As you know MnMoO_4 has two tetrahedral coordinated oxygen to Mo that is very stable. However NiMoO_4 has an octahedral coordinated oxygen to Mo that is also stable lower than 660°C . Your data did not give any different effects for different coordination of Mo in the molybdates. How is it possible to explain that the relatively same rate of oxygen exchange to MoO_3 ?

D. G. KLISSURSKI: There is a difference between the reactivities of oxygen in the surface layer of molybdates of first transition row metals.

As was pointed out, however, the variation in the rate of oxygen exchange with this group of molybdates at 600°C is within very narrow limits (less than 10 times).

C. F. CULLIS
D. J. HUCKNALL*

The City University
Londres
INGLATERRA

(*Endereço actual: J. & S. Sieger Ltd.,
Poole, Dorset, Inglaterra)

MECHANISMS OF PROMOTION OF TRANSITION METAL OXIDE CATALYSTS

MECANISMOS DE PROMOÇÃO DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS DE METAL DE TRANSIÇÃO

Quantitative information has been obtained by a variety of techniques, particularly thermal studies, regarding the effects of transition metal oxides on vanadium (v) oxide. With the selective oxidation catalysts $V_2O_5-TiO_2$ and $V_2O_5-ZrO_2$, the preferred composition of the catalyst also represents the optimum composition for a high temperature solid state reaction between the components. In these cases, the mechanism of promotion involves the efficient support of the vanadia by the oxide and not the weakening of the $V=O$ bond. With $V_2O_5-MoO_3$ mixtures, however, molybdenum (VI) oxide can scarcely be described as a promoter for V_2O_5 , since the molybdenum compound itself exerts a significant catalytic effect on oxidation reactions.

Thermal studies of other oxide pairs (V_2O_5-ZnO , $Nb_2O_5-TiO_2$, MnO_2-MoO_3 and $CuO-Cr_2O_3$) have shown that the existence of a maximum in the weight loss against composition curves obtained at high temperatures constitutes a good diagnostic test of their catalytic activity. In isolation, however, such measurements give little information regarding the role in catalysis of the separate constituents.

1. INTRODUCTION

Vanadium (V) oxide is a well-established catalyst for the partial oxidation of hydrocarbons. In the presence of other metal oxides, however, higher activities and selectivities can be achieved (1-3). The mechanism of action of such additives is still not clear and various theories have been postulated to account for the so-called promotion. In the case of V_2O_5 containing MoO_3 (4-5), K_2SO_4 (5) and P_2O_5 (6), weakening of the $V=O$ bond is most frequently suggested. Ai and Suzuki (7) have put forward an alternative mechanism for $V_2O_5-MoO_3$ catalysts, in which it is suggested that the role of molybdenum (VI) oxide is to increase the acidity of the mixtures (thereby promoting adsorption of the reactants) rather than to activate the surface oxygen.

In the present work, quantitative information has been obtained, by a variety of techniques, regarding the effects of transition metal oxides on catalysts such as vanadia, and the significance of these findings is discussed.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALS

Vanadium (V) oxide and other metal oxides were of AnalaR quality or of the highest purity available. Titanium (IV) oxide (both anatase and rutile) revealed the presence of no other phases when examined by X-ray diffraction. This compound, as brookite, contained at least 97% TiO_2 . Oxide mixtures were usually prepared by mechanically grinding the oxides in the desired proportions. The product was then dried in air at 373K. o-Xylene was further purified by fractional distillation and was then found to be 99% pure. Oxygen was fractionally distilled before use.

2.2. THERMAL ANALYSIS

Isobaric weight-change determinations and differential thermal analysis were carried out on a Mettler Thermoanalyser II thermobalance. The minimum detectable weight-change for 50-100 mg samples was 2×10^{-5} g and for DTA, a maximum sensitivity of 5×10^{-7} v (f.s.d. 2×10^{-5} v) was obtained. It was observed that, within 1.5%, variation of the sample size up to 200 mg had scarcely any effect on the weight-change.

2.3. X-RAY DIFFRACTION

Studies were carried out using a Philips PW1010 diffraction apparatus and CuK_{α} radiation ($\lambda = 0.154$ nm). A computer program was written in order to calculate the necessary data from the diffraction patterns. Hot-stage X-ray diffraction studies were carried out using CuK_{α} radiation with the sample held on a platinum grid located inside a Lenne camera (1.154×10^{-1} m diam.). The sample was heated from room temperature to 1373K at a rate of 10^{-2} Ks $^{-1}$.

2.4. SPECTROSCOPIC STUDIES

Spectra in the region 1100-250 cm^{-1} were recorded on a Perkin-Elmer 457 grating spectrophotometer, samples being incorporated into KBr discs. UV-visible spectra of solutions of the oxides

(in concentrated sulphuric acid) were obtained using a Perkin-Elmer 402 instrument.

2.5. MAGNETIC SUSCEPTIBILITY MEASUREMENTS

Measurements were carried out using the Gouy method at room temperature with a field strength of 6.0 kOe. Mercury (II) tetrathiocyanato cobaltate (II) was used as the calibrant. The results were reproducible to $\pm 5\%$.

2.6. ELECTRICAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS

Samples (ca. 100 mg) were compressed between two steel rods of 3×10^{-3} m diameter. One of the rods was connected to the screw of a G-clamp and the sample was compacted by tightening the screw. A standard pressure of 27.8 MNm^{-2} was applied during the measurements. Readings, taken only after a steady, constant value had been reached, were obtained with a conductivity bridge operating at 1 kHz.

2.7. CATALYTIC PROPERTIES

The oxides (1×10^{-3} m thickness) were supported on steatite spheres (8×10^{-3} m dia.) previously etched with dilute hydrofluoric acid. The supported catalysts was preconditioned by heating in air at 723 K for 12 hours.

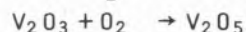
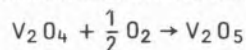
The oxidation of *o*-xylene was carried out in a glass flow system. Accurately monitored and purified reactants were fed into a vertical, tubular reactor (2×10^{-1} m length, 2×10^{-2} m diam.), the temperature of which was automatically controlled to within 0.5 K. Reproducible results were obtained by «diluting» the catalyst with lengths of thin-walled glass tubing (5×10^{-3} m). Analysis was performed by gas chromatography using a flame-ionization detector.

3. RESULTS

3.1. THERMAL ANALYSIS

Binary oxide mixtures covering the whole composition range were prepared and thermogravimetric analyses were performed in flowing nitrogen or oxygen at a heating rate of 1 K min^{-1} . With the exception of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ and $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ (anatase), such mixtures decreased in weight, the magnitude of the weight loss varying according to the sample composition and the nature of the surrounding atmosphere.

In the case of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ mixtures, mass spectrometric analysis revealed that oxygen was evolved during heating and that it originated exclusively from the vanadium (V) oxide. Investigations of binary systems containing V_2O_4 and V_2O_3 mixed with anatase showed that only in the presence of oxygen did weight-changes occur. These were consistent with the reactions:



taking place at the appropriate temperatures. Evolution of oxygen, typical of V_2O_5 - anatase mixtures, took place at higher temperatures.

The thermal behaviour of vanadium (V) oxide - molybdenum (VI)

oxide in oxygen was very different from that in nitrogen and is shown in fig. 1a. For samples heated in nitrogen, the maximum loss in weight occurred at ca. 70% w/w V_2O_5 , whilst samples heated in oxygen exhibited maxima at 45 and 90% w/w V_2O_5 . Molybdenum (VI) oxide on its own did not lose weight up to 973 K but volatilized at temperatures above its melting point (1068 K).

As with the systems already described, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ mixtures lost weight when heated in oxygen or nitrogen. Although the weight loss was found to vary with the composition of the oxide mixtures, it was unaffected by the concentration of oxygen in the surrounding atmosphere. With the V-Zn-O system, no weight changes were observed below 1023 K, although volatilization of V_2O_5 occurred at higher temperatures. Oxide mixtures not containing vanadia were also investigated. The behaviour of $\text{MnO}_2\text{-MoO}_3$ and $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ is shown in fig. 1b. The niobium (V) oxide - anatase system did not show weight or energy changes even when heated to 1023 K.

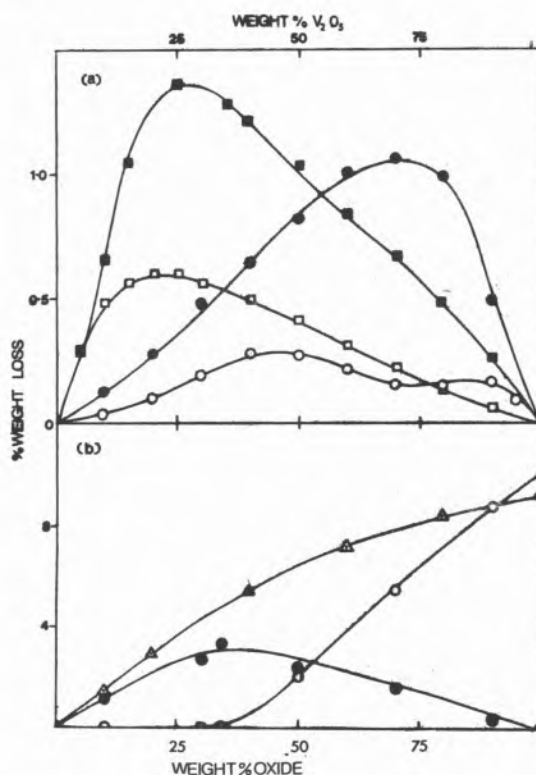


Fig. 1

Variation with composition of loss in weight of oxide mixtures.

(a) ■ V_2O_5 - anatase (N_2 , 1023 K); □, V_2O_5 - anatase (O_2 , 1023 K); ●, V_2O_5 - MoO_3 (N_2 , 973 K); ○, V_2O_5 - MoO_3 (O_2 , 973 K)

(b) ▲, MnO_2 - MoO_3 (N_2 , 923 K); ●, CuO - Cr_2O_3 (N_2 , 973 - 1023 K); ○, CuO - Cr_2O_3 (N_2 , 1073 - 1273 K),

3.2. INFRA-RED SPECTROSCOPIC STUDIES

The infra-red spectrum of vanadium (V) oxide contains a characteristic band at 1020 cm^{-1} (ascribed to the V=O stretching frequency (5)). In binary mixtures containing TiO_2 , heated samples containing

less V_2O_5 than that required for the maximum weight loss (ca. 30% w/w V_2O_5) did not display this absorption. Samples containing a greater proportion of V_2O_5 had this band broadened and shifted to a slightly lower frequency (ca. 1000 cm^{-1}). Typical spectra are shown in fig. 2. Similar results were obtained in the case of zirconia containing 15% w/w V_2O_5 after this had been heated to 943K in nitrogen, although further heating to 993K caused a large shift in the $V=O$ absorption of 980 cm^{-1} and the appearance of a new band at 680 cm^{-1} . Molybdenum (VI) oxide and unheated $V_2O_5-MoO_3$ mixtures have infra-red spectra very similar to that of vanadia. Particularly notable in the spectrum of MoO_3 and its binary mixtures with V_2O_5 is the absorption at 850 cm^{-1} , characteristic of molybdenum-oxygen stretching vibrations. Temperature and the concentration of molybdenum (VI) oxide markedly affected this band.

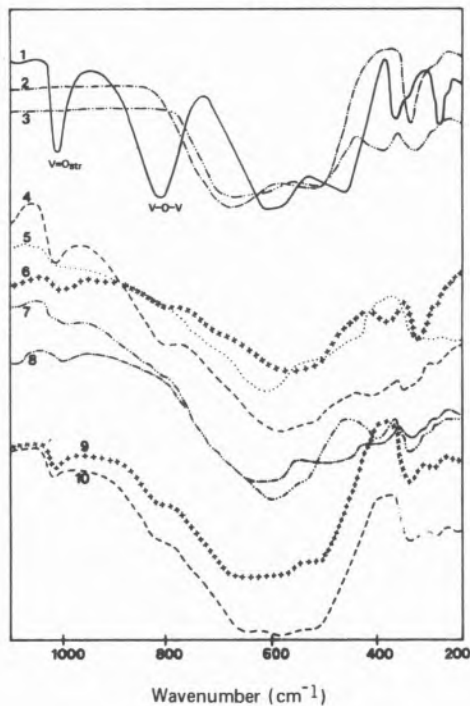


Fig. 2

Infra-red spectra of $V_2O_5 - TiO_2$ mixtures.

1, V_2O_5 unheated; 2, Anatase unheated; 3, Rutile unheated; 4, 30% $V_2O_5 - rutile$ (O_2 , 1223 K); 5, 30% $V_2O_5 - brookite$ (O_2 , 963 K); 6, 30% $V_2O_5 - brookite$ (O_2 , 1023 K); 7, 30% $V_2O_5 - anatase$ (O_2 , 1023 K); 8, 30% $V_2O_5 - anatase$ (N_2 , 1023 K); 9, 25% $V_2O_5 - anatase$ (N_2 , 883 K); 10, 25% $V_2O_5 - anatase$ (N_2 , 943 K).

From fig. 3 it is apparent that in heated mixtures containing 70% w/w V_2O_5 or more, significant shifts are observed for this band, which indicate a weakening of the $Mo=O$ bond.

Finally, after zirconium (IV) oxide containing 15% w/w V_2O_5 had been heated in nitrogen to 943K, little change was seen in the infra-red spectrum. Significant changes were observed, however, after this mixture had been heated to 993K. Most prominent were the shifting of the $V=O$ absorption to 980 cm^{-1} and the appearance of a new band at 680 cm^{-1} .

3.3. X-RAY DIFFRACTION STUDIES

Results obtained for the pure oxides were in excellent agreement with literature values (8). Investigations of $V_2O_5-TiO_2$ binary mixtures revealed that samples, initially containing anatase, contained rutile after being heated to 973K in nitrogen. This was very apparent from hot-stage diffraction studies. In this respect, binary systems comprising V_2O_4 - or V_2O_3 - anatase did not show a phase-transformation involving TiO_2 , even after being heated to 1273K in nitrogen. After re-oxidation, however, heating such systems to temperatures within the weight-loss region (1023K) converted the anatase to rutile. A similar transformation was observed with brookite. Transformation was a gradual process and, unless mixtures contained at least 25% w/w V_2O_5 , it was incomplete.

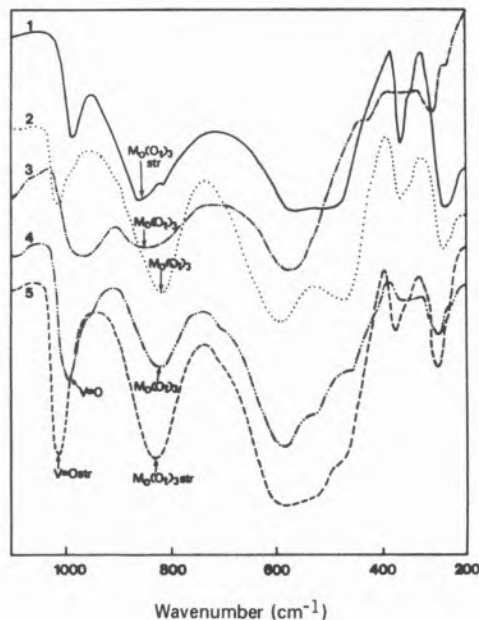


Fig. 3

Infra-red spectra of $V_2O_5 - MoO_3$ mixtures.

1, MoO_3 unheated; 2, 50% $V_2O_5 - MoO_3$ unheated; 3, 50% $V_2O_5 - MoO_3$ (N_2 , 973 K); 4, 70% $V_2O_5 - MoO_3$ (N_2 , 973 K); 5, 90% $V_2O_5 - MoO_3$ (N_2 , 973 K).

$V_2O_5-MoO_3$ mixtures, heated to 923K, appeared to contain V_2O_5 and MoO_3 only. Heating to temperatures within the range 933 to 973K gave diffraction patterns closely resembling those of the compound $Mo_6V_9O_{40}$ (9). In contrast, ZrO_2 (as baddeleyite) containing 15% w/w V_2O_5 was unchanged after being heated to temperatures within the range 943-993K.

X-ray analysis of niobium (V) oxide-anatase mixtures, heated to 1323K, showed that no intermediate compound was formed nor did the titania undergo any phase-change.

3.4. MAGNETIC SUSCEPTIBILITY MEASUREMENTS

The variation with composition of the magnetic susceptibility of heated vanadium (V) oxide-anatase and -rutile mixtures showed that the χ_g values were consistently higher than those for unheated

mixtures. The heated system displayed a maximum value at about 25% w/w V_2O_5 .

3.5. ELECTRICAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS

The electrical conductivity of V_2O_5 - titania mixtures, which had been heated to 1023 - 1223K in nitrogen, showed a continuous increase with V_2O_5 content. Heated samples were always significantly more conducting than unheated mixtures. Similar results were obtained for the V-Mo-O system.

3.6. HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION STUDIES

The optimum molar yield of phthalic anhydride (93%) was obtained at 650K. The catalytic activities of the V_2O_5 - anatase and -rutile systems covering the whole composition range were determined and are shown in fig. 4. The systems were almost identical in their behaviour, exhibiting maxima in activity at 20 - 30% w/w V_2O_5 .

4. DISCUSSION

Thermal studies of vanadium (V) oxide mixtures containing anatase and brookite have shown that, for binary mixtures, oxygen is evolved from V_2O_5 between 873 and 973K, accompanied by a gradual phase-transformation involving titania. In the present study, it was found that, with samples containing less than 25% w/w V_2O_5 , the extents of oxygen evolution and phase-transformation were proportional to the amount of V_2O_5 present. Obviously V_2O_5 effected the transformation, oxygen being evolved as a direct result. The fact that the concentration of V_2O_5 required to convert all the anatase to rutile is identical with that from which the maximum evolution of oxygen occurred suggests that a «critical» concentration of V_2O_5 is needed to bring about complete transformation. Although the thermal behaviour in nitrogen of brookite - and anatase - containing mixtures was very similar, that in the presence of oxygen was different. With anatase, the transformation to rutile was direct. In the case of brookite, an initial phase change to anatase at 883 to 963 K, accompanied by a weight loss, was followed by a subsequent phase-transformation (anatase \rightarrow rutile) at 973 - 1003 K, again accompanied by a weight loss. In the present system, evidence is available that V^{4+} ions are incorporated into the rutile lattice and certainly, during the phase-transformation, the transient disorder within anatase and brookite facilitates such incorporation. Analysis of V_2O_5 - anatase mixtures, which had been heated to 1023K in nitrogen and oxygen, showed that the quantity of vanadium species with a valency less than 5 was equal to that expected if the oxygen evolved was derived exclusively from the V_2O_5 . Neither chemical analysis nor ultra-violet spectroscopy showed whether the reduced species were present as V^{4+} or V^{3+} . Nevertheless, on ionic size considerations and from the fact that the rutile d-spacings observed in heated V_2O_5 - anatase mixtures were identical with those of pure rutile, it seems likely that V^{4+} , rather than lower valency species, are being incorporated.

V^{4+} ions, either located interstitially or directly substituted into the rutile lattice, would tend to be stabilized against re-oxidation on exposure to oxygen. This stabilization was indeed observed, since

25% w/w V_2O_5 - TiO_2 samples did not regain weight when heated in oxygen, although vanadium (III) oxide- and vanadium (IV) oxide-rutile mixtures did so.

As regards the correlation between the physicochemical and catalytic properties of the system, it has been shown that, for V_2O_5 - TiO_2 , 10-15 mole% V_2O_5 represents the optimum concentration for a high-temperature solid-state reaction between the components. This composition also coincides with the maximum catalytic activity of such mixtures (fig. 4). It seems probable that, at this composition, there is maximum contact between the oxide particles whilst, at higher V_2O_5 concentrations, excess V_2O_5 particles do not make physical contact with TiO_2 . The purely supporting role of titania is capable of explaining many of the observed properties. Confirmatory evidence is provided by an examination of the ratio V^{4+}/Ti^{4+} in mixtures. After a sharp initial rise, this ratio is almost independent of composition, particularly in the presence of oxygen.

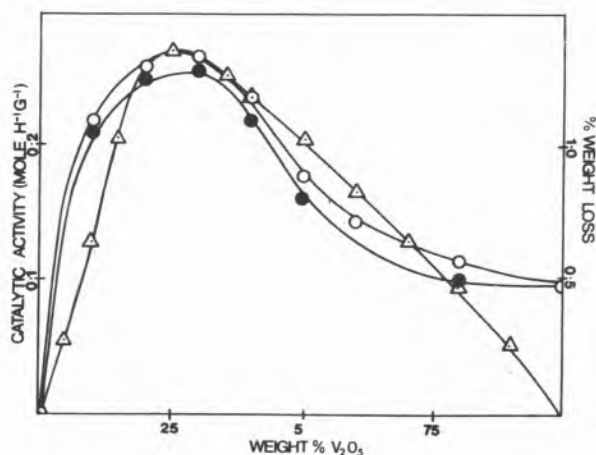


Fig. 4

Variation with composition of catalytic activity and weight loss of V_2O_5 - TiO_2 mixtures. ○, catalytic activity of V_2O_5 - anatase; ●, catalytic activity of V_2O_5 - rutile; Δ, weight loss of V_2O_5 - anatase (N_2)

This strongly suggests that there is an optimum ratio of V_2O_5 to TiO_2 for maximum incorporation and that excess V_2O_5 does not take part in the reaction. Further evidence is obtained from the results of X-ray analysis which shows that the anatase-rutile and brookite-rutile transformations are incomplete unless the mixture contains 10 - 15 mole% V_2O_5 . It is probable, therefore, that evolution of oxygen from V_2O_5 - TiO_2 mixtures and the degree of phase-transformation are governed by the extent of contact between the oxide particles and that 10 - 15 mole% V_2O_5 represents the minimum concentration which provides the maximum contact. This proposed role of TiO_2 is further supported by the fact that the surface areas of V_2O_5 - anatase mixtures are significantly higher than those expected of a simple mechanical mixture of a low surface area component (V_2O_5) with a higher area substance (TiO_2).

Thermal studies of the V-Mo-O system have shown that, as in the case of the V_2O_5 - TiO_2 system, oxygen is evolved during heating. In nitrogen, a single weight loss was observed with a maximum at

25–30 % w/w MoO₃, whilst, in oxygen, more complex behaviour was observed, associated only in part with that of V₂O₅. The evolution of oxygen from binary oxide mixtures is characteristic of reactive lattice oxygen and, with the V₂O₅–MoO₃ system, spectroscopic evidence has been obtained to support this.

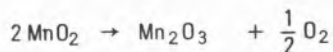
According to Mitchell and Trifiro (10), an absorption band at 850 cm⁻¹ within the i.r. spectrum of MoO₃–containing systems can be assigned to Mo=O stretching vibrations, which correspond to a molybdenum trioxide structure having three terminal oxygen atoms per molybdenum atom. It was found that the presence of this band was a characteristic feature of highly active Bi₂O₃–MoO₃ catalysts. In the present work, V₂O₅–MoO₃ mixtures revealed the presence of a similar absorption, which, in mixtures containing more than 50 % w/w V₂O₅, was shifted significantly by heating in nitrogen to 973K. Concurrently the absorption due to the V=O bond in vanadia was also shifted. Heating in oxygen from 923 to 943K also produced significant changes in the infra-red spectrum. Thus it is suggested that the V₂O₅–MoO₃ system, unlike V₂O₅–TiO₂, can scarcely be regarded as containing a promoter. In contrast to the «passive» role previously suggested for TiO₂, molybdenum (VI) oxide plays a more active part in catalytic reactions.

Directly comparable with V₂O₅–TiO₂ is the V–Zr–O system. Binary mixtures of such oxides lost weight in the temperature range 863–983K, although the observed behaviour showed certain differences from that of mixtures containing titania.

A composition (5–10 mole % V₂O₅) exists, however, at which oxygen evolution attains a maximum value. Indeed ZrO₂ is a promoter of V₂O₅ for the oxidation of o-xylene and the preferred catalyst composition is very close to the composition for maximum oxygen evolution (11). Spectroscopic evidence has been obtained showing that, as with the V₂O₅–TiO₂ system, there is little significant weakening of the V=O bond and the mechanism is therefore different from that observed with vanadia-molybdena.

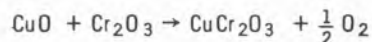
Over the temperature range within which V₂O₅–titania and –zirconia mixtures lose weight, no weight-changes were observed with the vanadium (V) oxide-zinc (II) oxide system. An investigation of the catalytic properties of this system revealed that the activity towards o-xylene increased linearly with V₂O₅ content. This suggests that significant amounts of zinc oxide neither weaken the V=O bond nor act as a support as in the case of titania.

Finally, other oxide systems not containing V₂O₅ (Nb₂O₅–anatase, MnO₂–MoO₃, CuO–Cr₂O₃) were investigated in order to ascertain the general applicability of physicochemical, particularly thermal, measurements to catalyst screening. Niobium (V) oxide-anatase mixtures underwent no reaction at high temperatures (up to 1323K), nor was oxygen evolved from this system. This is not unexpected, since Nb₂O₅ is very resistant to reduction. Nb₂O₅ is catalytically inactive towards o-xylene oxidation (12), and no reports have appeared in the literature concerning Nb₂O₅–TiO₂ catalysts. MnO₂–MoO₃ catalysts have been used in methanol oxidation and the binary system has been shown to be more catalytically active than either constituent (13). Although MnO₂ lost oxygen in the temperature range 673–923K according to the equation:



a binary mixture of this compound with MoO₃ lost more oxygen than would be expected for a mixture of MnO₂ with «inert»

MoO₃. Again this indicates a weakening of the manganese–oxygen bond. In the case of the CuO–Cr₂O₃ system, Cr₂O₃ did not lose weight when heated to 1323K in nitrogen. Under the same conditions, copper (II) oxide lost 10% w/w oxygen between 1073 and 1223K. Binary mixtures containing excess Cr₂O₃ exhibited a single weight loss between 973 and 1023 K which corresponds to the equation:



Although such catalysts have been used in alkene oxidation (14), they are not particularly selective.

In conclusion, it would appear that the thermal behaviour of binary oxide mixtures constitutes a good diagnostic test of their catalytic activity. Unfortunately, in isolation, such results give little information regarding the role of the separate constituent oxides in catalysis and, for this, recourse must also be made to measurements of other physical properties.

REFERENCES

1. Japan Catalytic Chemical Industry Co. Ltd., French Pat., 1, 447, 668 (1966).
2. Badische Anilin and Soda Fabrik, British Pat., 1, 140, 264 (1969).
3. Catalysts and Chemicals Inc., British Pat., 1, 214, 945 (1970).
4. H. KAKIOKA, V. DUGARME and S. J. TEICHNER, *Kinet. Katal.*, 14, 78 (1973).
5. K. TARAMA, S. TERANISHI, S. YOSHIDA and N. TAMURA, *Proc. Third. Int. Congress Catalysis* 1, 282 (1965).
6. S. YOSHIDA, N. TAMURA, S. TERANISHI and K. TARAMA, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto University* 47, 246 (1969).
7. M. AI and S. SUZUKI, *Nippon Kagaku Zasshi*, 260 (1973).
8. ASTM X-Ray Powder Data File, (1962).
9. R. H. MUNCH and E. D. PIERRON, *J. Catalysis* 3, 406 (1964).
10. P. C. H. MITCHELL and F. TRIFIRO, *J. Chem. Soc., A*, 3183 (1970).
11. Badische Anilin and Soda Fabrik, Ger. Pat., 2, 200, 913 (1971).
12. J. K. DIXON and J. E. LONGFIELD, *Catalysis* (ed. P. H. Emmett), 7, 183 (1960).
13. R. S. MANN and K. W. HAHN, *J. Catalysis*, 15, 329 (1969).
14. S. H. INAMI and H. WISE, *J. Catalysis*, 18, 343 (1970).

RESUMO

Tem-se obtido informação quantitativa através duma variedade de técnicas, especialmente dos estudos térmicos, no que tange aos efeitos dos óxidos de metal de transição em óxido de vanádio (v). Com os catalisadores de oxidação selectiva $V_2O_5 - TiO_2 - V_2O_5 - ZrO_2$, a composição preferida do catalisador também representa a mais favorável composição para reacção em estado sólido, a alta temperatura, entre os componentes. Nestes casos, o mecanismo de promoção envolve o apoio eficiente dos vanádios pelo óxido, e não o enfraquecimento da ligação $V = O$. Com as misturas $V_2O_5 - MoO_3$, por outro lado, o óxido de molibdénio pode dificilmente ser descrito como um promovedor do V_2O_5 , já que o composto de molibdénio por si mesmo exerce um efeito catalisador significativo nas reacções de oxidação.

Os estudos térmicos de outros pares de óxidos ($V_2O_5 - ZnO$, $Nb_2O_5 - TiO_2$, $MnO_2 - MoO_3$ e $CuO - Cr_2O_3$) têm mostrado que a existência de um máximo na perda de peso contra as curvas de composição obtidas a altas temperaturas constitui um bom teste de diagnóstico de sua actividade catalisadora. Em isolamento, por outro lado, estas medidas fornecem poucas informações no que tange ao papel desempenhado pelos constituintes separados na catálise.

DISCUSSION

J. M. HERRMANN : I just want to make a little comment on this communication.

We have studied the conductivity of Vanadium-tysed anatase at equilibrium versus the oxygen pressure and we found two characteristics which agree with the work presented :

- 1) Anatase tends to transform into rutile because of the presence of Vanadium.
- 2) V_2O_5 tends to reduce into V_2O_4 phase with the rutile structure.

We have shown that the loss of oxygen proceeds via the formation of anionic vacancies doubly ionised at 500 °C.

D. J. HUCKNALL : I would like to thank Dr. Herrmann for his comments. The anatase \rightarrow rutile transformation, as catalysed by transition metal ions, has been variously reported (ref. 1, 2, 3) and the rate of change is affected by the presence of foreign ions in the TiO_2 lattice, either directly substituted or in interstitial positions. In the present work, evidence is available that reduced vanadium species were incorporated into the rutile lattice and certainly, during the phase-transformation, the transient disorder within anatase and brookite would facilitate such incorporation. With rutile-containing systems, this mechanism was not available and incorporation thus occurred at much higher temperatures (> 1000 K). Regarding the oxidation state of the vanadium ions, rutile d-spacings observed in heated V_2O_5 -anatase mixtures were identical with those of pure rutile (ie. no lattice distortion) and, from ionic size considerations, this would imply incorporation of V^{4+} rather than lower valency species ($r_{V^{4+}} = 0.063$ nm; $r_{Ti^{4+}} = 0.068$ nm), a conclusion borne out by the results of thermal analysis in hydrogen.

Finally, V^{4+} ions, either located interstitially or directly substituted into the rutile lattice, would tend to be stabilized against re-oxidation on exposure to oxygen. This stabilization was indeed observed, since 25 % w/w $V_2O_5 - TiO_2$ samples did not regain weight when heated in oxygen, although V_2O_3 - and V_2O_4 - rutile mixtures did so.

1. S. YOSHIDA, T. MURAKAMI, and K. TARAMA, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto University, 51, 195 (1973).
2. R. D. SHANNON and J. A. PASK; J. Amer. Ceram. Soc., 48, 391 (1965).
3. E. F. HEALD and C. W. WEISS, Amer. Mineral., 57, 10 (1972).

H. PÄTOW

L. RIEKERT

Institut für Chemische Verfahrenstechnik
der Universität Karlsruhe
D 7500 Karlsruhe
GERMANY

THE CATALYTIC ACTIVITY OF COPPER-EXCHANGED ZEOLITES AS COMPARED TO COPPER-OXIDES

COMPARAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE ZEOLITAS PERMUTADAS COM COBRE E ÓXIDOS DE COBRE

Rate coefficients for the oxidation of CO and C₃H₈ on various oxides of copper and copper-exchanged synthetic faujasite were determined under strictly isothermal conditions, eliminating all mass transfer resistances. These rate coefficients were normalized by the number of accessible copper-ions in the surface or lattice of the solids. The rate coefficient per accessible copper-ion in the zeolite is negligible as compared to the corresponding quantity for the surface reaction on various oxides. It is concluded that the catalytic activity of these copper-compounds in oxidation reactions is due to the reactivity of oxygenions at the surface of the lattice.

1. INTRODUCTION

Synthetic zeolites appear to be particularly suitable as catalyst carriers due to their capacity for ion-exchange. This conjecture is based on the assumption that a particular cation exchanged into the zeolite can be considered as an active component. The validity of this assumption has been examined experimentally for the case of copper (II)-ions in a zeolite and in other compounds as catalysts for the oxidation of CO and of C₃H₈. In order to make a meaningful comparison between the catalytic activity of copper-ions in different solids any effect from transport phenomena had to be avoided or eliminated and reaction rates per accessible copper-ion were evaluated.

2. EXPERIMENTAL

The rates of total oxidation of propane or of carbon monoxide, resp., were obtained from the conversion in an integral reactor at atmospheric pressure, containing 1.5 cm³ of catalyst. Catalyst materials were compacted into tablets of 0.4 cm diameter. The absence of appreciable concentration gradients of reactants in the porous pellet was established in two ways

1. by estimating the Thiele modulus and effectiveness factor of the pellet on the basis of an effective diffusivity of $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ as its lower limit;
2. by locating the temperature-range where the effectiveness factor η is essentially unity ($0.9 < \eta < 1$) from an observation of the rate over a wide range of temperatures as described previously (1).

Reaction mixtures were 0.013 mol% of C₃H₈ in air or 0.05 mol% CO in oxygen, corresponding to adiabatic temperature rises of 10 K or 5 K, resp., at total conversion so that the temperature rise in the reactor was limited to 1 K under the conditions of the experiments. A gas chromatograph with flame-ionization-detector was used to analyze the gas mixtures before and after the reactor; analysis for the very low content of CO was possible by hydrogenating CO on a nickel-catalyst prior to detection in the FID (2). The reactions were found to be first order in CO or C₃H₈, oxygen being in large excess in either case. A rate coefficient k^m per unit mass of catalyst can thus be defined by the differential equations

$$-\frac{dn_{\text{CO}}}{dt} = k_{\text{CO}}^m \cdot m_K \cdot C_{\text{CO}} \quad (1a)$$

$$-\frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_8}}{dt} = k_{\text{C}_3\text{H}_8}^m \cdot m_K \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_8} \quad (1b)$$

where m_K is the mass of the catalyst, c_i the volume-concentration of in the gas-phase. k^m has the dimension of $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{sec}^{-1}$ and was evaluated from the integral conversion in the reactor.

Surface areas S per unit of mass were determined from the adsorption of N₂ at 77 K on the basis of the BET-isotherm (except for the zeolite where this method is not applicable). From the surface area S and the rate coefficient k^m a rate coefficient k^F per unit of surface area can be obtained:

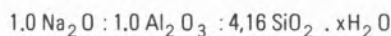
$$k^F = \frac{k^m}{S} \quad (2)$$

it has the dimension cm sec^{-1} .

According to Scholten and Konvalinka (3) the amount of CO-chemisorption (at saturation) is a measure of the number of accessible copper-ions in a surface. CO chemisorption-isotherms were determined volumetrically at $P_{CO} \leq 0.6$ bar and $T = 357$ K as $\frac{n_{CO}}{mK}$ (amount chemisorbed at saturation per gram of catalyst).

2.1. MATERIALS

Zeolite Y was synthesized from sodium aluminate, NaOH, H₂O and silica sol containing 26 percent SiO₂ following the procedure described by Breck (4). The resulting material was 100% zeolite Y characterized by X-ray diffraction, crystal sizes ranging from 2 μm to 10 μm. Chemical analysis indicated a product composition of



22% of the sodium was exchanged by Cu²⁺ from an aqueous solution of Cu(NO₃)₂ resulting in a material corresponding to the dry composition



Copper oxide, CuO, was prepared by heating CuCO₃ · Cu(OH)₂, extra pure (Merck) to 550°C.

Copper (II)-aluminate, Cu Al₂O₄, was synthesized by heating a mixture of 54.1 g Al(NO₃)₃ · 9 H₂O and 8 g CuCO₃ · Cu(OH)₂ at increasing temperatures up to 900°C for different periods of time (total time 10 days). The resulting material consisted entirely of the spinel-structure.

Copper (II)-titanate, Cu₃TiO₅, which has a tetragonal structure was prepared by heating a mixture of CuO, pure (Merck) and TiO₂ at 1000°C for two hours.

The resulting solid contained 20% Cu₂TiO₃ with monovalent copper besides 80% of Cu₃TiO₅.

The phase-composition of all materials used as catalysts was established by X-ray diffraction and chemical analysis.

3. RESULTS

Results of rate measurements, surface-area determination and CO-chemisorption are summarized in the table 1.

Table 1

Catalyst Composition	Surface area S CO-chemisorption	Reactant	θ/°C	Rate coefficients in the temperature range not influenced by intraparticle diffusion	
				k ^m in $\frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{sec}}$	k ^F in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$
1 CuO	S = 2.0 m ² g ⁻¹ $\frac{n_{CO}}{mK} = 1.7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	CO	135 152	0.11 0.46	5.2 · 10 ⁻⁶ 2.4 · 10 ⁻⁵
		C ₃ H ₈	253 315	0.11 2.2	5.7 · 10 ⁻⁶ 9.8 · 10 ⁻⁵
2 Cu Al ₂ O ₄	S = 5.4 m ² g ⁻¹ $\frac{n_{CO}}{mK} = 1.4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	CO	136 182	7 · 10 ⁻³ 0.14	1.3 · 10 ⁻⁷ 2.5 · 10 ⁻⁶
		C ₃ H ₈	298 372	1.2 · 10 ⁻² 0.22	
3 Cu ₃ TiO ₅ + Cu ₂ TiO ₃ (8:2)	S = 1.0 m ² g ⁻¹ $\frac{n_{CO}}{mK} = 7.6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	CO	144 171	2.5 · 10 ⁻³ 2.6 · 10 ⁻²	2.4 · 10 ⁻⁷ 2.5 · 10 ⁻⁶
		C ₃ H ₈	215 253	3.7 · 10 ⁻² 0.13	
4 Zeolite Cu Na Y Na _{1.56} Cu _{0.22} O · Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{4.16}		CO	215 253	3.7 · 10 ⁻² 0.13	
		C ₃ H ₈	298 372	1.2 · 10 ⁻² 0.22	
5 Zeolite Na Y		CO	394 441	6.7 · 10 ⁻³ 8 · 10 ⁻²	
		C ₃ H ₈	394 441	6.7 · 10 ⁻³ 8 · 10 ⁻²	

Rate coefficients k^m as a function of temperature are shown in figure 1 and 2 for CO-oxidation and C₃H₈-oxidation, respectively.

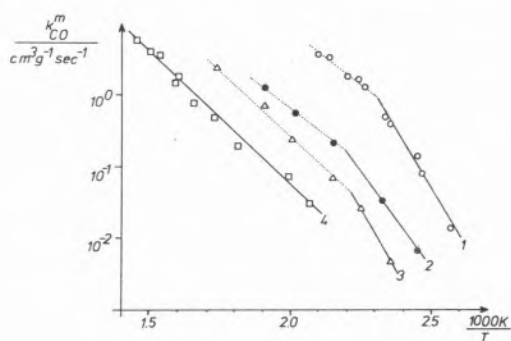


Fig. 1

Rate coefficient k_{CO}^m per unit of mass of catalyst for CO-oxidation. Numbers refer to catalysts as given in table 1

A change of the slope of log k^m vs. 1/T due to the influence of mass-transfer resistance in the porous agglomerates is clearly visible in many cases (dotted lines).

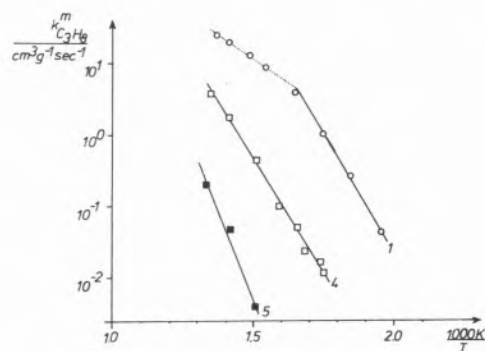


Fig. 2

Rate coefficients $k_{C_3H_8}^m$ per unit of mass of catalyst for C₃H₈ oxidation numbers of catalysts as in table 1.

Only rate data not influenced by mass-transfer resistance shall be discussed in the following paragraph.

4. DISCUSSION

Comparing the rate coefficient k^m per unit of mass one can see from figures 1 and 2 or from table 1 that the rate coefficient for the zeolite is roughly 2 orders of magnitude smaller than the rate coefficient for the oxides. Such a comparison does not appear very meaningful, however, since it was our purpose to investigate whether Cu-ions in the zeolite are as active catalytically as Cu-ions at the surface of an oxide. In any event the matter in the bulk of the oxide crystals can not participate in the catalytic reaction, whereas all the copper-ions in the zeolite are accessible to the reactants. It is expedient, therefore, to normalize the rate coefficients by dividing

k^m by the number $\frac{n_{Cu}}{mK}$ of mols of accessible copper-ions per gram

of catalyst to obtain

$$k^{\text{Cu}} = k^{\text{m}} \cdot \frac{m_{\text{K}}}{n_{\text{Cu}}} \quad (3)$$

which has the dimension $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ (like the rate coefficient of a bimolecular reaction) and is thus a rate coefficient per mol of copper accessible to the reactants.

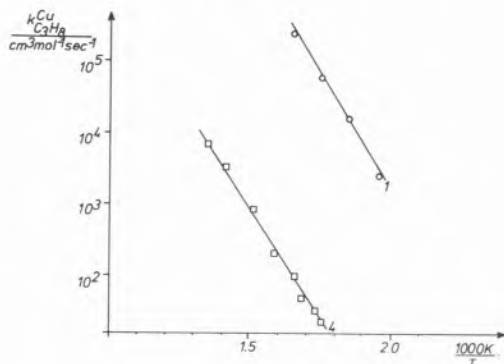


Fig. 3

Rate coefficient per unit amount of accessible copper for C_3H_8 -oxidation (catalysts numbered as in table 1)

For the zeolite the calculation of $\frac{n_{\text{Cu}}}{m_{\text{K}}}$ is straightforward; it has the value $5.27 \cdot 10^{-4} \text{mol g}^{-1}$.

For the oxides one can compute $\frac{n_{\text{Cu}}}{m_{\text{K}}}$ from the surface area (Assuming a certain surface-area-equivalent per copper-ion) or one can obtain $\frac{n_{\text{Cu}}}{m_{\text{K}}}$ from the CO-chemisorption data, assuming that one molecule of CO is chemisorbed per copper-ion at the surface.

Both methods yield approximately the same order of magnitude. E. g. for CuO one obtains $\frac{n_{\text{Cu}}}{m_{\text{K}}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{mol g}^{-1}$ from the BET-surface area under the assumption that the copper-ions occupy 48 percent of the surface, whereas from CO-chemisorption one has $\frac{n_{\text{Cu}}}{m_{\text{K}}} = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{mol g}^{-1}$. Data of k^{Cu} in figure 3 and 4 are based on evaluation of $\frac{n_{\text{Cu}}}{m_{\text{K}}}$ for bulk oxides from CO-chemisorption. As can be seen from the figures the rate coefficient per accessible copper-ion is smaller in the zeolite by a factor of at least 1/300 for either reaction.

One may thus safely conclude that the catalytic activity of the copper-ion in the zeolite is practically negligible as compared to the oxides. This conclusion appears reasonable under the assumption that it is not the copper-ion alone which is responsible for the catalytic activity of these solids but that it is rather the reactivity of oxygen that matters. The exchange of oxygen between solid and gas and the participation of oxygen from the solid in the reaction have been shown to be essential in the mechanism of catalytic oxidation by Boreskov and his school (5, 6, 7); basically already Sabatier (8) had developed a similar concept about the nature of heterogeneous catalysis in general. Several authors (9, 10, 11) presented strong evidence that lattice oxygen is an intermediate in catalytic oxidation on oxides. Now the stability and reactivity of the oxygen linking

silicon and/or aluminum in a zeolite should not depend strongly on the nature of the cation compensating the negative charge of the framework. Furthermore the oxygen can not be removed from the zeolite without destruction of the framework; there is no oxygen dissociation pressure over zeolites.

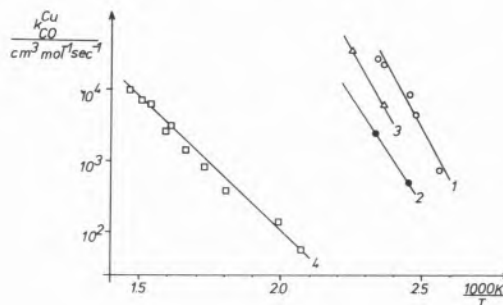


Fig. 4

Rate coefficient per unit amount of accessible copper for CO-oxidation (catalysts numbered as in table 1)

The situation is different for a simple binary or ternary oxide like CuO or CuAl_2O_4 : here lattice-oxygen at the surface can be exchanged with O_2 in the gas-phase and it can be removed by reaction with an oxygen acceptor (e. g. CO) without destruction of the whole lattice. These compounds can therefore be characterized by a dissociation pressure and reactivity of oxygen. A simple closed sequence involving lattice oxygen, for example



is thus possible on the surface of oxides like CuO or CuAl_2O_4 , but not in the zeolite.

The experimental observation that the rate coefficient k^{Cu} per accessible copper-ion in the zeolite is less than 1% of the value characteristic of the other oxides can be explained in this way.

The catalytic activity of the copper-exchanged zeolite per unit of mass is still higher by a factor of about 50 if compared to the parent-material (Na Y without copper). One therefore must conclude that copper in the zeolite does have a catalytic activity which is not zero. Since the rate coefficient per accessible copper-ion is less than 1% of that observed for CuO, we can, however, not exclude the possibility that the small residual activity of the copper exchanged zeolite is due to trace-amounts of CuO, which may have been formed by hydrolysis in the course of preparation and which can not be detected by X-ray diffraction.

The catalytic activities of the bulk oxides – as measured by the rate coefficient k^{F} per unit accessible surface area – are different by a factor of about 40. This spread is minor compared to the spread in k^{Cu} between bulk oxides and zeolite and it can be attributed to the differences in stability and reactivity of oxygen in different oxides (6, 12). Nevertheless we would like to point out the following observation.

If we consider k^{Cu} (the rate coefficient per accessible copper ion for the bulk oxides) and multiply it by number $Z(\text{O}^{2-}/\text{Cu}^{2+})$ of oxygen ions per copper-ion in the different solids, then we obtain figure 5.

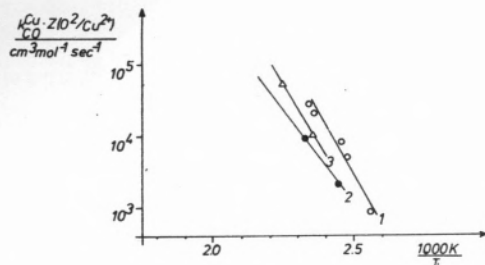


Fig. 5

Rate coefficient per unit amount of accessible copper multiplied by $Z(O^{2-}/Cu^{2+})$ for CO-oxidation Catalysts:

Catalysts :	1	CuO	$Z(O^{2-}/Cu^{2+}) = 1$
	2	CuAl ₂ O ₄	» = 4
	3	Cu ₃ TiO ₅	» = 1.67

The product $k^{Cu} \cdot Z(O^{2-}/Cu^{2+})$ does not spread by more than a factor of 2 for the different oxides. However, we would like to refrain from any further speculations about this result.

ACKNOWLEDGEMENT

Financial support of our work by the Fonds der Chemie is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. M. KOTTER, P. LOVERA, L. RIEKERT, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 61 (1976).
2. F. ZYMALKOWSKI, Katalytische Hydrierungen im Organisch-Chemischen Laboratorium, Enke Verlag Stuttgart (1965).
3. J. J. F. SCHOLTEN, J. A. KONVALINKA, Trans. Faraday Soc. 65, 2465 (1969).
4. D. W. BRECK, U. S. Pat., 3,170,007 (1964).
5. G. K. BORESKOV, Advances Catalysis 15, 285 (1964).
6. G. K. BORESKOV, Kinetika i Kataliz 11, 374 (1970).
7. V. V. POPOVSKII, Kinetics and Catalysis 13, 1065 (1972).
8. P. SABATIER, La Catalyse en Chimie Organique, Paris (1913).
9. E. R. S. WINTER, Advances Catalysis 10, 196 (1958).
10. W. M. H. SACHTLER, G. J. H. DORGELLO, J. FAHRENFORT, R. J. H. VOORHOEVE, Rec. Trav. Chim., Pays Bas, 89, 460 (1970).
11. W. HERTL, J. Catalysis 31, 231 (1973).
12. K. KLIER, J. Catalysis 8, 14 (1967).

RESUMO

Determinaram-se constantes de velocidade para a oxidação de CO e do C₃H₈ sobre vários óxidos de cobre e sobre a faujasite sintética permutada com cobre, em condições rigorosamente isotérmicas, eliminando todas as influências de transferência de massa.

Estas constantes de velocidade foram normalizadas em relação ao número de iões de cobre acessíveis, na superfície ou na rede cristalina dos sólidos. A constante de velocidade por ião de cobre acessível na zeólita é desprezável em face do valor correspondente determinado para a reacção superficial sobre os vários óxidos de cobre. Concluiu-se que a actividade catalítica destes compostos de cobre nas reacções de oxidação é devida à reactividade de iões oxigénio à superfície da rede cristalina.

LUIS GAMBARO*
HORACIO J. THOMAS**
ENRIQUE PEREIRA
CINDECA - 47 y 115
La Plata
ARGENTINA

*Becario del CONICET

**Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

ESTUDIO DE PROPIEDADES ELECTRICAS DEL SISTEMA $V_2O_5 - TiO_2$

STUDY OF THE ELECTRIC PROPERTIES OF THE $V_2O_5 - TiO_2$ SYSTEM

Se ha medido el potencial termoeléctrico y resistividad de mezclas de V_2O_5 y TiO_2 a temperaturas entre 20 y 500 °C, en atmósfera de aire. Las mezclas fueron obtenidas por coprecipitación a partir de NH_4VO_3 y $TiCl_4$, calcinación y posterior sinterización durante 90 horas a 550 °C; el contenido de TiO_2 de las muestras varió entre 0 y 50 % en moles. Las medidas de resistencia fueron hechas por el método de cuatro puntos y a una frecuencia de 500 Hz.

Los valores de energía de activación obtenidos varían entre 0,18 y 0,31 eV y por comparación con datos de bibliografía, se deduce que la conducción es debida a iones V^{+4} presentes en la muestra, lo que fue confirmado por medidas de E. P. R.

1. INTRODUCCION

El sistema $V_2O_5 - TiO_2$ es ampliamente empleado como catalizador en reacciones de gran importancia industrial, como son la oxidación de naftaleno y o-xileno a anhídrido ftálico. Sin embargo, pocos son los trabajos encontrados en la literatura que estudian al mismo desde un punto de vista estructural para buscar una correlación entre sus propiedades físicas y su actividad catalítica.

Sterligova (1) estudió por espectroscopía de R. P. E. diferentes mezclas de V_2O_5 y TiO_2 y encontró en todas la señal de V^{+4} debido a la no estequiometría del V_2O_5 . A partir de medidas por difracción de rayos X, concluye que ambos óxidos no forman soluciones sólidas ni compuestos en todo el rango de concentraciones. Vanhove (2) llega a la misma conclusión para las muestras con bajo contenido de TiO_2 , sin embargo, para muestras con alto contenido de éste, en las cuales el TiO_2 se encuentra como anatasa, observó una ligera contracción en los parámetros de red de la anatasa, y lo explica partiendo de la suposición de que el V^{+4} (que tiene un radio iónico de 0,63 Å) reemplaza al Ti^{+4} (de radio iónico 0,68 Å) en la red de anatasa. El cambio de fase anatasa-rutilo se produce aproximadamente con un contenido de 35% en moles de TiO_2 .

No existen en bibliografía datos referentes a las propiedades eléctricas del sistema $V_2O_5 - TiO_2$. Kristensen (3) estudió el sistema $VO_2 - TiO_2$ y a partir de medidas de potencial termoeléctrico y conductividad eléctrica, propuso un mecanismo de conducción por pequeños polarones activados termicamente; observó que el coeficiente Seebeck variaba muy poco con la temperatura, mientras que la dependencia de la conductividad con la temperatura estaba caracterizada por una energía de activación de 0,24 eV.

Existen en bibliografía una serie de trabajos sobre propiedades eléctricas del V_2O_5 (4-10), preferentemente sobre monocristales (4-9), algunos de ellos incluyen datos de muestras policristalinas (7-10). Los valores de energía de activación a partir de medidas de conductividad dados por los distintos autores, son aproximadamente iguales para los agregados policristalinos y para los obtenidos para cada uno de los ejes cristalográficos de monocristales (y aún independientes del eje medido), y oscilan entre 0,19 y 0,23 eV. Existe sin embargo discrepancia en cuanto al mecanismo de conducción; así mientras algunos autores proponen una conducción por pequeños polarones (5 y 8), otros postulan un mecanismo por bandas estrechas (4, 6, 7, 9 y 10).

El objetivo del presente trabajo es brindar valores de las propiedades eléctricas del sistema $V_2O_5 - TiO_2$ como aporte para el mejor conocimiento del comportamiento del mismo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARACION DE MUESTRAS

Las mezclas de V_2O_5 y TiO_2 se prepararon por coprecipitación con NH_4OH a partir de soluciones clorhídricas de $VOCl_3$ y $TiOCl_2$; estas soluciones deben ser preparadas inmediatamente antes de la precipitación para evitar la reducción del V^{+5} por el HCl. El precipitado se lavó con agua, se secó a 120 °C y luego fue calcinado a 550 °C durante 24 horas. Las soluciones fueron preparadas a partir de $TiCl_4$ (BDH) y NH_4VO_3 (Carlo Erba RP), empleando HCl (Merck proanalysis) y NH_4OH (Carlo Erba RP). Los precipitados obtenidos fueron analizados por espectroscopía de rayos X para

determinar impurezas, las cuales no fueron detectadas, lo que aseguró que el orden de éstas era de las pocas ppm. En la tabla 1 se da la composición de las muestras preparadas.

Una vez calcinadas las muestras fueron prensadas en una matriz especial, similar a las descritas en la bibliografía (11), y se sinterizaron a 600 °C durante 90 horas en atmósfera de aire. El análisis de composición se hizo mediante espectroscopía de rayos X y el análisis estructural, mediante difracción de rayos X.

Tabla 1

Muestra	% TiO ₂ *	% V ₂ O ₅ *
VT 0	—	100,0
VT 10	15,9	84,1
VT 20	34,1	65,9
VT 50	67,2	32,8

* expresada en moles

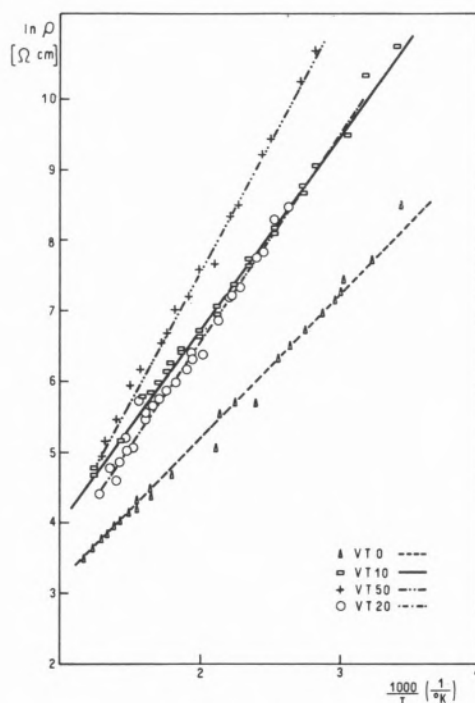


Fig. 1

2.2. EQUIPOS EMPLEADOS

Se ha seguido el método de cuatro electrodos y frecuencia variable, utilizando un oscilador como fuente de alimentación. La celda de medida empleada es similar a la utilizada por Albella (12). Las medidas de conductividad se hicieron empleando un gerador Philips PM 5101, obteniendo el valor de la intensidad de corriente por medida de la caída de potencial con un voltímetro VTVM Philips PM 2454 a través de una resistencia de valor conocido colocada en serie con la muestra. El mismo voltímetro se empleó para medir potencial. Las medidas de potencial termoeléctrico y de temperatura fueron hechas con un potenciómetro L & N K3 que permite lograr una exactitud de ±1 μV.

Tabla 2

Muestra	E _α *	Δ E*	E _μ *
VT 0	0,11	0,18	0,06
VT 10	0,09	0,24	0,09
VT 20	0,12	0,24	0,08
VT 50	0,11	0,31	0,12

* expresada en eV

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. MEDIDA DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Las medidas sobre las muestras se realizaron entre 20 y 550 °C y en atmósfera de aire a presión atmosférica. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1; las energías de activación calculadas a partir de la ecuación:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(-\Delta E/kT)$$

están dadas en la tabla 2.

Se estudió también, como paso previo, la influencia de la frecuencia del oscilador de alimentación en la resistencia de las muestras, para lo cual se realizaron medidas de R a temperatura constante en el rango de frecuencias entre 20Hz y 80kHz, encontrándose que ésta es independiente de la frecuencia. En la figura 2 se presentan los valores obtenidos para la muestra VT 0.

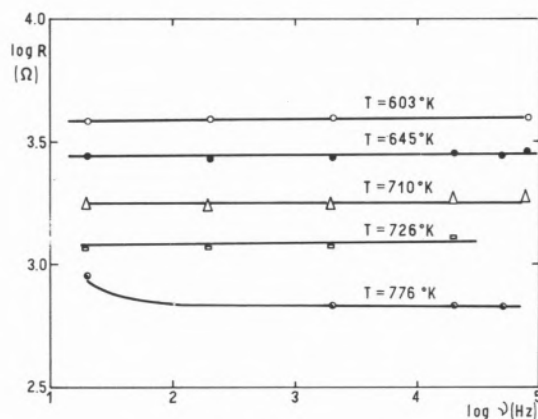


Fig. 2

3.2. MEDIDA DE POTENCIAL TERMOELECTRICO

Las medidas sobre las muestras se realizaron en atmósfera de aire, a presión atmosférica, entre 70 y 550 °C con una diferencia de temperatura en los extremos de la pastilla de 40–60 °C. En la figura 3 se muestra la variación del potencial termoelectrónico con la temperatura medida de las muestras. En todos los casos el signo de α es negativo, lo que indica que el sistema se comporta como un semiconductor de tipo n. Las energías de activación están dadas en la tabla 2 y fueron calculadas a partir de la ecuación:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{2,3 k/e} = \frac{E_F}{kT} + A$$

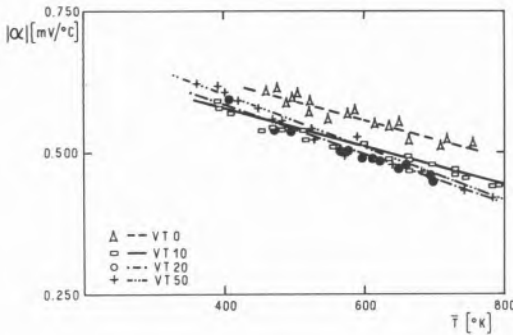


Fig. 3

4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La constancia en la resistividad de las muestras en el rango de frecuencias medido, como se ve en la figura 2 es característico de agregados policristalinos con cuellos intergranulares anchos sin la existencia de barreras de agotamiento y por lo tanto permite obtener información de propiedades eléctricas casi tan significativas como las obtenidas a partir de monocristales. La variación observada a frecuencias del orden de 100 kHz es debida a efectos capacitivos en paralelo de los cables de apantallamiento, efectos similares han sido encontrados para las muestras de TiO₂ por Pajares (13).

En la figura 1 se muestra la variación de la resistividad con la temperatura para las distintas muestras; puede verse que ella aumenta con el contenido de TiO₂, mientras que las energías de activación para el proceso permanecen casi constantes, aunque aumenta levemente también con el contenido de TiO₂, esto es más notorio en la muestra VT 50. No obstante, estos valores son aproximadamente iguales a los dados en la bibliografía para el V₂O₅ (0,19–0,23 eV) por los distintos autores o para el sistema VO₂–TiO₂ (0,24 eV), lo que permite suponer que en el rango de composiciones medido los iones V⁺⁴ provenientes de la no estequiometría de las muestras, son los únicos responsables de la conducción.

Los valores de α son del mismo orden, 0,5 mV/°C, para todas las muestras, disminuyendo con el aumento de temperatura. La energía de los niveles donores, puede también calcularse a partir del valor de la ordenada en el origen de las rectas obtenidas al graficar $e\alpha T$ en función de la temperatura media absoluta, como se muestra en la figura 4.

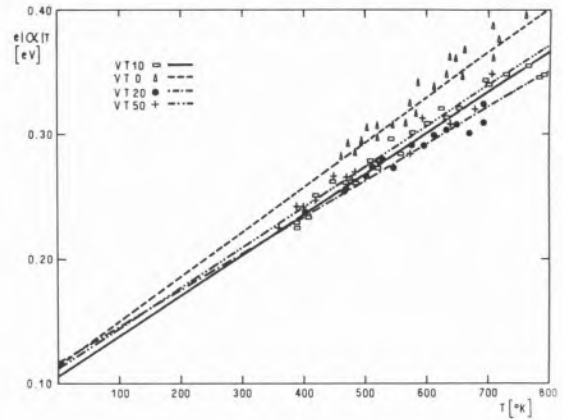


Fig. 4

Las pendientes positivas de todas las rectas indican un grado de compensación débil; para compensaciones más elevadas la pendiente sería negativa, a no ser que $N_A \gg N_D/2$, indicativo de una compensación muy fuerte. Sin embargo, no es de esperar una concentración elevada de niveles aceptores pues:

1. los análisis químicos no señalan la presencia de cantidades elevadas de impurezas;
2. la presencia de portadores de signo contrario vendría marcada por un cambio en la pendiente de las curvas de conductividad al pasar de la región de compensación a la de no compensación, y,
3. con una compensación elevada se alcanzaría la región de exhaustión a temperaturas relativamente bajas.

En el caso de estar operando en esta región, la representación gráfica de $e\alpha T - T$ debe dar una recta que extrapolada pase por el origen, y de la figura 4 se puede deducir que esto no se cumple para este sistema; por lo tanto, en la zona de temperatura de trabajo, entre 70 y 550 °C, la compensación de portadores por huecos electrónicos promovidos a niveles aceptores, si existe, es muy baja.

La diferencia en los valores de energías de activación obtenidos para las distintas muestras, a partir de medidas de resistividad y potencial termoelectrónico, implica que la movilidad posee un carácter activado. Suponiendo un proceso de conducción de tipo «hopping», a partir de la ecuación de Yamashita para pequeños polarones:

$$\mu = \mu_0 \cdot T^{-3/2} \cdot \exp(-E_\mu/kT)$$

es posible obtener la energía de activación para la movilidad, siguiendo el método propuesto por Crevecoeur y De Wit (14), graficando:

$$-\frac{e\alpha}{2,3 \cdot k} - \log \rho - \frac{3}{2} \log \frac{10^3}{T}$$

en función de $1/T$.

Las curvas obtenidas para las distintas muestras están dadas en la figura 5, y los valores de las energías de activación están dados en la tabla 2. En la figura 6 se muestran los valores absolutos de la movilidad y la dependencia con la temperatura lo que confirma su carácter activado. De ambas figuras se puede observar que la movilidad disminuye con el aumento de TiO₂ en las muestras y al

mismo tiempo aumenta el valor de la energía de activación. Si consideramos que el potencial termoeléctrico no varía con el contenido de TiO_2 , lo que significa que la relación N_0/N_D permanece prácticamente constante, para todas las muestras, el aumento de la resistividad de las mismas, para una misma temperatura, es debido fundamentalmente a la disminución de la movilidad de los portadores.

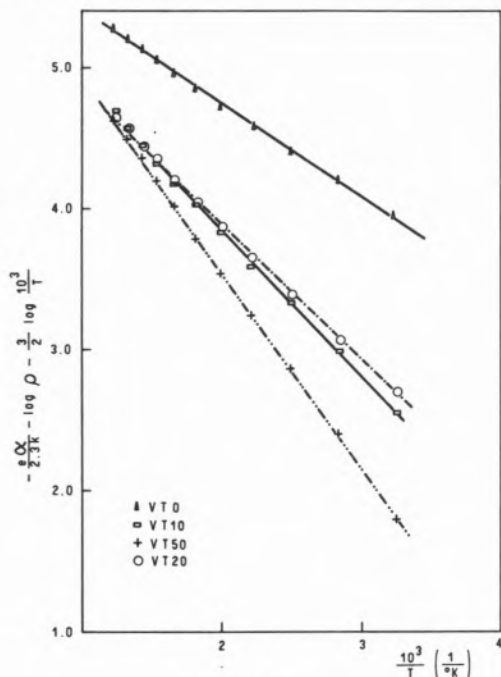


Fig. 5

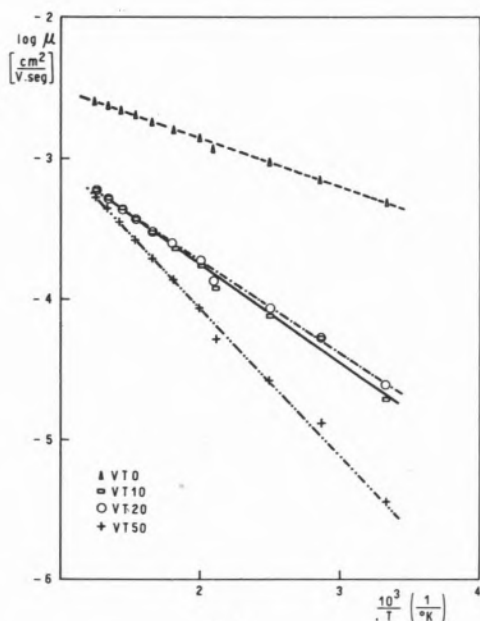


Fig. 6

Las muestras VT 10 y VT 20 presentan un comportamiento anómalo, como puede verse en las figuras 1, 5 y 6, en las que se observa que

tanto los valores de resistividad como los de movilidad están invertidos, si suponemos una variación continua en las propiedades, es decir que éstas sigan una secuencia VT 0, VT 10, VT 20 y VT 50, lo que implica una discontinuidad en ellas. Si bien es prematuro elaborar conclusiones a partir de estas experiencias, las que deberán ser corroboradas mediante otras técnicas de medida, como I. R., R. P. E. y difracción de rayos X, un comportamiento similar fue observado por Louget (15) para la energía de activación de intercambio isotópico de oxígeno, y por Blanchard (16) para la oxidación selectiva de o-xileno.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Prof. H. Fanchiotti por las oportunas sugerencias hechas durante la discusión de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. G. I. STERLIGOVA, V. V. KARPOVICH, V. F. ANUFRIENKO, L. N. KURINA, Kinet. Katal., 12 (1), 255 (1971).
2. D. VANHOVE, Tesis, Facultad de Ciencias, Universidad de Poitiers, (1973).
3. I. K. KRISTENSEN, Mat. Res. Bull., 9, 1677 (1974).
4. V. V. VINOGRADOV, A. I. SHELYKH, Sov. Phys. Sol. State, 13 (11) 2781 (1972).
5. D. S. VOLZHENSKII, M. V. PASHKOWSKII, ibid, 11 (5) 950 (1969).
6. P. NAGELS, M. DEMAYER, Proc. 10th. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Cambridge 321 (1970).
7. H. CLARK, D. J. BERETS, AD. Catal. 9, 204 (1957).
8. J. MACKENZIE, J. Chem. Phys., 46 (1) 154 (1967).
9. I. B. PATRINA, Sov. Phys. Sol. State, 6 (5) 2581 (1965).
10. T. S. ZOLYAN, A. R. REGRL, ibid. 6 (5) 1189 (1964).
11. H. CHON, C. D. PRATER, J. PAJARES SOMOANO, An. Física (Madrid), 65, 325 (1969).
12. J. M. ALBELLA, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, (1972).
13. J. M. ALBELLA, A. MORÁN, J. PAJARES SOMOANO, J. A. SORIA, Acta Científica Venezolana, 24, Suplemento N.º 2, 195 (1973).
14. C. CREVECOEUR, H. J. DE WIT, J. Phys. Chem. Solids, 31, 783 (1970).
15. G. LOUGUET, Tesis, Universidad de Poitiers (1972).
16. D. VANHOVE, M. BLANCHARD, Bull. Soc. Chim, 3291 (1971).

ABSTRACT

The thermoelectric potential and resistivity of mixtures of V_2O_5 and TiO_2 in air and at temperature between 20 and 500 °C, was measured. The mixtures were obtained by coprecipitation from a solution of NH_4VO_3 and $TiCl_4$, calcination and sinterization during 90 hr at 500 °C; the TiO_2 content of the samples varied between 0 and 50% in moles. The resistance measurements were made with the four probe method and at a frequency of 500 Hz.

The values of the activation energy obtained vary between 0,18 and 0,31eV and, comparing with data available in the bibliography, it is concluded that the conduction is due to the ions V^{+4} present in the sample. This was confirmed with E. P. R. measurements.

HAGEN T. SPATH

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Technische Universität
Rechbauerstraße 12
Graz
AUSTRIA

SOME PROBLEMS ENCOUNTERED WITH THE OXIDATION OF ETHYLENE OVER SILVER CATALYSTS

ALGUNS PROBLEMAS ENCONTRADOS NO ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO ETILENO SOBRE CATALISADORES DE PRATA

A survey is given of the present state of our knowledge concerning the oxidation of ethylene over unmodified («pure») silver and over silver catalysts modified by addition of an alkaline earth compound (e. g. BaO₂). Attention is called on to problems encountered with slow changes in catalyst configuration and stability, fluctuations in activity and selectivity on changing the feed composition and/or the temperature, as well as on to questions relating chemisorption of reactants and products to mechanistic reaction schemes and formal kinetics. With «pure» silver the actual catalyst surface is fully oxidized, whereas in case of modified catalysts, exhibiting markedly decreased work function, enhanced activity and reduced selectivity, a thin film of n-type doped alkaline earth carbonate is covering the matrix of the underlying metal. The experimental phenomena are interpreted in terms of a metal semiconducting-film-contact. In this model the work function and the chemisorption capacity for acceptor gases (like oxygen and ethylene) of the catalysts and hence their activity is related to the thickness of the semiconducting film. Selectivity is governed by the ratio of O₂/O⁻ chemisorbed where the molecular oxygen species is involved in epoxidation. The metal/semiconducting-film model applies to both modified and «pure» silver catalysts and, in the latter case, it accounts well for fluctuations in activity and selectivity.

1. INTRODUCTION

Silver is the unique metal to catalyze epoxidation of ethylene. Commercial catalysts, however, usually contain varying amounts of an additive, most commonly an alkaline earth compound, which is expected to improve activity and/or selectivity. Although a great number of papers dealing with the subject have been published in the past 35 years, there are only some guiding principles as to the mechanism of the oxidation processes which are generally accepted. The problems encountered and the crucial questions to be resolved include: the chemical composition as well as the configuration and the physical properties of the actual catalyst matrices under nonreactive and reactive conditions for «pure» silver and compound catalysts; the catalyst stability with respect to activity and selectivity; the kind of chemisorbed species and their relative amounts including both reactants and products; the mechanism of the action of additives to silver to enhance activity and/or selectivity; and the mechanism and kinetics according to which ethylene, chemisorbed or impinging from the gas phase, reacts with either of the chemisorbed oxygen species, i. e. atomic or molecular, resulting in epoxidation and total combustion.

Due to the high exothermicity of the oxidation reactions, accurate activity, selectivity and rate data must be generated in a strictly gradientless reactor.

2. PREPARATION

Both «pure» silver catalysts and catalysts modified by addition of 2–10 mole % of an alkaline earth compound (essentially peroxides) have been investigated. The catalyst components AgO and Ag₂O + peroxide (typically BaO₂), resp., are homogenized in dry alcohol or acetone and then sprayed as a thin layer (about 0,1 mm) over both sides of 7 x 3 cm sheets of silver (this set being employed for activity, selectivity and rate studies) or over 2 cm diameter silver discs (used for the contact potential and desorption studies as well as for scanning electron microscopy). Different from other investigations, no alien carrier material has been used. 14 to 18 silver sheets are arranged in either a gradientless flow type or continuous stirred tank reactor. Conditioning of the raw catalysts (sheet or discs) is done in a continuous stream of air/ethylene (corresponding to the standard feed of composition $x_{O_2} = 0,20$; $x_{C_2H_4} = 0,03 - 0,05$; balance to 1 being N₂) at 300 °C for 15 to 45 hrs.

3. CHEMICAL COMPOSITION, CONFIGURATION AND PHYSICAL PROPERTIES

From chemical analysis, thermogravimetric and X-ray studies as well as scanning electron microscopy the AgO – component during conditioning was shown to decompose into metallic silver forming a spongy network of interlaced rods and lumps the size of them being very sensitive to temperature. At 300 °C the mean diameter of the metal rods is about 2,5 μm, (1), (2). The BET surface area varies from 0,3 to 0,5 m²/g depending on preparation details. With compound catalysts the alkaline earth additive during conditioning quantitatively transforms into the respective carbonate of markedly increased BET surface area (an average of 32 m²/g was found for BaO₂ → BaCO₃). As revealed from scanning electron microscopy the forming carbonate is covering the underlying silver matrix by a

thin Ag-doped n-type semiconducting film (electrical conductivity in the order of $0,01 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). The thickness of the film varies with the amount of additive from about 50 to 600 Å at 2–10 mole % BaO_2 . The work function as measured by photoelectric emission, (3), or by the vibrating condenser method steadily decreases from 4,45 eV (unmodified silver) to 3,8 eV at about 10 mole % BaO_2 addition. The total of these results suggests to interpret the properties of the catalyst type on the basis of a metal/semiconducting film-contact. Under reaction conditions, as will be shown below, «pure» silver always carrying a very thin layer of a nonstoichiometric oxide may well be classified within the same catalyst type model.

4. ACTIVITY, SELECTIVITY AND CATALYST STABILITY

The catalysts arrive at stationary activity and selectivity after a conditioning period of about 15 hrs at 300 °C. Running the standard feed at 220 °C and a M/F – ratio of $0,335 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}$ (M being the catalyst mass and F the volumetric flow rate at N. T. P.) activity (A) and selectivity (S) were found to be 20 % and 65–70 %, resp., for the unmodified silver as measured in the flow reactor. With increasing amounts of BaO_2 (transformed into BaCO_3) under the same reaction conditions the catalyst activity increases up to about 60 % at 8 mole % additive, whereas selectivity falls down to 35 %. Whilst A strongly increases with temperature, S markedly decreases (1). From repeated temperature cycles, T(t), between 220 and 280 °C at a rate of 20 °/hr reproducible A(T) as well as S(T) functions without hysteresis were obtained pointing towards an actual stationary state of the catalysts. Running an experiment for a longer period of time (about 20 hrs) at low temperature, however, causes a marked decrease in A. This is seen from inspection of the temperature dependence of the initial rates, r_1^0 , as obtained in the integral reactor with «pure» silver on running the standard feed (l indexes epoxidation, $l=1$, and combustion, $l=2$). In fig. 1 a plot of eq. (2) is shown for epoxidation. The runs have been carried out in order from 1 to 11. Runs 2 and 3, 4 and 5 as well as 9 and 10 were separated by a reaction period of 20 hrs, the other runs were done within 1 hr intervals. It is clearly seen that the apparent activation energy, E_a, l , stays constant at about 16 kcal/mole, whereas the preexponential factor of the effective rate constant varies by one order of magnitude.

Fluctuations in A and S are even more pronounced if the feed composition, i. e. the ratio $x_E^0/x_{O_2}^0$, is varied as inevitably must be done during a kinetic study. A kinetic run is preceded by a 15 hr pretreatment running the respective feed and followed by a test run with the standard feed at defined conditions to obtain the specific A and S values valid during an individual kinetic run (where stationarity has been ascertained). Typically, it was found that S definitely increases with increasing the ratio $x_{O_2}^0/x_E^0$ in the feed, the reverse being true for A. These fluctuations in A and S must be accounted for by a proper normalization of the initial rate data prior to a kinetic analysis. Changes in A and S are less pronounced with compound silver catalysts.

Slow changes in A and S have often been reported in the literature and increase in S with increasing oxygen partial pressure is a well known phenomenon. According to Ayame et al., (4), activity fluctuations are attributed to formation of surface residues, most likely from ethylene oxide, as well as to some oxidized state of silver. The extent to which these deactivation processes occur should

depend on the feed composition as well as the actual composition of the reacting gases over the catalyst surface. As seen from fig. 1, possible residues blocking active centers are likely to be burned away at higher temperature thus reestablishing the initial activity.

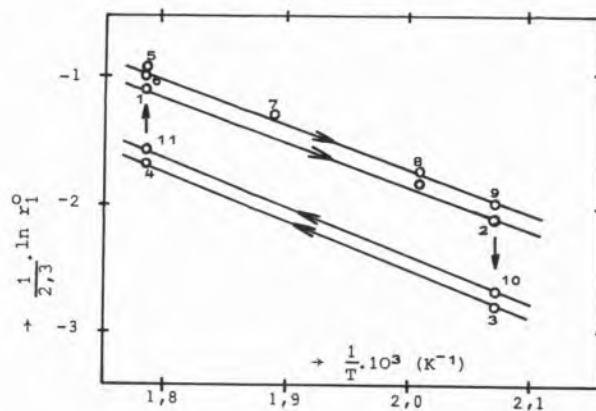


Fig. 1

Arrhenius plot to demonstrate slow changes in activity and initial rate of an unmodified («pure») silver catalyst. The experiments were carried out in the order from 1 to 11, indicated also by arrows

5. CHEMISORPTION

5.1. OXYGEN

The question of oxygen chemisorption on silver undoubtedly is bearing the clue to the understanding of the epoxidation of ethylene. A recent review by Kilty and Sachtler, (5), summarizes the results up to 1973. Although far from being fully understood, there is general agreement that there are several chemisorbed oxygen species coexistent at silver surfaces. Most likely reactive oxygen species involve negatively polarized molecular oxygen (peroxidic type O_2^-) as well as different atomic type species of varying binding energy and negative polarization.

A great deal of experimental techniques employed refer to highly specified conditions (ultra high vacuum etc.) far from the actual catalytic reaction. Among others, these techniques include IR, (6), (7), ESR, (8), field emission, (9), and thermal desorption, (10). More realistic techniques approaching the actual catalytic situation include contact potential measurements, (10), as well as microbalance, (11), and pulse techniques, (12), (13), (14). With a few exceptions, chemisorption has been studied on unmodified «pure» silver surfaces. Instructive informations for both «pure» and modified catalysts were obtained from contact potential (CP) measurements in our laboratory. Slow heating of the catalyst samples exposed to an oxygen pressure of 10^{-4} Torr results in a pronounced decrease in the CP-difference relative to an inert gold electrode. This effect is most pronounced with unmodified silver and decreases with increasing amounts of an additive as seen from fig. 2 for the $\text{Ag}/\text{BaO}_2 (\rightarrow \text{BaCO}_3)$ system. It is believed that chemisorbed molecular oxygen on heating becomes mobile at the catalyst surface and subsequently dissociates into negatively charged atomic species at low work function centers thus increasing the negative charge at the surface and decreasing the contact potential difference ΔCP . This interpretation is in accordance to the work of Clarkson and Cirillo, (8), who clearly identified the species O_2^- by ESR and

showed that molecular oxygen formed at 10^{-1} Torr does not desorb at 10^{-7} Torr below about 200 °C. Desorption of the atomic species (as molecular oxygen) occurs around 280 °C («pure» silver) and 320 °C (modified catalysts) as found from thermal desorption, (10). Besides these two types of chemisorbed oxygen there exists an irreversibly adsorbed oxygen species (probably O^-) which penetrates into the bulk of the catalysts at higher temperatures. This oxygen cannot be removed thermally even in high vacuum. Therefore, under reaction conditions, we are faced not with a bare but rather with an oxidized silver surface, i. e. there exists some kind of an oxygen/silver alloy (or nonstoichiometric Ag_xO_y) covering the underlying metallic phase. This oxygen film is providing the actual sites for chemisorption and reaction. The oxygen firmly bound as Ag_xO_y , however, may well participate in the oxidation processes (this fact has been accounted for in deriving kinetic model equations, cf. (15)). Recently, similar conclusions were put forward by Prauser et al., (14), from dynamic desorption studies employing the pulse technique. With modified silver catalysts essentially the same chemisorbed oxygen species were found although their relative polarization and binding energies as well as their relative amounts are different from those at unmodified silver. All together, the interaction of oxygen with unmodified and modified silver is a complex phenomenon involving chemisorption, diffusion and reaction processes. The contact potential technique provides a powerful tool to follow these processes in the temperature range from 25 to 300 °C and at oxygen pressures from 10^{-7} to several hundred Torr. It was found that stationary values of CP at $p_{O_2} = 10^{-6}$ to 100 Torr and $T = 25$ to 150 °C are obtained after about 24 hrs. After this period, corresponding to the time for obtaining stationary activity and selectivity, quasi-chemisorption equilibria may be established.

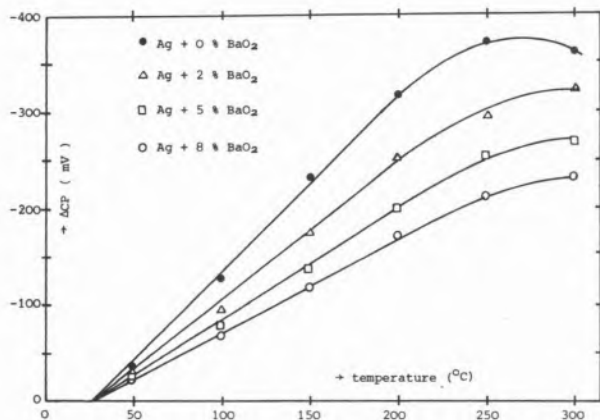


Fig. 2

Relative changes in contact potential difference (ΔCP) with temperature at 10^{-4} Torr oxygen partial pressure for a «pure» and modified silver catalysts. The initial additive BaO_2 on conditioning has transformed into $BaCO_3$.

Contact potential isotherms for a «pure» and a modified silver catalyst are shown in figs. 3 and 4. There is a marked decrease in ΔCP with increasing temperature corresponding to an increase in the overall oxygen uptake preferably as O^- and O^{2-} . At $T > 150 - 200$ °C ΔCP again becomes more positive pointing towards the onset of oxygen desorption. Under reaction conditions,

i. e. at $T = 220 - 280$ °C, only a small fraction of the molecular oxygen species O_2 is expected to be coexistent at the catalyst surface and the ratio of O_2^- / O^- decreases with increasing T . These results are consistent with those obtained by Czanderna, (11), from microbalance experiments and by Prauser et al., (14), from pulse techniques.

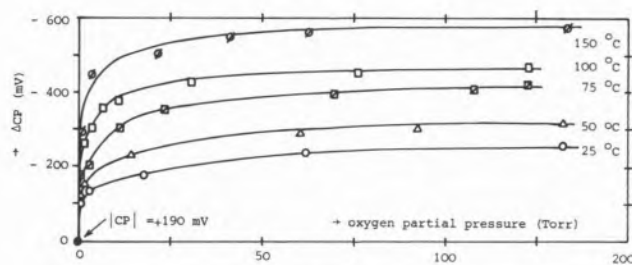


Fig. 3

Contact potential isotherms for oxygen on «pure» silver. The relative ΔCP -values refer to the vacuum level at $|CP| = +190$ mV with respect to gold as reference electrode.

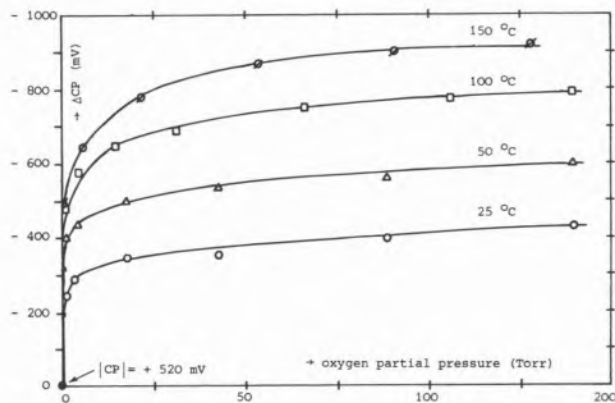


Fig. 4

Contact potential isotherms for oxygen on a $Ag + 8$ mole% BaO_2 ($\rightarrow BaCO_3$) catalyst. ΔCP refers to the vacuum level at $|CP| + 520$ mV with respect to gold as reference electrode.

NOTE TO FIGS. 3 and 4:

The vacuum $|CP|$ value for the modified catalyst is much more positive (+520mV) compared to «pure» silver (+190mV) corresponding to a work function decrease by $\Delta \Psi = -0,33$ eV. Decrease in ΔCP is most pronounced at oxygen partial pressures from 10^{-4} to 1 Torr. Above 50 Torr ΔCP approaches an almost stationary value. Changes in ΔCP are much larger with modified catalysts due to both increased overall adsorption capacity and increase of the ratio O^- / O_2^- . These facts all are consistent with the model of a metal/semiconducting-film-contact (cf. «DISCUSSION»).

5.2. ETHYLENE, ETHYLENE OXIDE, CO_2 AND H_2O

Ethylene is not chemisorbed at a bare silver surface. However, there is general agreement that ethylene is coadsorbed in presence of oxygen, most convincingly demonstrated from IR-spectra, (6), (7), as

well as from dynamic chemisorption experiments, (14). Contact potential measurements revealed negatively charged adsorption complexes of ethylene at oxygenated silver as well as at modified catalysts. Fig. 5 illustrates contact potential isotherms for a catalyst modified by 8 mole % BaO₂ (\rightarrow BaCO₃). Different from oxygen, the ethylene uptake decreases with increasing temperature. Ethylene oxide and CO₂ likewise were found to chemisorbe as acceptors at the catalyst surfaces. According to Prauser et al., (14), ethylene and CO₂ compete for adsorption sites at oxygenated silver. A variety of surface structures involving ethylene, ethylene oxide as well as CO₂ have been derived by Force and Bell, (7), from IR-studies. Although no direct measurements have been performed, H₂O very likely is strongly chemisorbed at oxygenated silver.

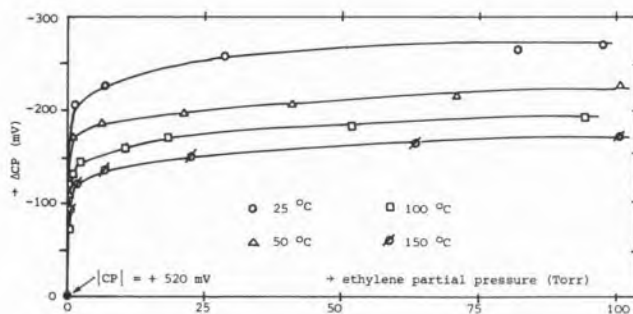


Fig. 5

Contact potential isotherms for ethylene on a Ag + 8 mole % BaO₂ (\rightarrow BaCO₃) catalyst. Δ CP refers to the vacuum level at $|CP| = +520$ mV with respect to gold as reference electrode.

6. MECHANISM AND KINETICS

A manifold of reaction mechanisms for both epoxidation and combustion of ethylene have been put forward. As in case of chemisorption, the experimental background to derive reaction schemes ranges from informations obtained under highly specified conditions (mostly in high vacuum) as well as from kinetic studies performed with different reactor types at atmospheric pressure. Disregarding any ambition of being complete, mechanistic and kinetic schemes proposed most recently will be shortly summarized. Terminating a critical review, Kilty and Sachtler, (5), propose a Rideal rather than a Langmuir-Hinshelwood mechanism of epoxidation where ethylene is chemisorbed onto molecular surface oxygen species. Wu and Harriott, (16), prefer a dual site mechanism with different types of active sites formed by preadsorbed oxygen and reaction to ethylene oxide and CO₂ + H₂O occurring between ethylene and molecular oxygen and ethylene and atomic oxygen, resp., competitively adsorbed on these sites. According to Force and Bell, (7), there is one principle atomic oxygen species that dominates both epoxidation and combustion depending on the type of surface intermediate produced on coadsorption of oxygen and ethylene. Their mechanism claims to explain changes in selectivity as a function of reactant and product concentrations and results in a $\sqrt{P_{O_2}} \cdot P_E$ -dependent rate for the epoxidation process as reported previously, (15). Contradicting informations have been obtained from pulse technique experiments. Verma and Kaliaguine, (12), conclude that a molecular oxygen species weakly bound at a

firmly chemisorbed oxygen film is involved in epoxidation whereas the firmly bound oxygen is made responsible for combustion. On the other hand, Mikami et al. claim two types of irreversibly chemisorbed atomic oxygen species of different binding energies to participate in epoxidation and combustion and adsorption of ethylene being unimportant on oxygenated silver if existing at all, (13). Borskov et al., (17), (18), are sharing the view that selective oxidation is brought about by atomic oxygen in a restricted range of binding energies and covering a certain fraction of the surface. Prauser et al., (14), favour a Langmuir-Hinshelwood mechanism for epoxidation and combustion, involving ethylene chemisorbed adjacently to molecular and atomic oxygen in different binding states. Desorption spectra obtained after simultaneous adsorption of oxygen and ethylene showed that ethylene oxide most likely is formed from adsorbed ethylene and a molecular oxygen species, (10).

Employing the strategy of statistic model building the kinetics of epoxidation and combustion of ethylene have been studied for «pure» silver at 260 °C from a set of 55 initial rates, r_1^0 obtained in a gradientless flow reactor ($l=1$ and $l=2$ refer to epoxidation and combustion, resp.). Dealing with initial rates the two oxidation processes can be treated as two independent reactions obeying individual kinetics. Consecutive oxidation of ethylene thus can definitely be neglected. Feed compositions for the 55 kinetic runs were selected according to statistical design recipes in the range from $x_{O_2}^0 = 0,02 - 0,98$ and $x_E^0 = 0,02 - 0,12$ (balance N₂). Fluctuations of activity and selectivity accompanying changes in feed composition were accounted for by appropriate normalization of the initial rate data to a defined standard state. The kinetic model equations to be tested were derived on the basis of partially and totally oxidized silver surfaces and, as first proposed by Klugherz and Harriott, (19), alternative equilibrium assumptions were made for oxygen chemisorption. The concept of the reaction taking place on oxygenated surfaces is supported from contact potential and desorption studies as discussed above. The firmly bound oxygen species (i.e. O⁻ in Ag_xO_y) not only is assumed to provide active sites for adsorption of reactants and products but also is allowed for to participate in the oxidation processes. Both single site (ethylene impinging from the gas phase) and dual site mechanisms involving either molecular or atomic oxygen have been accounted for. The rate data and the detailed forms of the rate equations derived have been published elsewhere, (15). The rate equations can be put in the general form :

$$r_1(X_1, X_2) = \left[\frac{k_1}{c_0^n} \right] \cdot \frac{(x_{O_2}^0)^m \cdot \{1 - (x_E^0/x_{O_2}^0) \cdot X_1 - 3(x_E^0/x_{O_2}^0) \cdot X_2\}^m \cdot x_E^0 \cdot (1 - X_1 - X_2)}{\{1 + (c_1/c_0) \cdot X_1 + (c_2/c_0) \cdot X_2\}^n} \quad (1)$$

where c_0 , c_1 and c_2 , depending on the kinetic model and surface structure assumed, are functions of the initial compositions ($x_{O_2}^0$, x_E^0) and of the adsorption equilibrium constants (K_i). The constants of the nominator are lumped within k_1 . The ratio (k_1/c_0^n) may be thought of as an effective rate constant, k_{eff} . X_1 and X_2 refer to fractional conversions for epoxidation and combustion with ethylene being the limiting component. In case of a dual site model (DS) we have a specific m and $n = 2$ whereas in the corresponding single site model $n = 1$. Models involving the atomic oxygen species have $m = 1/2$ as compared to m valid for chemisorbed molecular oxygen participating in the reaction. Initial rates are obtained as $X_1 = X_2 \rightarrow 0$. The small changes in the total number of moles are

neglected in equ. (1). The units of r_1 are $\text{cm}^3 (\text{N. T. P.}) \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. Analysis of the rate data with respect to 32 model equations employing weighted linear and nonlinear regression techniques convincingly showed that ethylene oxide most likely is formed in a dual site step from chemisorbed molecular oxygen and chemisorbed ethylene (DSO2 - mechanism), whereas an atomic oxygen species preferably is involved in the rate determining dual site step of the combustion process (DSO - mechanism). Single site models definitely could be ruled out. Furthermore, only models based upon the assumption of a fully oxidized silver surface were found to fulfill the requirements imposed on the parameters of the model equations from statistical and physical arguments. However, no discrimination among different models of this type could definitely be made.

From a second set of initial rates at $T = 287, 256$ and 225°C the temperature dependence of the rate and equilibrium constants as well as the influence of the reaction products on the rates has been studied. The data were analyzed by nonisothermal nonlinear regression. Again, the best fit to the data was obtained with DSO2 - models for epoxidation and DSO - models for combustion, the reaction taking place at a fully oxidized silver surface. Inspection of the parameters of the adequate rate equations clearly shows that ethylene, CO_2 and H_2O are strongly chemisorbed on oxygenated silver with exothermic heats of adsorption. The adsorption equilibrium constant for chemisorbed molecular oxygen being very low (and in some cases even statistically irrelevant) convincingly reflects the adsorption properties of this species as discussed above. In presence of reaction products the rates decrease and selectivity increases. This is consistent with the model if the firmly bound atomic oxygen species is acting both adsorptive and reactive. Indeed, the corresponding model equations best describe the kinetics of the oxidation reactions.

As briefly mentioned, equ. (1) suggests definition of an effective rate constant, $k_{\text{eff},1}$. Without knowing the correct form of the rate equation an apparent activation energy, $E_{a,1}$, can be calculated from initial rates measured at varying temperature, whence:

$$E_{a,1} = -R \cdot \frac{d \ln (r_1)}{d(1/T)} = -R \cdot \frac{d \ln \{k_{\text{eff},1} \cdot (x_{\text{O}_2}^{\circ})^m \cdot x_{\text{E}}^{\circ}\}}{d(1/T)} \quad (2)$$

According to its definition, apparent activation energies can be calculated from the correct rate equations using the respective parameters as obtained from nonlinear nonisothermal regression: $E_{a,1} = 10,8 - 11,4$ kcal/mole (epoxidation), $E_{a,2} = 12,1 - 13,5$ kcal/mole (combustion). From the temperature dependence of the rates as measured in a continuous stirred tank reactor (running the standard feed) the apparent activation energies were estimated from the equation (cf. equ. (1)):

$$E_{a,1} = -R \cdot \frac{d \ln \{r_1 (X_1, X_2)\}}{d(1/T)} = -R \cdot \frac{d \ln \{k_{\text{eff},1} \cdot f(x_{\text{O}_2}^{\circ}, x_{\text{E}}^{\circ}, X_1, X_2)\}}{d(1/T)} \quad (3)$$

at constant X_1 and X_2 so that $f(x_{\text{O}_2}^{\circ}, x_{\text{E}}^{\circ}, X_1, X_2)$ is a constant in the differentiation. The values obtained from equ. (3), i. e. $E_{a,1} = 12,8 \pm 1,1$ kcal/mole and $E_{a,2} = 13,3 \pm 1,2$ kcal/mole are in good agreement with those calculated from the full kinetic informations. It should be noted that $E_{a,2} > E_{a,1}$ thus kinetically accounting for decreasing selectivity at increasing temperature. Equ. (3) provides a quick and accurate estimate of apparent activation energies without carrying out a laborious kinetic analysis to find out the correct rate equation. The method as applied to modified silver

catalysts (2, 5 and 8 mole % BaO_2 addition) showed the apparent activation energies $E_{a,1}$ and $E_{a,2}$ to decrease by about 2 - 3 kcal/mol thus kinetically accounting for enhanced activity and reduced selectivity of modified catalysts. Furthermore, the pre-exponential factor of the effective rate constant markedly increases with increasing amounts of the additive.

7. DISCUSSION

A consistent catalyst model to interpret the experimental material presented in the foregoing sections is based upon the concept of a metal/semiconducting film-contact. As pointed out, silver under reaction conditions is always covered by a thin film of a nonstoichiometric oxide. Solution of Poisson's equation shows that with very thin films of an n-type semiconductor upon a metal the potential at the semiconductor surface becomes more negative with increasing thickness of the film resulting in an increased work function for the bulk electrons, (10). On the other hand, with thick semiconducting films (although of thickness small compared to the Debye length) a marked decrease in the work function is expected with increasing film thickness, (3). This situation is met with modified catalysts where a Ag-doped carbonate layer is covering the metal phase and, as found experimentally, there is a pronounced decrease in work function obeying the theoretical predictions. For an acceptor gas the chemisorption capacity will decrease for very thin films and strongly increase with thick films. Oxygen in all its chemisorbed states (atomic and molecular) is acting as acceptor as found from contact potential studies (cf. figs. 3 and 4). The ratio of O_2^-/O^- adsorbed not only depends on the temperature but also on the work function at the catalyst surface. A rough estimate of the binding energy, E_b , of a molecular and an atomic oxygen species can be obtained from the catalyst work function, Ψ , the electron affinity, A , of O_2 and O and the (unknown) interaction energies of the adsorbed species with the surface, E_i , (the charges are not necessarily integer):

$$E_b(\text{O}_2^-) \approx \{ \Psi - A(\text{O}_2) - E_i(\text{O}_2^-/\text{Ag}) \} \quad (4)$$

$$E_b(\text{O}^-) \approx 2 \cdot \{ \Psi - A(\text{O}) - E_i(\text{O}^-/\text{Ag}) \} \quad (5)$$

Equ. (5) presupposes a dissociative step $\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{O}^-$ involving an uncharged oxygen species impinging from the gas phase or an adsorbed species mobile at the catalyst surface. A change in work function from Ψ to Ψ' is altering the binding energies to an amount of:

$$\Delta E_b(\text{O}_2^-) \sim (\Psi' - \Psi) = \Delta \Psi \quad (6)$$

$$\Delta E_b(\text{O}^-) \sim 2(\Psi' - \Psi) = 2\Delta \Psi \quad (7)$$

It follows that an increase of $\Delta \Psi$ increases the ratio of O_2^-/O^- whereas this ratio decreases with decreasing $\Delta \Psi$. The overall adsorption capacity for an acceptor gas should increase with decreasing work function. As applied to «pure» and modified silver catalysts we are faced with either of these two alternatives.

The model as described above provides full explanation of the experimental facts. With «pure» silver catalysts increased selectivity with increasing the ratio $x_{\text{O}_2}^{\circ}/x_{\text{E}}^{\circ}$ in the feed is explained from the obvious assumption that at large $x_{\text{O}_2}^{\circ}$ the thickness of the very thin

Ag_xO_y - layer and thus the work function increases, favouring the molecular oxygen species O_2^- and consequently selectivity.

This is in accordance to the kinetic informations where the molecular oxygen was found to participate in epoxidation. Correspondingly, fluctuations of the stationary activity and selectivity of «pure» silver catalysts on varying the feed composition can be attributed to alterations in the thickness of the Ag_xO_y layer. Small amounts of chlorine are well known to enhance selectivity, (6). This fits well in our catalyst model: chlorine strongly increases the work function and thus favours adsorption of the molecular oxygen.

On the other hand, catalysts modified by addition of BaO_2 ($\rightarrow \text{BaCO}_3$) are falling into the category of rather thick semiconducting films in contact with the metallic phase. As expected from the model they exhibit largely enhanced activity due to increased overall chemisorption capacity for oxygen (and other acceptor gases like ethylene), and markedly reduced selectivity due to reduced ratio of O_2^-/O^- in consequence of their low work function. The lowering of the apparent activation energies for epoxidation and combustion are likewise related to the decrease of Ψ . With modified catalysts the actual active sites for adsorption and reaction are thought to be Ag^+ -ions (ionized donors) embedded within the carbonate matrix and present as well at its outer surface where, by acquiring electrons from bulk (at an energy depending on the film thickness and the work function, resp.), they become active for chemisorption and reaction.

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been financially supported by the «Föonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung», Vienna (Austria).

REFERENCES

1. SPATH, H. T., TOMAZIC, G. S., WURM, H. and TORKAR, K., J. Catal. 26, 18 (1972).
2. SPATH, H. T., Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl., G. Pfefferkorn ed. (Verlag R. A. Remy, Münster 1975), Vol. 5, 733 (1972).
3. SPATH, H. T., MAYER, K. and TORKAR, K., J. Catal. 35, 100 (1974).
4. AYAME, A., NUMABE, A., KANAZUKA, T. and KANO, H., Bull. Japan Petrol. Inst., Vol. 15, 142 (1973).
5. KILTY, P. A. and SACHTLER, P. W. H., Catal. Reviews, Vol. 10, 1 (1974).
6. KILTY, P. A., ROL, N. C. and SACHTLER, P. W. H., Proc. Intern. Congr. Catalysis, 5th, Miami Beach (1972) (North Holland 1973), p. 929.
7. FORCE, E. L. and BELL, A. T., J. Catal. 40, 356 (1975).
8. CLARKSON, R. B. and CIRILLO, A. C., J. Vac. Sci. Technol. 9, 1073 (1972).
9. BLOCK, J. H., Proc. Intern. Conf. on Solid Surfaces, 2nd, 1974, Pt. 2, 505 (1974).
10. SPATH, H. T., Proc. Intern. Congr. Catalysis, 5th, Miami Beach (1972) (North Holland 1973), p. 945.
11. CZANDERNA, A. W., J. Phys. Chem. 68, 2765 (1964).
12. VERMA, A. and KALIAGUINE, S., J. Catal. 30, 430 (1973).
13. MIKAMI, J., SATOH, S. and KOBAYASHI, H., J. Catal. 18, 265 (1970).
14. PRAUSER, G., KIEMER, H. and DIALER, K., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 49 (1976).
15. SPATH, H. T. and HANDEL, K. D., Advan. Chem. Series 133, 395 (1974).
16. WU, J. C. and HARRIOTT, P., J. Catal. 39, 395 (1975).
17. GRUVER, V. SH., KHASIN, A. U., BORESKOV, G. K. and KOTOVETS, O. E., Doklad. Akad. Nauk SSSR 208, 1379 (1973).
18. BORESKOV, G. K., GRUVER, V. SH., PANKRAT'EV, YU. D., TURKOV, V. M. and KHASIN, A. U., Dokl. Akad. Nauk SSSR 215, 359 (1974).
19. KLUGHERZ, P. D. and HARRIOTT, P., AIChE J. 17, 856 (1971).

RESUMO

Passa-se em revista o presente estado dos conhecimentos relativos à oxidação do etileno sobre catalisadores de prata não modificada («pura») e sobre catalisadores de prata modificados pela adição de um composto alcalino-terroso (por ex. BaO_2). Chama-se a atenção para problemas surgidos com variações lentas na configuração e estabilidade do catalisador, flutuações na actividade e selectividade ao variar-se a composição da alimentação e/ou a temperatura, assim como questões relativas à quimisorção de reagentes e produtos em ligação com modelos mecanísticos da reacção e com a cinética formal. Com a prata «pura» a superfície do catalisador está totalmente oxidada, enquanto no caso de catalisadores modificados que apresentam uma grande diminuição de valor da função de trabalho, uma actividade mais elevada e uma selectividade mais reduzida, forma-se um filme fino de carbonato alcalino terroso dopado de tipo n que cobre a estrutura cristalina da prata. Os fenómenos experimentais são interpretados em termos de um contacto metal/filme semiconductor. Neste modelo a função trabalho de extracção e a capacidade de adsorção química dos catalisadores para gases aceitantes (tais como oxigénio e etileno), e consequentemente as suas actividades, são relacionadas com a espessura do filme semiconductor. A selectividade depende da razão O_2^-/O^- quimisorvido enquanto o oxigénio molecular toma parte na epoxidação. O modelo metal/filme semiconductor aplica-se tanto a catalisadores de prata modificados como a «puros» e, neste último caso, explica bem as flutuações da actividade e da selectividade.

DISCUSSÃO

P. FORZATTI: Which are the implications of the normalization method of the rate data on the fidelity range of kinetic parameters so derived?

Could you discriminate among different normalization methods within a preferred reaction mechanism and on which basis?

H. T. SPATH: The initial rates r_u^0 for a kinetic run u are obtained from the slope of the experimentally obtained function $X(\tau)$, i.e.

$$r_u^0 = x_{E,u}^0 \cdot dX/d\tau |_{X \rightarrow \phi} = x_{E,u}^0 \cdot d/d\tau \{h(\tau)\} |_{X \rightarrow \phi} \quad (1)$$

where $h(\tau)$ is some approximation (commonly polynomial) to the experimental function $X(\tau)$. In equ. (1) $x_{E,u}^0$ stands for the mole fraction of the limiting component ethylene in the feed stream, X is the overall conversion of ethylene ($0 \leq X \leq 1$) and τ is the ratio of the catalyst mass, M , to the volumetric flow rate, $F_{V,0}^0$, at N.T.P., i.e. $\tau = M/F_{V,0}^0$ g.cm⁻³. sec.

Generally, the rate function $r(X)$ is given by

$$r(X) = x_{E,u}^0 \cdot dX/d(M/F_{V,0}^0) = k \cdot f(X) \quad (2)$$

where $f(X)$ is the kinetic model equation to be selected from a manifold of trial functions $f_i(X)$ by the strategy of statistic model building. However, in the case of the oxidation of ethylene two independent reactions of type (2) occur. For the discussion to follow, we shall restrict to one reaction only (that is, only fluctuations in activity are considered and fluctuations in selectivity are neglected; it should be mentioned that for the data discussed in the paper fluctuations of both activity and selectivity have been accounted for; a discussion of this procedure, however, would be beyond the answer of the question of Dr. Forzatti). Initially, $f(X)$ of equ. (2) is unknown and as an approximation we can write instead of the «true» equ. (2):

$$r(X) = k_{eff} \cdot g(X) \quad (3)$$

where k_{eff} is an «effective rate constant» as defined by equ. (1) of the paper, and $g(X)$ is an approximation to $f(X)$, e.g. a first order dependent function on X .

Fluctuations in catalyst activity are supposed to *affect only the rate constant, k_{eff} , but not the function $g(X)$* so that for a standard feed

($x_{E,s}^0, x_{O_2,s}^0$) the conversion X_s (s indexing standard conditions) measured after the kinetic run u will obey the equation:

$$r(X_s) = k_{eff,u} \cdot g(X_s) \quad (4)$$

On the other hand, the «average» catalyst activity over a total of n kinetic runs is defined by the rate function:

$$\tilde{r}_s(X_s) = \tilde{k}_{eff} \cdot g(X_s) \quad (5)$$

The correction to an experimental initial rate, r_u^0 , as obtained from equ. (1) to give the normalized rate, \tilde{r}_u^0 , will be given by a factor f_u as

$$f_u = \tilde{k}_{eff}/k_{eff,u} = \frac{\int_0^{\bar{X}_s} dX_s/g(X_s)}{X_{s,u} \int_0^{X_{s,u}} dX_s/g(X_s)} \quad (6)$$

whence:

$$\tilde{r}_u^0 = f_u \cdot r_u^0 \quad (7)$$

In equ. (6) $X_{s,u}$ are the conversions measured for the standard feed at a given τ_s following the u -th kinetic run, and \bar{X}_s is the arithmetic average of the $X_{s,u}$ over the n kinetic runs. To obtain the corrected (normalized) rates, \tilde{r}_u^0 , we have to make guesses to both $h(\tau)$ and $g(X)$, where different trials to $g(X)$ will result in slightly different values for the normalization factors f_u . However, the values for f_u being near 1 (typically in the range $0,8 \leq f_u \leq 1,2$) different normalization functions $g(X)$ essentially result in the same *relative* values of the corrected rates, \tilde{r}_u^0 , and therefore there is no important influence of the kind of function $g(X)$ on the confidence limits of the kinetic parameters for a specific kinetic model equation. The same is true for guessing different $h(\tau)$ -functions (most commonly polynomials) to obtain the uncorrected rates, r_u^0 . In this case, the absolute values of the rates may vary, however, on a relative scale no considerable differences of the rates occur. For the same reasons it is not possible to discriminate among different normalization functions within a preferred kinetic model equation.

N. GIORDANO*

J. C. J. BART**

V. RAGAINI***

*Istituto di Chimica Industriale
Università di Messina
Messina — ITALY

**Montedison «G. Donegani» Research Laboratories
Novara — ITALY

***Istituto di Chimica Fisica
Università di Milano
Milano — ITALY

STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ SYSTEMS

ESTRUTURA E ACTIVIDADE CATALÍTICA DE SISTEMAS $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$

MoO₃·SiO₂ catalysts (up to 25 wt % MoO₃), prepared by impregnation and calcined at 500 °C contain silicomolybdic acid (SMA) and dimolybdate (DMA) species up to 8 wt % MoO₃ coverage, polymolybdates (PMA) around 13 wt % MoO₃ and MoO₃ whiskers at higher compositions. In the absence of water, propylene (C₃) undergoes disproportionation at 400 °C (maximum at 10 wt % MoO₃), due to bis-molybdenyl type sites. In the presence of water, oxidation of C₃ at T = 400 °C over samples with more than 10 wt % MoO₃ leads to acrolein (ACR), acetaldehyde (ACH) and CO, CO₂ besides some propionaldehyde (PRH), acetone (AC) and acetic acid (ACOH). ACR, ACH and part of CO, CO₂ are primary reaction products. The results indicate polyfunctional characteristics of the PMA species. The MoO₃ whiskers contribute little to the catalytic activity. The selective oxidation product, ACR, requires Mo(VI) active sites; ACH and the by-products AC, ACOH and PRH arise from interaction with Mo(V) and/or Mo(IV) sites. Total oxidation products, CO and CO₂, are formed over Mo(VI) active sites by consecutive reactions of the primary products or directly from C₃ over Mo(IV) and Mo(V) sites in case of CO₂.

1. INTRODUCTION

In view of considerable industrial interest in the $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ catalytic system, a systematic study has been undertaken to elucidate the properties of the solid and the influence of the support on the selective interaction with olefins. To this purpose, microspheroidal SiO_2 of high surface area was loaded with up to 25 wt % MoO_3 and the catalytic activity in the disproportionation and oxidation of propylene (C_3) was investigated. The origin of various oxidation products are dealt with in relation to the nature of the active sites.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE SAMPLES

Catalysts were prepared by impregnation of microspheroidal SiO_2 Ketjen (type F-5; $V_t = 1.1$ cc/g, SA = 633 m²/g, APS = 50 μm) with aqueous solutions of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kuhlmann), followed by drying at 110 °C and calcination in a fluidized bed at 500 °C for 4 h in air saturated with 25 vol % water vapour (V-series) or in an oven at 500 °C for 8 h in air (A-series). Reference to the samples is made by indicating the wt % MoO_3 and serial type; thus, MoO_3 -2-A stands for 2 wt % MoO_3 , activated in air. Physico-chemical characterization was carried out by x-ray powder diffraction (XRD), optical microscopy, IR and optical reflectance spectroscopy, and determination of surface area (SA), porosimetric pore volume (V_p) and pore size distribution. Silico-molybdic acid (SMA) was determined by acidimetric titration.

2.2. CATALYTIC ACTIVITY MEASUREMENTS

The catalytic activity of the samples was determined in a standard fashion in a flow microreactor. Variations with respect to former work (1) are:

- i) in pulse experiments, 0.5 g of catalyst (40–150 mesh size) at a He-flow rate of 40 cm³/min; pulse volume, 0.5 cm³ of propylene;
- ii) in tail experiments, reactant ratio $\text{C}_3/\text{air} = 1:12$, total flow rate of 55 cm³/min; the catalyst (150–270 mesh size) was located in the central part of the microreactor between two layers of inert Al_2O_3 . Experiments were performed in the temperature range between 360° and 440 °C and contact times t_c from 0.12 to 1 sec. In addition, blank experiments were performed with the empty reactor or with packing of inert Al_2O_3 .

For the study of the origin of the products of oxidation of C_3 over the polymolybdic surface sites a 25 wt % $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ catalyst was taken, after activation at 500 °C for 8 h, with or without Na(I) or Zn(II) dopants. Using the flow microreactor, the prefixed air/ C_3 ratio ranged from 2.5–90 at constant total flow of reactants (3.3 l h⁻¹). After a 2 h run, the spent catalyst was analyzed by physico-chemical techniques.

3. RESULTS

3.1. CHARACTERIZATION OF THE SOLID

Impregnation and activation cause profound modifications of SiO_2 , especially at higher MoO_3 contents and more severe calcination conditions. Morphological properties vary discontinuously (figs. 1 and 2), cfr. SA at MoO_3 -6-V and MoO_3 -10-A, the average pore radii at MoO_3 -13-V and the pore size distribution of the V-series. Accordingly, below a certain composition (MoO_3 -8-V) more micropores are present than in the original support. In the other compositions the pores are enlarged.

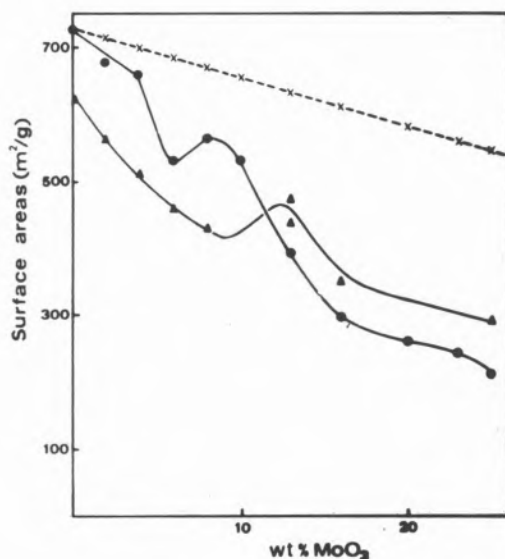


Fig. 1

Surface areas (m^2/g) of $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ catalysts vs. composition (●) V series; (▲) A series. (---) theoretical value based on weight fraction of pure support

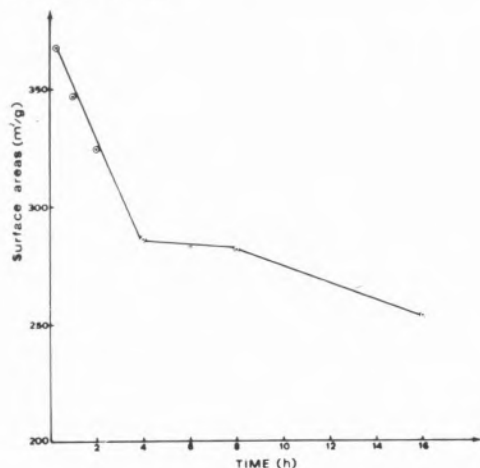


Fig. 2

Variations in surface area of MoO_3 -23-A with calcination time at 500°C

Structural differences were detected by XRD: «free» MoO_3 is present above MoO_3 -13-V and MoO_3 -17-A. Optical micro-

scopy evidentiates prismatic lamellar MoO_3 crystals (whiskers) external to the SiO_2 granules. In the A-series, the whiskers are smaller but more numerous than in the V-series. Optical observations also indicate yellow MoO_3 -like structures enveloping SiO_2 granules; this envelope may be removed by leaching with H_2O or CH_3OH . Microanalysis of the residue reveals some Mo(VI) more strongly bound to SiO_2 and differing from the whiskers and the extractable yellow phase just mentioned. Longer calcination time at 500°C leads to incipient submicroscopic crystallizations for a MoO_3 -8-A sample and finally to the onset of the whisker formation (25 h). On MoO_3 -23-A whiskers are already formed after 15 min; these slowly segregate from the bulk after more extensive calcination.

Electronic spectra also depict the variations with composition and activation conditions. Samples of the V-series display absorption maxima at 265 nm (A_1) and 305 nm (A_2), with the latter shifting up to 325–330 nm as the MoO_3 content increases. The A-series is mainly characterized by the A_2 band which drifts gradually from 280 to 330 nm; the 265 nm (A_1) band is here not clearly distinguishable. The latter band is commonly assigned to tetrahedral Mo(VI), as in Na_2MoO_4 (2, 3). Instead, absorption at higher wavelengths may correspond to octahedral Mo(VI) either as in polymolybdates or in MoO_3 (absorption at 305 nm (3) or 327 nm (4–6)) or as molybdenyl species (325–340 nm (4–6)). In the V-series tetrahedral Mo(VI) is most pronounced at the lowest MoO_3 compositions (2–4%), whereas at higher compositions more octahedral Mo(VI) is present. In the much similar A-series fewer tetrahedral Mo(VI) species are found and the shift towards species of the octahedral type is more gradual.

The intensity of the 360 cm^{-1} IR absorption band, a bending vibration of O-Mo-O entities in MoO_3 (7), varies with composition in the way already described in the results from XRD and optical microscopy. Differences between the V- and A-series were also confirmed.

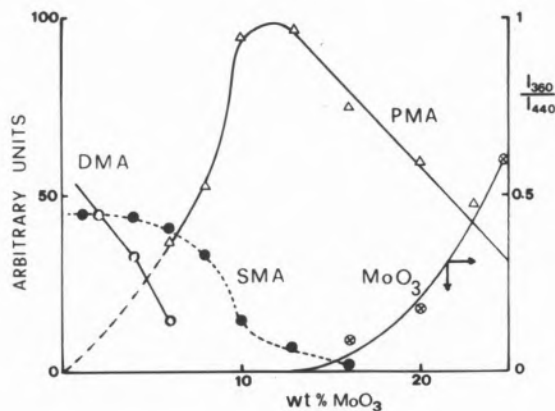


Fig. 3

Phase distribution (from acidimetric titrations) in $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ catalysts vs. composition: silicomolybdc acid (SMA) (●); di/molybdates (DMA) (○); polymolybdates (PMA) (Δ). The MoO_3 fraction (⊗), in arbitrary units, is estimated from the intensity ratio of the ir. reflectance bands at 360 and 440 cm^{-1}

Acidimetric titration with CH_3ONa of the catalyst suspended in the anhydrous CH_3OH shows two inflections at $\text{pH} = 2.5$ and 6. The former is undoubtedly due to SMA; namely, a methanolic solution

resulting from rapid extraction in a Soxhlet apparatus shows a single inflection at pH 2.5 and presents a Mo:Si ratio of 12:1 as in SMA (note that MoO_3 and SiO_2 are both insoluble in CH_3OH). The second inflection stems from polymolybdic acids (PMA), ranging from $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$ (pH 6.5) to $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (pH 4.8) (8). The product distribution in the catalyst samples is summarized in fig. 3.

3.2. CATALYTIC ACTIVITY

Pulse experiments at 400 °C in the absence (mode 1) and presence of water (mode 2) show variations in catalytic activity as a function of the composition (fig. 4). Without water, disproportionation products (ethylene and butenes) are formed in the lower MoO_3 region and oxidation products (acrolein and CO_2) in the higher region (fig. 5). In the presence of water disproportionation activity is greatly reduced.

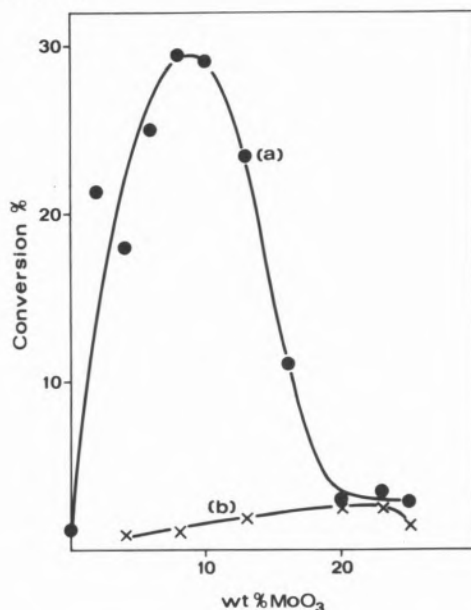


Fig. 4

Conversion of C_3 vs. composition, for runs in absence (a; mode 1) and presence of water (b; mode 2) at $T = 400^\circ\text{C}$

Tail experiments were performed both as a function of the composition (fig. 6; $T = 440^\circ\text{C}$, $t_c = 1$ sec) and reaction temperature (fig. 7; wt % MoO_3 , $t_c = 1$ sec). With increasing temperature acrolein, acetone and acetic acid are constant, acetaldehyde and propionaldehyde diminish and CO , CO_2 increase. Figs. 8 and 9 show the dependence of the selectivity upon the conversion. We observe higher selectivities to acrolein at the highest MoO_3 levels (fig. 8), particularly at the lowest conversions, i.e. at the lowest t_c . At higher t_c the decay of acrolein occurs more rapidly on the MoO_3 richest samples. Acetaldehyde behaves similarly (fig. 8), but is more sensitive to the effects of t_c . By-products (acetone, propionaldehyde and acetic acid) behave like acrolein and acetaldehyde in decay with contact time. As to the influence of the activation conditions, fig. 9 compares the catalytic properties of samples annealed in air (A), mechanically treated by attrition (B) or leached chemically with NH_4OH (C). The latter two samples are free from MoO_3 whiskers and are mainly composed of octahedral polymolybdates (B) and of tetrahedral Mo(VI)-species (C-type). We notice the low activity of

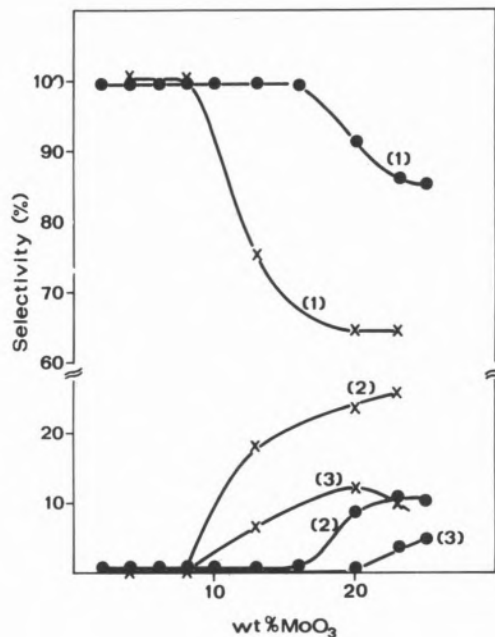


Fig. 5

Selectivities in absence (●) and presence of water (x) at 400°C : disproportionation products (1), CO_2 (2), acrolein (3)

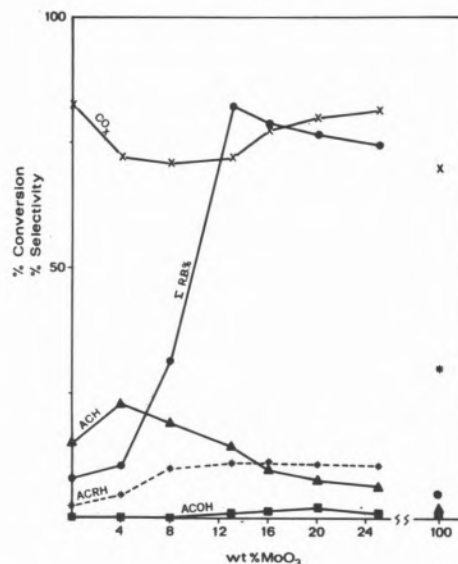


Fig. 6

Catalytic oxidation of C_3 vs. composition of $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ catalysts ($T = 440^\circ\text{C}$, $t_c = 1$ sec, air/ $\text{C}_3 = 12 : 1$)

ACH, acetaldehyde; ACRH, acrolein; ACOH, acetic acid; Σ RB, product yield

the NH_4OH -treated sample; mechanical treatment has little effect. It is fair to conclude from figs. 8, 9 that acrolein and acetaldehyde are both primary reaction products. Judging from the results of the V-series, the $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system of this study appears to be divisible into three groups:

a) below 10 wt % MoO_3 ; b) 13–25 wt % MoO_3 ; c) pure MoO_3 .

At any conversion level, the main features are :

- i) Higher selectivities to acrolein at increasing MoO_3 concentrations ($a < b < c$);
- ii) Maximum selectivity to acetaldehyde at 13 wt % MoO_3 , reaching extremely low values for pure MoO_3 ;
- iii) Selectivities of the \underline{V} -series rather similar to the other series.

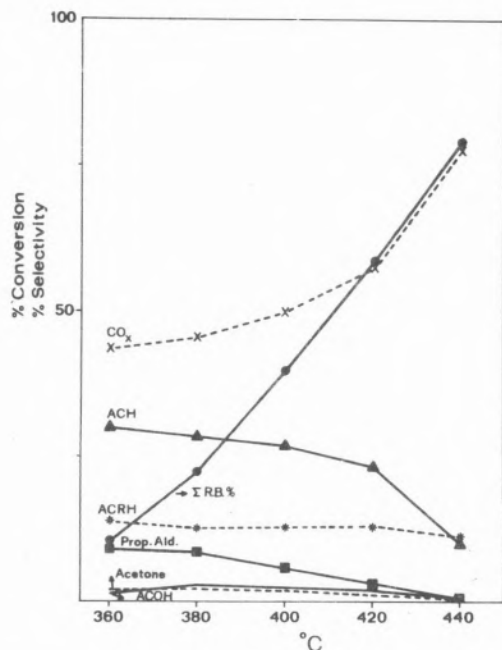


Fig. 7

Influence of reaction temperature on conversion and selectivities in oxidation of C_3 , for $\text{MoO}_3 \cdot 16 \cdot 500$ (\underline{V} -series); $t_c = 1$ sec, $\text{C}_3/\text{air} = 1/12$. For abbreviations, see fig. 6

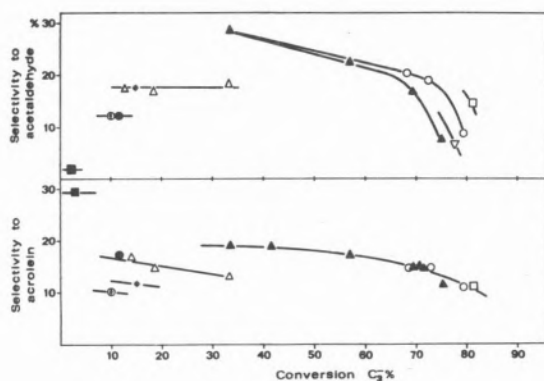


Fig. 8

Conversion vs. selectivity to acrolein and acetaldehyde for $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ catalysts (\underline{V} -series). SiO_2 (⊙); $\text{MoO}_3 \cdot 4 \cdot \underline{V}$ (⊛); $\text{MoO}_3 \cdot 6 \cdot \underline{V}$ (⊙); $\text{MoO}_3 \cdot 8 \cdot \underline{V}$ (Δ); $\text{MoO}_3 \cdot 13 \cdot \underline{V}$ (□); $\text{MoO}_3 \cdot 16 \cdot \underline{V}$ (○); $\text{MoO}_3 \cdot 20 \cdot \underline{V}$ (▽); $\text{MoO}_3 \cdot 25 \cdot \underline{V}$ (▲); MoO_3 (■).

$T = 440^{\circ}\text{C}$, t_c from 0.13 to 1 sec

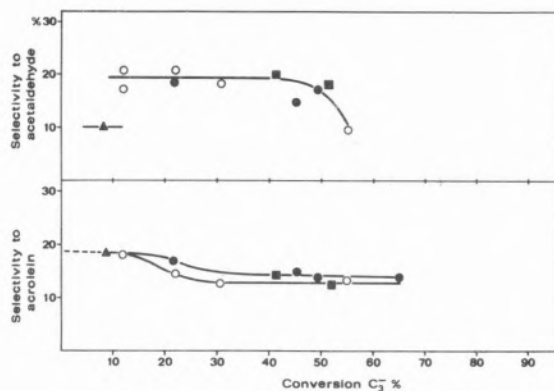


Fig. 9

Conversion vs. selectivity to acrolein and acetaldehyde for $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ catalysts (A-series). $\text{MoO}_3 \cdot 25 \cdot \underline{A}$, 420°C (○); $\text{MoO}_3 \cdot 25 \cdot \underline{A}$, 440°C (●); $\text{MoO}_3 \cdot 25 \cdot \underline{B}$ (■); $\text{MoO}_3 \cdot 25 \cdot \underline{C}$ (▲). For experimental conditions, see fig. 8

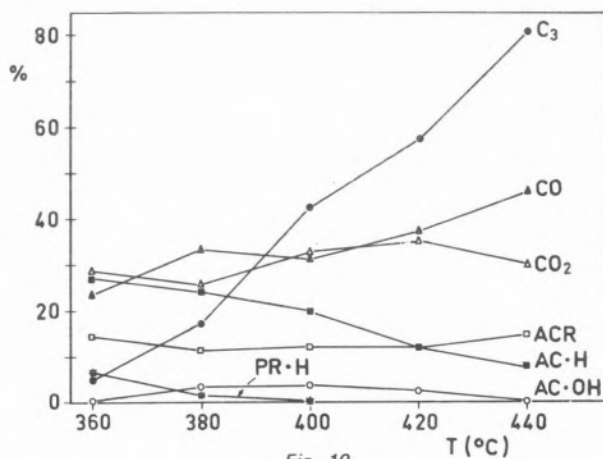


Fig. 10

Conversion of C_3 and selectivities to products of oxidation over $\text{MoO}_3 \cdot 25 \cdot 500$ as a function of the reaction temperature ($\text{O}_2/\text{C}_3 = 2.4$; catalyst load, 2 cc, $t_c = 1$ sec) - Key: conversion of C_3 (●); selectivity to acetaldehyde (ACH) (■); acrolein (ACR) (□); CO (▲); CO_2 (Δ); acetic acid (ACOH) (○); acetone (AC) (+); propionaldehyde (PRH) (*); isopropylalcohol (iPROH) (▽).

Using the 25 wt % $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ catalyst in the oxidation reaction of C_3 , the catalytic activity varies as a function of the temperature ($360^{\circ}\text{C} - 440^{\circ}\text{C}$) at fixed contact time (1 sec) and O_2/C_3 ratio (2.4), as indicated in fig. 10. We notice the steady increase of the conversion with temperature, the almost constant selectivities to acrolein and CO_2 and the opposite behaviour of CO and acetaldehyde. On the other hand, as a function of the O_2/C_3 ratio at various temperature levels, conversion and selectivities vary typically as in fig. 11 ($T = 380^{\circ}\text{C}$).

Steam affects the conversion of C_3 and selectivity to CO_2 , which are significantly lowered, as opposed to acetone and acetic acid which increase and acetaldehyde and acrolein which remain almost constant. Dopants (Zn(II) and Na(I) ions) lower the conversion and do not affect the selectivity to acrolein; an appreciable effect (decrease) is only noticed for Na(I) ions in the selectivity to acetaldehyde.

ESR analysis of spent 25 wt % $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ catalysts reveals a

pronounced maximum of I(Mo^V) at 380 °C. In general the intensity decreases with the increase of the O₂/C₃ ratio, except for the lowest values (< 3) at 380 °C.

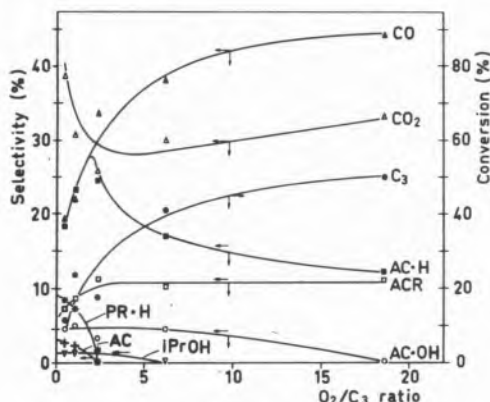


Fig. 11

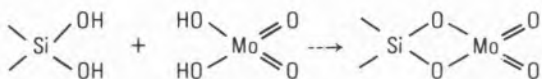
Conversion of C₃ and selectivities to products of oxidation over MoO₃·25-500 as a function of the O₂/C₃ ratio at 380 °C; t_c = 1 sec. For key, cfr. fig. 10

On the basis of the electronic spectra, it may be derived that even the fresh 25 wt% MoO₃·SiO₂ catalyst contains a form of molybdenum blue, Mo₄O₁₀(OH)₂ (absorbance at 950, 600 and 360 nm, cfr. ref. 5). Under more severe reducing conditions (lower O₂/C₃ ratio) the absorbance due to reduced species is higher and some Mo(IV) is detected (absorbance at 500 nm). At higher temperature and O₂/C₃ ratio, the electronic spectrum of the used catalyst more closely approaches that of the fresh one.

4. DISCUSSION

The profound variations in morphological properties suggest chemical rather than physical interaction between support and active element. This picture is illustrated in more detail by considering separately the two compositional regions into which the system can formally be divided.

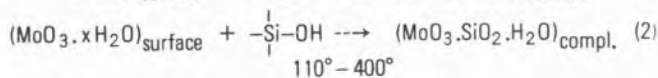
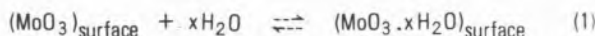
In the low MoO₃ region (up to 10 wt% MoO₃) of the V-series SMA explains well the modifications in morphological properties such as the presence of more micropores than in the original SiO₂. Apart from SMA, Mo(VI) is observed in tetrahedral coordination due to interaction between molybdic acid and surface hydroxyl groups:



Similar results have been reported for the MoO₃·Al₂O₃ system (9); however, in the latter case the range of tetrahedral surface species is more extended. Compositions exceeding 10 wt% MoO₃ contain PMA, as evident from the inflection at pH 6 in the acidimetric titrations. At 12 wt% MoO₃, PMA is the main species besides minor amounts of SMA (fig. 3). At higher compositions, «free» MoO₃ is present according to XRD, optical microscopy and IR spectra. However, neither PMA nor MoO₃ satisfactorily explain

the observed strong decrease of SA, exceeding that in the low MoO₃ region. Therefore probably products of more profound interaction with the support (i. e. Mo(VI) in the SiO₂ lattice) also exist. In this context we notice nucleation phenomena leading to the formation of cristobalite in samples based on SiO₂-gel (Ludox) and activated at 600 °C (10), as also expressed by the decay of SA.

The role of steam is obviously related to the observed differences in size and amount of whisker formation in the A- and V-series. This observation may be rationalized by the following processes:



Formation of whiskers follows up decomposition of this complex, in accordance with its low stability (11). Accordingly, steam influences:

- i) The number of points of attack (eq. 1);
- ii) The decomposition rate (eq. 2);
- iii) The rate of whisker growth.

These aspects explain well the observation of larger and less numerous whiskers in the V-series.

With regard to catalytic activity, two different reactions are observed, disproportionation and oxidation (cfr. figs. 4 and 5). In the absence of water almost only disproportionation occurs, in the same way as reported previously for the MoO₃·Al₂O₃ system in the same composition range (1). However, MoO₃·SiO₂ differs from MoO₃·Al₂O₃ by i) a much broader volcano-shaped activity curve, with 2 wt% MoO₃ being already in the range of highest activity; ii) attainment of the same conversion levels but at higher reaction temperatures. Indeed, literature indicates a T range of 315 °C - 540 °C to reach equilibrium conversions of C₃ over MoO₃·SiO₂ systems (12, 13) as opposed to 160 °C - 205 °C in case of Al₂O₃-based catalysts to attain the same conversion levels. The differences may be explained on the basis of the nature of the active species. In MoO₃·Al₂O₃ (1, 9, 14) disproportionation has been related to the Mo(V)-containing bis-molybdenyl species and to a role of the acidity of the support. We notice that the formation of tetrahedral Mo(VI) is less frequent on MoO₃ than on Al₂O₃-based catalysts; in practice, it is confined to the lowest MoO₃ region and accounts for the high activity already at the lowest compositions. Further, outgassing or reduction yields Mo(V) with greater difficulty on SiO₂ than on Al₂O₃-systems. Finally, the observed lower acidity of SiO₂ (15) implies a smaller tendency to stabilization of molybdenum in the oxyanionic form. Under these constraints the lower activity of MoO₃·SiO₂ is interpretable. On the basis of the analogy with MoO₃·Al₂O₃ and the absence of an aluminamolybdic acid, it is unlikely that SMA, present in the region of disproportionation on MoO₃·SiO₂ solids, is responsible for the catalytic activity. Indeed, exploratory runs on pure SMA at T between 150 °C and 400 °C systematically failed to show any appreciable disproportionation activity.

As to the second reaction, oxidation, this process is confined to compositions higher than 10 wt% MoO₃ (cfr. figs. 6 and 8). On the basis of the phase distribution, highly dispersed MoO₃ or polymolybdates are indicated as the active sites for acrolein formation. We notice that higher selectivities to acrolein occur with

the increase in the amount of octahedral Mo(VI) species. Bulk MoO₃, although being quite selective to acrolein (about 30 %), can be ruled out due to its low conversion level under the given conditions. The observation that for MoO₃.SiO₂ the selectivities to acrolein are lower than of bulk MoO₃ can be ascribed to the presence of various oxymolybdenum species in the former or to a polyfunctional character of polymolybdates. We may thus envisage allylic oxidation of C₃ to acrolein to occur over the polymolybdates in competition with side reactions at other sites. In this respect we notice that MoO₃ is not selective to acetaldehyde; the lower selectivities to acetaldehyde at the lowest MoO₃ concentrations also rule out the tetrahedral species. Comparison of the mechanically and chemically post-treated samples (B. and C) with the original samples (V and A type) shows that under equal reaction conditions activity and selectivities of B and A are similar (figs. 8 and 9), notwithstanding the decrease of MoO₃ from 25 % (A-type) to 20 % (B-type). This proves that MoO₃ whiskers do not contribute to the catalytic activity. In accordance with the lowest residual MoO₃ content (8 %) of the NH₄OH-leached sample, we also notice the lowest catalytic activity: selectivities to either acetaldehyde or acrolein are much like the equivalent untreated sample (MoO₃-8-A), thus proving that removal of polymolybdates by leaching with NH₄OH restores the activity proper of the tetrahedral Mo(VI) region. The results thus indicate a common origin (same sites) for acrolein and acetaldehyde as the two products show a parallel increase with composition and as specific removal of polymolybdates is equally selective towards both reaction products. Therefore, we suggest a mechanism implying a polyfunctional character of polymolybdates.

The experiments performed with the 25 wt % MoO₃.SiO₂ catalyst show that the conversion of C₃ is always inversely proportional to the Mo(V) concentration, except for reactions performed at low temperature and O₂/C₃ flux ratio. The result implies that the conversion is directly proportional to the concentration of Mo(VI) active sites. The significant effect of the O₂/C₃ ratio on the conversion of C₃ implies a relationship between the valence state of molybdenum, as expressed by the Mo(VI)/Mo(V) ratio and the concentration of the reagents:

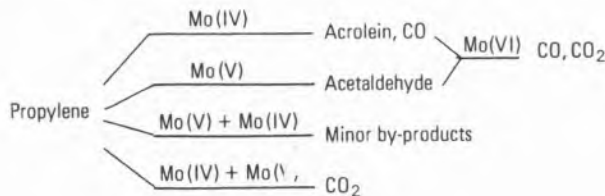
$$\text{Mo(VI)/Mo(V)} = k_2 [\text{O}_2]^{1/2} / k_1 [\text{C}_3]$$

Thus, a higher O₂/C₃ ratio causes the Mo(VI) fraction to increase while a decrease of temperature raises the Mo(V) content, in accordance with ESR and spectral data. Deviations from these trends (at lowest temperature and O₂/C₃ ratios) are probably on account of formation of Mo(IV).

Also the selectivities to various products strongly depend upon the Mo(VI)/Mo(V) ratios. We thus notice the parallel decrease of acetaldehyde and Mo(V). From the opposite behaviour of CO₂ and acetaldehyde in the low O₂/C₃ range (< 2.5), it would appear that more C₃ is converted directly into CO₂ or that acetaldehyde is oxidized to CO₂ by Mo(V)-Mo(IV) sites.

Fig. 11 shows that the formation of CO is strongly related to Mo(VI). It is likely that at least part of CO originates from consecutive oxidation of acrolein. This explains the invariance or decrease of acrolein at higher Mo(VI) levels. In analogy to the ammoxidation reaction (16), it may further be assumed that acrolein is also related to the Mo(VI) fraction, even though the present experiments do not permit to indicate a definite relationship.

The results further suggest that all minor by-products (iPrOH, Ac, AcOH, PrH) are probably related to Mo(V); at low O₂/C₃ values also Mo(IV) sites may play a role. All selectivities to these products always decrease with increase of temperature and O₂/C₃ ratio, reaching negligible values under the more severe conditions. Concluding, we derive the following scheme:



5. CONCLUSIONS

«Inert» SiO₂ plays an active role in the formation of well-defined chemical species in MoO₃.SiO₂ catalysts. This interaction leads to tetrahedrally coordinated molybdenum and to silicomolybdic acid at low concentrations of the active element (max. 8 wt %), to polymolybdates (max. 13 wt %) and to MoO₃ whiskers (> 13 wt %). Under depletive conditions and in the absence of water, propylene undergoes a disproportionation reaction (maximum at 10 wt % MoO₃), ascribed to bis-molybdenyl type species. Products of oxidation are formed over samples containing the polymolybdates (over 10 wt % MoO₃). Acrolein and acetaldehyde are primary reaction products, formed over Mo(VI) and Mo(V) active sites, respectively. The latter also account for most other by-products.

REFERENCES

- GIORDANO, N., PADOVAN, M., VAGHI, A., BART, J. C. J. and CASTELLAN, A., *J. Catal.* 38, 1 (1975).
- ASHLEY, J. H. and MITCHELL, P. C. H., *J. Chem. Soc. A*, 2821 (1968).
- ASHLEY, J. H. and MITCHELL, P. C. H., *J. Chem. Soc. A*, 2730 (1969).
- ASMOLOV, G. N. and KRYLOV, O. V., *Kinet. i Kataliz* 11, 1028 (1970).
- MITCHELL, P. C. H. and TRIFIRO, F., *J. Chem. Soc. A*, 3183 (1970).
- BARTECKI, A. and DEMBICKA, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2907 (1967).
- MATTES, R. and SCHRÖDER, F., *Z. Naturforsch.* 24B, 1095 (1969).
- TSIGDINOS, G. A. and HALLADA, C. J., *Molybdenum Chemicals-Chemical Data Series Bulletin*, 14 Feb. 1969.
- GIORDANO, N., BART, J. C. J., CASTELLAN, A. and VAGHI, A., in «Proceedings of Climax First International Conference of Chemistry and Uses of Molybdenum», University of Reading (U. K.), (P. C. H. MITCHELL, Ed.), p. 194. Climax Molybdenum Company Ltd., London, 1973.
- MARZI, A., BART, J. C. J., CASTELLAN, A. and GIORDANO, N., unpubl. data.
- WEST, S. F. and AUDRIETH, L. F., *J. Phys. Chem.* 59, 1069 (1955).
- BAILEY, G. C., *Catalysis Rev.* 3, 37 (1969).
- BANKS, R. L., *Fortschr. Chem. Forsch.* 25, 39 (1972).

14. GIORDANO, N., VAGHI, A., BART, J. C. J. and CASTELLAN, A., in «Mechanisms of Hydrocarbon Reactions – A Symposium», Siófok, 5 – 7 June (1973) (F. Márta and D. Kálló, Eds.), P55, Elsevier, Amsterdam (1975).
15. RAGAINI, V., MATARRESE, G., GIORDANO, N. and BART, J. C. J., *Rec. Trav. Chim.* (in press).
16. GIORDANO, N. and BART, J. C. J., *Rec. Trav. Chim.* 94, 28 (1975).

RESUMO

Os catalisadores de $\text{MoO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (até 25% de MoO_3), preparados por impregnação e calcinados a 500°C contêm ácido silicomolibdico (SMA) e espécies dimolibdato (DMA) até um recobrimento de 8% de MoO_3 , polimolibdatos (PMA) à volta de 13% de MoO_3 e «wiskers» de MoO_3 para teores mais elevados. Na ausência da água, o propileno (C_3) sofre disproporção a 400°C (até um máximo de 10% de MoO_3), devida a centros do tipo bis-molibdenil.

Em presença da água, a oxidação do C_3 a $T = 400^\circ\text{C}$ sobre catalisadores com mais de 10% de MoO_3 conduz a acroleína (ACR), acetaldeído (ACH) e CO , CO_2 além de algum aldeído propiónico (PRH), acetona (AC) e ácido acético (ACOH). ACR, ACH e parte do CO , CO_2 são produtos iniciais da reacção. Os resultados indicam que a espécie PMA tem características polifuncionais. Os «wiskers» de MoO_3 contribuem pouco para a actividade catalítica. O produto da oxidação selectiva, ACR, necessita de centros activos Mo(VI), ACH e os subprodutos AC, ACOH e PRH resultam de interacção com centros contendo Mo(V) e/ou Mo(IV). Os productos da oxidação total, CO e CO_2 formam-se sobre centros activos com Mo(VI) a partir de reacções consecutivas dos produtos iniciais ou directamente a partir de C_3 sobre centros de Mo(IV) e Mo(V) no caso do CO_2 .

DISCUSSION

P. FORZATTI: During the characterization of a MoO_3 on SiO_2 system, which has been tested as a catalyst for the liquid-phase epoxidation of olefins by hydroperoxides, UV spectral data have provided evidence for the presence of surface species with a geometry different from a pure octahedron and tetrahedron (absorption peaks at about 300-320 nm). Did you obtain any evidence along these lines for the samples you prepared, particularly at low Mo-contents?

N. GIORDANO: The general trend observed in our samples is a gradual shift from a low to a high coordination number, namely from mainly tetrahedral to octahedral species. Obviously, variations may occur as a function of the conditions of preparation and calcination, formal MoO_3 concentration, etc. As to the Mo(VI) stereochemistry in general, apart from the frequently occurring ideal and distorted tetrahedra, sometimes trigonal bipyramidal or square pyramidal environments (CN = 2 + 2 + 1) are found, cfr. $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. More frequently, three main categories of distorted octahedra are observed in oxomolybdenum compounds, namely with a one-, two- or three-corner cation displacement. In other words, one observes CN = 1 + 4 + 1, 2 + 2 + 2 and 3 + 3, or Mo O, *cis*- MoO_2 and *cis*- MoO_3 groups in terms of a $p_\pi - d_\pi$ interaction. Notably, no ideal octahedra have been described. As we are not aware of any systematic spectroscopic analysis of the various molybdates indicated above, we doubt that a reliable and more detailed description of the stereochemistry of the MoO_3 - SiO_2 interaction products can be given at present. It is still worthwhile noticing that polyhedra characterized by CN = 2 + 2 + 1 or 1 + 4 are actually to be considered as limiting cases of octahedral distortion.

G. KREMENIĆ

R. ARRIAGA ACUÑA

A. CORMA

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

C.S.I.C.

Serrano, 119

Madrid - 6

ESPAÑA

OXIDACION PARCIAL DE PROPILENO SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS.

I. $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sobre aluminas

PARTIAL OXIDATION OF PROPENE ON SUPPORTED CATALYSTS.

I. $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ on alumina

Se exponen los resultados obtenidos en el estudio de la oxidación de propileno en fase gaseosa para dar acetona a temperaturas de 150 a 400 °C, usando un reactor convencional de flujo. Para la reacción se ha seleccionado el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$, con relación atómica $\text{Mo}/\text{Fe} = 0,58$, depositado sobre distintos tipos de alúmina (cantidad depositada 10 %). La conversión total de propileno fué prácticamente la misma con todos los catalizadores, mientras que el rendimiento y, en particular, la selectividad a acetona depende del tipo de soporte. De los difractogramas de rayos X resulta que solo en uno se encuentran molibdato de hierro y pequeñas cantidades de molibdato y óxido de hierro; no se han detectado aluminatos.

1. INTRODUCCION

De los sistemas catalíticos formados por mezclas binarias de óxidos de metales de transición, el $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ se ha estudiado preferentemente como catalizador de oxidación de metanol a formaldehído (1). Sin embargo este tipo de catalizadores más o menos complejos son activos y selectivos para la oxidación de propileno a acroleína (2) o acetona (3).

En trabajos anteriores se ha encontrado que realizando la reacción en presencia de vapor de agua, y en condiciones suaves, el catalizador de óxidos mixtos de molibdeno y hierro es selectivo a acetona (4). Una vez estudiados varios aspectos de la reacción y catalizador, se consideró interesante ampliar el estudio de este catalizador, pero depositado sobre diferentes soportes, ya que este tipo de catalizadores tienen gran interés en la industria. Como el tipo de soporte puede tener una notable influencia sobre la selectividad de la reacción se han elegido cuatro alúminas de distintas características. Los catalizadores contenían un 10 % en peso de $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ con relación atómica $\text{Mo}/\text{Fe} = 0,58$. Por otra parte se ha tratado de encontrar o confirmar el posible efecto del óxido férrico sobre la actividad del catalizador de molibdato.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CATALIZADORES

Para la preparación de catalizadores se utilizaron los siguientes materiales: heptamolibdato de amonio, nitrato de hierro (Merck proanálisis y Panreac, purísimo, respectivamente), una α -alúmina de Girdler Sudchemie y tres alúminas suministradas por la E. N. Calvo Sotelo.

Tabla 1

Denominación	Catalizador	Area específica m^2/g	Radio medio de poro en Å
Mo-Fe	$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	14,9	700
Mo-Fe/A ₁	$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	12,4	1290
Mo-Fe/A ₂	$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	175	92
Mo-Fe/A ₃	$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	179	104
Mo-Fe/A ₄	$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	208	80

Con fines de comparación se prepararon los catalizadores $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sin soportar, siguiendo el método descrito en (5). Los soportados se obtuvieron por impregnación de las alúminas, desmenuzadas previamente a tamaño de 0,84 - 1,19 (luz de mallas). La solución impregnante se preparó disolviendo las sales de hierro y molibdeno en ácido nítrico 2 M; la cantidad de sales fué tal que finalmente resultase un catalizador con 10 % de $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (con relación atómica $\text{Mo}/\text{Fe} = 0,58$), y el volumen de disolución necesario fué obtenido previamente midiendo la cantidad de agua por gramo que era capaz de adsorber cada soporte. Efectuada la impregnación se dejó en reposo durante una hora y a continuación se secó primero a 50 °C y a presión reducida durante tres horas y luego en una estufa eléctrica a 100 °C durante 48 horas. Al cabo de este tiempo los catalizadores se sometieron al mismo tratamiento térmico que los no soportados.

Las áreas específicas superficiales, antes y después del uso en la

reacción, se determinaron por el método BET. La estimación de la porosidad se efectuó usando un porosímetro de mercurio Carlo Erba 65 - 65a/70, y el análisis por difracción de rayos X se realizó con un equipo Phillips con radiación CuK y el rango de 2θ , barrido de 6 a 70 grados. Las características físicas de los catalizadores se dan en la tabla 1.

2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Las medidas de actividad se hicieron en un aparato convencional de flujo, con un reactor tubular de Pyrex de 10 mm de diámetro interior. Los productos de reacción líquidos y gaseosos, separados por condensación, se analizaron por cromatografía de gases usando columnas de Porapak Q, carbón activo o de poliglicol 1000 sobre Chromosorb W. La composición de la mezcla reaccionante standard fué: propileno 20, oxígeno 30, agua 20 y helio 30% en moles; la pureza de todos los reactantes fué mayor de 99,5%. La velocidad espacial de la alimentación era de unos $750 \text{ cm}^3/\text{h.g}$ de catalizador, y la presión total en el reactor igual a la atmosférica. Se ha procurado trabajar siempre en condiciones de isotermicidad del lecho catalítico. En cada caso se comprobó la vida del catalizador, repitiendo la medida inicial después de la serie de experimentos con un determinado catalizador.

En la tabla 2 se resumen los resultados de las medidas, indicando la temperatura de reacción; la conversión total de propileno, expresada como suma de rendimientos a cada producto, y las selectividades en función de átomos de carbono.

Tabla 2

Catalizador	T, reac. °C	% conv. total	% Selectividad a				
			Acetona	Iso-prop.	Acetal.	CO	CO ₂
Al ₂ O ₃	201	0,4	-	-	-	28	72
	251	4,3	1,0	-	-	10,3	88,3
	282	11,6	1,8	-	-	5,5	91,8
	314	33,0	0,2	-	-	13,4	85,7
	381	35,0	-	-	-	15,1	81,3
Fe-Mo	152	1,0	57,6	35,9	-	-	6,6
	203	3,1	79,2	2,9	0,4	5,2	12,3
	252	8,7	66,6	-	0,7	11,2	16,6
	280	17,9	52,7	-	1,4	17,5	21,5
	318	36,2	16,8	-	1,7	28,6	28,4
Fe-Mo/A ₁	177	0,3	35,1	52,4	-	-	12,4
	202	0,4	72,7	6,3	-	-	21,0
	252	2,6	47,8	-	1,3	21,3	29,6
	303	8,5	22,1	-	1,5	29,3	47,2
	358	24,0	3,6	-	0,7	38,3	55,5
Fe-Mo/A ₂	224	0,4	-	-	-	36	64
	273	3,1	-	-	1,7	40,2	58,1
	300	10,1	0,8	-	0,8	40,3	58,1
	330	22,3	0,7	-	0,6	39,4	59,1
Fe-Mo/A ₃	206	0,1	28,2	-	-	-	71,8
	251	1,0	16,2	-	1,7	33,1	53,0
	276	2,4	2,2	-	2,4	36,9	58,5
	301	8,4	0,6	-	1,3	39,6	58,4
	328	19,6	-	-	0,7	37,4	61,7
Fe-Mo/A ₄	200	0,1	-	-	-	-	100
	250	1,5	2,5	-	2,7	43,6	51,2
	276	4,1	0,8	-	1,1	39,0	59,1
	301	10,2	0,5	-	1,0	39,2	59,3
	332	24,4	-	-	0,4	39,0	60,2

Como puede verse las x_T con los catalizadores soportados son parecidas entre sí, y siempre inferiores a las obtenidas con el

MoO₃/Fe₂O₃ no soportado. La selectividad a acetona depende notablemente del tipo de soporte; las alúminas A₂, A₃ y A₄ favorecen la oxidación total del propileno. El catalizador soportado sobre A₁ presenta un máximo de selectividad a acetona alrededor de los 200 °C; el rendimiento a este producto, expresado por gramo de fase MoO₃/Fe₂O₃ activa, es superior al correspondiente catalizador no soportado.

3. DISCUSION

Los óxidos de hierro y molibdeno individualmente son inactivos para la reacción de oxidación de propileno a acetona; por tanto las fases encontradas en el primero (magnetita (Fe₂O₄) y hematita (α -Fe₂O₃)) y en el segundo (molibdato y óxidos no estequiométricos como Mo₁₇O₄₇ y Mo₄O₁₁) no son las activas. De modo que debe admitirse que el molibdato de hierro (MoO₄)₃·Fe₂, existente en los catalizadores compuestos por ambos óxidos, es el responsable de la actividad catalítica. Comparando las cantidades relativas de molibdato de hierro, que aparece en los difractogramas de los catalizadores de distinta composición, con las correspondientes actividades, se encuentra que el máximo de molibdato aparece en el catalizador cuyo contenido en óxidos es próximo a la composición estequiométrica para formar molibdato, mientras que el de actividad se desplaza hacia catalizadores más ricos en óxido de hierro. De allí podría deducirse que, aunque es necesaria la presencia del molibdato, un segundo componente — el óxido de hierro — colabora, en cierto modo, cumpliendo funciones complementarias en la secuencia de etapas elementales de la reacción de oxidación.

El examen de los catalizadores soportados revela la existencia de las mismas fases que en los no soportados, aunque la intensidad de las líneas es inferior. En cuanto a la cantidad relativa de los distintos componentes, la relación molibdato/molibdato de hierro es mayor en los soportados que en los correspondientes sin soportar. Esto se debe a que el soporte introduce una mayor dispersión inicial de los óxidos de hierro y molibdeno y, por tanto, menor posibilidad de formación de molibdato. Así, el catalizador Mo-Fe/A₁ es menos activo que el Mo-Fe, y aún menos los que se componen de alúminas de gran área.

La suposición se confirma examinando la morfología de superficie de los catalizadores por microscopía electrónica (Scanning Electron Microscope, Jeol JSM-50A). El catalizador no soportado presenta una estructura formada principalmente por partículas, esferoidales de contorno limpio, de molibdato de hierro; cuando hay cierto exceso de óxido de hierro, este aparece rodeando las partículas de molibdato. En los catalizadores soportados de área pequeña, como el Mo-Fe/A₁, se encuentra una situación semejante, aunque el tamaño de los cristales es menor y aparecen zonas de soporte sin recubrir. Si el soporte tiene gran área, las zonas libres del mismo son notablemente mayores. Con ello, una mayor proporción de reactante entre en contacto con la superficie del soporte dando lugar a que la selectividad del catalizador se desplace hacia productos de combustión total.

Respecto a la relación entre la área específica y volumen de poros, se ha comprobado que los catalizadores se ajustan a las previsiones de Wheeler (6), según los cuales el rendimiento a acetona — producto intermedio en la secuencia de reacciones — será mayor cuando el catalizador tiene un área específica pequeña.

BIBLIOGRAFIA

1. ADKINS, H., PETERSON, W. R., J. Am. Chem. Soc. 3, 1572 (1931).
- JIRU, P., WICHTERLOVA, B., TICKY, J., Proc. Third Inter. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1, 199 (1964).
- BORESKOV, G. K., KOLOVERTNOV, G. D., KEFELI, G. L. M., PLYASOVA, L. M., KARAKCHIEV, L. G., MASTIKIN, V. N., POPOV, B. I., DRISKO, Y. A., TARASOVA, D. V., Kinetika i Kataliz, 7, 144 (1966).
- TRIFIRO, F., NOTARBARTOLO, S., PASQUON, J., J. of Catalysis, 22, 324 (1971).
- ARUANO, J., SIEGHARD, W., Canad. J. of Chem. Eng. 53, 301 (1975).
2. PRALUS, C., FIGUEIRAS, F., de MORGUES, L., J. Chem. Phys. 68, 871 (1971).
3. DE MORGUES, L., PRALUS, C., FIGUEIRAS, F., Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C., 271, 20 (1970).
- MORO-OKA, Y., TAKITA, Y., OZAKI, A., J. of Catalysis 23, 183 (1971).
4. KREMENIC, G., PEREZ TORIO, P., Acta Cient. Venezolana, 24, 204 (1973).
5. KREMENIC, G., PEREZ TORIO, P., III Simposio Iberoamericano de Catálisis y Reacciones Térmicas, Caracas, Venezuela (1971).
6. WHEELER, A., Advances in Catalysis, 3, 249 (1951).

ABSTRACT

We present in this communication experimental data concerning the partial oxidation of propene to acetone in the gas phase; the reaction was carried out in a conventional flow reactor, at temperatures between 150 and 400 °C. For the reaction the catalyst Fe_2O_3/MoO_3 , with atomic ratio $Mo/Fe = 0,58$ supported on different types of alumina (amount supported 10%), was used. Reaction data shows that the total conversion of propene is practically the same for all catalysts, while the yield and particularly the selectivity to acetone change with the type of support. From the X ray diffraction analysis results that only iron molybdate, and small amount of iron molybdenum oxides are in one of the prepared catalysts present; aluminates were not detected.

DISCUSSION

H. T. SPATH: In your flow-type reactor you have used very low flow rates (750 cc/hr). Did you consider possible mass-transfer problems (essentially longitudinal diffusion) that might affect the conversion measured at the reactor outlet? The same question applies to possible temperature gradients.

R. ARRIAGADA ACUÑA: Cuando se eligieron las condiciones experimentales para las medidas comparativas de actividad y

selectividad de los catalizadores óxidos mixtos, puros o soportados, se examinó la posible influencia de la difusión y asimismo los perfiles longitudinales de temperatura del lecho catalítico.

En los ensayos con distintas cantidades de catalizador (2 a 10 g.) y con diferentes flujos de mezcla reaccionante (de 500 a 1500 cm/h) se ha comprobado que, por término medio, hasta 5 g de catalizador y desde GHSV = 750 cm/h el efecto de la difusión era muy pequeño.

Por otra parte, como se ha indicado en la comunicación, en cada experiencia se ha determinado el perfil longitudinal de temperatura durante la reacción, y no se han tenido en cuenta aquellos ensayos donde la isothermicidad del lecho excedía de límites razonables: en el intervalo de temperaturas donde se forma acetona fue un 2%, y en el de temperaturas más altas 10-12%. El perfil radial del lecho catalítico no tenía importancia dado el diseño del reactor.

P. FORZATTI: During the analysis of catalyst micrographs you identify the $Fe_2(MoO_4)_3$ phase with a spheroids like structure, according to what has been reported in the literature on Can. J. of Chem. Eng. In our laboratory we prepared pure $Fe_2(MoO_4)_3$ and we also carried out a scanning electron microscope investigation on it. We could therefore realize that $Fe_2(MoO_4)_3$ phase does not have a spheroids like structure but a plate like structure. These results will be presented at the Congress on the Chemistry and Uses of Molybdenum which will be held next month in Oxford (August 1976).

G. KREMENIĆ: La finalidad del trabajo no era el estudio morfológico de las especies químicas del catalizador, y para una identificación tentativa de las mismas se ha considerado el trabajo publicado por J. Armano y S. Wanke (Canad. J. Chem. Eng. 53, 301 (1975)).

Encontramos muy interesante su comentario y quedamos en la espera de su próxima publicación que, creemos será de gran ayuda en nuestra investigación.

F. FIGUERAS: Nous avons observé dans le cas de supports non poreux contenant du molybdène des résultats analogues à ceux qui sont présentés ici: la selectivité des catalyseurs Mo/Al_2O_3 décroît, lorsque la surface de l'alumine croît comme dans ce cas les supports n'avaient pas de porosité interne (alumine préparée par hydrolyse au chalumeau) nous pensons que l'on peut expliquer les résultats par l'importance relative des réactions successives $C_3H_6 \rightarrow$ acroleïne $\rightarrow CO_2$ et non par l'intervention de phénomènes de diffusion comme le suppose la théorie de Wheeler.

G. KREMENIĆ: Análogamente el caso de la reacción de oxidación de propileno a acroleína, creemos que los resultados se pueden explicar, en parte, por la importancia relativa de las reacciones: propileno \rightarrow acetona $\rightarrow CO_2$. La pérdida de selectividad hacia el producto intermedio al aumentar el área del soporte (alúmina), parece se debe fundamentalmente al correspondiente aumento de zonas del soporte sin depósito de especie activa, ya que el soporte solo favorece la oxidación total del propileno. Por otra parte la teoría de Wheeler se menciona dado que los catalizadores más selectivos para la formación de acetona resultaron ser aquellos con áreas específicas pequeñas y poros de diámetro grande, lo cual, en general, concuerda con la teoría.

P. PEREZ TORIO

G. KREMENIĆ

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

C.S.I.C.

Serrano, 119

Madrid-6

ESPAÑA

OXIDACION CATALITICA DE PROPILENO EN FASE GASEOSA.

III – Influencia del metodo de
preparación del sistema
 $\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ sobre su actividad
catalitica

CATALYTIC OXIDATION OF PROPENE IN GAS PHASE.

III – Influence of preparation
method of iron-molybdate oxide
system on catalytic activity

Se ha estudiado la oxidación parcial de propileno, en fase gaseosa y presión atmosférica a temperaturas de 150 a 550 °C usando un reactor de flujo. Los catalizadores preparados se diferenciaban entre sí, en los materiales de partida o condiciones de sinterización. Hasta los 300 °C se obtienen preferentemente productos de oxihidratación, independientemente al método de preparación del catalizador, y a más altas se forman productos de oxidación alílica. Del estudio de las propiedades físicas de catalizadores se deduce que las diferencias en actividad observadas no se relacionan con las áreas específicas superficiales. El análisis por difracción de rayos X revela la existencia de un molibdato de hierro que es, probablemente, la especie activa.

1. INTRODUCCION

Desde que se ha encontrado que las cetonas se podían obtener por oxidación catalítica de olefinas (1), y en particular en fase heterogénea con catalizadores constituidos por óxidos u óxidos mixtos, el interés por este tipo de reacciones ha ido en constante aumento. En el caso de propileno se encontraron distintos sistemas catalíticos selectivos a productos de oxidación suave, como isopropanol, acetona, acetaldehído, o selectivos a productos de oxidación alílica como acroleína, acrílico, entre otros. Los catalizadores, generalmente usados para ello, son mezclas de óxidos de Mo, Bi, Sn, Fe, Cu, Co, etc; a las mezclas binarias o ternarias se les añaden frecuentemente otros óxidos o compuestos con el objeto de aumentar la selectividad y rendimiento a determinados productos, con lo que se llega a veces a sistemas catalíticos muy complejos.

El catalizador $\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ selectivo para la oxidación de metanol a formaldehído (2), usado en la Industria, es también activo para la oxidación selectiva de propileno (3) (4). En anteriores trabajos (5) dedicados al estudio de la oxidación parcial de propileno, en fase gaseosa y en presencia de vapor de agua, usando catalizadores $\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ de distinta composición, se ha expuesto la influencia de la composición del catalizador, temperatura de reacción y velocidad espacial sobre la distribución de los productos; asimismo se ha tratado de la cinética y mecanismo de la reacción (6). En este trabajo se estudia la influencia del método de preparación del catalizador $\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ sobre sus características físicas y sobre la actividad y distribución de los productos de reacción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La reacción se ha llevado a cabo en un aparato convencional de flujo, descrito en (4), y los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases. La composición de la mezcla reaccionante fue siempre la misma: propileno 20, oxígeno 30, agua 20 y helio 30 (% molar), con un flujo total de 0,230 moles/hora. La presión total de trabajo fue la atmosférica y el intervalo de temperaturas de reacción de 150 a 500 °C.

Se han preparado tres tipos de catalizadores: uno partiendo de las sales $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mo}_7(\text{NH}_4)_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en cantidades adecuadas para obtener las relaciones Mo/Fe deseadas, que se trituraron cuidadosamente y mezclaron íntimamente antes de someterlas a tratamiento térmico (ST); otra partiendo de óxidos de hierro y molibdeno, análogamente pesados y mezclados, para tratarlas térmicamente (OT); finalmente parte de los anteriores (OT), se usaron como catalizadores pero sin algún tratamiento térmico previo (ONT). Para obtener los catalizadores (ST) y (OT), las mezclas de sólidos se calentaron a partir de la temperatura ambiente hasta 500 °C siguiendo un programa determinado; luego se trituraron nuevamente hasta obtener polvo muy fino. Con cada uno de los tres tipos de catalizadores se prepararon pastillas (aplicando al molde 1600 kg/cm²), que finalmente se trocearon para usar las partículas de tamaño 0,5 a 1,0 (luz de mallas).

El área específica superficial de los catalizadores se midió por el método BET; el volumen y distribución de poros se ha determinado con un porosímetro de mercurio de Carlo Erba 65 – 65a/70; el análisis por rayos X se ha llevado a cabo con un difractómetro Phillips PW 1010, y los espectros infrarrojos se obtuvieron con un espectrómetro Perkin-Elmer 577. Los datos de las características físicas de los catalizadores se dan en la tabla 1.

Tabla 1

Denominación	% en peso de		% en átomos de		Relación atómica Mo/Fe	Área específica m ² /g	Volumen de poros cm ³ /g
	Mo	Fe	Mo	Fe			
Catalizadores (ST)							
D1	80	20	68	32	2,13	3,8	0,16
D2	60	40	46	54	0,85	5,7	0,14
D3	40	60	28	72	0,39	5,9	0,11
D4	20	80	13	87	0,15	6,5	0,28
Catalizadores (OT)							
C2	60	40	46	54	0,85	3,0	0,29
C3	40	60	28	72	0,39	5,0	0,28
Catalizadores (ONT)							
B2	60	40	46	54	0,85	3,8	0,13
B3	40	60	28	72	0,39	5,5	0,17

Por ensayos previos se encontró que la actividad de los catalizadores, a partir de la segunda hora de reacción, permanece constante más de treinta horas. Debido a la elevada exotermicidad de la reacción, la temperatura a lo largo del lecho catalítico presenta un notable aumento, por lo que se ha trabajado en zonas de temperatura donde se obtenían bajos rendimientos y perfiles de temperatura lo más isoterms posibles.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig. 1 se han representado los rendimientos por m² de superficie catalítica a cuatro productos obtenidos con los catalizadores estudiados. Dado que por dificultades prácticas las experiencias no se han realizado siempre a las mismas temperaturas, se han elegido cinco de ellas como standard y, cuando fué necesario los correspondientes valores de x_i % se han obtenido por interpolación gráfica de las curvas x_i % frente a temperatura. Se han expuesto solamente los resultados de la reacción en presencia del catalizador Mo/Fe = 0,85, ya que los correspondientes al de relación Mo/Fe = 0,39 dan curvas de aspecto cualitativamente similar.

En el intervalo de temperaturas entre 200 y 400 °C la formación de acetona y acetaldehído pasa por un máximo, independientemente del método de preparación de los catalizadores; en el mismo intervalo los rendimientos a productos de oxidación más profunda, como acroleína, CO, CO₂, crecen con la temperatura. Teniendo en cuenta las zonas de aumento de rendimientos con la temperatura, la actividad de los catalizadores presenta el siguiente orden (ST) > (OT) > (ONT), excepto para la acroleína donde el orden se invierte. La conversión total de propileno hasta temperaturas cercanas a los 350 °C sigue la secuencia (ST) > (OT) > (ONT), aunque a temperaturas más altas los catalizadores (OT) y (ONT) son más activos que (ST), puesto que favorecen la oxidación total. Todos los catalizadores son muy selectivos a acetona, a temperaturas de reacción moderadas (tabla 2) y poco selectivos a acroleína. Es de subrayar la excepcional selectividad del catalizador B3 a acetona, a temperaturas de 150 - 200 °C, aunque el rendimiento sea bajo (~ 5 %).

CATALIZADOR: Mo/Fe=0.85

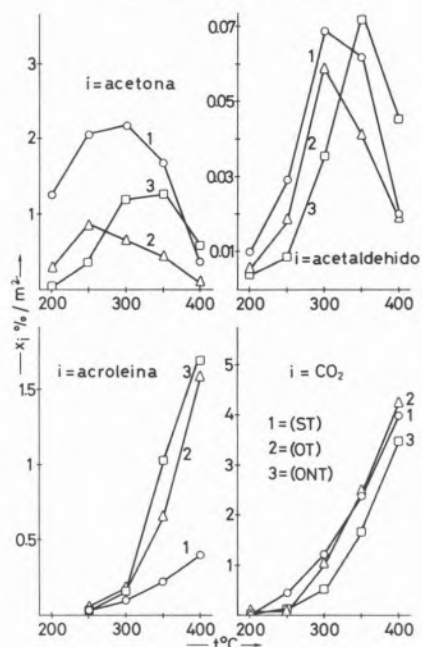


Fig. 1

Tabla 2

Cat.	T, reac. °C	% conv. total	% Selectividad a						
			Acetal.	Ace-tona	Acro-leína	Pro-panol	Iso-prop.	CO	CO ₂
D2	200	8,8	6,9	81,5	traz.	—	7,7	—	3,8
	250	17,2	9,8	71,0	1,1	—	1,1	3,3	13,7
	300	26,3	14,6	48,0	2,2	—	0,3	8,0	27,0
	350	36,0	10,0	26,4	3,6	—	—	21,8	38,2
	400	46,0	2,4	5,1	4,9	—	—	37,6	49,9
D3	200	23,5	3,8	86,2	traz.	0,8	2,0	2,0	5,0
	250	33,5	2,7	64,6	1,8	0,3	0,5	10,8	18,2
	300	40,0	1,9	32,4	4,3	0,2	0,3	23,0	36,2
	350	47,0	1,0	1,0	6,5	—	—	39,0	53,5
	400	—	—	—	—	—	—	—	—
C2	200	1,5	7,8	57,0	—	—	31,5	—	2,0
	250	4,0	13,5	64,5	1,5	—	5,5	3,2	12,5
	300	9,1	19,6	22,5	7,2	0,6	1,0	15,2	37,0
	350	16,7	7,5	8,2	12,2	0,4	0,3	26,5	45,7
	400	26,8	2,1	1,8	18,0	—	—	30,5	48,0
C3	200	1,8	8,5	46,8	—	—	37,6	—	2,0
	250	3,1	13,5	63,6	—	—	10,0	—	12,5
	300	8,2	16,9	21,0	9,0	0,6	0,5	20,0	37,0
	350	26,1	8,6	6,5	11,3	0,4	—	30,1	45,7
	400	44,5	2,1	0,9	8,2	—	—	39,6	48,0
B2	200	1,2	12,0	55,0	—	—	21,5	—	11,5
	250	3,3	10,5	68,5	2,5	1,7	4,5	1,6	12,4
	300	10,0	13,5	50,3	8,0	7,0	0,5	6,0	21,7
	350	26,5	10,6	34,0	15,2	13,0	0,3	15,5	24,5
	400	38,5	7,0	17,0	16,8	9,8	—	24,5	35,4
B3	200	0,5	6,5	81,0	—	7,0	—	—	5,5
	250	3,4	9,2	70,0	2,5	5,0	—	1,0	12,0
	300	12,5	9,5	54,5	8,4	2,3	0,3	3,9	26,2
	350	29,5	9,0	24,0	16,0	—	0,2	5,5	51,0
	400	37,4	6,8	9,0	12,5	—	1,0	8,5	64,5

La actividad catalítica de (OT) y (ONT) es parecida, pero distinta de la de (ST), que indica que la acción se debe a una especie activa, formada durante el tratamiento térmico del catalizador. Que no haya gran diferencia entre (OT) y (ONT), se debe a que la temperatura y/o el tiempo de sinterización del (OT) no fué suficientemente largo para que se forme, en cantidad significativa, el componente activo.

El área específica superficial de los catalizadores aumenta al aumentar el contenido de Fe_2O_3 , de 3 a $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$, pero este aumento no justifica la actividad catalítica; si se representa la variación de actividad con el área específica, se obtienen curvas de aspecto análogo que cuando se considera la actividad por unidad de masa (4). Una vez usados, los catalizadores tienen la área específica un 20 % menor, y asimismo el volumen de poros, lo que se debe a que durante la reacción a temperaturas altas se deposita algo de material carbonáceo.

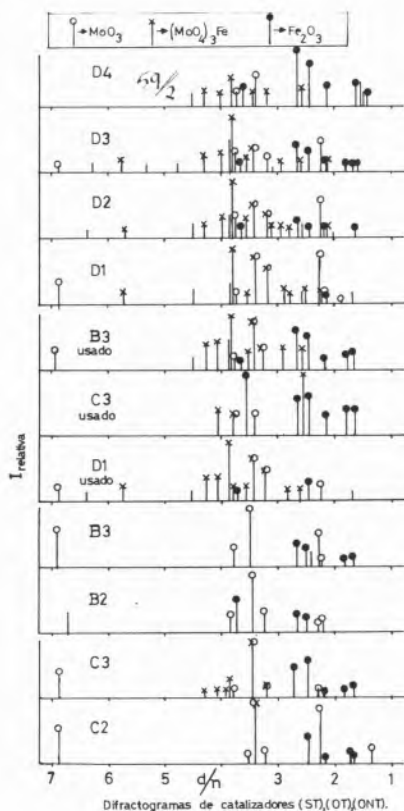


Fig. 2

En los difractogramas de la fig. 2 se han representado las distancias interplanares (d/n) frente a las intensidades relativas, para los cuatro catalizadores (ST) = D1, D2, D3, D4, dos (OT) = C2 y C3, dos (ONT) = B2 y B3 y uno de cada grupo después de haber sido usados en la reacción D1, B3 y C3. En las muestras ricas en óxido de hierro (D4) aparecen solamente dos fases, molibdato de hierro y óxido de hierro; a medida que aumenta el contenido en MoO_3 , aparece esta fase conjuntamente con las otras dos, hasta que el catalizador D1 no contiene prácticamente más que molibdato de hierro y MoO_3 . En ningún caso se tiene solamente molibdato de hierro, como se describe en (7), lo que es debido probablemente a distintos métodos de obtención del catalizador. En los catalizadores D2 y D3 aparecen

unas líneas a 6,30, 3,14, 2,10 que parecen estar asociadas al molibdato ferroso (8) pero su intensidad es muy pequeña y es difícil asignarlas.

La presencia de la fase molibdato coincide con la elevada actividad de los catalizadores $\text{D2} < \text{D3} < \text{D4}$, de lo que se puede deducir que ésta es la fase catalíticamente activa para esta reacción. No es fácil relacionar el contenido en fase activa con la actividad catalítica, pues casi se superponen las líneas de molibdato con las de MoO_3 . Sin embargo, cabe destacar que el catalizador más activo, D4, contiene sólo las fases molibdato y óxido de hierro, lo cual parece soportar la hipótesis expuesta en (6) de que la presencia del Fe_2O_3 puede ser responsable de la actividad del molibdato.

Los catalizadores preparados por tratamiento térmico de la mezcla de óxidos (OT) = C2 y C3, que son poco activos, dan también líneas correspondientes al molibdato de hierro, aunque menos intensas, mientras que los catalizadores compuestos por simple mezcla mecánica de óxidos, no presentan más que las dos fases, Fe_2O_3 y MoO_3 . Sin embargo, estos últimos, después de un prolongado uso en el reactor también muestran líneas de molibdato, lo cual refleja el hecho de que solo al cabo de cierto tiempo y una vez pasados los 400°C , el catalizador muestra alguna actividad.

Los catalizadores (ST) y (OT) después de uso, dan líneas menos intensas de óxido de molibdeno, indicando que algo de molibdeno se haya perdido o transformado en molibdato.

Los espectros infrarrojos de los catalizadores presentan tres tipos de bandas: una, a 980 cm^{-1} característica del MoO_3 con red rómbica que consiste en octaedros fuertemente deformados (9), otra a $810 - 840 \text{ cm}^{-1}$ intensa y una débil a $900 - 910 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden a Mo^{6+} rodeado con cuatro átomos de oxígeno, y una banda a 960 cm^{-1} que puede asociarse al molibdato férrico. Los catalizadores con bajo contenido de hierro presentan las bandas de molibdato y molibdita; la configuración octaédrica del molibdeno que se encuentra en los catalizadores Mo/Fe, aparece también en otros molibdatos activos como los Co, Bi, Ni, Mn (10). La alta actividad del Mo/Fe podría relacionarse con la hipótesis de la existencia de dos átomos de oxígeno terminados en el octaedro de Mo (11).

BIBLIOGRAFIA

- SMIDT, J., HAFNER, W., JIRU, R., SEDLMEIER, J., SIEBER, R., RUTTINGER, R., KOJER, H., Ang. Chem. 71, 176 (1959); idem 74, 93 (1962).
- ADKINS, H., PETERSON, W. R., J. Am. Chem. Soc. 53, 1512 (1931).
- MORO-OKA, Y., TAKITA, Y., OZAKI, A., J. of Catalysis, 23, 183 (1971).
- KREMENIC, G., PEREZ TORIO, P., III Simposio Iberoamericano de Catálisis y Reacciones Térmicas, Caracas, Venezuela (1971); Acta Científica Venezolana 24(2), 204 (1973).
- KREMENIC, G., PEREZ TORIO, P., XVI Reunión Bional de la Real Sociedad Española de Física y Química, Oviedo, España (1973).
- KREMENIC, G., PEREZ TORIO, P., IV Simposio Iberoamericano de Catálisis, México (1974).
- BORESKOV, G. K., KOLOVERTNOV, G. D., KEFELI, L. M., PLYSOVA, L. M., KARAKCHIEV, L. C., MASTIJIN, V. N., POPOV, B. Y., DZISKO, V. A., TARASOVA, V. D., Kinetika i Kataliz, 7, 114 (1966).

8. JAGER, W., RAHNEL, A., BECKER, K., Arch. Eisenhüttenwes, 30, 435 (1959).
9. ORMONT, B. F., «Estructuras de Compuestos Inorgánicos». Ed. Establ. Moscú, Leningrado (1950).
10. VEATCH, F., CALLAHAN, J. L., MILBERGER, E. C., FURMAN, R. W., Segundo Congreso Internacional de Catálisis, París (1960).
FAGHERAZZI, G., PERNICONE, N., J. of Catálisis 16, 321 (1970).
11. TRIFIRO, F., NOTARBARTOLO, S., PASQUON, I., J. of Catalysis, 22, 324 (1971).

ABSTRACT

The partial oxidation of propene in gas phase, at atmospheric pressure and temperature between 150 and 500 °C was studied using a flow reactor. Three series of catalysts, differing in starting materials or sintering conditions, were prepared. At reaction temperature below 300 °C the reaction is directed towards oxihydration products, independently of catalyst preparation. At higher temperatures the allylic oxidation products are predominant, which indicates different reaction mechanism. From the study of physical properties of the catalysts it appears that the observed differences in activities can not be related to specific surface areas. The analysis by X-ray diffraction reveals the presence of an iron molybdate, which probably is the active specie.

I. MATSUURA*

A. H. M. SEGHERS

Department of Inorganic Chemistry and Catalysis
University of Technology
Eindhoven
THE NETHERLANDS

THE STRUCTURE AND ACTIVITY OF BISMUTH OXIDE

A ESTRUTURA E A ATIVIDADE DO ÓXIDO DE BISMUTO

Catalytic activity for the oxidative dehydrodimerization from propene has been found to be catalyzed by the oxygen-rich forms of bismuth oxide. Kinetics studies have shown the rate of the formation of 1, 5-hexadiene to be first order in propene and zeroth order in oxygen. Observations interpreted in terms of a mechanism involving stepwise, rapid reversible propene adsorption followed by a rate determining hydrogen abstraction step. The adsorption site for allylic intermediate is believed pentavalent bismuth which is stabilized by small amounts of Zn or Fe. Less negative charged oxygen than the oxide oxygen was found at reaction temperatures which proved to be active and selective for the oxidation of olefins. The same reaction site is proposed to be A-site on bismuth-molybdate catalyst.

1. INTRODUCTION

The oxidation of lower olefins to unsaturated products over mixed oxide catalysts is well-known as an allylic oxidation which proceeds via allyl intermediate. Bismuth-molybdate is one of the most successful oxidation catalysts for propene oxidation to acrolein or ammoxidation to acrylonitril (1). Another type of allylic oxidation of lower olefins is found, which yields hexadiene and benzene from propene over bismuth oxide (2), bismuth phosphate (3) or bismuth-tin binary oxide (4).

On bismuth-molybdate catalyst, one of us (5) proposed the reaction site for the oxidation of olefins combines the two, an olefin being adsorbed with an allylic complex on a B-site, the allylic intermediate moving to an A-site for oxidation. The arguments were given to assign an A-site with oxygen anion connected to Bi-cation, the B-site to anion vacancy connected to Mo-cation. While Haber and Grzybowska (6) proposed the first H abstraction to form allylic intermediate is entirely connected with Bi and only the second H with Mo according to the observation of hexadiene over bismuth oxide. There is a subtle difference since we also considered the passage of the allylic intermediate to Bi as the rate determining step. The aim of the present paper is to clarify the action of Bi for the allylic oxidation, to carry out the task, we investigated the oxidation of propene on the different modified oxides in compared with bismuth-molybdate catalyst.

2. EXPERIMENTAL METHOD

α - Bi_2O_3 was prepared by dissolving $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in diluted nitric acid and adding distilled water until the white hydrate bismuth oxide ceased to form. The precipitate was washed, filtered, dried and calcined up to 600 °C in Pt-crucible. The surface area was 0.4 m²/g as determined by the BET method using a nitrogen adsorbate. The high temperature modified δ - Bi_2O_3 was prepared by impregnating α - Bi_2O_3 with small amounts of Zn, Fe, Sn and Si at 700 °C. The surface area was diminished to 0.2 m²/g. Bismuth-molybdate catalyst, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, was prepared coprecipitation from bismuth nitrate $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and ammonia heptamolybdate $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The precipitation was filtrated, washed, dried and calcined at 500 °C. The surface area was 0.8 m²/g.

The oxidation reaction was carried out in a flow system at atmospheric, in each experiment 2g of catalyst was used, the typical composition of feed gas was 5% propene, 5% oxygen and 90% helium, over the catalyst in the temperature range of 400 to 600 °C. In kinetic studies the partial pressure of propene was varied from 10 to 40 mm Hg with a fixed oxygen pressure of 40 mm Hg and also the partial pressure of oxygen was studied from 10 to 150 mm Hg with a fixed propene pressure of 40 mm Hg. Analysis was performed by gas chromatography; columns packed with Porapak Q with a temperature program from 90 to 170 °C allowed a complete separation of CO, CO₂, H₂O, C₃H₄O, C₆H₁₀ and C₆H₆.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS or ESCA) was applied to the study of the surface states of the catalysts. An AEI ES 100 spectrometer was used, with X-ray excitation from Mg (1256.6 eV). Powdered samples were mounted on Cu-net. The samples were measured different temperatures of 20 to 400 °C under vacuum of 10⁻⁸ mm Hg. The C 1s peak arising from pump oil contamination

* Present address: Group de Physico-Chimie Minérale et de Catalyse Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, BELGIUM.

was used as the reference to a C 1s binding energy of 285.0 eV. The measurements have been helped by Dr. Sawazki in Groningen University.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The main products of the oxidation of propene were carbon dioxide by the complete oxidation and 1,5-hexadiene by the oxidative dimerization via allyl intermediate on the studied oxides. These products might be formed by parallel reactions and the consecutive formation of carbon dioxide from hexadiene was negligible at low conversion level. The selectivity of 1,5-hexadiene stays constant level all over the reaction temperatures on Zn and Fe-compounds, but on the other hand it decreases with decreasing reaction temperatures sharply on α -Bi₂O₃. At 600 °C the selectivity was observed the same level on all oxides (see fig. 1). The yield of products were examined as a function of the oxygen in fig. 2 and 3. The yield of carbon dioxide increased with increasing of oxygen pressure. On the other hand, the yield of 1,5-hexadiene has no dependency of oxygen pressure.

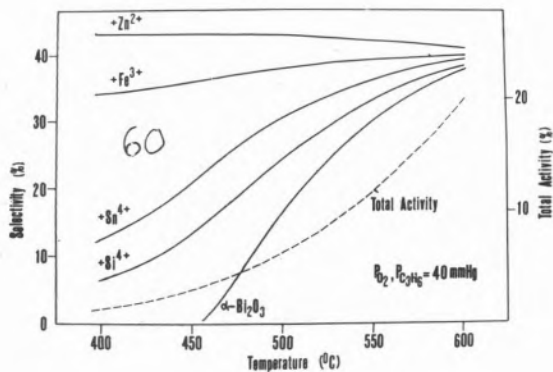


Fig. 1

Values of selectivity to 1,5-hexadiene on impregnating catalysts and α -Bi₂O₃ at different temperatures

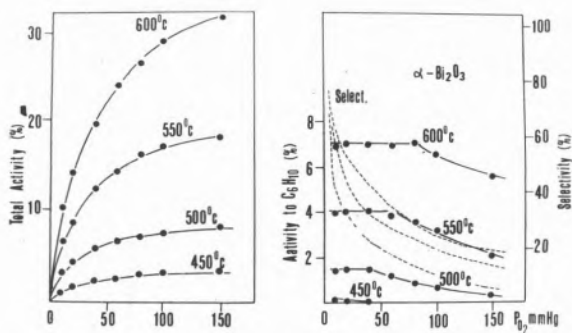


Fig. 2

The dependence of yield to 1,5-hexadiene and carbon dioxide on oxygen on α -Bi₂O₃. Propene constant pressure is 40 mm Hg; constant time is 100 cc catalyst / 2g / min

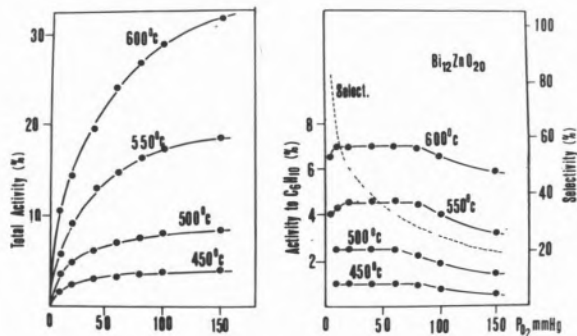


Fig. 3

The dependence of yield to 1,5-hexadiene and carbon dioxide on oxygen on Bi₁₂ZnO₂₀. Propene constant pressure is 40 mm Hg; contact time is 100 cc catalyst / 2g / min

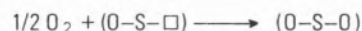
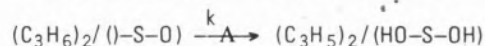
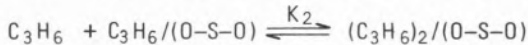
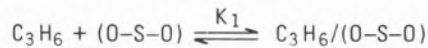
The initial rates of formation of products could be described by the equations

$$R_H = k_H P_{C_3H_6}$$

$$R_C = k_C P_{C_3H_6} / (1 + K P_{O_2})$$

where H and C refer to hexadiene and carbon dioxide. The rate of CO₂ formation was examined in fig. 4. The apparent activation energies of 72 kJ/mole were obtained for both reactions on Zn-compound.

Trimm et al. (7) proposed a mechanism for the oxidative dimerization reaction on Indium oxide catalyst as follows; (1) two olefins adsorbed at an In³⁺ center, (2) the extraction of a hydrogen ion from the allylic carbon atom by oxidic oxygen, (3) In³⁺ accepts two electrons simultaneously, (4) the dimerization to diolefins, which the reaction (2) was proposed the rate controlling. The mechanism may now be rewritten :



where (O-S-O) is a reaction site. The rate of dimerization is

$$R_H = k (C_3H_6)_2/(O-S-O)$$

According to the mechanism, the concentration of the adsorbed mono-olefin and di-olefin lead to the following expressions.

$$C_3H_6/(O-S-O) = \frac{K_1 P_{C_3H_6} \{ (O-S-O)_0 - (C_3H_6)_2/(O-S-O) \}}{1 + K_1 P_{C_3H_6}}$$

$$(C_3H_6)_2/(O-S-O) = \frac{K_1 K_2 P_{C_3H_6}^2 (O-S-O)_0}{1 + K_1 P_{C_3H_6} + K_1 K_2 P_{C_3H_6}^2}$$

where $(O-S-O)_0$ is the total number of the reaction sites. The initial rate of dimerization, R_H , then becomes

$$R_H = \frac{k K_1 K_2 (O-S-O)_0 P_{C_3H_6}^2}{1 + K_1 P_{C_3H_6} + K_1 K_2 P_{C_3H_6}^2}$$

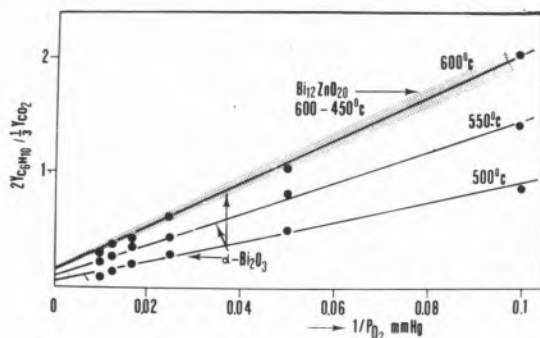


Fig. 4

Reciprocal oxygen pressure vs the ratio of 1,5-hexadiene and carbon dioxide formation according to a parallel reaction on α - Bi_2O_3 and on $Bi_{12}ZnO_{20}$

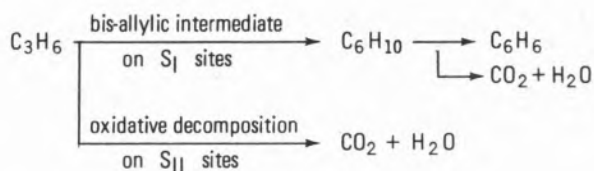
The order with respect to olefin, at constant catalyst concentration, will be variable. At very high olefin pressure R_H will approach a zero-order dependence on olefin. At very low olefin pressure R_H will approach a second order dependency. At intermediate pressure the order will be influenced by the relative values of K_1 and K_2 . If $K_1 > K_2$ then even at high olefin pressure the order could tend to level out at one. Table 1 summarizes the results obtained, the rates of hexadiene formation on different catalysts from several authors. The data are in qualitative agreement with this rate expression.

Table 1

Variation in the reaction kinetics for hexadiene formation

Catalyst	Observed by	Reaction kinetics	Activation energy (kJ/mole)
α - Bi_2O_3	Swift et al. (2)	$k P_{C_3H_6}$	90
Bi_2O_3/SnO_2	Seiyama et al. (4)	$k P_{C_3H_6}^{1.6}$	290
$Bi_{12}ZnO_{20}$	Present authors	$k P_{C_3H_6}$	78
In_2O_3	Trimm et al. (7)	$k P_{C_3H_6}^{0.4} P_{O_2}^{0.4}$	192

Also we suggest $K_1 > K_2$ which implies that adsorption of mono-olefin is more facile than is adsorption of di-olefin on an active site. From the effects of feed composition on propene conversion and the selectivity for products, it is considered that two types of adsorption centers S_I and S_{II} , the one S_I forms an allylic intermediate and the other one, S_{II} , works for oxidative decomposition.



α - Bi_2O_3 has a complex monoclinic structure with layers of bismuth atoms and oxygen atoms parallel to Y and Z-axes. There are two sorts of bismuth, one, Bi_I , has five oxygen neighbours at the corners of a distorted octahedron with bismuth lone pair occupying the sixth corner. Two more oxygen atoms are weakly bond. The other sort of bismuth Bi_{II} has six oxygen neighbours at the corners of an octahedron (8). Two combinations of Bi is shown in fig. 5. The cubic δ - Bi_2O_3 is stable above 717 °C and has a fluorite defect structure in which oxygen vacancies are randomly distributed. Sillen et al. (9) reported δ -modified Bi_2O_3 is stabilized with Al, Si, Fe, Pb, etc. Tetravalent metal oxides such as Si or Ge give stable phase approximated by the formula $Bi_{12}Me^{4+}O_{20}$. Also lower valency metals stabilize the same formula with rich oxygen. Craig and Stephenson (10) proposed the body-centered cubic structure derived above contain Bi_I ions in octahedral coordination. The 24 octahedra share corners to form a cage of $Bi_{24}O_{40}$ atoms and within this cage there is two tetrahedral sites. In the cage of the stabilized with Fe^{3+} compound, there is one Bi^{5+} and one Fe^{3+} ions per cage, and with Zn^{2+} compound, there is 4/3 Bi^{5+} and 2/3 Zn^{2+} ions distributed over the tetrahedral sites in each cage. Also they believe that γ - Bi_2O_3 is $Bi_{25}^{3+}Bi^{5+}O_{40}$.

The results of the present study seem to suggest that the oxidative decomposition site (S_{II}) might be Bi_I which consist of an inert $6s^2$ electron pair occupies an orbital pointing directly at the empty sixth corner. This electrons pair may be donated to an oxygen molecule and the adsorbed oxygen leads to waste products olefins. The selective oxidation site (S_I) may be a tetrahedral coordinated Bi^{5+} ion because the formation of 1,5-hexadiene is increased with increasing of the number of Bi^{5+} in a cage ($Zn^{2+} > Fe^{3+} \gg Si^{4+}$). Bi^{5+} with a d^{10} electron outer shall can possible to form π -adsorbed olefins, while this is not possible with Bi^{3+} which has a s^2 outer most shell. Also the reduction of Bi^{5+} appears to require two electrons effectively simultaneously.

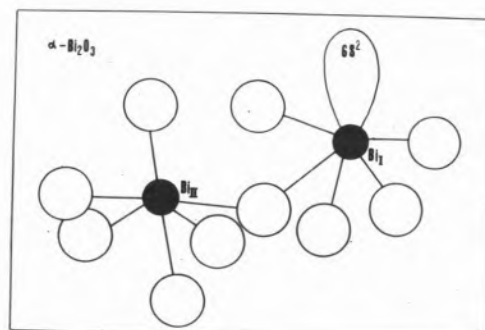
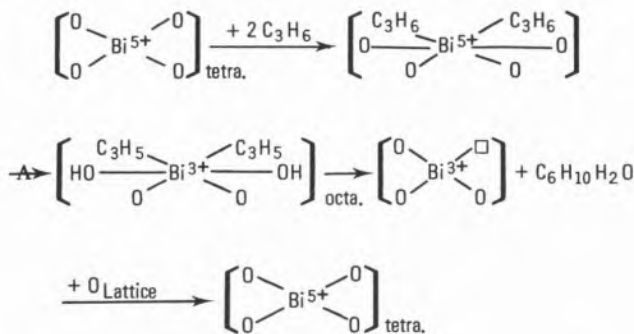


Fig. 5

The coordination polyhedra in α - Bi_2O_3

The reaction scheme on S_1 site can be shown as follows :



The first step in the proposed reaction scheme involves adsorption of the olefins at a Bi^{5+} center. Once this has occurred, the abstraction of hydrogen with electron transfer to a center from two adsorbates would appear to be favoured. Two allylic intermediates on Bi results in the reduction of Bi^{5+} to a normal oxidation state of Bi^{3+} would leave such that dimerized 1,5-hexadiene. The anion vacancy connected to Bi^{3+} can be readily filled with an oxygen from the bulk oxygen. The formation of 1,5-hexadiene upon passing propylene over $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ was an unexpected result from our argument, since there is no tetrahedral sites in a crystal. However, in a recent paper $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ was found in the reduced $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ from X-ray analysis (11). Therefore we expect the formation of tetrahedral sites occupied by Bi^{5+} in the apparent reduced atmosphere at higher temperatures.

The detection of Bi^{5+} in Zn-compound by XPS-analysis would not be succeeded for reasons of the lower concentration of Bi^{5+} to compare XPS-sensitivity or the reduction to Bi^{3+} for the low pressure condition at measurement ($< 10^{-8}$ mm Hg). Fig. 6 shows the 1s of O at 530.0 eV that responded to O^{2-} with strong interaction to Bi and the 4f doublet of Bi at 159 and 164 eV that assigned to Bi^{3+} at room temperature. At higher 300 °C, we observed new small oxygen peak at 532.5 eV that indicated to be present in the formal modes such as O_2^- , O_2^{2-} or O^- on surface. Also the observation of the less negative charged oxygen peak was found on bismuth-molybdate catalyst ($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$). Reduced zero valency of Bi was also found (see fig. 7). Such less negative charged oxygen than the oxide oxygen might be active and selective for olefin oxidation.

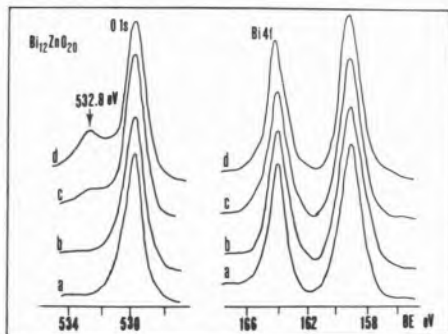


Fig. 6

Photoelectron spectra of oxygen and bismuth in $\text{Bi}_{12}\text{ZnO}_{20}$ at different temperatures. a) 20 °C; b) 200 °C; c) 300 °C; and d) 400 °C

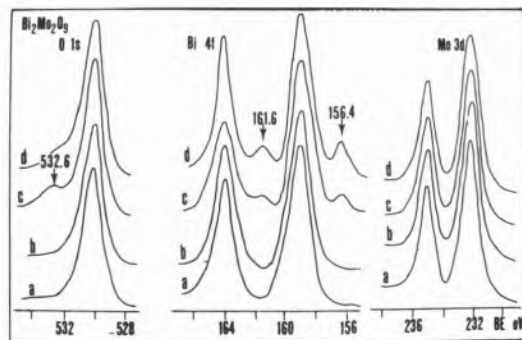


Fig. 7

Photoelectron spectra of oxygen, bismuth and molybden in $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ at different temperatures. a) 20 °C; b) 200 °C; c) 300 °C; and d) 400 °C

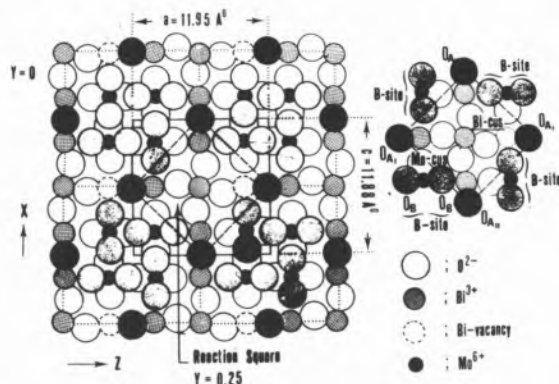


Fig. 8

Surface model of $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ according to van der Erzen and Rieck (13) and active site model,

Recently one of us (12) proposed the reaction site structure on bismuth-molybdate catalyst is similar arrangement of $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ structure. The structure proposed is given in fig. 8 (13). In the Y-direction layer of cations and anions alternate. The cation layer contain clusters of four distorted MoO_4 -tetrahedra. One in every four Bi-cation is connected to those oxygens, presumably distorted, β -fold surrounding. The other three form part of a set of four sites, three of which are filled and one that is empty. These Bi^{3+} have six-fold surrounding of oxygens most of which are shared by Mo-cations. However, there is also an oxygen only connected to Bi^{3+} or a vacant site. The olefins oxidation may be proceeded on $Y = 0.25$ (or 0.5) plane that is constructed with a Bi-cus in the center surrounded by four ions connected to Bi that is to be active and selective oxygen (O_A) and four MoO_4 that is to be an olefin adsorption site (B-site). The reaction could then be visualized as follows: the propene is adsorbed at the Mo-cus, it loses first hydrogen to a O_B (on B-site) (1), an allyl turns on a Bi-cus (2), second hydrogen is abstracted to a O_B (3), active oxygen (O_A) inserts into the C_3H_4 complex to form acrolein (4), desorption of H_2O occurs because the H-atoms migrate to an O_A (5). If ammonia present at this stage, the O_A reacts with NH_3 forming a NH which inserts into the C_3H_4 complex to form acrylonitril. The direct reaction to acrylonitril ammonia and propene needs three oxygen ions that can be spent by the oxygen ions of the corner (O_A).

These reactions proceed via the intermediate reaction



where one side of the Bi-cus was left unoccupied,



The Bi-cus might be a closely similar to an olefin adsorption site (S₁) on the oxygen-rich forms of bismuth oxide.

REFERENCES

1. CALLAHAN, J. L., GRASSELLI, R. K., MILBERGER, E. C., and STERECKER, H. A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 9, 134 (1970).
2. SWIFT, H. E., ROZIK, J. E., and ONDREY, J. A., *J. Catal.* 21, 212 (1971).
3. SAKAMOTO, T., EGASHIRA, M., and SEIYAMA, T., *J. Catal.* 16, 404 (1970).
4. SEIYAMA, T., MOCHIDA, I., UDA, T., and EGASHIRA, M., *Japan-Soviet Catalyst Meeting*, 134 (1973).
5. MATSUURA, I., and SCHUIT, G. C. A., *J. Catal.* 20, 19 (1971).
6. HABER, J., and GRZYBOWSKA, B. J., *J. Catal.* 28, 489 (1973).
7. TRIMM, D. L., and DOERR, L. A., *J. Catal.* 26, 1 (1972).
8. MALMROS, G., *Acta Chem. Scand.* 24, 384 (1970).
9. AURIVILLIUS, B., and SILLEN, L. G., *Nature*, 155, 305 (1945).
10. CRAIG, D. C., and STEPHENSON, N. C., *J. Solid State Chem.* 15, 1 (1975).
11. FATTORE, V., FUHRMANN, Z. A., MANARA, G., and NOTARI, B., *J. Catal.* 37, 215 (1975).
12. MATSUURA, I., HIRAKAWA, K., and SCHUT, R., to be published.
13. VAN DEL ELZEN, A. F., and RIECK, G. D., *Mat. Res. Bull.* 10, 1163 (1975).

RESUMO

Verificou-se que a desidrodimerização oxidante do propeno é catalisada pelas formas do óxido de bismuto ricas em oxigénio.

Estudos cinéticos demonstraram que a velocidade de formação do 1,5-hexadieno é de primeira ordem em relação ao propeno e de ordem zero em relação ao oxigénio. Os resultados foram interpretados em termos de um mecanismo envolvendo várias fases, com adsorção rápida e reversível do propeno seguida de abstracção do hidrogénio como fase controladora. Admite-se que o centro de adsorção para o intermediário alílico é o bismuto pentavalente que é estabilizado por pequenas quantidades de Zn ou Fe. Detectou-se às temperaturas de reacção oxigénio com menor carga negativa do que o oxigénio do óxido, que mostrou ser activo e selectivo para a oxidação das olefinas. Propõe-se que este centro activo é o centro A dos catalisadores de molibdato de bismuto.

DISCUSSION

G. STEVENS: A question on a point of detail with the BSCN results. Perhaps I misunderstood you during your presentation. The O(15) original formed at higher temperatures had an increased binding energy. This means it is electron deficient but I thought you said the species was electron rich. Could you clarify please?

I. MATSUURA: I observed less negative charged oxygen than oxyde oxygen such as O_2^- , O_2^{2-} or O^- . However we could not suggest which type of oxygen specie is formed.

M. R. GOLDWASSER*

D. L. TRIMM

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

OPTIMISATION OF CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF ISOBUTENE TO OCTENES AND AROMATICS

OPTIMIZACION DE CATALIZADORES PARA LA OXIDACION DE ISOBUTENO A OCTENOS Y AROMATICOS

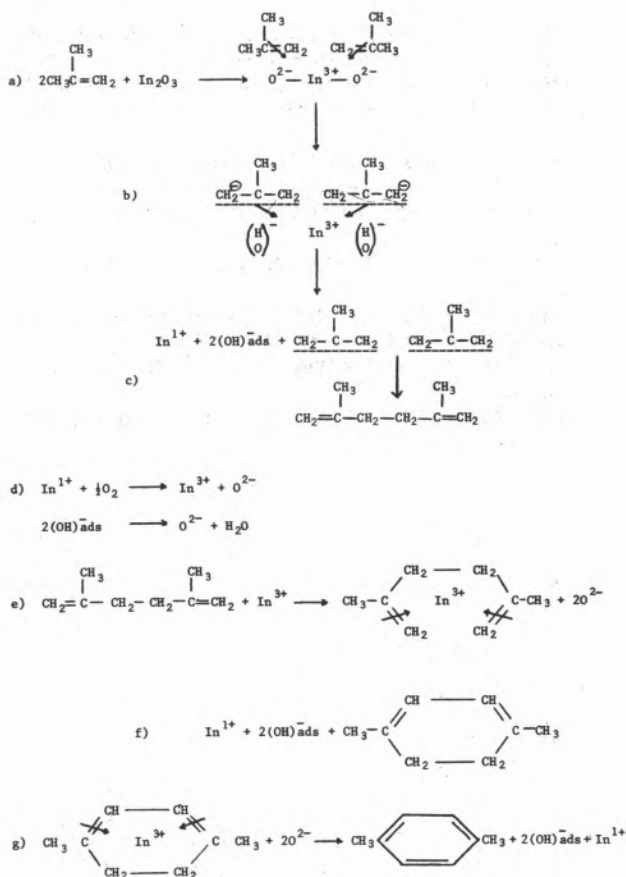
Previous studies have shown that indium oxide can be used to catalyse the oxidation of isobutene to dimethylhexadiene and to p-xylene.

The present paper reports the optimisation of the catalyst for this reaction, with respect to nature of support, catalyst loading, reaction conditions and effect of additives. The best catalyst, consisting of 6% indium oxide on pumice together with 0.3% platinum of alumina, gave up to 30% conversion of isobutene to p-xylene.

1. INTRODUCTION

As a result of the fact that it is an important intermediate in the production of terephthalic acid, attention has been focused on the production of p-xylene rather than of o- or m-xylene. Since conventional methods lead to a mixture of the isomers (1, 2, 3), some novel approaches have been attempted. In particular, the oxidative dimerisation, aromatisation and dehydrogenation of isobutene has been discovered to be a practical route to the selective production of the para isomer. Since the original discovery that the route was practicable over indium oxide catalysts (4, 5), several other catalysts have been identified (6, 7, 8). There are good grounds to suggest that the overall reaction sequence can be expressed in terms of the reactions given in scheme 1. Adsorption of two molecules of isobutene is followed by the oxidative removal of hydrogen allylic to the double bond: the adsorbed products then dimerise and react further to produce p-xylene. Methacrolein, resulting from the oxidation of one adsorbed molecule, and carbon oxides are the major unwanted products of reaction. Although indium oxide has been identified as a suitable catalyst (4, 5), no attempt has been made to optimise the system. The present paper reports studies intended to fulfil this purpose.

Scheme 1



* On leave of absence from Universidad Central de Caracas, VENEZUELA.

2. EXPERIMENTAL

All experiments were carried out in a flow reactor as previously described (4), using on-line gas chromatographic analysis. Permanent gases were separated on a silica gel (20cms): molecular sieve 5A (1 m) column operated at 80 °C, using a katharometer detector. Hydrocarbons were separated on a (5% bentone 34 + 10% DC 200/50) coated Chromosorb W, AW-DMCS column (7 m) operated at 115 °C: this column separated xylene isomers as well as aldehydes and olefins. The eluted gases were analysed using a flame ionisation detector.

As a normal rule, about 0.2–5 g of catalyst was loaded in the reactor from a prepared batch of ca. 50 g. The catalyst was prepared by impregnation: indium sulphate was dissolved in water and the solution mixed with the support. Indium hydroxide was then precipitated by addition of ammonia solution, and the excess water was evaporated off. The dried solid was then calcined (550 °C) in a stream of air and stored in a dessicator. Where it was necessary to add a second component, a solution of indium sulphate and a convenient salt of the additive was prepared and the solids were co-precipitated on the support before drying and calcining. The purity and composition of the catalysts were checked by analysis. The chromia on alumina catalyst was prepared in the same way. The platinum on alumina catalyst was kindly donated by Esso Petroleum.

All chemicals were obtained in the highest possible purity from B. D. H. Reactant gases were obtained from B. O. C. Less common olefinic products were obtained from Koch-Light.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In studying the optimisation of an indium oxide based catalyst for the oxidation of isobutene to p-xylene, attention must be focused on various different effects. Activity is obviously important, but only in conjunction with selectivity; the main by-products are methacrolein (produced from the oxidation of one isobutene molecule), carbon oxides (produced by over oxidation), benzene or toluene (produced by demethylation of an intermediate or of xylene) and isomerised xylenes. The effect of changes in the catalyst were measured in these terms, with the long-term objective of optimising the production of p-xylene.

Tests were carried out to ascertain the importance of mass transfer effects: these were negligible in all cases. In addition, the importance of homogeneous gas phase reactions was established: at 550 °C (the highest temperature used subsequently) total conversion was less than 3%, and the reaction produced ca. 60% of methacrolein and ca. 20% of dimer.

Initial studies of the catalytic reaction were carried out to compare the activity of different supported indium oxide catalysts. Samples of 6% In_2O_3 were deposited on pumice [$0.45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ surface area], high [$230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$] and low [$0.0\text{--}1.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$] surface area silica, high [$220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$] and low [$0.15\text{--}0.35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$] surface area alumina and on silica-alumina [$12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$], and used as catalysts. Typical results are summarised in tables 1 and 2.

Inspection of these shows that silica is not a good support, in that considerable quantities of carbon dioxide are formed during reaction on both high and low surface area supports. In addition, the yield of dimer and of p-xylene was low. One interesting observation that emerged was that the conversion appeared to be largely independent

Table 1
Oxidation of isobutene over 6% In_2O_3 on different supports
[isob] = 5.0×10^{-3} moles/l; $[\text{O}_2]$ = 8.9×10^{-3} moles/l;
W/F = 2.5 g min^{-1} ;
T = 485 °C

Selectivity of Isob. (%) Top	SUPPORTS					
	Pumice	SiO_2		Al_2O_3		
		high S.A.	low S.A.	high S.A.	low S.A.	Acidic
Meth	12.5	21.3	13.2	39.3	8.6	32.0
Benz	4.1	3.6	2.7	6.9	3.5	3.6
DMHD	39.8	16.9	27.3	5.7	30.0	22.0
TOL	6.8	5.2	3.8	4.0	3.8	3.1
p-xy1	8.3	11.3	11.6	4.9	11.4	12.3
CO_2	21.1	31.2	33.5	38.4	35.2	23.4
Σ AROM + DMHD	60.5	39.6	47.1	22.1	50.3	42.6
ΣCO_2 + Meth	33.6	52.5	46.7	77.7	43.8	55.4
x (%)	32.4	22.6	22.6	33.6	33.9	34.0

Table 2
Oxidation of isobutene over 6% In_2O_3 on different supports
[isob] = 5.0×10^{-3} moles/l; $[\text{O}_2]$ = 8.9×10^{-3} moles/l;
W/F = 2.5 g min^{-1} ;
T = 550 °C

Selectivity of Isob. (%) to:	SUPPORTS					
	Pumice	SiO_2		Al_2O_3		
		high S.A.	low S.A.	high S.A.	low S.A.	Acidic
Meth	12.5	16.5	9.5	27.1	7.4	18.5
Benz	5.4	4.6	2.3	5.7	3.8	3.1
DMHD	35.7	12.8	23.9	19.0	27.6	23.1
TOL	7.7	4.0	2.7	3.6	4.2	3.2
p-xy1	11.5	14.2	10.6	9.1	12.7	13.8
CO_2	20.5	33.8	45.6	33.0	36.9	34.2
Σ AROM + DMHD	62.4	38.5	41.0	38.4	50.6	45.7
ΣCO_2 + Meth	33.0	50.3	55.1	67.8	44.3	52.7
x (%)	42.0	30.0	26.0	34.8	35.5	36.0

of support surface area in both the silicas and the aluminas (table 1 and 2). The selectivity was again poor over indium oxide on high surface area alumina, with up to ca. 70% of the products being methacrolein and carbon dioxide.

In_2O_3 /pumice was found to be the best catalyst system in this series, producing highest amounts of dimer plus p-xylene. The total yield remained about the same over the whole temperature range, although more p-xylene was produced at higher temperatures (table 2).

Using this support, the effect of catalyst loading was then investigated. As shown in figure 1, optimal amounts of desired products were obtained at a 6% loading of In_2O_3 on pumice. As a result of the fact that these experiments were carried out at constant contact time (2.5 g min^{-1}), a 6% and a 2% catalyst were then used to ascertain the dependence of yield on contact time. No changes in the order of relative activity were observed, the results for a 6% In_2O_3 /pumice catalyst being shown in figure 2. Selectivities to methacrolein and to carbon dioxide are seen to be higher at lower contact times, while the conversion and the selectivity to aromatics increases with increasing contact time. Toluene yields are seen to remain approximately constant, while the benzene yield increases with p-xylene, indicating that benzene is formed by demethylation of the xylene. Using a contact time of 10 g min^{-1} and an isobutene concentration of 5×10^{-3} moles l^{-1} the effect of oxygen concentration was then studied (figure 3). A marked increase in the

Table 3

The effect of acid and basic oxides on the catalytic properties of 6% In_2O_3 /pumice

$[isob] = 5.0 \times 10^{-3}$ moles/l; $[O_2] = 10.0 \times 10^{-3}$ moles/l;
 $W/F = 2.5$ g min $^{-1}$;
 $T = 520^\circ C$

In/M=2	SELECTIVITY OF ISOBUTENE (X) TO:									
	METH	BENZ	DMHD	TOL	p-XYL	CO ₂	$\frac{CO_2}{METH}$	$\frac{AROM}{DMHD}$	x(X)	
In_2O_3	12.8	5.9	36.8	7.2	10.9	18.7	31.5	62.6	39.6	
$In_2O_3+V_2O_5$	72.8	1.3	10.7	0.11	0.3	3.5	76.3	12.3	11.6	
+P ₂ O ₅	72.8	2.5	14.9	2.4	0.4	1.8	74.6	20.1	40.2	
+Bi ₂ O ₃	56.0	4.8	27.8	2.4	1.6	4.4	60.4	36.6	19.7	
+Sb ₂ O ₄	67.8	1.1	13.2	0.8	0.5	15.0	82.8	15.6	14.4	
+As ₂ O ₅	63.4	2.4	20.2	0.7	0.6	10.3	73.7	23.8	10.5	
+MoO ₃	64.7	3.8	17.0	2.5	3.9	1.8	66.5	27.2	14.4	
+Cr ₂ O ₃	21.1	5.7	28.8	8.0	7.6	21.7	42.8	51.4	44.9	
+W ₂ O ₆	61.6	9.3	23.5	1.6	2.3	1.3	62.9	36.6	20.3	
+Bi ₂ O ₃	50.8	2.5	30.4	3.6	0.5	4.7	55.5	37.0	11.3	
+TiO ₂	45.7	3.0	34.0	4.8	0.1	1.7	47.4	41.9	44.9	
+SnO ₂	19.4	6.5	29.5	6.3	10.7	19.8	39.2	56.2	34.6	
In/M=10										
$In_2O_3+Na_2O$	54.0	5.9	18.2	7.1	4.5	8.9	62.9	35.7	13.23	
+Li ₂ O	56.5	2.8	29.8	1.5	0.2	2.7	59.2	34.3	11.58	

production of aromatics was observed with increasing oxygen concentration, and the overall conversion of isobutene increased from 11.6% to 79.4%. In the absence of oxygen, the reaction was very small, indicating that lattice oxygen from the catalyst is rapidly exhausted by the reaction. Similar effects were noted when the concentration of isobutene was changed at constant oxygen: selectivities to various products are shown in figure 4.

The influence of various additives on product yields was then studied. In no case did the additive increase the yields of the desired products, although the addition of TiO₂, Cr₂O₃ and P₂O₅ did increase the overall conversion. Some interesting trends were observed, however, within the product spectrum. As predicted (9), more acidic additives (containing V, P, Sb, and Mo) resulted in increased selectivity to methacrolein, while less acidic additives (Bi, Na, Li) gave decreased yields of methacrolein. Again, over the more

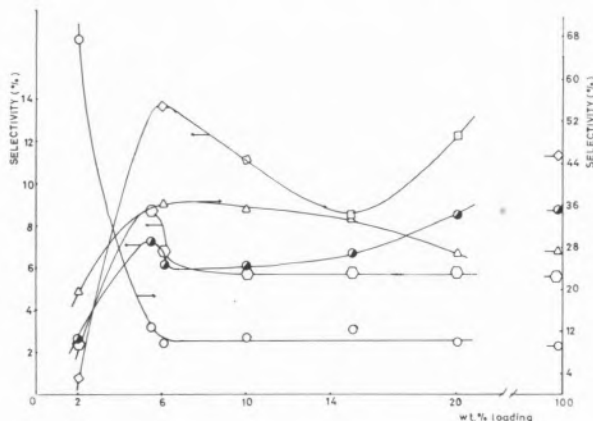


Fig. 1

Influence of loading (wt. %) of In_2O_3 /pumice on selectivity
 $[isob] = 5.0 \times 10^{-3}$ moles/l; $[O_2] = 8.9 \times 10^{-3}$ moles/l;
 $W/F = 2.5$ g min $^{-1}$; $T = 485^\circ C$

○ Benzene, ● CO₂, △ 2,5-Dimethyl-1,5-hexadiene,
 ○ Methacrolein, ◇ P-xylene, ▽ Toluene

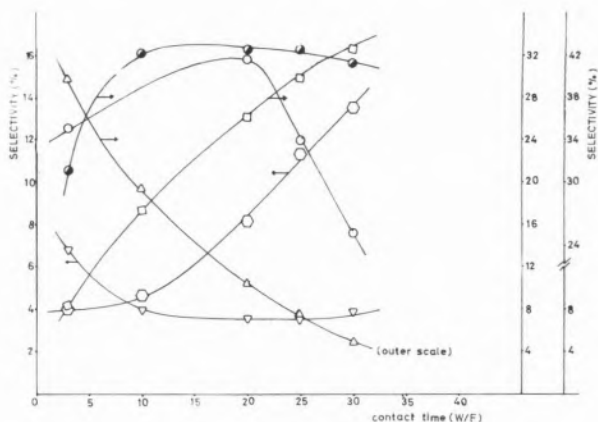


Fig. 2

Influence of contact time on selectivity for the 6% In_2O_3 /pumice catalyst

$[isob] = 5.0 \times 10^{-3}$ moles/l; $[O_2] = 8.9 \times 10^{-3}$ moles/l;
 $T = 485^\circ C$

Key as figure 1

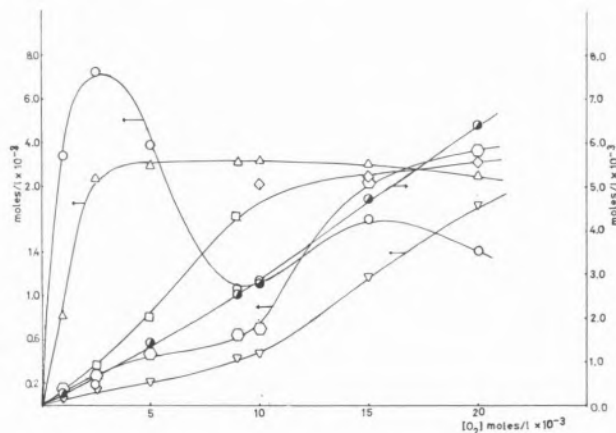


Fig. 3

Effect of oxygen concentration on product distribution on the 6% In_2O_3 /pumice catalyst

$[isob] = 5.0 \times 10^{-3}$ moles/l; $W/F = 10.0$ g min $^{-1}$;
 $T = 485^\circ C$

Key as figure 1

electronegative catalysts, containing P₂O₅, less carbon dioxide is formed. These observations are entirely in agreement with catalyst predictions.

Inspection of the above results showed that indium oxide was effective at catalysing dimerisation but, during cyclisation, demethylation occurred. As a result of this it was decided to study combinations of indium oxide and a cyclisation catalyst (a) mixed together (b) arranged in sequence in the reactor. 12% chromia on alumina (10) and 3.0% platinum on alumina (11) were chosen as suitable cyclisation catalysts, and the results are reported in table 4. It is seen that a mixture of the two catalysts is not very effective, while a sequential arrangement of the catalysts does lead to higher yields of desired products, particularly at higher temperatures.

A combination of indium oxide on pumice and platinum on alumina

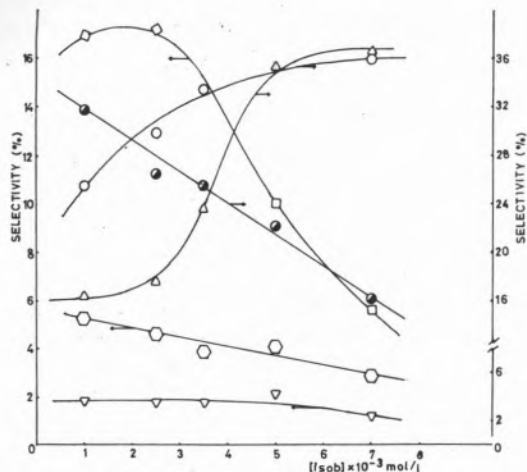


Fig. 4

Effect of isobutene concentration on selectivity on the 6% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{pumice}$ catalyst

$[\text{O}_2] = 5.0 \times 10^{-3}$ moles/l; $W/F = 10.0 \text{ g min}^{-1}$; $T = 485^\circ\text{C}$

Key as figure 1

Table 4

Oxidation of isobutene over mixed catalysts: selectivity to products

$[\text{isob}] = 5.0 \times 10^{-1}$ moles/l; $[\text{O}_2] = 10.0 \times 10^{-3}$ moles/l;

$W/F = 10.0 \text{ g min}^{-1}$

SELECTIVITY (X)	CATALYST A		CATALYST B			CATALYST C			
	T°C:	500	500	520	550	485	500	550	600
Meth	21.9	13.4	10.0	10.4	5.3	5.2	4.5	4.9	
Benz	2.9	1.2	1.8	7.2	7.1	7.1	9.5	9.5	
DMHD	21.0	31.2	30.49	26.3	8.3	8.7	5.2	9.5	
TOL	1.5	3.4	4.0	9.7	9.5	9.9	14.6	17.0	
p-xyl	6.8	8.7	10.7	8.5	20.6	23.7	26.5	29.6	
m-xyl	0.6	1.9	1.9	1.7	5.6	5.2	6.1	7.5	
o-xyl	-	0.5	0.32	0.5	1.8	2.0	2.5	2.8	
DMCHD	1.3	0.8	1.06	0.7	13.1	10.6	4.2	2.4	
CO ₂	43.0	37.8	37.9	30.6	27.4	26.4	25.4	23.4	
Σ CO ₂ + Meth	68.9	51.2	47.9	41.0	32.7	31.6	29.9	28.3	
Σ AROM + DMHD	34.0	47.7	50.3	54.4	65.9	67.1	68.6	69.7	
Σ (X)	26.0	37.6	42.8	47.0	45.6	45.2	49.8	53.4	

CATALYST A = 12% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pumice}$ (mixed randomly)

CATALYST B = 12% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pumice}$ (two separated layers)

CATALYST C = 0.3% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ + 6% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pumice}$ (two separated layers)

gave the highest yield of desired products.

One of the authors (MRG) acknowledges, with gratitude, a grant from Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico, U. C. V., Caracas, Venezuela.

4. CONCLUSIONS

- For the production of highest yields of dimethyl hexadiene and p-xylene by an oxidative route over indium oxide, a 6% loading of In_2O_3 is required.
- The total conversion is independent of support surface area.
- Low contact times favour the production of methacrolein and carbon dioxide: high contact times favour the production of dimer and aromatics.

- Highest yields of aromatics are obtained at higher temperatures.
- The optimum oxygen: fuel ratio occurs at about 2:1.
- The addition of additives changed the selectivity of the reaction, but did not improve yields of xylenes.
- A mixture of dimerisation catalyst with a cyclisation catalyst increases the production of xylenes.

DEFINITIONS

$[\text{isob}]$	Isobutene concentration moles l^{-1}
$[\text{O}_2]$	Oxygen concentration moles l^{-1}
contact time (W/F)	Weight of catalyst/flow rate g min^{-1}
T	Temperature $^\circ\text{C}$
selectivity (s%)	$\left(\frac{\text{moles of product}}{\text{moles of isob reacted}}\right) \times \left(\frac{\text{no. of C atoms in reactant}}{4}\right) \times 100\%$
conversion (x%)	$\left(\frac{\text{Moles of isob reacted}}{\text{moles of isob fed}}\right) \times 100\%$
AROM	AROMATICS (Benzene + Toluene + Xylenes)
BEN	Benzene
CO ₂	Carbon dioxide
DMCHD	1,4-dimethyl - 1,3-cyclohexadiene
DMHD	2,5-dimethyl - 1,5-hexadiene
m-xyl	m-xylene
o-xyl	o-xylene
p-xyl	p-xylene
TOL	Toluene
Σ AROM + DMHD	Sum of selectivities to aromatics and dimethyl hexadiene
Σ CO ₂ + Meth	Sum of selectivities to carbon dioxide and methacrolein
S. A.	Surface area m^2/g

REFERENCES

- SHAW, A. W., BITTNER, C. W., BUSH, W. V., and HOBZMAN G. J., *Org. Chem.* 30, 3286 (1965).
- OBLAD, A. G., MILLS, G. A., and HEINEMANN, H., *Catalysis* 6, 341 (1958).
- STEINER, H., In «Catalysis» (P. H. Emmett ed.) vol. 4, p. 529. Reinhold, New York (1956).
- TRIMM, D. L. and DOERR L. A., *J. Catalysis* 26, 1 (1973).
- FIGOLI, N. and TRIMM, D. L., *Ibid.* 21, 225 (1971).
- MASSOTH, F. E. and SCARPIELLO, D. A., *Ibid.* 21, 225 (1971).
- SWIFT, H. E., BOZIK, J. E. and ONDREY, J. A., *Ibid.* 21, 212 (1971).
- SEIYAMA, T., EGASHIRA, M., SAKAMOTO, T. and ASO, I., *Ibid.* 24, 76 (1972).
- TRIMM, D. L., *Chem. and Ind.* 3, 1012 (1973).
- SWIFT, H. E., and BOZIK, J. E., *J. Catalysis* 22, 427 (1971).
- WEISZ, P. B., *Adv. in Catalysis* 13, 137 (1962).

RESUMEN

Estudios previos han demostrado que el óxido de indio puede ser utilizado para catalizar la oxidación de isobutileno e dimetilhexadieno y p-xileno. El presente trabajo tiene como fin la optimización de dicho catalizador para esta reacción, con respecto a la naturaleza del soporte, contenido en peso de catalizador, condiciones de reacción y efecto de aditivos. El mejor catalizador resultó ser una mezcla de 6 % óxido de indio en pomez junto con 0.3 % platino en alumina, obteniéndose una conversión del 30 % de isobuteno a p-xileno.

DISCUSSION

J. GARCIA DE LA BANDA : Qué explicación dan Uds. en su caso particular, a la constancia de la conversión, con independencia del area del soporte ?

M. R. DE GOLDWASSER : La independencia de la conversión con respecto al area del soporte la consideramos tomando en cuenta las siguientes posibilidades :

1. efecto de transferencia de masa ;

2. efectos de difusión en los pons del catalizador ;
3. la cantidad de catalizador usado excede la necesaria para la reacción ;
4. la reacción depende del area de In_2O_3 y no del area del soporte.

Las tres primeras posibilidades no mostraron un efecto marcado sobre la conversión de la reacción, mientras que el area del In_2O_3 resulto ser aproximadamente constante en los diferentes soportes, por lo cual concluimos que el area del In_2O_3 y no el area total afecta la conversión de la reacción.

H. T. SPATH : To optimize the catalysts (with respect to different carriers as well as to various additives), have you employed any statistical design procedure (like a factorial plan, etc.) to planning your experiments ? Or did you employ any other technique (empirical or statistical) to minimize the experimental effort to test a great number of different catalysts ?

M. R. DE GOLDWASSER : Previous studies have shown that the acidity/basicity of the catalyst has a markedly influence on the selectivity of the oxidation reaction. The carriers and additives were chosen to modify these properties on the catalyst. No statistical methods were employed.

P. FORZATTI*
S. MORAVEK**
I. PASQUON*

F. TRIFIRO***
P. L. VILLA*

- *Istituto di Chimica Industriale del Politecnico
Piazza Leonardo da Vinci 32
20133 Milano - ITALIA
- ** on leave of absence from Faculty of Chemical
Technology Slovak Technical University
Janska 1
88037 Bratislava - CZECHOSLOVAKIA
- ***Dipartimento di Chimica - Università degli Studi
della Calabria
87030 Arcavacata di Rende - Cosenza - ITALIA

FACTORS INFLUENCING THE SELECTIVITY OF Cd-MOLYBDATE CATALYST IN THE OXIDATION OF 1-BUTENE

FACTORES QUE INFLUENCIAM A SELECTIVIDADE DO CATALISADOR DE MOLIBDATO DE CÂDMIO NA OXIDAÇÃO DO BUTENO-1

The effects of oxygen partial pressure, of the presence of steam in the feed and of tellurium in the catalyst was investigated for the 1-butene oxidation on CdMoO₄. These factors proved to be a key for modifying the activity and selectivity. At low oxygen level butadiene is the main product whereas at higher levels mainly carbon oxides form. The addition of tellurium leads to more selective catalysts; steam shows an inhibiting effect both on carbon oxides and butadiene formation. Effects concerned also the isomers yield. The extensive oxidation in CdMoO₄ has been related to the presence of Mo(V) - O₂ reactive species. The oxygen partial pressure influences the formation of these species. It has been proposed that tellurium prevents the extensive oxidation by providing a different reoxidation pathway of Mo(IV) directly to Mo(VI). It was also found new centres active in the oxidation to butadiene as revealed by IR and R.

1. INTRODUCTION

Commercial processes for olefins oxidation often employ the use of steam and different hydrocarbon/oxygen ratios in the feed and also tellurium promoted systems as catalyst (1, 2).

Although these conditions are widely reported in the patent literature the way by which they influence the catalytic behaviour is far to be clearly stated in the scientific literature.

One major role of steam is to take the reaction mixture out of the explosion limits (1). Furthermore steam is reported to act as a thermal diluent (1), whereas it also increases the selectivity to partial oxidized products (3, 4).

For what concerns oxygen, its level in the gaseous phase was found to affect the distribution of the products in the oxidation of 1-butene in a series of molybdates (5, 6, 7).

An effect of tellurium addition to catalysts is to increase the selectivity to partially oxidized products (8-11). However this fact currently has been well established for the oxidation to ethylene oxide only (8).

The presence of certain effects of steam, oxygen and tellurium seems to be at least partially known but a further insight is desirable both for acquiring new data and for a better explanation. This paper concerns the study of the effects of oxygen partial pressure and steam addition in the feed and of the presence of tellurium in the catalyst for the oxidation of 1-butene on CdMoO₄. This catalyst was chosen because of its poor selectivity in the above reaction which should allow for the detection of greater effects. A stirred tank gradientless reactor was employed for the oxidation runs in order to minimize the temperature and concentration gradients (12). It was so possible to obtain data directly related to the actual chemical activity and selectivity of the catalysts. The effect of steam on the selectivity which is simply due to a better temperature control was thus eliminated. The temperature control might also prevent the volatility of tellurium during service (1) in the Te promoted system.

2. EXPERIMENTALS

Pure CdMoO₄ was prepared according to reference (7), dried at 120 °C over night and finally calcined at 500 °C for 2 hrs. Promoted CdMoO₄ with Te weight content of 3.81% (relative to pure molybdate) was prepared by heating an intimate mixture of appropriate quantities of CdMoO₄ (previously dried but not calcined) and orthorhombic TeO₂ (Merck Laboratory Reagent, purity 99.999%). The catalyst was granulated by pressing the powder at 250 kg/cm² for 5 min, and breaking the lamina so obtained into pieces of 1 mm diameter.

The stirred tank gradientless reactor and the procedure employed to carry out the oxidation of 1-butene were identical to those reported earlier (7). Feed composition in the absence of steam was 1% 1-butene, 13% O₂, the balance being N₂; in the presence of steam N₂ was lowered from 86% to 53%, 1-butene and O₂ percentages being kept at the same values.

Steam was added to the feed by using a peristaltic pump Watson-Marlow MHRE which allows for a wide flow range.

The feed total flow rate was set at 120 cc/min, and the weight of the catalyst used was 1.9 g.

Activity runs were also performed in a pulse microreactor filled with catalyst powdered to 60-80 meshes, in the absence of O₂.

Chromatographic air, helium and nitrogen and besides, 1-butene of 99.9% purity were used.

The analysis of products is described elsewhere (7). In the same reference details are given for the apparatus used for the IR and X-ray analysis of the catalysts. Raman spectra were measured on a Cary 83 Laser Raman spectrophotometer (4880 Å excitation).

3. RESULTS AND DISCUSSION

In fig. 1 the total conversion of 1-butene and the yield to butadiene, isomers and carbon oxides are plotted vs. O_2 level in the gaseous phase. $CdMoO_4$ shows a high selectivity to butadiene at low oxygen partial pressure whereas at higher O_2 levels carbon oxides are the main products. In order to clarify the mechanism by which gaseous oxygen influences the extensive oxidation experimental runs were performed in a pulse microreactor in absence of oxygen.

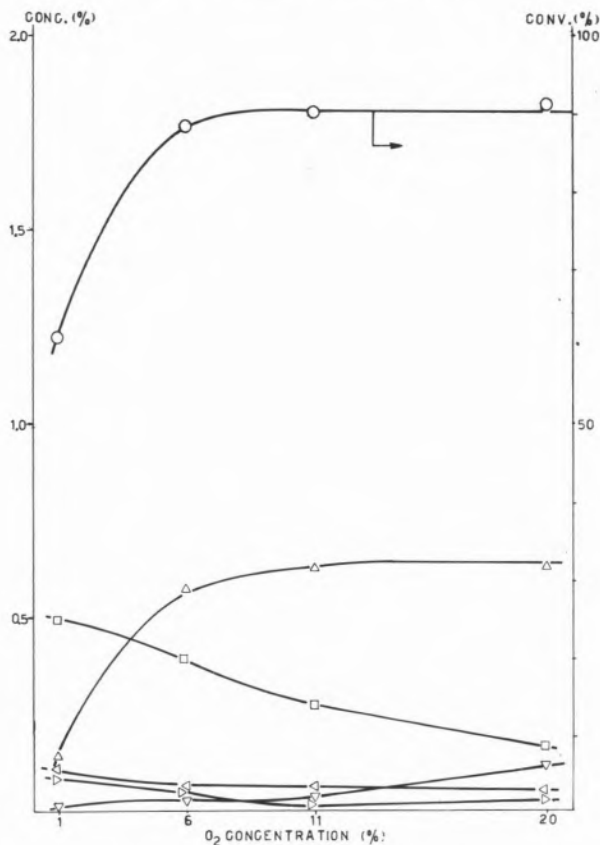


Fig. 1

Oxidation of 1-butene in a flow reactor at different concentrations of oxygen with $CdMoO_4$ catalyst at 425 °C. The experimental conditions were: wt. of catalyst, 3.2 g; inlet butene, 1.5% in air, flow rate, $160 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

The symbols have the following meanings:

- total 1-butene conversion %; ◁ trans-2 butene;
- ▷ cis-2 butene; △ $CO_2/4$; ▽ $CO/4$; □ butadiene,
- ◇ selectivity

Fig. 2 shows that carbon oxides are again the main products in the first pulse while in the following ones a substantial decrease of CO and CO_2 coupled with a relevant increase of butadiene and isomers is observed with only small changes of 1-butene conversion

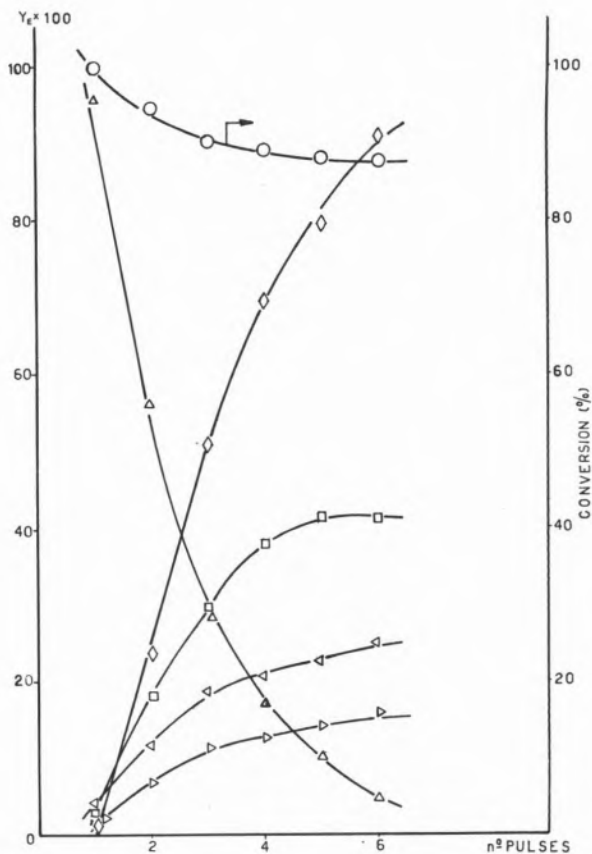


Fig. 2

Distribution of products as function of number of pulses. The experimental conditions were:

$T = 410 \text{ } ^\circ\text{C}$; $W/F = 1.5 \text{ sec}$; inlet butene 1% in helium; no oxygen.

Symbols as in fig. 1 except for $\triangle = (CO + CO_2)/4$

These data indicate that $CdMoO_4$ is able to produce butadiene and that lattice oxygen is involved in this process. Therefore lattice oxygen can also account for the butadiene formed in the flow experiments. On the other hand the greatest amount of extensive oxidation requires gaseous oxygen. Actually only small amounts of carbon oxides formed in absence of oxygen after a few pulses, thus indicating that lattice oxygen is able to give but a small contribution to the total oxidation.

It is worthwhile stressing that the total and selective oxidation involve different mechanisms. Total oxidation depends on oxygen partial pressure. On the other hand the selective oxidation employs lattice oxygen thus showing that the reaction mechanism is redox in nature.

The effect of the addition of tellurium to $CdMoO_4$ was also investigated as reported in fig. 3. In this figure the 1-butene conversion to oxidized products, the yields of the different products and the selectivity to butadiene vs. temperature are displayed for pure and Te-promoted $CdMoO_4$. The main effect of tellurium addition is a relevant enhancement of the selectivity to butadiene. This selectivity could increase either because of a decrease of the oxidation of butenes and/or butadiene to carbon oxides or because of the increase of the rate of conversion of butenes to butadiene.

In order to throw light on this problem a comparative kinetic study on pure and Te-promoted $CdMoO_4$ was performed by working out data obtained at $380 \text{ } ^\circ\text{C}$ (13). A general reaction network was

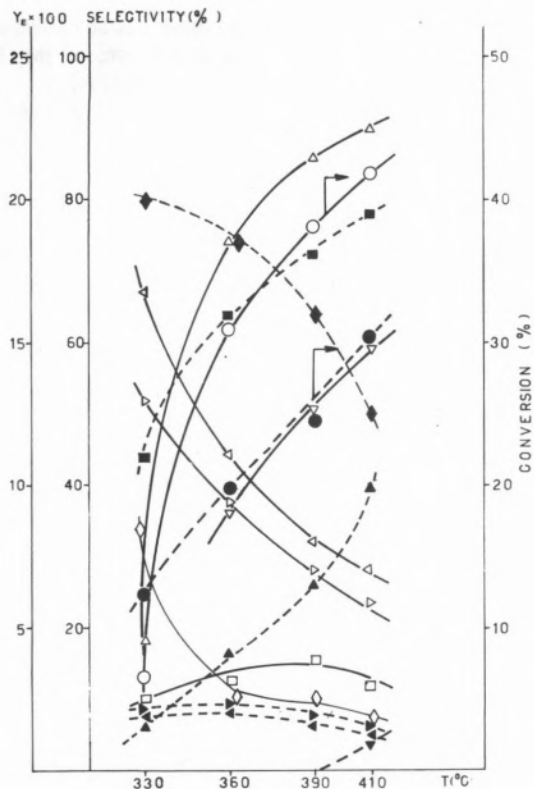


Fig. 3

Conversion of 1-butene to oxidized products (conversion is defined as):

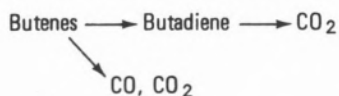
$$\frac{(\text{CO}/4 + \text{CO}_2/4 + \text{butadiene})_{\text{outlet}}}{1\text{-butene}_{\text{inlet}}}$$

and yields to butadiene, isomers and carbon oxides vs. temperature in oxidation runs carried out on Cd-O and Cd-3.81.

The white symbols refer to Cd-O, whereas the black symbols refer to Cd-3.81.

Symbols as in fig. 1.

considered which was possible to simplify to the following one:



The kinetic study provided evidence that the low selectivity of pure CdMoO_4 is mainly due to a direct oxidation of butenes to carbon oxides the rate of which is ten fold higher than the successive oxidation of butadiene. The way of action of tellurium is manifold:

- i) It primarily decreases the rate of direct oxidation of butenes to CO and CO_2 ;
- ii) It reduces the successive oxidation rate of butadiene;
- iii) It increases the rate of formation of butadiene.

All these effects result in a higher yield and selectivity to butadiene. According to the kinetic study tellurium affects both the mechanism of extensive oxidation and the redox mechanism of selective oxidation. Besides, fig. 3 shows that another effect of Te addition is the decrease in the rate of formation of isomers. Fig. 4 and fig. 5

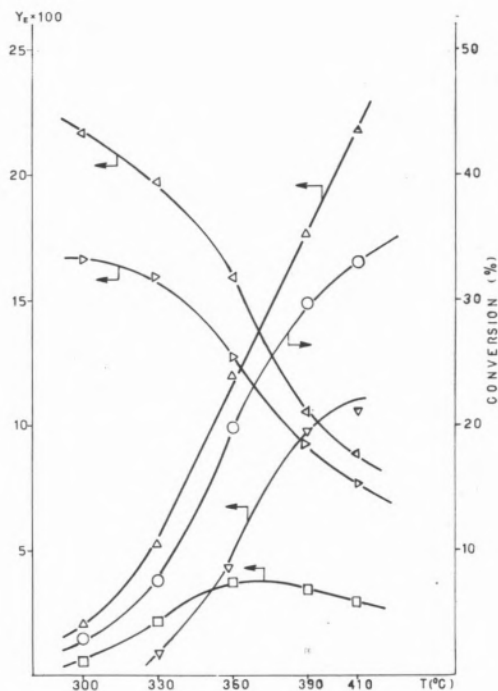


Fig. 4

Conversion of 1-butene to oxidized products and yields to butadiene, isomers and carbon oxides vs. temperature in oxidation runs carried out on Cd-O in presence of steam in the gas feed. Symbols as for fig. 1

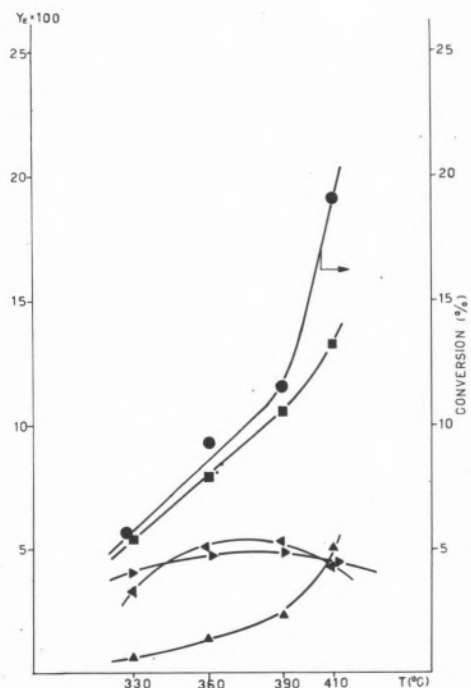


Fig. 5

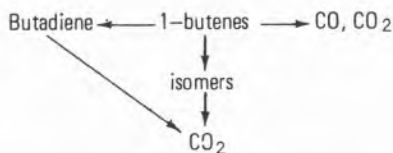
Conversion of 1-butene to oxidized products and yields to butadiene, isomers and carbon oxides vs. temperature in oxidation runs carried out on Cd-3.81 in presence of steam in the gas feed. Symbols as in fig. 1.

show the effect of steam addition on the distribution of products at different temperatures for pure and Te-promoted CdMoO_4 , respectively. The steam addition always decreases the conversion of 1-butene to oxidized products and the yield to carbon oxides and also increases the yield to isomers. The butadiene yield is the same for pure CdMoO_4 , while for Te-promoted system it is considerably lower than in absence of steam. The effect on isomers is likely explained by a change in the surface acidity of the catalysts. For what concerns carbon oxides, recalling that the successive oxidation of butadiene is negligible, the effect of steam addition is to diminish the direct total oxidation of butenes.

This fact is more evident on pure CdMoO_4 , because of its poor selectivity. Finally steam decreases also the rate of the selective oxidation of butenes since the butadiene yield is constant (pure CdMoO_4) or lowers while the butenes level in the exit is in any case higher. This effect is more evident on Te-promoted CdMoO_4 because of its higher butadiene yield.

According to this analysis also steam affects both the mechanism of extensive oxidation and the redox mechanism.

A more detailed reaction pattern than the one given above is desirable before providing a tentative reaction mechanism which can give reason of the effects of oxygen partial pressure, of the presence of steam in the feed and of tellurium in the catalyst. Experimental runs, not reported here for brevity, showed that in the oxidation of 2-butenes in a similar way to butadiene, CO was produced in a very limited amount at temperatures ($T = 400^\circ\text{C}$) where the conversion to CO_2 was considerable. Therefore the following reaction pattern is proposed:



The redox mechanism given below has been proposed for the selective oxidation in the cases of Bi-molybdates (14-16) and Fe(III)-molybdate (17).

1. $\text{Mo(VI)} + \text{hydrocarbon} \longrightarrow \text{Mo(IV)} \text{ (or Mo(V))} + \text{oxidized products}$;
2. $\text{Mo(IV)} \text{ (or Mo(V))} + \text{Bi}^{III} \text{ (or Fe}^{II}) \longrightarrow \text{Mo(VI)} + \text{Bi}^{IV} \text{ (or Fe}^{III})$ reduced (or Fe^{III});
3. $\text{Bi}^{IV} \text{ (or Fe}^{III}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Bi}^{III} \text{ (or Fe}^{II})$.

Step 1) is likely to occur for CdMoO_4 also. However, step 2) cannot occur since Cd is in its lowest oxidation state and therefore it is not able to reoxidize Mo(IV) or Mo(V).

Furthermore the oxidation of Cd^{II} to a higher oxidation state cannot occur. The reoxidation of the molybdenum reduced centres should occur in a different way via gaseous oxygen.

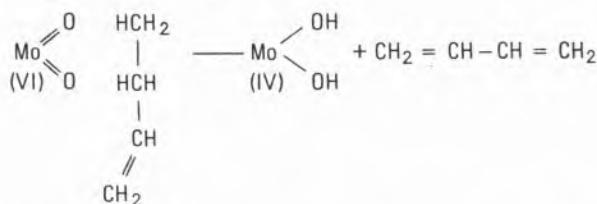
Mo(V) sites in tetrahedral co-ordination were found to adsorb oxygen giving rise to $\text{Mo(V)}-\text{O}_2$ reactive species (18). CdMoO_4 provides Mo in tetrahedral co-ordination (19) and Mo(V) centres were detected in this system (20). Therefore the formation of these reactive species might account for the total oxidation and for its dependence on oxygen level. However, a different mechanism in the redox process should be assumed as responsible for the reoxidation step. Otherwise it would be hard to justify how the partial pressure

of oxygen significantly affects the ratio between carbon oxides and butadiene in the products, also taking into account that the successive oxidation rate of butadiene is almost negligible.

A possible mechanism could pass through the absorption on centres different from Mo(V) (e. g. surface defects, free electrons) on which adsorbed oxygen may undergo a series of transformations into lattice oxide ion. This oxygen could so oxidize Mo(IV) or Mo(V) by electron transfer via lattice.

It is now well accepted in the scientific literature (21, 23) that $\text{Mo}=\text{O}$ groups are responsible for the oxidation of butenes to butadiene (on molybdates). Actually the IR spectrum of CdMoO_4 did not reveal any absorption band in the $800 \div 1000 \text{ cm}^{-1}$ region, typical of $\text{Mo}=\text{O}$ groups. However these groups are likely present at the surface since shoulders at 940 cm^{-1} and 795 cm^{-1} are present in the ATR spectrum.

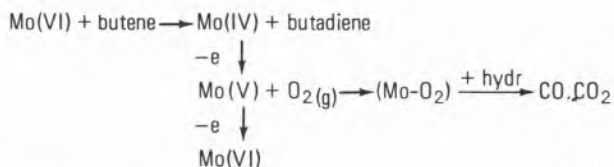
The following mechanism was proposed by one of us for the formation of butadiene (24):



a similar mechanism, requiring two «gem» $\text{Me}=\text{O}$ groups, was also suggested for the oxidative dehydrogenation on Sb (25, 27), Mo (21) and W (28) mixed oxides. The abstraction of the second hydrogen from the allyl intermediate can so occur without movement of the hydrocarbon molecule on the catalyst surface.

According to the above mechanism Mo(IV) species form. EPR measurements on CdMoO_4 (20) also provided indirect evidence that Mo(IV) species form during reduction under vacuum.

Therefore this more detailed mechanism can be proposed



This mechanism can also offer a likely explanation of the effect on tellurium addition.

Infrared and Raman spectra of Te-promoted CdMoO_4 show new vibrational modes at 945 cm^{-1} and 890 cm^{-1} , thus suggesting the formation of cis dioxo species $\text{Mo} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ (29). Furthermore, the scheelite structure of CdMoO_4 , with ordered octahedral vacancies could likely account for the localization of Te ions in the vacancies, as already proposed in similar cases for U^{6+} (30), Co^{2+} (31) and Cu^{2+} (32). Tellurium might also replace Mo^{6+} ions in the structure, while Mo^{6+} ions would occupy the vacancies. In this case Te^{6+} should occur in preference, since the radii of Te^{6+} (0.56) and Mo^{6+} (0.62) are also close, that of Te^{4+} being much bigger. The presence of Te^{6+} has been proposed for $\text{MoO}_3 - \text{TeO}_2$ system (9) and that of both Te^{6+} and Te^{4+} for Co-Mo-Te and Co-Mo-Fe-Te systems (10). Anyway, according to the above pictures, Te ions could be localized close to Mo^{6+} ions in the structure.

The increase in the rate of the oxidation of butenes to butadiene can be explained with the formation of $\text{cis Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ groups in Te-promoted CdMoO_4 . The decrease in the rate of the extensive oxidation of both butenes and butadiene can be explained with the presence of Te^{6+} ions in the structure, also in small quantity. Actually, the most common oxidation states of tellurium are Te(IV) and Te(VI). Assuming that the reoxidation of Mo(IV) passes through tellurium, the following reaction takes place:



Therefore, the formation of Mo(V) is overcome and thus the extensive oxidation due to Mo(V)-O₂ reactive species does not occur any longer. The closeness of Te and Mo ions in the structure is probably a basic requirement to the above reaction and the occurrence a solid solution with Te as dopant in the scheelite structure of CdMoO₄ meets this requirement.

Another effect of Te is to diminish the yield of isomers; no explanation based on reasonable amount of experimental proof can be given at this stage of experimentation.

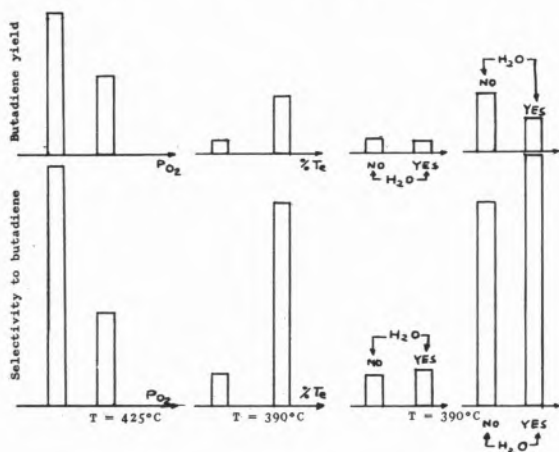
The decrease observed in the presence of steam both of carbon oxides and butadiene formation could be explained by a competition with gaseous oxygen and the olefin for active sites. On the other hand, the increase of isomers should be related to a variation of acidic centres. In order to propose a reaction mechanism the nature of these isomerizing centres should be clarified. However it is interesting to note that steam and Te have opposite effects on the selective oxidation and isomerizing power: steam decreases butadiene and increases 2-butenes while the opposite is observed with Te.

4. CONCLUSIONS

In table 1 we summarize the effects of oxygen, tellurium and steam on butadiene yield and selectivity.

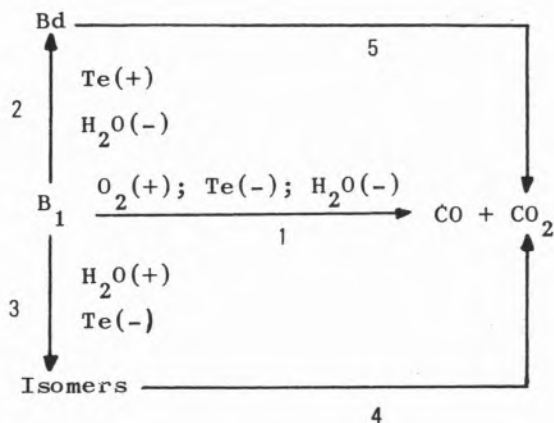
Table 1

Effects of oxygen partial pressure, of the presence of steam in the feed and of tellurium in the catalyst on the yield and selectivity to butadiene



The addition of tellurium to the catalyst or the lowering of the

oxygen level in the feed proved to be different routes for increasing both the yield and the selectivity to butadiene, while the presence of steam in the feed lowered the yield but increased slightly the selectivity. The actions of these factors according to the proposed reaction pattern are shown below, the + and - sign indicating a positive or negative effect respectively on the corresponding reaction rates:



The actions of the investigated factors can be tentatively explained as follows:

1. The total and selective oxidation involve different mechanisms. Total oxidation depends on oxygen partial pressure, while the selective oxidation employs lattice oxygen according to a redox mechanism.
2. Higher oxygen levels give rise to a higher number of Mo(V)-O₂ reactive species responsible for the formation of carbon oxides, thus increasing rate 1.
3. Tellurium lowers the number of Mo(V) sites by providing a reoxidation pathway of Mo(IV) directly to Mo(VI), overcoming the formation of Mo(V) and therefore, it decreases the rate 1.
4. Tellurium forms new sites active in the oxidation of butenes to butadiene and increases rate 2.
5. Steam decreases both rates 1 and 2 owing to a competition with oxygen or with the olefin respectively for the active sites.
6. Tellurium and H₂O have opposite effects on rate 3. Steam increases and tellurium decreases the rate of formation of isomers.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank CNR (Rome) for financial support.

REFERENCES

- KRABETZ, R., *Chemie Ing. Techn.* 46 (24), 1029 (1974) and references therein.
- HUCKNAL, J., «Selective Oxidation of Hydrocarbons», Academic Press, London (1974).
- SUVOROV, B. V. and SENBAEV, D. H., 4th Intern. Congress on Catalysis, Symposium Mechanism, Moscow, paper 20, (1968).
- FORZATTI, P., TRIFIRO, F., VILLA, P. L., *J. Catal.*, 52, 389 (1978).
- TRIFIRO, F., BANFI, C., CAPUTO, G., FORZATTI, P., PASQUON, I., *J. Catal.*, 30 (3), 393 (1973).
- TRIFIRO, F., CAPUTO, G., VILLA, P. L., *J. Less-Common Metals*, 36, 305 (1974).
- TRIFIRO, F., CAPUTO, G., FORZATTI, P., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 14 (1), 22 (1975).
- VOGE, H. H., ADAMS, C. R., *Advances in Catalysis*, 17, 151 (1967) and references therein.
- ANDRUSHKEVICH, T. V., BORESKOV, G. K., KUZNETSOVA, L. M., PLYASOVA, L. M., TYURIN, YU. N., SHEHEKCHIKHIN, YU. M., *Kinetica i Kataliz* 15, 424 (1974).
- MARGOLIS, L. YA., FIRSOV, A. A., in *Kinetics Problems and Catalysis*, Vol. 16, p. 98, Izd. Nauka, Moscow (1975) and references therein.
- PASQUON, I., TRIFIRO, F., CAPUTO, G., *Chim. Ind.* 55, 168 (1973).
- TAJBL, D. G., SIMONS, J. B., CARBERRY, J. J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 171 (1966).
- FORZATTI, P., MORAVEK, S., PASQUON, I., TRIFIRO, F., *React. Kim. Catal.* Letters, in the press.
- PASQUON, I., TRIFIRO, F., CENTOLA, P., *Chim. Ind.* 49, 151 (1967).
- MATSUURA, I., SCHUIT, G. C. A., *J. Catal.*, 25, 314 (1972).
- PEACOCK, J. M., PARKER, A. J., ASHMORE, P. G., HOCKEY, J. A., *J. Catal.*, 15, 398 (1969).
- TRIFIRO, F., DE VE CCHI, V., PASQUON, I., *J. Catal.*, 15, 8 (1969).
- SCHWETS, V. A., KAZANSKY, V. B., *J. Catal.*, 25, 123 (1972).
- CLARK, G. M. and DOYLE, A. P., *Spectrochim. Acta* 22, 1441 (1966).
- BURLAMACCHI, L., MARTINI, G., TRIFIRO, F., CAPUTO, G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71, 209 (1975).
- TRIFIRO, F., PASQUON, I., *J. Catal.*, 12 (4), 412 (1968).
- DEWING, J., «Catalytic Oxidation Principles and Processes» London, July (1970).
- WEISS, F., MARION, J., COGNION, J. M., «Annual Meeting of the Chemical Society», Manchester, Oct. 14, (1972).
- TRIFIRO, F., *Chim. Ind.*, 56, 835 (1974).
- SALA, F., TRIFIRO, F., *J. Catal.*, 34, 68 (1974).
- GRASSELLI, R. K., SURESH, D. D., *J. Catal.* 25, 273 (1972).
- SALA, F., TRIFIRO, F., *J. Catal.*, 41, 1 (1976).
- VILLA, P. L., CAPUTO, G., SALA, F., TRIFIRO, F., *J. Catal.*, 31, 200 (1973).
- FORZATTI, P., TRIFIRO, F. *Gazz. Chim.*, 107, 35 (1977).
- BLASSE, G., *J. Electrochem. Soc.* 115, 738 (1968).
- CHEN, M. C., ARTMAN, J. O., SENGUPTA, D., HENNING, J. C. M., *Phys. Rev. B* 4, 1387 (1971).
- AZARBAYEJANI, G. H., *J. Appl. Phys.* 43 (9), 3880 (1972).

RESUMO

Foram investigados os efeitos da pressão parcial do oxigênio, da presença do vapor na alimentação e do telúrio no catalisador, na oxidação do buteno-1 sobre $CdMoO_4$. Estes factores mostraram-se essenciais para modificar a actividade e a selectividade.

Para baixas concentrações de oxigênio o butadieno é o produto principal. No entanto, para altos teores, formam-se principalmente óxidos de carbono. A adição de telúrio conduz a catalisadores mais selectivos. Contudo, o vapor tem um efeito inibidor na formação quer dos óxidos de carbono, quer do butadieno. Verificaram-se efeitos semelhantes no rendimento de isómeros.

A oxidação total obtida sobre $CdMoO_4$ tem sido atribuída à presença de espécies reactivas $Mo(V) - O_2$. A pressão parcial de oxigênio influencia a formação dessas espécies. Propõe-se que o telúrio impeça a oxidação total fornecendo um novo caminho à reoxidação de $Mo(IV)$ directamente para $Mo(VI)$. Forma também novos centros activos na oxidação de butadieno, como se revela pelo IR e R.

DISCUSSION

F. FIGUERAS: In the mechanism proposed you attribute the total oxidation to a special form of oxygen which seems to be O_2^- . I think that there is no correlation between the presence or absence of that oxygen species and selectivities: CeO_2/SiO_2 , V_2O_5/SiO_2 , MoO_3/SiO_2 , TiO_2 and SnO_2 which can produce O_2^- have every different selectivities. Therefore it is confusing to attribute a special role to O_2^- in the reaction mechanism.

On the influence of the oxygen pressure on selectivity, it must be emphasized that you change both structure of the solid and bonding energy of oxygen, therefore it may be the change of the structure which explains the differences observed here.

P. FORZATTI: ESR and catalytic measurements previously published (ref. 20 of this paper) suggested that adsorbed oxygen is responsible for the non selective oxidation of olefins over $CdMoO_4$. Actually, adsorbed oxygen was found to be necessary for the appearance of an e.s.r. signal at $g = 2.003$ which in turn strongly relates to the catalytic activity.

We also found that the oxygen level in the gaseous phase strongly affects the selectivity in 1-butene oxidation over a series of molybdates such as Cd , α - Mn and $Fe(III)$ molybdates, but the nature of the reaction products was different. Maleic anhydride has been observed over Mn and Fe molybdates and not over Cd molybdate. Therefore we believe that a generalized interpretation of the effect of gaseous oxygen on selectivity and products distribution may be risky, even for the same class of catalysts.

Concerning your explanation of the influence of oxygen partial pressure we did not observe (by means of IR, R and X-ray analyses) any structural change in the case of $CdMoO_4$, while a phase change from $Fe_2(MoO_4)_3$ into β - $FeMoO_4$ has been detected at low oxygen level in the case of Fe -molybdate.

Finally, I agree with you that the oxygen partial pressure might affect the bonding energy of the oxygen atoms at the catalyst surface, but I also think that it is quite difficult to discriminate whether these atoms belong to the lattice of the catalyst or they originally come from the gaseous phase.

C. MAZZOCCHIA
R. DEL ROSSO
P. CENTOLA

Istituto di Chimica Industriale
Politecnico di Milano
20133, Milan
ITALY

OXYDATION EN PHASE VAPEUR DU BUTENE-1 EN ANHYDRIDE MALEIQUE SUR MOLYBDATE DE NICKEL

OXIDAÇÃO EM FASE VAPOR DO BUTENO-1 A ANIDRIDO MALEICO EM PRESENÇA DE MOLIBDATO DE NIQUEL

Analogies and differences of the catalytic behaviour of the nickel molybdate and the other isostructural molybdates such as the Mg, Mn, Fe^{II} and CO ones, have been investigated.

A particular care is devoted to the methodology that allows the precursor of the catalytically active and selective phase to be obtained.

The variety of the products allows the examined catalyst to be given a polyfunctional nature.

The lattice oxygen is responsible for the oxidative dehydrogenation whereas the products of selective and complete oxidation are connected with different forms of adsorbed oxygen.

The interaction between nickel and molybdenum determines the structural characteristics and physico-chemical properties qualified for this reaction. In the examined conditions of reaction the best selectivity to maleic anhydride, as regards the converted butenes, is of 64 %.

1. INTRODUCTION

La crise du marché pétrolier n'admet plus la possibilité de prévisions à longue envergure puisque la dynamique du secteur subit des fluctuations qui impliquent des évolutions imprévisibles des choix prioritaires.

En ce moment, le marché de l'anhydride maléique est encore en expansion: on emploie quelques-uns de ses dérivés dans le secteur agricole (Malathion) et dans la production des résines, des vernis et des plastifiants (anhydride tétrahydrophthalique).

Jusqu'à présent la production industrielle de l'anhydride maléique est essentiellement réalisée par oxydation du benzène en présence de catalyseur à base d'oxyde de vanadium (V_2O_5) pur ou associé à MoO_3 , TiO_2 , P_2O_5 et à divers supports inerts.

C'est le développement de nouveaux procédés pour la réalisation de ce produit, une des conditions essentielles à l'expansion de son marché. A ce propos, c'est très intéressant de noter que l'oxydation de la fraction C_4 du pétrole devient toujours plus compétitive aux Etats-Unis, au Japon et en Angleterre. Ce procédé est économiquement avantageux soit pour l'ample disponibilité et pour le bas prix des matières premières, soit pour l'emploi d'une molécule moins riche en carbone que le benzène.

La production de l'anhydride maléique par oxydation catalytique des butènes est décrite dans de nombreux brevets. Par contre peu de mémoires ont été consacrées au mécanisme de cette réaction complexe. Les catalyseurs que l'on a plus étudiés sont: MoO_3 (1), P_2O_5 , MoO_3 (2), V_2O_5 (3), V_2O_5 , P_2O_5 (4) et les molybdates de Mn, Cd, Fe et Co (5, 6).

C'est justement à cause de son intérêt qu'on a étudié dans cette note l'oxydation du butène-1 en air en présence de molybdate de nickel. A l'heure actuelle, quoi qu'on utilise des catalyseurs à plusieurs composants l'étude d'un système à deux composants est de toute façon très utile, surtout si on l'emploie comme matrice ou bien comme système ayant des fonctions spécifiques. Ce travail suit la tendance actuelle d'étudier pour une réaction établie des groupes de catalyseurs avec structures, propriétés et composants comparables entre eux.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

2.1. PREPARATION DES CATALYSEURS PAR DECOMPOSITION DES PRECURSEURS SOLVATES

On a employé un catalyseur obtenu par décomposition thermique d'un précurseur solvate. En réalité, en accord avec des autres auteurs (7, 8) dans les expériences de précipitation réalisées, on a mis en évidence des différents précurseurs que l'on peut figurer par la formule générale.



Quelquefois des petites variations des paramètres choisis pour cette préparation (par exemple le pH, la température des solutions, le rapport $\frac{H_2 MoO_4}{NH_4 OH}$, la température de filtration et le temps de séjour du précipité dans l'eau-mère), consent la formation des précurseurs avec des valeurs x, y, m et n différentes.

A pH 6 on obtient des précurseurs, qui deviennent de plus en plus verts, en augmentant le pH. Cela arrive à cause de la coprecipitation

de l'hydroxyde de nickel: par conséquent le composé montre un rapport $\frac{x}{y} > 1$. L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X d'un précurseur de ce type (V), a montré des distances interréticulaires analogues à celles révélées par Corbet et al. (8).

Si l'on agit à température ambiante, en gardant invariables les autres conditions expérimentales, on obtient un précurseur azur pâle (A), dont le rapport $\frac{y}{x}$ est 6. Ce donnée-là est en accord avec les résultats de Pezerat (7) qui attribue à ce composé la formule



Après l'activation thermique, l'ample excès d'anhydride molybdique paraît clairement dans les spectres infra-rouges et aux rayons X.

On obtient le précurseur jaune (S avec $x = y = 1$) en agissant selon les conditions réportées dans la partie expérimentale; il faut maintenir soigneusement la température à 85 °C, pendant la précipitation et la filtration si l'on veut obtenir le précurseur S. Si, pendant la précipitation ou la filtration, la température descend au-dessous de 65 °C, on vérifie la coprécipitation du précurseur A. En effet, en permettant pendant la filtration le refroidissement naturel de la solution, on obtient un précurseur jaune pâle (E), avec un rapport $\frac{y}{x} > 1$.

En particulier, pour le précurseur (E) soit le temps de séjour dans l'eau-mère du précipité soit la température de la solution conditionnent le rapport $\frac{y}{x}$.

Pour ce qui concerne m et n, on a remarqué que, pour tous les précurseurs, des petites variations de température et de quantité d'ammoniaque, modifient les valeurs obtenus.

On a mis en évidence que quand $m > 1,5$, l'ammoniaque présente a une influence réductrice sur le précurseur pendant l'activation thermique. Dans le tableau 2 on a explicité les conditions, qui conduisent aux précurseurs différents.

Parmi les divers précurseurs obtenus, les expériences préalables de l'activité catalytique ont mis en évidence que l'employ du type E permet d'obtenir un catalyseur actif et sélectif dans la réaction étudiée.

On a aussi remarqué que la sélectivité était liée au rapport $\frac{\text{Mo}}{\text{Ni}} > 1$, analoguement à ce qui a été relevé par d'autres auteurs à propos du molybdate de fer dans la réaction du méthanol (9) et du molybdate de cobalt dans l'oxydation du propylène (10).

La fig. 1 et le tableau 1 reportent les données relatives aux spectres infra-rouges et aux rayons X.

La présence d'un excès de molybdène du type MoO_3 dans le composé E est mis en évidence par les bandes à 995, 865, 820, 370 cm^{-1} dans la courbe 3 de la fig. 1 et par les distances interréticulaires $d = 6,96, 3,82, 3,47, 3,26$ reportées dans le tableau 1. Pour ce qui concerne les rayons X, on peut remarquer que la matrice du molybdate de nickel (1 : 1) exerce une certaine influence sur la cristallisation du MoO_3 . Les intensités relatives sont celles typiques de l'anhydride seulement après la réaction.

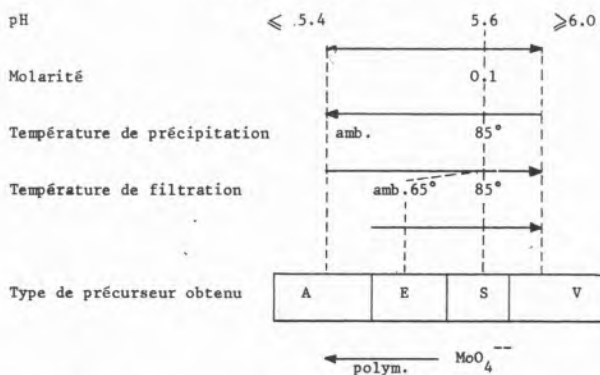
On peut noter une considérable coïncidence entre les diffractogrammes et les spectres infra-rouges du nickel molybdate obtenu par voie sèche (R) avec ceux du composé S. Ces bandes sont en accord avec celles réportées (12, 11) On peut noter enfin que le précurseur E,

Tableau 1
Spectres de diffraction X

A		S		R		E		E(+)		E(++)	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
6,96	(78)					6,96	(26)	6,96	(67)		
6,19	(6)	6,19	(74)	6,21	(79)	6,21	(78)	6,19	(69)	6,18	(51)
		5,47	(6)	5,50	(5)	5,50	(8)	5,49	(6)	5,48	(4)
4,68	(1)	4,69	(10)	4,70	(11)	4,68	(11)	4,68	(11)	4,68	(10)
3,82	(28)			3,85	(14)	3,82	(50)	3,82	(43)		
3,72	(2)	3,72	(15)			3,71	(19)	3,71	(18)	3,71	(13)
		3,50	(74)	3,53	(38)	3,52	(82)	3,51	(69)	3,51	(31)
3,47	(100)							3,47	(100)		
3,28	(39)					3,28	(100)	3,26	(61)	3,20	(8)
3,10	(9)	3,10	(100)	3,11	(100)	3,11	(96)	3,11	(99)	3,10	(100)
3,00	(3)			3,00	(2)	3,00	(13)	3,00	(12)	3,00	(5)
2,75-3	(4)	2,73	(71)	2,75-3	(33)	2,75-4	(71)	2,75	(62)	2,75-4	(31)
2,70	(5)					2,66	(22)	2,69	(17)		
2,53	(3)					2,53	(7)	2,53	(4)		
2,33-1	(48)	2,32	(16)	2,33-1	(16)	2,32	(29)	2,30	(61)	2,31	(10)
2,18	(1)	2,18	(15)	2,19	(13)	2,19	(17)	2,19	(17)	2,19	(13)
2,07	(3)	2,07	(45)	2,07	(42)	2,07	(42)	2,06	(50)	2,06	(40)
1,98	(4)					1,98-6	(13)	1,98	(11)	1,98	(5)
1,95-1	(6)	1,91	(29)	1,92	(18)	1,93	(33)	1,94-1	(32)	1,94-1	(16)
1,85	(6)			1,84-3	(2)	1,85-3	(18)	1,84	(12)	1,84	(6)
1,72	(3)	1,71	(12)	1,71	(8)	1,72	(15)	1,71	(16)	1,71	(11)
1,63	(3)	1,63-2	(13)	1,63-2	(7)	1,63-2	(20)	1,63-2	(16)	1,62-1	(11)
1,59-8	(7)	1,59-8	(16)	1,59	(8)	1,59-8	(20)	1,59-6	(20)	1,59-0	(10)
		1,49	(21)	1,50-9	(9)	1,49	(20)	1,49	(23)	1,48	(12)
1,44-0	(3)			1,44-0	(6)	1,44-0	(11)	1,44-0	(16)	1,45-0	(8)

(+) après réaction, (++) après activation à 760 °C.

Tableau 2
Effet des paramètres de précipitation sur le type de précurseur obtenu



quand on l'active à 760 °C pendant deux heures, en éliminant de cette façon MoO_3 , présente une coïncidence avec le composé S dans les diffractogrammes et les bandes IR. En particulier, à l'aide de l'analyse thermique différentielle on remarque que :

- le précurseur solvaté se stabilise à la suite de l'activation à 550 °C, car il subit des transformations irréversibles (fig. 2, courbe 2).
- les deux transformations irréversibles (fig. 2, courbe 1) endothermiques (130 - 170° et 180 - 230 °C) sont liées à la perte d'eau et, peut-être, d'ammoniaque.
- une des deux petites transformations exothermiques à 320 et 380 °C pourrait être liée à la décomposition du nitrate d'ammonium.

- d) la transformation exothermique à 437 °C est causée par la cristallisation du composé ;
 e) l'épaule à 445 °C qui est due à la cristallisation de l'anhydride molybdique, en confirme la présence même.

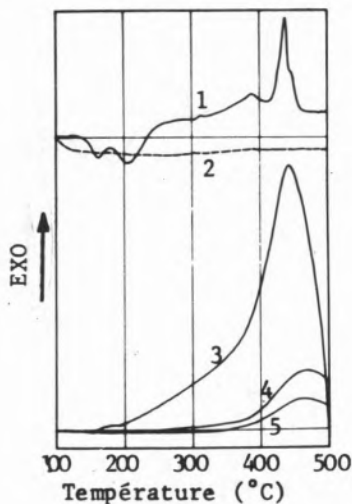


Fig. 1

Spectres I. R. :

1. Ni-Molybdate préparé par voie sèche à 1000 °C ;
2. mélange mécanique de NiO et MoO₃ ;
3. Ni-Molybdate type E ;
4. le même après activation à 760 °C ;
5. Ni-Molybdate type A.

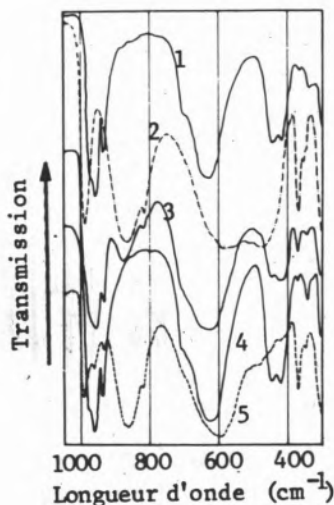


Fig. 2

DTA courbes en air stagnant :

1. Ni-Molybdate type E après précipitation ;
2. le même après activation à 550 °C ; DTA courbes en courant de butène-1 (15 %) et air ;
3. Ni-Molybdate
4. Mn-Molybdate
5. Co-Molybdate

Les essais d'activité catalytique conduits dans le réacteur ont mis en évidence (fig. 3) que la variation des paramètres cinétiques, engendre

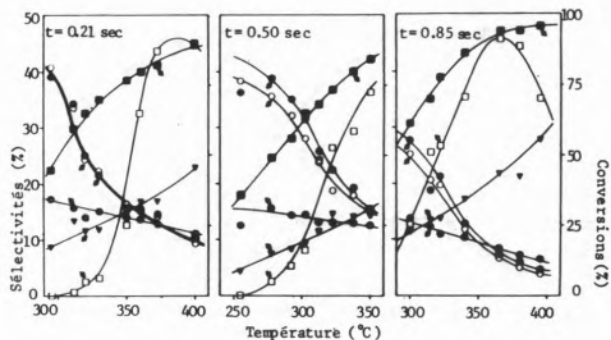


Fig. 3

Conversion (■) et Sélectivités: en anhydride maléique (□), Butadiène (●), CO + CO₂ (▼), Butène-2 cis (○) et trans (●), à temps de contact variables et concentration de butène-1 de 1.4 % dans l'air

des quantités variables de butène-2 cis et trans, butadiène, anhydride maléique et CO-CO₂.

On doit surtout noter (fig. 4) que, la sélectivité en anhydride maléique s'approche du 64 %, les isomères cis et trans du butène-2 considérés comme hydrocarbure n'ayant pas été transformé. Les autres substances identifiées mais pas quantifiées sont la formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'acide acétique et la crotonaldéhyde.

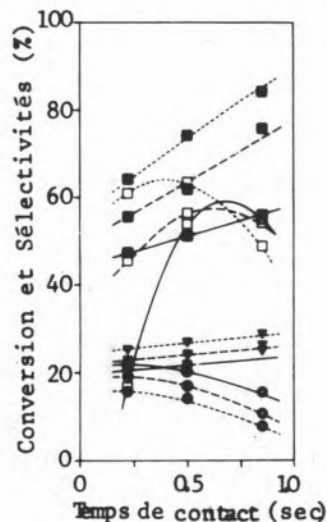


Fig. 4

Conversion (■) et Sélectivités: anhydride maléique (□), butadiène (●), CO + CO₂ (▼) (les isomères considérés comme hydrocarbure n'ayant pas été transformé) en fonction du temps de contact à 340 °C (—), 360 °C (---) et 380 °C (—)

L'ensemble des produits principaux obtenus ont montré que le molybdate de nickel dans la réaction en examen présente une nature polyfonctionnelle qui s'explique avec l'isomérisation, la déshydrogénation oxydative, l'oxydation sélective et destructive du butène-1. On peut adapter cette gamme de produits à un schéma réactionnel, analogue à celui proposé par d'autres auteurs pour différents catalyseurs (1, 4). Les essais effectués dans le réacteur pulsé permettent des considérations sur le mécanisme intime de l'oxydation catalytique. Selon les données de tableau 4 on peut remarquer que, en augmentant la pourcentage de butène, la sélectivité en

butadiène s'approche des valeurs des essais obtenus en employant seulement le butène. Les expériences (tableau 3) ont révélé qu'on peut encore atteindre le rendement initial en butadiène par la réoxydation du catalyseur. Il est donc plausible de croire que le butadiène se forme, analogiquement à ce qu'il arrive pour les molybdates de cobalt, de fer, de bismuth, employés en réactions de déshydrogénation oxydative (13, 14, 15), à l'aide de l'oxygène du réseau selon un mécanisme oxydo-réductif.

Le molybdate de nickel est isostructural, selon Sleight et al. (16) avec les molybdates de Mn, Fe^{II}, Co, Mg et il peut exister en trois formes structurales bien distinguées. En particulier, les phases qui intéressent pour les hypothèses interprétatives sur la réaction de déshydrogénation du butène sont: phase a (haute température) et phase b (basse température) dans lesquelles le molybdène a respectivement coordination tétraédrique et octaédrique. Les spectres UV du molybdate de nickel, ont mis en évidence, en accord avec d'autres auteurs (17), que le molybdène a coordination octaédrique dans le domaine des températures des essais catalytiques. Pour ces molybdates isostructuraux, compte tenu même des données de Trifirò et al. (5, 6), l'oxygène du réseau est sélectif dans la réaction butène-butadiène, soit pour les molybdates à coordination tétraédrique (Mn et Fe^{II}) que pour ceux à coordination octaédrique (Ni et Co).

Une comparaison sur l'activité catalytique a été faite entre les molybdates de Ni, Co et Mn, en relevant la chaleur globale de réaction (fig. 2; courbes 3, 4 et 5). L'échelle d'activité était: Ni > Mn > Co.

L'emploi du butadiène au lieu du butène (tableau 6) permet d'obtenir un rendement en anhydride maléique bien majeur. C'est donc fondamental la formation du butadiène dans l'évolution du système de réaction vers l'anhydride maléique.

En effet, la présence dans les essais à flux, du butadiène et de la crotonaldéhyde, pouvait légitimer l'assomption de ces produits comme intermédiaires de réaction en accord aux hypothèses avancées par d'autres auteurs (18, 19).

Par contre l'oxygène du réseau, ne permet pas d'obtenir l'anhydride maléique, ni avec le butène-1 ni avec le butadiène; par conséquent dans le but d'expliquer la formation de ce produit, il est nécessaire que l'oxygène du mélange réactionnel intervienne. La sélectivité en butadiène ne varie pas quand on emploie des catalyseurs du type E ou du type S, tandis qu'elle varie remarquablement dans l'oxydation en anhydride maléique. On croit que la sélectivité en ce produit est due à la présence de sites Mo(V) qui selon plusieurs auteurs peuvent activer la molécule d'oxygène.

La présence de MoO₃ dans une matrice de NiMoO₄ justifie la formation préalable de ces centres. En effet on sait que l'activation thermique à 550 °C conduit à la formation de ces sites si l'anhydride molybdique est supportée convenablement (20, 21) ou bien si elle est en contact avec une matrice de MgMoO₄ (22). A ce propos les essais catalytiques reportés (tableau 5) montrent que pour ce qui est de la spécificité des sites de molybdène (V), on n'obtient pas l'anhydride maléique sur le catalyseur réduit en premier lieu par la réaction butène → butadiène, tandis que sur le catalyseur réoxydé on s'approche d'un rendement analogue à celui obtenu avec le catalyseur oxydé.

En conclusion on croit donc que l'intermédiaire CH₂=CH=CH=CH₂, obtenu à l'aide des propriétés déshydrogénantes de la matrice catalytique (NiMoO₄) employée, évolue vers le butadiène selon la réaction (a) ou vers l'anhydride maléique selon

Tableau 3.
Formation du Butadiène à l'aide de l'oxygène du réseau⁽⁺⁾

N° de l'impulsion	Conversion BT-1	Rendement BTD
1	65.4	38.5
2	60.4	35.2
3	58.9	33.9
4	56.8	31.0
5	55.8	29.5
après réoxydation		
1	67.7	37.5
2	60.6	35.4
3	58.5	33.5
4	56.4	30.6
5	55.6	29.4

Tableau 4
Oxydation du Butène-1 par la technique pulsée⁽⁺⁾

Impulsion	% mol C ₄	Sél. % BTD	Sél. % AM
Butène-1 + Air	1.5	10	—
Butène-1 + Air	50	40	—
Butène-1 + Air	70	50	—
Butène-1	100	60	négligeable

Tableau 5
Oxydation du Butadiène par la technique pulsée⁽⁺⁾

Impulsion	% mol C ₄	Etat du cat.	Rend. % AM
Butadiène	100	oxydé	négligeable
Butadiène + O ₂	1.5	oxydé	4.9
Butadiène + O ₂	1.5	réduit	négligeable
Butadiène + O ₂	1.5	réoxydé	4.7

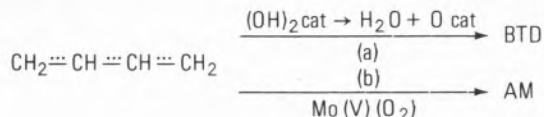
Tableau 6
Rapports des rendements en Anhydride Maléique I et II^{(+), (++)}

Impulsion I	Impulsion II	η_1 / η_{II}
Butadiène + O ₂	Butadiène + Air	10
Butène-1 + O ₂	Butène-1 + Air	12
Butadiène + Air	Butène-1 + Air	14
Butadiène + O ₂	Butène-1 + O ₂	12

(+) Catalyseur 0.3 g, T réacteur 380 °C, Gaz porteur 40 ml/min de N₂, Volume de l'impulsion 3 ml.

(++) % mol d'hydrocarbure. 1.5.

la réaction (b) du schéma reporté de suite :



3. ETUDE EXPERIMENTALE

3.1. SYNTHÈSE DU PRECURSEUR SOLVATE

Le précurseur solvate était préparé en mélangeant sous agitation deux solutions équimoléculaires d'ammonium molybdate et de nickel nitrate à pH 5,6 et à une température de 85 °C.

La solution d'ammonium molybdate était préparée par dissolution de l'acide molybdique dans une solution ammoniacale; à la température de 85 °C le pH (6,2) de la solution était obtenu en choisissant un rapport défini $\frac{\text{H}_2 \text{MoO}_4}{\text{NH}_4 \text{OH}}$. Le précurseur obtenu, jaune pâle, a été séché à 120 °C et activé thermiquement à 550 °C pendant deux heures.

3.2. SYNTHÈSE DU NICKEL MOLYBDATE PAR VOIE SECHE

On a obtenu le composé à partir d'un mélange de oxyde de nickel et d'anhydride molybdique. Les poudres, après un chauffage pendant deux heures à 150 °C, ont été soigneusement mélangées et pressées en pastilles.

On a obtenu l'oxyde de nickel par calcination du nitrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ à 950 °C, tandis que l'anhydride molybdique était préparé par calcination de l'acide molybdique (BDH).

On a préparé les autres molybdates (Mn et Co) selon la méthodologie décrite dans une mémoire précédente (23).

3.3. PERFORMANCES CATALYTIQUES

Deux type de réacteur (à flux et pulsé) ont été employés dans le but d'obtenir les performances catalytiques.

Pendant ces essais conduits dans le réacteur à flux, l'appareillage expérimental était identique à celui décrit dans la réf. (23). Le réacteur était constitué d'un tube en acier inoxydable (diamètre intérieur: 10,5 mm; longueur: 220 mm) et placé dans un bain thermostatique à sable fluidisée.

Le catalyseur en poudre était mis entre deux couches de carborundum. Le mélange réactionnel était préchauffé à la température de réaction.

Le butène-1 réactif était au 99% en purté.

Le réacteur pulsé, dans lequel était introduit 0,3 gr de catalyseur, était un microréacteur placé à l'entrée de l'appareil de chromatographie.

3.4. ANALYSE DES PRODUITS

Les produits de réaction étaient détectés par voie gas-chromatographique.

L'anhydride maléique était révélée sur une colonne de dinonilphthalate de deux mètres de longueur, à 120 °C, avec un détecteur à flamme. Le butène-1, le butène-2 cis et trans, le butadiène et la CO_2 étaient révélés sur une colonne de dimethylsulfolane de 5,2 mètres de longueur à 30 °C avec un détecteur à conductibilité.

Les autres produits de réaction étaient enfin révélés sur une colonne de Parapak R de 2 mètres de longueur avec un détecteur à flamme.

3.5. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

On a fait les spectres IR à l'aide de la technique de la pastille (KBr) avec un appareil Perkin-Elmer 457 et les rayons-X (diffraction des poudres sur couche mince) avec un spectrogoniomètre Geiger-Philips.

REMERCIEMENTS

On a le plaisir de remercier la firme Mettler de Zürich, qui a mis à notre disposition l'appareil Mettler Thermoanalyseur T A2, sur lequel on a effectué les analyses thermiques différentielles.

BIBLIOGRAPHIE

- MOLDAVSKII, B. L. et KERNOS, YU D., *Kin. i Kataliz.* 1, 267 (1960).
- AI, M., et ISHIHARA, T., *Kogyo Kagaku Zasshi* 73, 2152 (1970).
- AI, M., HARADA, K., SUZUKI, S., *Kogyo Kagaku Zasshi* 73, 524 (1970).
- AI, M., *Sekiyu Gakkai Shi* 14, 324 (1971).
- TRIFIRO, F. et al., *J. Catal.* 30, 393 (1973).
- TRIFIRO, F., CAPUTO, G. et VILLA, P. L., *J. Less Common Metals* 36, 305 (1974).
- PEZERAT, H., *C. R.* 1965, 261, 5490.
- CORBET, F. et al., *C. R.* 1958, 246, 1096.
- PERNICONE, N., LIBERTI, G., ERSINI, L., preprint n° 18 Congrès sur la Catalyse, Moscou 1968.
- ALKHAZOV, T. G., et al., *Kin. i Kataliz.* 15, 1492 (1974).
- CLARK, G. M. et DOYLE W. P., *Spectrochim. Acta* 22, 1441 (1966).
- SMITH, G. W., *Acta Cryst.*, 15, 1054 (1962).
- BOUTRY, P. et al., *Bull. Soc. Chim. France* 4811 (1968).

14. TRIFIRO, F., DE VECCHI, V. et PASQUON, I., J. Catal. 15, 8 (1969).
15. MATSUURA, I., et SCHUIT, G. C. A., J. Catal. 20, 19 (1971).
16. SLEIGHT, A. W., et al., Inorg. Chem. 6, 1093 (1968).
17. WOLFS, N. W. J., et BATIST, PH. A., J. Catal. 32, 25 (1974).
18. SHVETS, V. A., et KAZANSKY, V. B., J. Catal. 25, 123 (1972).
19. ISHII, Y., et MATSUURA, I., Nippon Kagaku Zasshi 92, 302 (1971).
20. AKIMOTO, M., et ECHIGOYA, E., J. Catal. 29, 191 (1973).
21. MASSON, J. et NECHTSCHHEIN J., Bull. Soc. Chim. France 3933 (1966).
22. OGANOWSKI, W. et al., J. Catal. 39, 161 (1975).
23. MAZZOCCHIA, C., et al., Chimica et Ind. 55, 687 (1973).

RESUMO

Nesta comunicação estuda-se a oxidação do buteno-1 a anidrido maleico em presença de molibdato de níquel. São postas em evidência analogias e diferenças de comportamento catalítico com outros molibdatos, como o de Mg, Mn, Fe^{II} e Co, isoestruturais com o de níquel.

Maior atenção é dedicada ao método que permite obter o precursor da fase cataliticamente activa e selectiva.

A variedade dos produtos obtidos permite atribuir ao catalisador estudado uma natureza polifuncional.

A desidrogenação oxidante é possível devido à intervenção do oxigénio reticular enquanto a formação dos produtos de oxidação parcial e total está ligada a diferentes formas de oxigénio adsorbido.

A interacção entre níquel e molibdeno determina as características estruturais e propriedades químico-físicas próprias desta reacção.

Nas condições de reacção estudadas, a melhor selectividade do anidrido maleico em relação aos butenos convertidos é de 64%.

A. ZEIN EL DEEN

M. BAERNS

Lehrstuhl für Technische Chemie
Ruhr-Universität Bochum
4630 Bochum, BRD
W-GERMANY

PREPARATION OF MALEIC ANHYDRIDE BY AIR OXIDATION OF 1-BUTENE

PREPARAÇÃO DE ANIDRÍDO MALEICO POR OXIDAÇÃO COM AR DO BUTENO-1

The V_2O_5/P_2O_5 -catalyzed oxidation of 1-butene has been conducted in a catalytic fixed bed reactor at temperatures between 350 and 430 °C, contact times ranging from 0.1 to 0.45 s, and 1-butene inlet concentrations between 0.4 to 1.2 vol %. In some instances the concentration of oxygen and 1-butene in the nitrogen carrier gas was periodically changed; the cycle time amounted to 3, 10 and 60 s. The oxidation results of the stationary operation showed that the selectivity of the reaction towards maleic anhydride being the main oxidation product

- Increased with growing conversion reaching at the best approx. 40 %,
- Is not significantly influenced by temperature in the range studied.

By periodic operation of the oxidation the selectivity towards maleic anhydride was reduced.

1. INTRODUCTION

The heterogeneously catalyzed oxidation of n-butenes with air to maleic anhydride (MA) has gained strong interest during the past years not only in academic laboratories but also in industry. This is due to the fact that n-butenes are readily available but that, however, the selectivity of the reaction is rather poor with respect to the formation of MA; 30 to 60 % of the n-butenes are converted to MA while the remainder mainly results into CO and CO₂ (1, 2, 3, 4). Therefore it seems worthwhile to closer investigate the effect of various reaction variables i. e. temperature, inlet-concentration of 1-butene being used in this study and contact time on the product distribution and hence, on the selectivity for the formation of MA. Furthermore some experiments were devoted to the question whether the product distribution can be influenced by cyclic operation of the reaction system; i. e. variation of the inlet-concentrations of 1-butene and oxygen.

2. EXPERIMENTAL

A schematic diagram of the apparatus without the set-up for conducting the pulsation of concentration is shown in figure 1. The

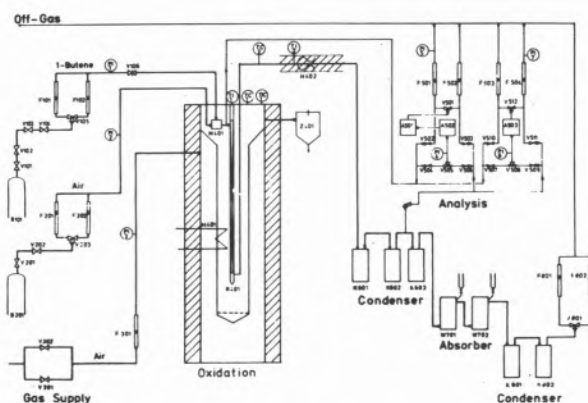


Fig. 1

Schematic diagram of oxidation apparatus

oxidation was conducted in the tubular reactor R 401 (length: 1000 mm, internal dia. 20 mm) containing V_2O_5/P_2O_5 catalyst pellets (cylinders of $l = 4$ mm and $d = 4$ mm). The reactor was immersed into a fluidized bed for heat removal and achieving constant temperature. Pulsation of butene-concentration was carried out subsequently repeating cycle I and II :

- cycle I: air flows through the catalytic bed
- cycle II: air is replaced by a mixture of 1-butene in nitrogen at the same flow rate.

The product gas leaving the reactor passed through three condensers K 601–603 (0 °C) in which solid MA and other condensable products were precipitated. Subsequently the gas was washed with acetone in two absorbers W 701/702 (approx. –20 °C); to finally separate all liquidizable components from the gas two condensers K 801/802 (approx. –70 °C) were used. The inlet concentration of butene was continuously monitored by an infra-red-analyser while

the gaseous components in the product gas (1-butene, trans- and cis-2-butene, butadiene, furan, CO and CO₂) were analyzed by gaschromatography. The products condensed and solved in acetone (MA, acetic acid, propionic acid, acrylic acid, butyraldehyde and crotonaldehyde) were also determined by gaschromatography; maleic acid formed by hydrolysis was potentiometricly titrated.

3. EXPERIMENTAL CONDITIONS AND RESULTS

Two groups of oxidation experiments have been carried out:

- stationary oxidation of 1-butene at various temperatures, contact times and inlet-concentrations of butene;
- non-stationary oxidation of 1-butene; i. e. oscillation of the inlet concentration of butene and oxygen. In these experiments which were conducted at two different contact times the temperature was nearly constant. In all non-stationary experiments the cycle time of air was equal to that of the butene/nitrogen mixture. In figures 2a and 2b the oscillation of the inlet concentration of 1-butene is exemplified for a cycle time of 3 and 60 s.

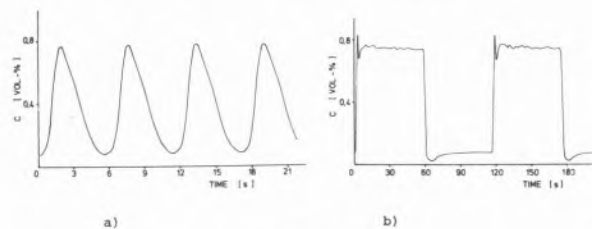


Fig. 2

Oscillation of 1-butene inlet concentration C ($\tau = 0.2$ s)
 a) cycle time 3 s b) cycle time 60 s

The conditions of all the experiments along with the resulting conversion of 1-butene, product distribution and selectivity of MA are given in tables 1a (5) and 1b respectively. Two different terms of conversion X have been used in the tables:

- X_{total} is the total conversion of 1-butene;
- X_{Ox} is the total conversion of 1-butene minus the conversion to [cis- and trans-2-butene plus butadiene].

Table 1a

Product distribution of 1-butene oxidation (stationary operation)

Reaction temperature [°C]	348	362	365	370	382	394	409	430	365	371	390	363
Contact time [s]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.4
Inlet conc. of C ₄ [vol %]	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
X _{total} [%]	84.9	73.3	76.5	80.4	87.8	92.4	92.5	94.9	85.6	73.1	89.9	94.3
X _{ox} [%]	29.2	39.9	45.2	52.0	68.4	79.9	85.6	88.6	65.4	38.6	58.5	82.9
Yield [C-atom %]												
trans-2-Butene	16.4	14.8	13.4	11.9	7.7	4.7	4.7	2.2	8.5	15.1	12.7	4.9
cis-2-Butene	14.3	12.7	11.4	10.2	6.5	3.8	3.7	1.8	7.0	12.8	11.6	3.4
1,3-Butadiene	4.9	5.9	6.4	6.3	5.2	4.0	3.5	2.3	4.6	6.4	4.3	2.8
Butyraldehyde	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3	0.7	-	0.5	0.3	1.0	-
Crotonaldehyde	0.5	0.3	0.4	0.4	0.5	0.6	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4	-
Furan	0.4	0.7	1.1	0.9	1.0	0.9	1.0	0.5	0.9	0.3	1.4	0.3
Maleic anhydride	0.1	13.4	15.0	17.9	23.7	29.6	30.6	33.3	21.2	13.7	13.1	33.4
Propionic acid	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	-	0.1	-	0.1	0.1	0.2	0.1
Acrylic acid	0.0	1.4	1.6	1.2	2.3	1.9	2.1	4.0	1.4	1.3	1.4	2.9
Acetic acid	1.3	1.9	1.7	2.3	3.1	1.9	2.1	2.1	2.7	2.3	2.7	6.5
CO	10.4	12.5	13.7	15.9	20.3	24.4	24.7	26.6	23.1	12.1	14.7	23.1
CO ₂	8.4	8.0	8.3	10.3	15.8	13.0	13.3	15.1	12.1	8.9	6.9	11.9
$\theta(MA) = Y(MA)/X_{ox}$ [C-atom %]	37.4	33.4	33.3	34.4	34.6	37.9	38.9	37.4	32.4	25.5	34.0	40.5

Table 1b

Product distribution of 1-butene oxidation (periodic operation)

Cycle time [s]	3	10	60	3	10	60
Contact time [s]	0.24	0.24	0.24	0.44	0.44	0.44
Reaction temperature [°C]	363	364	362	361	358	363
Inlet conc. of C ₄ in nitrogen [vol %]	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
X _{total} [%]	60.8	74.6	64.6	93.1	85.4	80.9
X _{ox} [%]	23.0	48.1	26.6	77.4	52.8	39.1
Yield [C-atom %]						
trans-2-Butene	17.0	12.0	17.4	6.5	14.7	19.5
cis-2-Butene	15.8	10.7	15.8	5.2	11.3	15.2
1,3-Butadiene	5.0	3.8	4.8	4.0	6.6	7.1
Butyraldehyde	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Crotonaldehyde	0.3	0.5	0.4	0.3	0.8	0.8
Furan	0.4	0.3	0.3	0.7	0.9	0.5
Maleic anhydride	7.9	5.2	2.7	19.1	14.8	7.6
Propionic acid	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Acrylic acid	0.4	0.2	0.3	0.8	0.5	0.1
Acetic acid	1.1	0.5	0.1	2.1	1.1	0.2
CO	16.6	17.3	14.2	23.1	19.9	19.9
CO ₂	6.0	8.6	6.8	24.8	17.7	16.2
$\theta(MA) = Y(MA)/X_{ox}$ [C-atom %]	34.3	10.8	10.1	24.7	28.0	19.4

When establishing a balance with respect to carbon atoms of all the products formed during the oxidation an accuracy of $\pm 5\%$ resulted for all experiments with the exception of those of the 3 s-cycle time for which the accuracy was poorer.

4. DISCUSSION OF RESULTS

The results obtained on the V₂O₅/P₂O₅-catalyzed oxidation of 1-butene by «stationary operation» and «periodic operation» are discussed below.

4.1. STATIONARY OPERATION (TABLE 1a)

The dependence of conversion X_{total} of 1-butene and the conversion X_{Ox} of butenes plus butadiene on reaction temperature for a fixed contact time of 0.2 s and butene inlet concentration of 0.8 vol % is shown in figure 3: X_{total} and X_{Ox} increase rapidly with

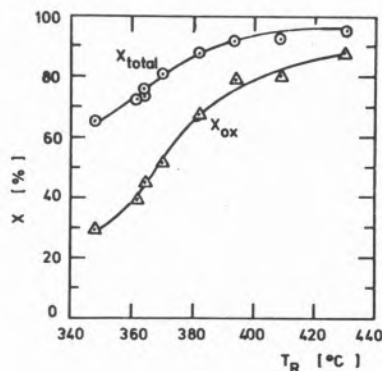


Fig. 3

Effect of reaction temperature T_R on conversion X (stationary operation)
 (conc. of 1-butene : 0.8 vol %, $\tau = 0.2$ s)

T_R in the region of lower temperatures but only slowly at higher temperatures; this, of course, is mainly due to the decrease of reaction rate with progressing conversion. However, assuming a positive reaction order (see below) total conversion should be

reached under the prevailing conditions at lower temperatures than indicated by the graph. A final explanation for this fact which might be caused by mass transfer limitations and/or deactivation of the catalyst at higher temperatures is still lacking.

Increasing the inlet concentrations of 1-butene at fixed reaction temperature and contact time results into lower conversion data; from this it can be derived that the overall reaction order with regard to 1-butene is less than 1. This could be explained by Langmuir-Hinshelwood type kinetics. An analogous conclusion can be drawn from those conversion results which were obtained at different contact times but fixed reaction temperature and inlet concentration of 1-butene. Not only the overall reaction order of the 1-butene conversion is less than 1 but also the reaction order of the formation of MA is less than 1 with respect to the butenes and/or butadiene as can be seen from the data obtained at various 1-butene inlet concentrations.

The yield and selectivity of the reaction towards MA being the main oxidation products rises at the expense of the intermediates, i. e. mainly 1-butenes and butadiene, with increasing temperature at constant inlet concentration and contact time as shown in figures 4a and 4b. The increase in yield and selectivity is, however, not primarily due to higher reaction temperatures but to higher conversion; this is exemplified by comparing the following results (see also table 1a):

T_R	[°C]	365		390/394	
C (1-butene)	[vol %]	0.8		0.8	
τ	[s]	0.2	0.39	0.1	0.2
X_{total}	[%]	76.5	94.3	69.0	92.4
S (MA)	[%]	33.2	40.5	34	37

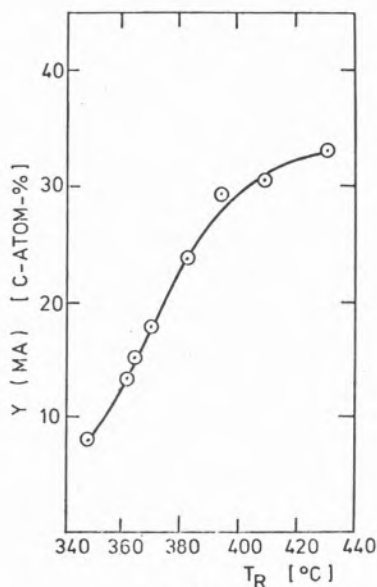


Fig. 4a

Effect of reaction temperature T_R on the yield Y of MA (stationary operation)
(conc. of 1-butene: 0.8 vol %, $\tau = 0.2$ s)

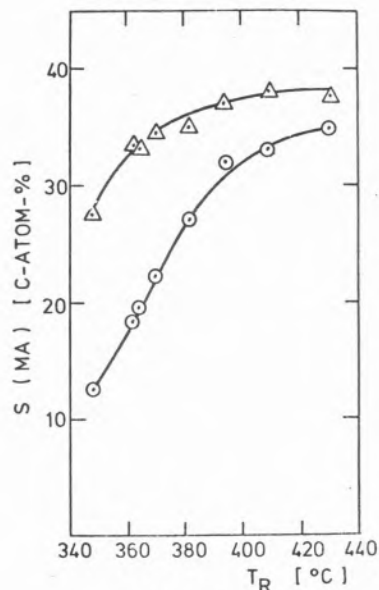


Fig. 4b

Effect of reaction temperature T_R on the selectivity S of MA (stationary operation)

(conc. of 1-butene: 0.8 vol %, $\tau = 0.2$ s)

○ Related to X_{total}

△ Related to X_{OX}

An increase of temperature has in the range investigated at the most only a small negative effect on the selectivity of MA as follows from an evaluation of the total of results listed in table 1a.

Growing inlet concentration of 1-butene has at otherwise comparable conditions a slight positive influence on $S(MA)$ it should be mentioned, that this effect is in the order of experimental error:

τ	[s]	0.2			
C (1-butene)	[vol %]	0.4	0.8	1.2	
T_R	[°C]	365	365	370	371
X_{total}	[%]	85.6	76.5	80.4	73.1
S (MA)	[%]	32.4	33.2	34.4	35.5

The results compiled in table 1a further show that the ratios of tr-2-butene to 1-butene and cis-2-butene to 1-butene amount for all experimental conditions to approximately 0.5 – this value, however, does not correspond to thermodynamic equilibrium. This can be construed as an indication that the ratio of the rate of formation and disappearance of cis- and tr-2-butene respectively is always equal to hence, that the activation energy of these reaction steps is of the same magnitude.

4.2. PERIODIC OPERATION (TABLE 1b)

The conversion X_{total} as well as X_{OX} is decreasing with increasing cycle time; (the exception from this tendency as observed for a cycle time of 3 s and a contact time of 0.24 s is probably due to experimental error). Although the total conversion is still of the same order of magnitude as by stationary operation X_{OX} becomes significantly smaller. The selectivity of oxidation towards MA is

strongly impaired by periodic operation as compared to the stationary procedure; the main undesired side products are CO and CO₂. At the greatest cycle time S(MA) is smallest. Obviously the catalyst changes its properties when the amount of oxygen associated with the catalyst is diminished by the reaction and hence, the valency of the vanadium probably decreases. At small cycle times (3 and 10 s) the amount of CO plus CO₂ is even greater than at comparable conditions of stationary operation. This may be interpreted in such a way that the activity of the catalyst increases for the oxidation of the butenes to CO and CO₂ and possibly also to the intermediates while it simultaneously becomes worse for the MA-formation when it is not reoxidized.

When the cycle time is lengthened the growing oxygen deficiency of the catalyst leads to a decrease of the oxygenation reaction at all.

A final explanation of the results discussed above is not possible at present and will be reserved to further experimentation. It seems, however, that there exists an optimum state of oxidation for the catalyst with respect to achieving a maximum of selectivity towards the formation of MA.

REFERENCES

1. M. AI, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3490 (1970).
2. L. S. AKIMOVO, B. R. SEREBRYAKOV and I. K. KOLCHIN, Neftekhimiya (Engl. transl.), 4, 545 (1971).
3. V. I. OSTROUSHKO, YU. D. KERNOS and I. I. IOFFE, Neftekhimiya (Engl. transl.) 12, 362 (1972).
4. R. NAKAMURA, K. KAWAI and Y. FUJIWARA, J. Catal. 34, 345 (1974).
5. H. KRAFT, Diplom-thesis, Ruhr-University Bochum (1976).

RESUMO

Estudou-se a oxidação catalítica do buteno-1 sobre V₂O₅/P₂O₅ num reactor catalítico de leito fixo a temperaturas entre 350 e 430 °C, com tempos de contacto de 0,1 a 0,45 s e concentrações iniciais de buteno entre 0,4 e 1,2 % (em volume). Em alguns ensaios variou-se periodicamente a concentração de oxigénio e do buteno-1 no gás vector (azoto), com períodos de 3, 10 e 60 segundos. Os resultados da oxidação em regime estacionário mostraram que a selectividade em relação ao anidrido maleico, produto principal da reacção,

- a) *Aumenta com a conversão atingindo no máximo aproximadamente 40 %;*
- b) *Não é influenciada significativamente pela temperatura, na zona estudada.*

Na oxidação cíclica, a selectividade do anidrido maleico baixava.

M. FARINHA PORTELA

Instituto Superior Técnico
Laboratório de Tecnologia Química
Av. Rovisco Pais
Lisboa 1
PORTUGAL

A OXIDAÇÃO PROFUNDA DO BUTENO-1 SOBRE CATALISADORES DE MOLIBDATO DE BISMUTO

I — Selectividades e cinética experimentais

THE DEEP OXIDATION OF 1-BUTENE OVER BISMUTH MOLYBDATE CATALYSTS

I — Experimental selectivities and kinetics

Apresentam-se neste trabalho resultados experimentais relativos à via parasita de oxidação profunda do buteno-1 sobre molibdato de bismuto às temperaturas de 300, 350, 393 e 420 °C. Tendo-se operado em condições de cinética inicial, para os tempos de contacto extremamente curtos que foram usados, o CO₂ foi o único produto de degradação mensurável.

As selectividades iniciais de formação de CO₂ são muito baixas e os valores encontrados para as temperaturas estudadas são todos inferiores a 5,5 %. Crescem com a pressão parcial de buteno-1 e decrescem com a temperatura.

As velocidades iniciais de formação, para pressão parcial de oxigénio constante, crescem com o teor de buteno-1 e mostram claramente tender para um patamar, em oposição com o constatado para as vias de oxidação desidrogenante e isomerização.

1. INTRODUÇÃO

A elevada selectividade dos catalisadores de óxidos de bismuto-molibdénio para a oxidação moderada do buteno-1 tem dado origem a que pouco se tenha estudado a reacção parasita de oxidação profunda. O estudo desta reacção tem contudo muito interesse científico e técnico. Por um lado, deve permitir compreender melhor o mecanismo de actuação daqueles catalisadores. Por outro lado, o conhecimento dos factores que influem na reacção e do modo como intervêm ajudará a estabelecer condições para a minimizar.

Os trabalhos de ADAMS e colaboradores (1), MAL'YAN e colaboradores (2) e ADZHAMOV e colaboradores (3) revelam que os produtos de oxidação profunda do buteno-1 derivam tanto directamente deste produto como do butadieno e de outros produtos secundários oxigenados através de reacções consecutivas. A 450 °C a oxidação profunda do butadieno desenvolve-se a velocidade comparável à da oxidação directa do buteno-1 a CO₂ (1).

Resultados publicados (1, 4, 5, 6) sobre a influência do tempo de contacto mostram que os rendimentos de CO₂ crescem com o tempo de contacto, tal como os dos outros produtos resultantes da reacção catalítica do buteno-1 sobre molibdatos de bismuto. A singularidade reside em que a derivada é também crescente com o tempo de contacto, o que não acontece com os restantes produtos. Esse comportamento dá lugar a que as selectividades de oxidação profunda sejam crescentes com o tempo de contacto (6). Em condições de cinética inicial, o único produto de oxidação profunda mensurável é o CO₂. Para tempos de contacto mais elevados começa a poder medir-se também a formação de CO e o comportamento deste último é semelhante ao do CO₂ (6).

Mantendo constantes todos os outros factores e fazendo variar a temperatura, a literatura indica que a selectividade dos produtos de oxidação profunda diminui até certa temperatura para passar depois a aumentar (1, 6, 7, 8).

Os valores publicados por MAL'YAN e colaboradores (2, 9) evidenciam que para pressões parciais constantes de buteno-1 as velocidades de formação de CO e CO₂ aumentam com a pressão parcial do oxigénio. Já não é tão fácil de visualizar do referido conjunto de valores, como variam essas velocidades com a percentagem de buteno-1 presente, visto que os resultados apresentados com essa finalidade vêm afectados por variações consideráveis do teor de butadieno presente. Contudo, alguns conjuntos reduzidos de valores válidos para essa análise parecem indicar que a velocidade de formação de CO₂ aumenta com a pressão parcial de buteno-1.

2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os valores experimentais reunidos no presente trabalho foram obtidos com uma instalação contínua de tipo clássico, em condições de cinética inicial, isto é, para conversões muito baixas, de tal modo que a influência dos produtos da reacção se pode considerar desprezável. As análises à entrada e saída do reactor foram realizadas por cromatografia em fase gasosa, com detector de condutibilidade térmica. A sensibilidade do detector e o volume de amostra usados eram tais que se obtinham picos válidos para análise quantitativa, com teores de CO₂ da ordem de grandeza do existente no ar. Verificou-se que para esses teores tão baixos a sensibilidade do detector ao CO₂ variava muito, o que obrigou à realização de calibrações antes e depois de cada experiência. Para teores mais altos

de CO₂ tal variação era consideravelmente menor. Os resultados de análises do catalisador por difracção de raios X e de ensaios de redução em termobalança levam a crer que a composição do catalisador usado neste corresponde a

Bi ₂ O ₃ , 2Mo ₃	70 %
Bi ₂ O ₃ , Mo ₃	30 %

Efectuaram-se experiências para verificar a eventual sensibilidade dos resultados a efeitos de difusão externa ou de difusão nos poros do catalisador. Para isso usaram-se as técnicas clássicas baseadas no emprego de diferentes pesos de catalisador para o mesmo tempo de contacto e de diferentes granulometrias de catalisador. Não se detectaram quaisquer efeitos difusionais. O diâmetro médio dos poros do catalisador ensaiado era aliás de 5000 Å.

O único produto de degradação mensurável nas condições do presente estudo era o CO₂. O óxido de carbono só intervinha para tempos de contacto sensivelmente maiores.

Nas figuras 1, 2, 3 e 4 é representada a evolução experimental das selectividades de formação de CO₂ para pressões parciais de oxigénio constantes e percentagens variáveis de buteno-1, às temperaturas de 300, 350, 393 e 420 °C.

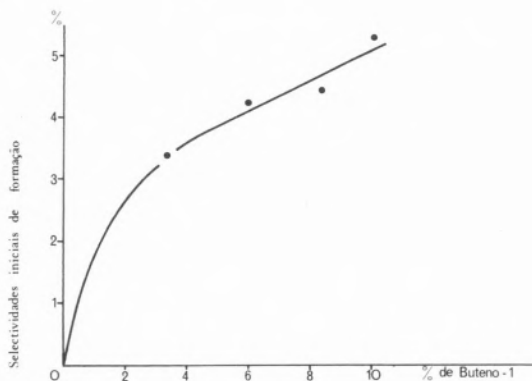


Fig. 1

Selectividades de formação de CO₂ – concentração de buteno-1
T = 300 °C 10,6% de O₂

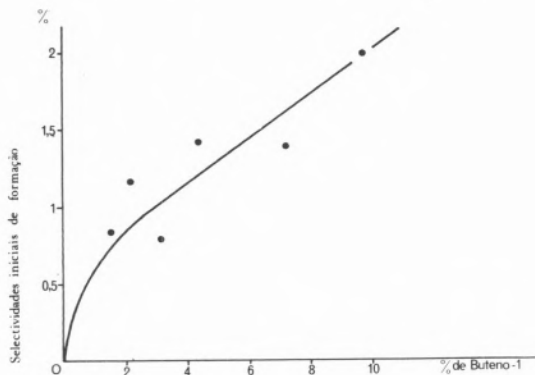


Fig. 2

Selectividades de formação de CO₂ – concentração de buteno-1
T = 350 °C 10,8% de O₂

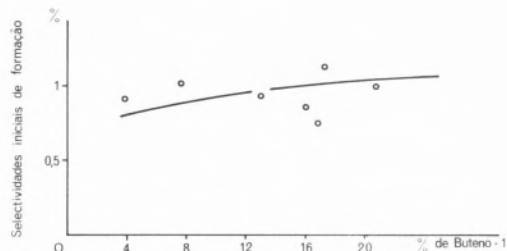


Fig. 3

Selectividades de formação de CO₂ – concentração de buteno-1
T = 393 °C 17,7% de O₂

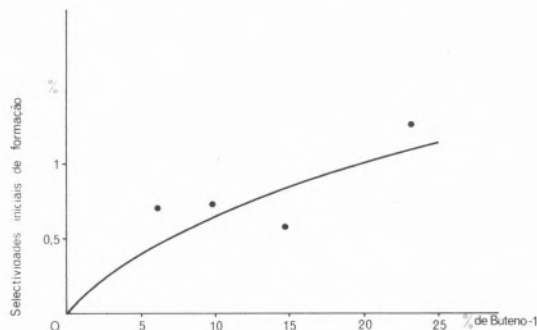


Fig. 4

Selectividades de formação de CO₂ – concentração de buteno-1
T = 420 °C 10,7% de O₂

Na figura 5 apresentam-se dados sobre selectividades obtidos a 393 °C para percentagem constante de buteno-1 e teores variáveis de oxigénio.

Pode ver-se na figura 6 a variação da selectividade do CO₂ com a temperatura, relativamente a duas misturas reaccionais com proporções de buteno-1 para oxigénio bem distintas.

As figuras 7, 8, 9 e 10 reúnem os valores experimentais da velocidade inicial de formação de CO₂ obtidos a 300, 350, 393 e 420 °C, para teores de oxigénio constantes e percentagens variáveis de buteno-1. A figura 11 regista os valores experimentais da mesma grandeza a 393 °C para pressão parcial de buteno-1 constante e percentagens variáveis de oxigénio.

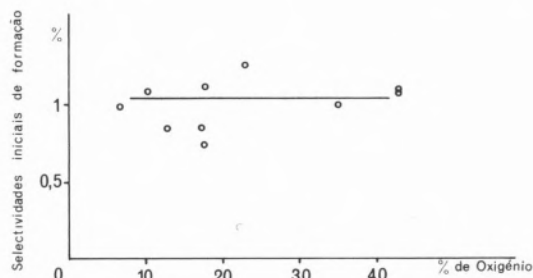


Fig. 5

Selectividades de formação de CO₂ – concentração de oxigénio
T = 393 °C 16,8% de C₄H₈

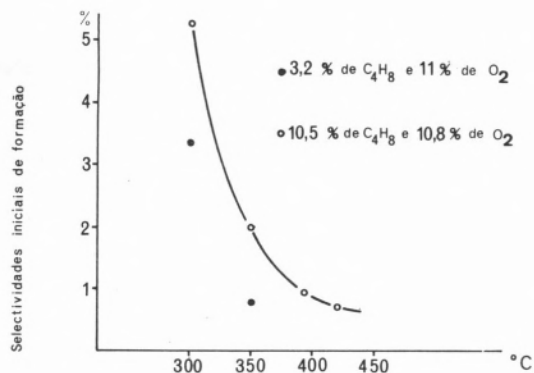


Fig. 6

Selectividades de formação de CO₂ – temperatura

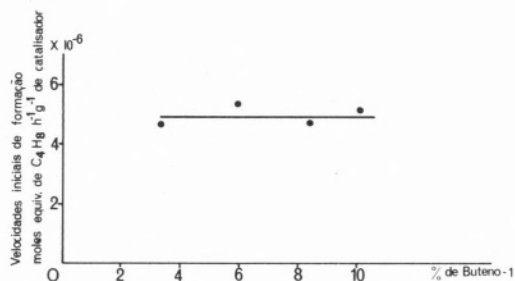


Fig. 7

Velocidades iniciais de formação de CO₂ – concentração de buteno-1
T = 300 °C 10,6% de O₂

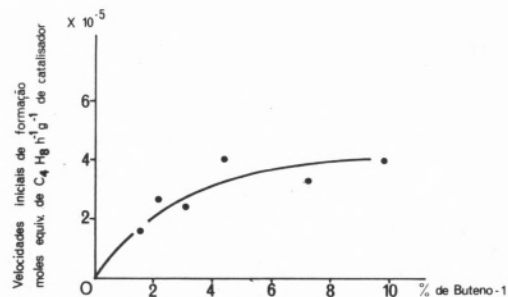


Fig. 8

Velocidades iniciais de formação de CO₂ – concentração de buteno-1
T = 350 °C 10,8% de O₂

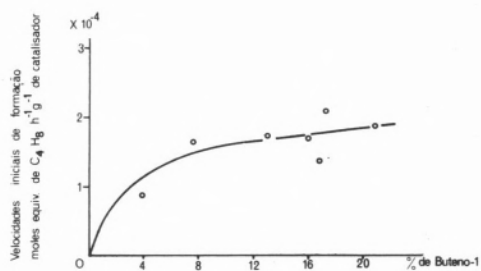


Fig. 9

Velocidades iniciais de formação de CO₂ – concentração de buteno-1
T = 393 °C 17,7% de O₂

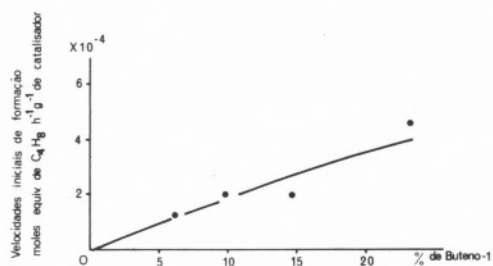


Fig. 10

Velocidades iniciais de formação de CO₂ – concentração de buteno-1
T = 420 °C 10,7% de O₂

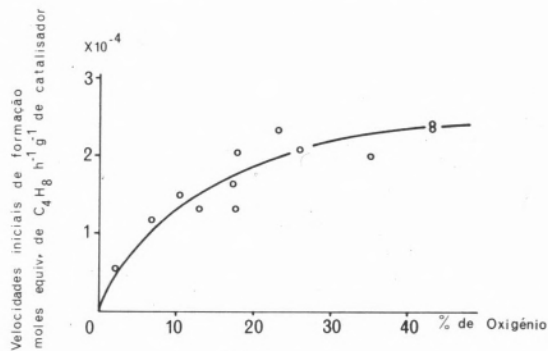


Fig. 11

Velocidades iniciais de formação de CO₂ – concentração de oxigênio
T = 393 °C 16,8% de C₄H₈

Dado que se trabalhou com conversões muito baixas e, consequentemente, que os teores de butadieno à saída do reactor eram diminutos, assim como os dos outros produtos susceptíveis de se degradarem, pode considerar-se que o anidrido carbónico medido provém apenas da degradação directa do buteno-1.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados apresentados nas figuras 1, 2, 3, 4 e 5 mostram que as selectividades iniciais de formação de CO₂ são muito baixas. Para as condições estudadas, elas são todas inferiores a 5,5%. As selectivi-

dades mais altas verificam-se para a temperatura mais baixa. Na zona de temperaturas estudadas (300 – 420 °C) as selectividades diminuem sempre com a temperatura, como se pode ver explicitamente na figura 6. O valor absoluto da derivada da selectividade em relação à temperatura diminui com esta última grandeza, e para 420 °C tudo parece indicar que na figura 6 se estará próximo do mínimo referido na literatura (1, 6, 7, 8).

No quadro 1 (8) podem ver-se as selectividades iniciais das principais vias reaccionais que concorrem com a degradação, referentes ao mesmo catalisador.

Quadro 1

Temperatura	Selectividades iniciais %		
	Butadieno	Buteno-2 cis	Buteno-2 trans
300	59,6	21,6	14,7
350	70,3	16,7	11,9
393	78,7	11,9	8,8
420	83,9	8,8	6,6

Portanto, em condições de cinética inicial, a degradação a CO₂ é uma via de importância relativa bastante reduzida.

As figuras 1, 2, 3 e 4 mostram que, para pressões parciais constantes de oxigénio, as selectividades de CO₂ crescem com o teor de buteno-1. Já não é tão fácil de discernir na figura 5 o efeito da pressão parcial de oxigénio, embora um aumento da percentagem de oxigénio pareça não afectar a degradação.

Tentou-se uma correlação entre a selectividade do CO₂ e a razão das pressões parciais de buteno-1 e oxigénio a 393 °C, temperatura para a qual se dispõe de mais ampla e adequada informação experimental, mas sem qualquer resultado.

As curvas experimentais da velocidade inicial de formação de CO₂, para teores de oxigénio constantes e percentagens variáveis de buteno-1 (figuras 7, 8, 9 e 10), indicam muito claramente que a velocidade começa por crescer com a percentagem de buteno-1 e tende depois para um patamar. Esse patamar é atingido tanto mais rapidamente quanto mais baixa é a temperatura. Este comportamento diferencia-se notoriamente do observado por NIWA e MURAKAMI (10) e pelo autor (6, 8, 11) usando métodos diferentes, para as reacções competitivas de oxidação desidrogenante e de isomerização. Com efeito, mesmo às mais baixas temperaturas não se observa qualquer máximo, embora se continue a verificar uma expansão da zona pseudolinéar inicial com a temperatura.

A curva de velocidade da figura 11, para pressão parcial constante de buteno-1 e percentagens variáveis de oxigénio, evidencia que a velocidade de degradação cresce com o teor de oxigénio, mas o seu andamento não diverge fundamentalmente do observado, nas mesmas circunstâncias, para as vias competitivas principais.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, C. R.; VOGEL, H. H.; MORGAN, C. Z.; ARMSTRONG, W. E., *J. Catal.* 3, 379-386 (1964).
- MAL'YAN, A. N.; BAKSHI, YU. M.; GEL'BSHTEIN, A. I., *Kinetika i Kataliz* Vol. 9, n.º 6, 1266-1273 (1968), tradução inglesa.
- ADZHAMOV, K. YU.; ALKHAZOV, T. G.; BELEN'KII, M. S.; LISOVSKII, A. E., *Kinetika i Kataliz* Vol. 9, n.º 6, 1279-1284 (1968), tradução inglesa.
- SEREBJAKOV, B. P.; KHITEVA, D. M.; MEKHTIEV, K. M.; DALIN, M. A., *Azerb. Khim. Zum.*, n.º 2, 25-31 (1966).
- TSAILINGOL'D, A. L.; PILIPENKO, F. S.; STEPANOV, G. A.; TYURYAYEV, I. YA., *Neftekhimiya*, 6, n.º 3, 367-373 (1966).
- PORTELA, M. F., Tese de Doutoramento, Lisboa (1971).
- BATIST, PH. A.; BOUWENS, J. F. H.; SCHUIT, G. C. A., *J. Catal.* 25, 1-11 (1972).
- PORTELA, M. F., A Isomerização e a Oxidação Catalíticas do Buteno-1 sobre Óxidos de Bismuto-Molibdénio, Lisboa (1973).
- MAL'YAN, A. N.; BAKSHI, YU. M.; GEL'BSHTEIN, A. I., *Kinetika i Kataliz* Vol. 9, n.º 3, 585-594 (1968), tradução inglesa.
- NIWA, M.; MURAKAMI, Y., *J. Catal.* 27, 26-33 (1972).
- PORTELA, M. F.; MONTARNAL, R.; BOUTRY, P., para ser publicado.

ABSTRACT

Experimental results, concerning the temperatures of 300, 350, 393 and 420 °C, on the parasitical reaction path of deep oxidation of 1-butene over bismuth molybdate, are presented in this paper. For the very short contact times used, CO₂ was the sole measurable degrading product.

The initial selectivities of CO₂ formation are very low and the values found for the studied temperatures are all lower than 5,5%. Furthermore, they increase as the partial pressure of 1-butene increases, and decrease with increasing temperature.

Plots of the initial rate of CO₂ formation, for constant partial pressure of oxygen, versus variable partial pressure of 1-butene, show that the rate starts increasing with 1-butene pressure and afterwards tends to become independent of it. This contrasts with what was observed with oxidative dehydrogenation and isomerization.

M. FARINHA PORTELA

Instituto Superior Técnico
Laboratório de Tecnologia Química
Av. Rovisco Pais
Lisboa 1
PORTUGAL

A OXIDAÇÃO PROFUNDA DO BUTENO-1 SOBRE CATALISADORES DE MOLIBDATO DE BISMUTO

II – Cinética e mecanismo

THE DEEP OXIDATION OF 1-BUTENE OVER BISMUTH MOLYBDATE CATALYSTS

II – Kinetics and mechanism

Com base num mecanismo estabelecido em trabalhos anteriores para a oxidação desidrogenante e isomerização do buteno-1 sobre óxidos de bismuto-molibdénio, em dados da literatura, e em valores experimentais apresentados a este Simpósio noutra comunicação, propõe-se um mecanismo para a via parasita de oxidação profunda da olefina a CO₂ sobre os mesmos catalisadores em condições de cinética inicial. A hipótese fundamental é que o CO₂ resultará do ataque do buteno-1 fortemente adsorvido sobre centros activos reduzidos do catalisador, com intervenção do oxigénio gasoso.

Do mecanismo proposto pôde derivar-se uma equação cinética para a formação de CO₂. Calcularam-se as constantes dessa equação por regressão não linear às temperaturas de 300, 350, 393 e 420 °C. A equação revelou-se em acordo satisfatório com os dados experimentais disponíveis, relativos a uma larga zona de condições.

1. INTRODUÇÃO

Adsorvendo sucessivamente a 220–240 °C sobre um catalisador de óxidos de bismuto-molibdénio uma mistura de butenos normais e uma mistura de butenos normais marcados com ¹⁴C, ZIMIN e YANOVSKI (1) não observaram nenhuma troca isotópica entre os butenos previamente adsorvidos e os butenos subsequentes. Ao aumentarem a temperatura, para provocar a desorção, obtiveram em todos os casos apenas CO₂ e CO, o que os levou a admitir que nos centros do catalisador que adsorvem fortemente os butenos se verifica oxidação profunda.

Em trabalho anterior (2), tivemos ocasião de relatar os resultados de injeções sucessivas de buteno-1 puro a 400 °C num micro-reactor cromatográfico carregado com molibdato de bismuto. Constatou-se que na saída do reactor, mesmo sem oxigénio, se obtinham butadieno (predominante), buteno-2 cis, buteno-2 trans e CO₂, em acordo com o observado também por outros autores (3, 4). Submetendo depois o catalisador tratado deste modo a injeções de oxigénio puro, apenas se notou à saída do reactor oxigénio não convertido e CO₂. Não se detectaram quaisquer vestígios de hidrocarbonetos.

Com uma técnica de injeção separada, sucessiva e periódica de buteno-1 e oxigénio, NIWA e MURAKAMI (5, 6) observaram que os produtos de oxidação parcial e isomerização da olefina se formavam durante os períodos de admissão da olefina, e que 80 % do CO₂ produzido aparecia durante a admissão do oxigénio. Concluíram, como nós já havíamos sugerido anteriormente através do constatado durante as experiências de catálise cromatográfica mencionadas acima, que a olefina adsorvida fortemente reage com o oxigénio gasoso, produzindo óxidos de carbono.

A referência a dois tipos possíveis de adsorção de olefinas – uma fraca e outra forte –, sobre catalisadores constituídos por óxidos, encontra-se em vários trabalhos (7, 10). A adsorção forte foi também observada por BELOUSOV e GERSHINGORINA (11), para o caso do propileno sobre vários óxidos, os quais lhe atribuíram a diminuição verificada nas actividades em regime estacionário dos catalisadores estudados, relativamente às actividades iniciais. Na mesma ordem de ideias, PEACOCK e colaboradores (12) emitiram a opinião de que o aumento da redução da superfície do catalisador pela olefina, dentro de certos limites, favorece essa adsorção forte. Por sua vez esta aumentaria a velocidade de formação de óxidos de carbono, por enfraquecer as ligações carbono-carbono, e facilitar desse modo o ataque pelo oxigénio da fase gasosa.

Em trabalho recente, BORESKOV e colaboradores (13) anotam ter sido constatada, por um método de termodesorção, a existência de dois tipos de adsorção de propileno sobre a superfície de um catalisador de óxido cúprico – um tipo reversível com ligação fraca, e um outro envolvendo uma espécie fortemente ligada, a qual se desorve com decomposição. Dizem ter estabelecido que a espécie fracamente adsorvida, que pode ser representada por complexos σ ou π – alílicos, é capaz de ser convertida em acroleína, enquanto a espécie fortemente adsorvida é convertida em produtos de oxidação completa. No referido trabalho os mesmos autores chegam a conclusões idênticas para o caso da oxidação catalítica do propileno sobre óxidos de cobre-magnésio.

2. MECANISMO E EQUAÇÃO CINÉTICA

Em trabalho anterior (14), propusemos um mecanismo para a

oxidação moderada e para a isomerização do buteno-1 sobre molibdato de bismuto. Com base nesse mecanismo pudemos derivar expressões cinéticas para a formação de butadieno e de butenos-2, que provaram estar de acordo com dados colhidos numa larga gama de condições experimentais. Nessa análise estabeleceu-se, para condições estacionárias, entre a concentração de centros activos do catalisador oxidados C_O (envolvendo cada um deles um catião molibdénio oxidado), e a concentração de centros activos reduzidos C_{B_1} (integrando cada um deles um catião molibdénio reduzido) sobre os quais o buteno-1 se encontraria fortemente adsorvido, a seguinte correlação

$$\frac{C_O}{kP_{O_2}} = \frac{C_{B_1}}{k'P_{B_1}^2} \quad (1)$$

válida para cinética inicial, quando a acção dos produtos da reacção é desprezável. P_{B_1} e P_{O_2} representam as pressões parciais de buteno-1 e oxigénio, e k e k' constantes. Pudemos também concluir que, se for L a concentração total dos centros activos, podíamos pôr

$$\frac{C_O}{kP_{O_2}} = \frac{C_{B_1}}{k'P_{B_1}^2} = \frac{C_O + C_{B_1}}{kP_{O_2} + k'P_{B_1}^2} \approx \frac{L}{kP_{O_2} + k'P_{B_1}^2} \quad (2)$$

Destas correlações tira-se que a concentração de centros activos reduzidos C_{B_1} , sobre os quais o buteno-1 se encontraria fortemente adsorvido, vem dada por

$$C_{B_1} = \frac{L P_{B_1}^2}{k_2 P_{O_2} + P_{B_1}^2} \quad (3)$$

com $k_2 = \frac{k}{k'}$.

Se admitirmos que o anidrido carbónico formado em condições de cinética inicial resulta do ataque do buteno-1 fortemente adsorvido pelo oxigénio gasoso, pode derivar-se para a velocidade de formação de CO_2 a seguinte expressão

$$r = k'' C_{B_1} P_{O_2}^n = \frac{k_1 P_{B_1}^2 P_{O_2}^n}{k_2 P_{O_2} + P_{B_1}^2} \quad (4)$$

em que n é um expoente com valor a precisar e $k_1 = L k''$. Esta expressão está de acordo com o resultado experimental por nós apresentado neste Simpósio em comunicação anterior, segundo o qual, para pressões parciais de oxigénio constantes e percentagens de buteno-1 variáveis, a velocidade de formação de CO_2 tende para um patamar com o aumento do teor de buteno-1. Este comportamento diverge do que havíamos observado para as vias de oxidação moderada e isomerização, em que nas mesmas circunstâncias se constata um máximo (2, 14).

Fazendo uso de dados por nós obtidos em experiências cinéticas relativas a uma larga zona de condições, a maior parte dos quais foi apresentada em comunicação anterior neste Simpósio, calcularam-se as constantes da equação (4) nos casos de $n = 1/2$ e $n = 1$, para as temperaturas de 300, 350, 393 e 420 °C por regressão linear. Com base nos valores calculados desse modo, aplicaram-se os métodos de regressão não linear de MARQUARDT e GAUSS (15), que conduziram a valores coincidentes para as

constantes cinéticas referentes a todas as temperaturas estudadas.

As constantes calculadas para os dois modelos são positivas, como o exigem as hipóteses de mecanismo de partida. É de notar que a aplicação da regressão não linear proporcionou notável melhoria no ajustamento dos modelos aos valores experimentais, relativamente ao obtido a partir do método de regressão linear. Verificou-se que para as temperaturas de 300, 350 e 393 °C a soma dos quadrados dos desvios é sempre menor com $n = 1/2$ na equação (4). Apenas para 420 °C a equação com $n = 1$ proporciona melhor concordância com os dados experimentais, mas mesmo neste caso a diferença entre os dois modelos é muito reduzida.

Como a equação (4) com $n = 1/2$ dá lugar a melhor ajustamento aos dados experimentais disponíveis para três das quatro temperaturas estudadas, às quais corresponde o maior volume de informação experimental, retivemos como correcto o modelo mecanístico que está na base daquela equação.

Os valores das constantes calculadas para a equação (4) com $n = 1/2$, por regressão não linear, foram reunidos no quadro seguinte:

Temperatura °C	k_1 moles equivalentes de buteno-1/ /h atm ^{1/2} g de catalisador	k_2 atm
300	$1,47 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-3}$
350	$1,15 \times 10^{-4}$	$3,73 \times 10^{-3}$
393	$4,22 \times 10^{-4}$	$1,85 \times 10^{-2}$
420	$1,10 \times 10^{-3}$	$9,43 \times 10^{-2}$

Nas figs. 1 e 2 podem ver-se as representações dos logaritmos naturais das constantes k_1 e k_2 em função do inverso da temperatura absoluta. Verifica-se que os valores da constante k_1 obedecem a uma lei de Arrhenius com energia de activação igual a 28800 cal.mole⁻¹. Os valores da constante k_2 para as temperaturas de 350, 393 e 420 °C mostram alinhar-se também segundo uma lei de Arrhenius com energia de activação igual a 38000 cal.mole⁻¹, mas aparentemente o valor a 300 °C apresenta-se como ponto aberrante.

Nas figs. 3, 4, 5 e 6 mostram-se representações gráficas da equação (4) com $n = 1/2$, para valores constantes da pressão parcial de oxigénio e teores variáveis de buteno-1, em paralelo com os valores

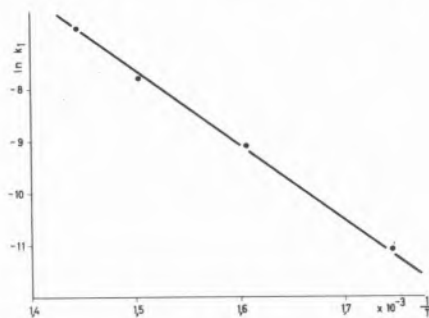


Fig. 1
Gráfico de Arrhenius $\ln k_1 = \varphi \left(\frac{1}{T} \right)$

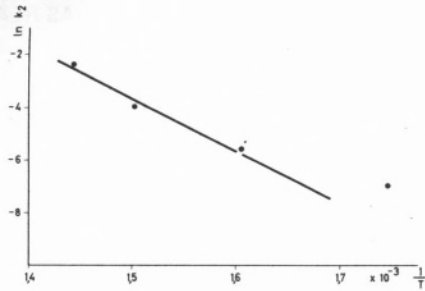


Fig. 2

Gráfico de Arrhenius $\ln k_2 = \varphi \left(\frac{1}{T} \right)$

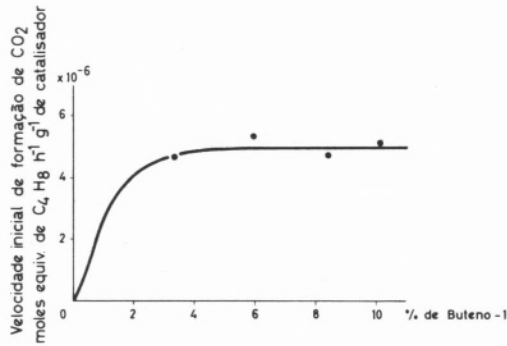


Fig. 3

Representação gráfica da equação (4)
 $T = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ 10,6% de O_2

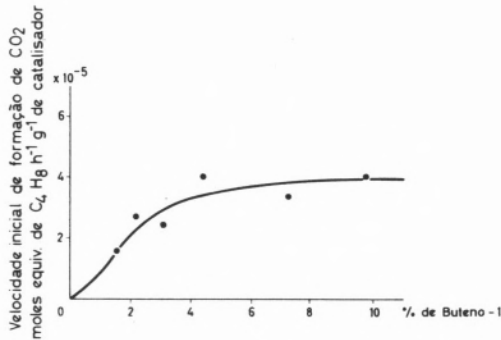


Fig. 4

Representação gráfica da equação (4)
 $T = 350 \text{ } ^\circ\text{C}$ 10,8% de O_2

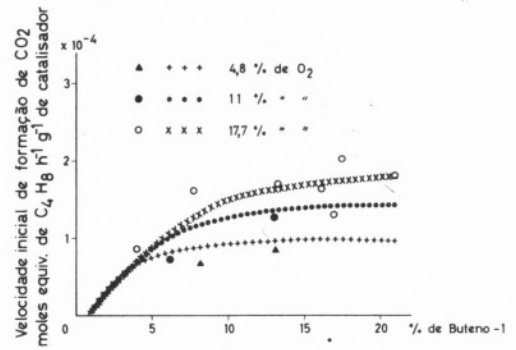


Fig. 5

Representação gráfica da equação (4)
 $T = 393 \text{ } ^\circ\text{C}$

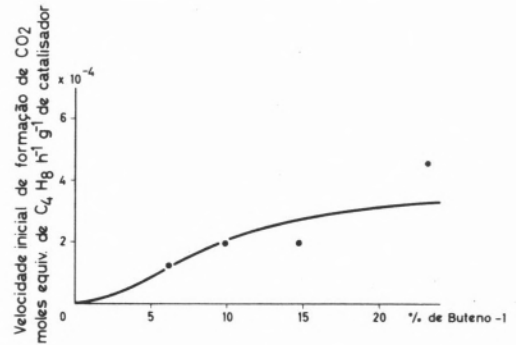


Fig. 6

Representação gráfica da equação (4)
 $T = 420 \text{ } ^\circ\text{C}$ 10,7% de O_2

experimentais da velocidade de formação de CO_2 , relativos às quatro temperaturas estudadas. Na fig. 7 pode ver-se uma representação da mesma natureza, para percentagens constantes de buteno-1 e teores variáveis de oxigénio. A concordância dos valores calculados com os dados experimentais, nas referidas figuras, apresenta-se bastante satisfatória.

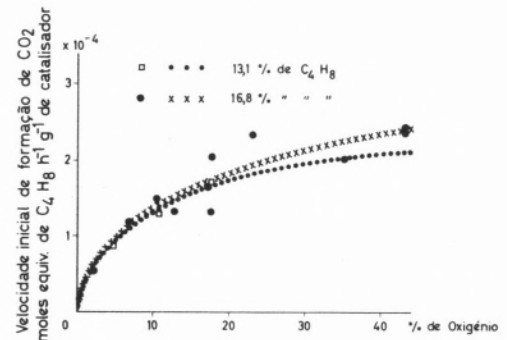


Fig. 7

Representação gráfica da equação (4)
 $T = 393 \text{ } ^\circ\text{C}$

Tem interesse notar que, de acordo com a equação (4) com $n = 1/2$, as curvas da velocidade de formação de CO_2 , para pressões parciais

constantes de oxigénio, apresentam um ponto de inflexão para

$$P_{B_1} = \sqrt{\frac{k_2}{3}} P_{O_2}^{1/2} \quad (5)$$

e um mínimo para $P_{B_1} = 0$. Por sua vez para pressões parciais constantes de buteno-1 aquela grandeza passa por um máximo para

$$P_{O_2} = \frac{P_{B_1}^2}{k_2} \quad (6)$$

Porém, dado o baixo valor de k_2 esse máximo não pode aparecer nas curvas apresentadas para 393 °C, como é fácil de ver.

Tendo em atenção o andamento das curvas experimentais das velocidades de formação de CO₂ com as pressões parciais de buteno-1 e oxigénio, ensaiaram-se também as seguintes expressões para a equação cinética

$$r = \frac{k_1 P_{B_1}^2 P_{O_2}^{1/2}}{k_2 P_{O_2}^{1/2} + P_{B_1}^2} \quad (7)$$

$$r = \frac{k_1 P_{B_1}^2 P_{O_2}}{k_2 P_{O_2}^{1/2} + P_{B_1}^2} \quad (8)$$

$$r = \frac{k_1 P_{B_1} P_{O_2}}{k_2 P_{O_2} + P_{B_1}} \quad (9)$$

$$r = \frac{k_1 P_{B_1} P_{O_2}^{1/2}}{k_2 P_{O_2}^{1/2} + P_{B_1}} \quad (10)$$

$$r = \frac{k_1 P_{B_1} P_{O_2}}{k_2 P_{O_2}^{1/2} + P_{B_1}} \quad (11)$$

Calcularam-se igualmente as constantes cinéticas por regressão linear e tomaram-se os valores obtidos como ponto de partida para análises por regressão não linear com os métodos de MARQUARDT e GAUSS. Todas estas equações proporcionaram nitidamente pior acordo com os dados experimentais do que a equação (4) com $n = 1/2$, para as temperaturas de 300, 350 e 393 °C. A 420 °C algumas dessas equações concordam ligeiramente melhor com os dados experimentais. Dado, porém, que a 420 °C o volume de informação experimental disponível para a velocidade de formação de CO₂ é comparativamente reduzido, não se tem tal facto como significativo.

3. COMPARAÇÕES COM AS OUTRAS VIAS REACCIONAIS E DISCUSSÃO

Considerando os mecanismos propostos em trabalho anterior (14) para a oxidação desidrogenante e para a isomerização do buteno-1 sobre molibdato de bismuto, e o mecanismo agora desenvolvido para a oxidação profunda, verifica-se que a constante k_2 aparece nas equações cinéticas das três vias reaccionais. São por isso de comparar os valores calculados independentemente a partir dos dados experimentais relativos às primeiras reacções e à última. É interessante notar que:

- Os valores de k_2 são sistematicamente mais baixos, para todas as temperaturas estudadas, quando obtidos a partir da oxidação profunda.
- O andamento geral dos gráficos de Arrhenius da referida constante é o mesmo, qualquer que seja o modo como esta constante foi calculada; particularmente ambos mostram um ponto aberrante do mesmo tipo para 300 °C (2, 14).
- As energias de activação, calculadas a partir dos valores de k_2 a 350, 393 e 420 °C, que nos gráficos de Arrhenius se dispõem em rectas, apresentam o valor praticamente igual de 38000 cal. mole⁻¹, qualquer que seja a proveniência dos dados experimentais que serviram de base ao cálculo de k_2 .

Este último facto implica que se pode tomar o quociente dos valores de k_2 , obtidos pelas duas vias, como constante com a temperatura. Por outro lado, o valor mais alto obtido a 300 °C para a referida constante, em relação à lei de Arrhenius, e qualquer que seja o modo como ela é calculada, é interpretável à luz do modelo proposto. Com efeito, tal constante é na realidade função de uma soma de constantes cinéticas (14). Às temperaturas mais elevadas que foram objecto de estudo, haveria constantes nessa soma com valores desprezáveis em face dos de outras. À temperatura mais baixa tal não aconteceria e essa seria a razão do aparente desajuste.

A posse de equações cinéticas para as principais vias reaccionais que se desenvolvem sobre o catalisador, permite deduzir uma correlação para as selectividades iniciais de oxidação profunda, em função das pressões parciais de buteno-1 e oxigénio, da seguinte forma:

$$s_{CO_2} = \frac{k_1 P_{B_1} (C_2 P_{O_2} + P_{B_1}^2)}{C_1 P_{O_2}^{1/2} (k_2 P_{O_2} + P_{B_1}^2)} \quad (12)$$

em que C_1 e C_2 constantes da equação de velocidade de reacção do buteno-1. A representação gráfica dessa correlação nas figs. 8, 9, 10, 11 e 12, em paralelo com os valores experimentais, patenteia um acordo muito aceitável.

É de referir que trabalhos de KEULKS, (16, 17), o qual para o efeito usou ¹⁸O₂, sugerem que o oxigénio incorporado no CO₂ provém do catalisador. Este facto, à primeira vista surpreendente, é contudo conciliável, em nossa opinião, com os factos anteriormente relatados que parecem apontar para a formação de CO₂ como resultado directo do ataque da olefina fortemente adsorvida pelo oxigénio gasoso. Na verdade, a adsorção do oxigénio gasoso e a sua subsequente integração na rede cristalina do catalisador podem ir buscar electrões necessários à sua efectivação aos centros activos reduzidos onde a olefina está fortemente adsorvida. Tal circunstância favoreceria uma transferência de carga da olefina para o catião

molibdénio do centro reduzido, que induziria o ataque da olefina por aniões oxigénio circundantes. Nessa perspectiva a presença de oxigénio gasoso dá lugar à formação de condições que conduzem à degradação da olefina fortemente adsorvida pelo oxigénio do catalisador.

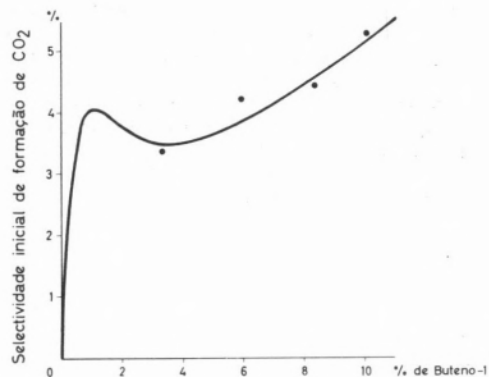


Fig. 8

Representação gráfica da correlação analítica
Selectividade de formação de CO_2 – concentração de buteno-1
 $T = 300^\circ C$ 10,6% de O_2

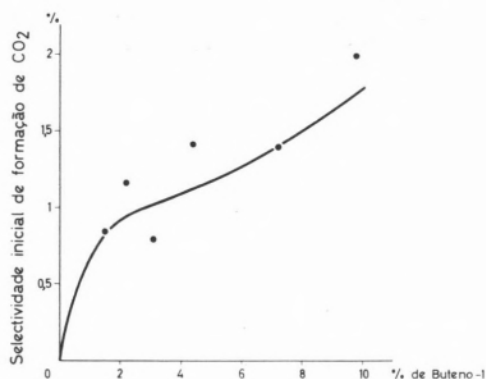


Fig. 9

Representação gráfica da correlação analítica
Selectividade de formação de CO_2 – concentração de buteno-1
 $T = 350^\circ C$ 10,8% de O_2

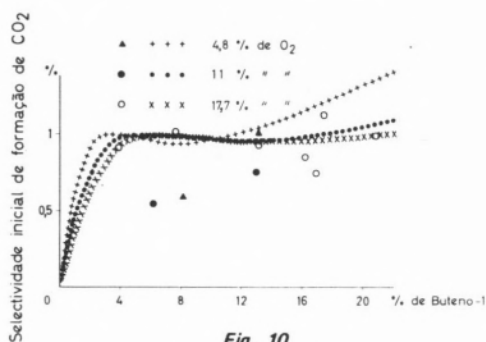


Fig. 10

Representação gráfica da correlação analítica
Selectividade de formação de CO_2 – concentração de buteno-1
 $T = 393^\circ C$

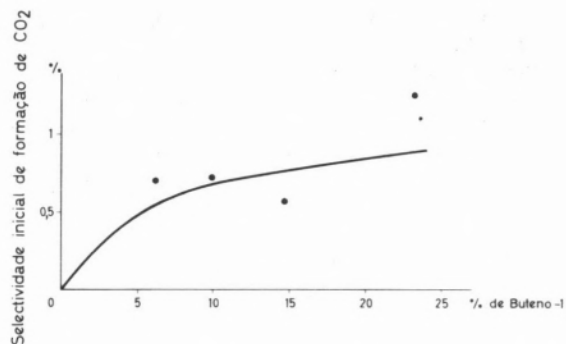


Fig. 11

Representação gráfica da correlação analítica
Selectividade de formação de CO_2 – concentração de buteno-1
 $T = 420^\circ C$ 10,7% de O_2

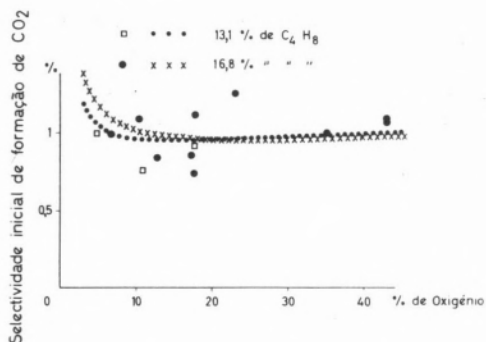


Fig. 12

Representação gráfica da correlação analítica
Selectividade de formação de CO_2 – concentração de oxigénio
 $T = 393^\circ C$

BIBLIOGRAFIA

- ZIMIN, R. A., YANOVSKII, M. I., Kinetika i Kataliz, Vol. 8, 4, 936–939 (1967).
- PORTELA, M. F., Tese de Doutoramento, Lisboa (1971).
- ZIMIN, R. A., ROGINSKII, S. Z.; YANOVSKII, M. I., Neftekhimiya, 6, n.º 3, 374–379 (1966).

4. KEIZER, K., BATIST, P. H.; SCHUIT, G. C. A., J. Catal. 15, 256-266 (1969).
5. NIWA, M.; MURAKAMI, Y., J. Catal. 26, 359-369 (1972).
6. NIWA, M.; MURAKAMI, Y., J. Catal. 27, 26-33 (1972).
7. DERLJUKOVA, L. E.; KRYLOVA, A. V.; MARGOLIS, L. YA, Kinetika i Kataliz, Vol. 8, n° 2, 421-427 (1967).
8. KRYLOVA, A. V.; DERLJUKOVA, L. E.; MARGOLIS, L. YA, Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol. 178, n° 3, 610-613 (1968).
9. POPESCU, A.; CIOC, N, Intern. Chem. Engineering, Vol. 8, 3, 492-502 (1968).
10. KRYLOVA, A. V.; VORO'EVA, G. A.; MARGOLIS, L. YA, Otravlevoe Soveshch. (1969) (Pub. 1970), 126-132, Chem. Abstracts, Vol. 75, n° 9 (1971).
11. BELOUSOV, V. M.; GERSHINGORINA, A. V., Preprint 23 of the 4th Int. Congr. on Catalysis, Moscow (1968).
12. PEACOCK, J. M.; PARKER, A. J.; ASHMORE, P. G.; HOCKEY, J. A., J. Catal. 15, 398-406 (1969).
13. MIKHAL'CHENKO, V. G.; SOKOLOVSKII, V. D.; BORESKOV, G. K.; DAVYDOV, A. A.; FILIPPOVA, A. A.; YUR'EVA, T. M., Intern. Chem. Engineering, Vol. 15, n° 3, 441-443 (1975).
14. PORTELA, M. F., A Isomerização e a Oxidação Catalíticas do Buteno-1 sobre Óxidos de Bismuto-Molibdénio, Lisboa (1973).
15. BARD, Y., Nonlinear Parameter Estimation, Academic Press, New York and London (1974).
16. KEULKS, G. W., J. Catal. 19, 232-235 (1970).
17. KEULKS, G. W.; KRENZKE, L. D., Preprints of the Sixth International Congress on Catalysis, London (1976).

ABSTRACT

Based on a mechanism established in former studies for the oxidative dehydrogenation and isomerization of 1-butene over bismuth-molybdenum oxides on literature, and on experimental data presented at this Symposium in another paper, a mechanism for the parasitical reaction path of direct deep oxidation of the olefin to CO₂ over the same catalysts is proposed. The fundamental hypothesis is that CO₂ would come from the attack of 1-butene strongly adsorbed on the catalyst reduced sites, with intervention of gaseous oxygen.

From the proposed mechanism a rate equation was derived for the CO₂ formation. Kinetic constants were calculated using non-linear regression for the temperatures of 300, 350, 393 and 420 °C. Such equation provided satisfactory agreement with available experimental data, acquired on a large zone of conditions.

DISCUSSÃO

MARCOS ROSA-BRUSSIN : Dado que el rango de temperatura estudiado es grande, quisiera saber si encontraron variaciones en el modelo cinético más probable, al evaluar sus resultados con la técnica de regresión no lineal.

M. FARINHA PORTELA : Para a temperatura mais elevada que se estudou (420 °C) alguns dos outros modelos ensaiados concordam ligeiramente melhor com os dados experimentais. Dado porém que para aquela temperatura contámos com um conjunto de valores experimentais reduzido, obtido em condições muito mais severas de análise, não se teve tal desajuste como significativo.

PAOLO CIAMBELLI*
SILVESTRO CRESCITELLI**
VINCENZO DE SIMONE*
GENNARO RUSSO**
RAFFAELE VALENTINO*

*Istituto Chimico, Università di Napoli
**Istituto di Chimica Industriale e Impianti Chimici
Università di Napoli
ITALIA

CATALYTIC AND ADSORPTIVE PROPERTIES OF METAL OXIDES CATALYSTS IN THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE

PROPRIEDADES CATALÍTICAS E ADSORTIVAS DE ÓXIDOS METÁLICOS USADOS NA DESIDROGENAÇÃO OXIDANTE DO ETILBENZENO

The activity of γ -alumina and of catalysts containing various percentages of molybdenum oxide supported on γ -alumina in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene was checked.

Experiments were carried out in a tubular flow reactor at a temperature of 400 °C, with different contact times.

Ethylbenzene initial conversion changes from 2% on γ -alumina to 32% on 22% MoO₃ on γ -alumina catalyst. Selectivity to styrene is between 71% and 84% on the catalysts tested.

The catalysts with more than 8.5% of MoO₃ on γ -alumina show a decrease in activity with run time.

Conversion and selectivity data allow us to confirm that the γ -alumina behaves as a catalyst in the oxydehydrogenation of ethylbenzene and to attribute a prevalent role to molybdenum oxide in comparison to other oxides contained in the catalysts.

The adsorption of reagents and products on these catalysts was investigated to clarify their interaction with different active centers on the catalyst surface.

Adsorption isotherms were determined for temperatures between 200 and 300 °C and for partial pressures up to 120 mm Hg. The isosteric heats of adsorption were also computed from the corresponding isotherms.

1. INTRODUCTION

In previous papers it has been reported that γ -alumina acts as a catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene (1) and that industrial catalysts like Molybdenum-Cobalt oxides or Molybdenum-Nickel oxides supported on γ -alumina show higher activities (conversions up to 45%) and higher selectivities to styrene (up to 80%) (2,3).

To elucidate the behaviour of these catalysts and to get catalysts with improved activity and selectivity, catalysts have been prepared in laboratory by impregnating a commercial alumina with different amounts of Molybdenum oxide.

This paper reports some results obtained in testing the activity of these catalysts. Moreover, the adsorption characteristics of ethylbenzene and styrene on the same catalysts are reported and related to the conversion and selectivity data.

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. CATALYSTS

The catalysts were prepared by impregnating Ketjen CK-300 active alumina, which has a surface area of 187 m²/g and a pore volume of 0.50 cc/g. Samples (200 \pm 300 μ) containing Molybdenum oxide in the range from 3 to 21.8% (by weight) were obtained using solutions of (NH₄)₆ Mo₇O₂₄ · 4H₂O of different concentrations. After drying at 120 °C for 12 hours, the catalysts were calcined at 700 °C for 18 hours.

Catalysts were analyzed for molybdenum content by a gravimetric method (4).

Reference to the various samples will be made by giving their nominal composition as wt. % MoO₃.

Surface areas were measured by a flow apparatus (B. E. T. method) Perkin-Elmer Sorptometer 212D.

X-ray powder analysis was carried out on a standard Philips X-ray diffractometer PW 1050/1051/4082 equipped with a Geiger counter. Cu K α radiation (λ = 1.5418 Å) was used.

2.2. APPARATUS AND PROCEDURE

The apparatus used for testing catalyst conversion and selectivity is described in details elsewhere (2). The reactor was a pyrex glass tube kept at uniform and constant temperature by a bath of fused salts. The catalyst, whose weight varied from 1 to 4 g, was diluted with inert solids («Norton» Macroport) to improve the temperature control.

The ethylbenzene was fed by a minipump while the oxygen-nitrogen mixture was taken from a cylinder.

The products from the reactor were condensed in a trap at liquid nitrogen temperature and analyzed for the determination of the aromatic compounds. Upstream the trap a small flow of the products was diverted to determine the oxygen, carbon mono- and di-oxide contents. Both the analyses were carried out by gas-chromatography with the procedures presented in (2).

All the reaction runs here reported were carried out at a temperature of 400 °C, inlet molar fraction of both ethylbenzene and oxygen 0.1 with contact times of 10 and 25 g/mole of ethylbenzene/h.

The adsorption characteristics of ethylbenzene and styrene were

tested by chromatographic method with the procedure detailed elsewhere (5). For adsorption measurements chromatographic columns filled with samples of catalyst from 1.7 to 2.6 g were used. The measurements were made at temperatures ranging from 200° to 300° with hydrocarbon partial pressures up to 120 mm Hg.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

3.1. CATALYST CHARACTERIZATION

Molybdenum oxide percentage and surface area of the catalysts tested are reported in table 1.

Table 1
Characteristics of MoO₃/Al₂O₃ catalysts

Catalysts	MoO ₃ , wt. %	Surface area, m ² /g
Al CK 300	—	187
Al Mo 3	3.0	184
Al Mo 6	5.8	180
Al Mo 9	8.5	167
Al Mo 12	10.8	127
Al Mo 15	12.8	136
Al Mo 20	16.8	137
Al Mo 25	21.8	163

Surface areas decrease by increasing the molybdenum content for all catalyst but the AlMo 25.

X-ray powder for the catalysts containing less than 12,8% of molybdenum oxide show the signals from γ -alumina only. The spectra of the samples AlMo 15, AlMo 20, AlMo 25 indicate the presence of Al₂(MoO₄)₃ in amounts increasing with the molybdenum content.

3.2. CATALYST ACTIVITY

The main product of the reactions on the γ -alumina and on all the molybdenum oxide supported catalysts is the styrene. The by-products observed are carbon mono- and di-oxide, and to less extent, benzene, benzaldehyde and benzofurane.

In figure 1 the total conversion of ethylbenzene is reported against the amount of ethylbenzene fed per gram of catalyst, for a contact time of 10 g/gmole/h. It appears that the Molybdenum oxide percentage has a large effect on the activity and on the «aging» of the catalyst.

Increasing the Mo-oxide content the initial activity increases from 2%, on the pure γ -alumina, up to 20% on the catalyst AlMo 12. Further increases of the Mo-oxide percentage on the catalyst does not virtually affect the initial activity.

As the «aging» (that is the variation in activity with the quantity of ethylbenzene fed) is concerned, the behaviour of the catalysts changes completely when the Mo-oxide content is greater than 8,5%. The catalysts with less than 8,5% Mo-oxide show an increasing activity which attains a constant value for an amount of

ethylbenzene fed greater than 50 cc/g. These stationary conversion values are increased by increasing Mo-oxide content. On the contrary the catalysts with more than 8,5% of Mo-oxide show a decreasing activity. This «deactivation» is more pronounced when the Molybdenum-oxide percentage on the catalyst increases.

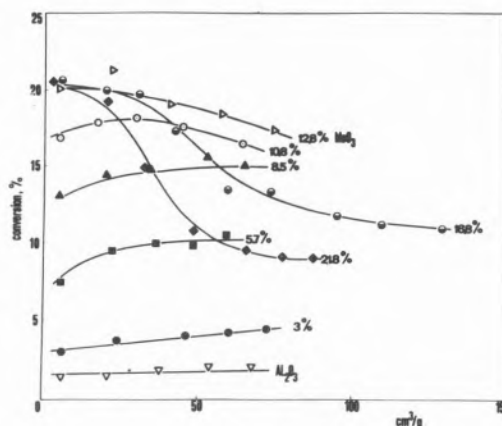


Fig. 1

Ethylbenzene conversion versus ethylbenzene fed per gram of catalyst ($\tau = 10$ g/g mole/h)

In figure 2 the selectivity to styrene as function of the ethylbenzene fed is reported for the same contact time. The selectivity values range from 50% to 87%. The maximum value is attained by catalyst containing 5,8% of Mo-oxide. The initial values have a maximum of about 85% for the catalysts AlMo 6 and AlMo 9, and a minimum of about 72% for the catalyst AlMo 20. For catalysts with Molybdena percentage less than 8,5%, the selectivity is roughly constant. For the catalysts with Molybdena percentage greater than 8,5%, when the amount of ethylbenzene fed per gram of catalyst increases, the selectivity to styrene, as well as the total conversion, decreases so much faster as the Molybdenum-oxide content is greater.

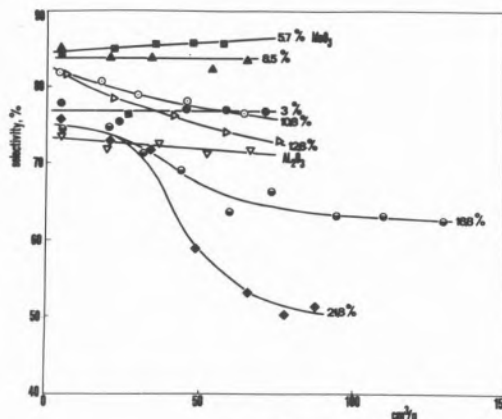


Fig. 2

Styrene selectivity versus ethylbenzene fed per gram of catalyst ($\tau = 10$ g/g mole/h)

This happens because catalyst «aging» implies that the total conversion of the ethylbenzene decreases together with the conversion to styrene, while the rate of the combustion reactions to

carbon- mono- and di-oxide remains almost constant, as shown in figure 3. On this figure, for the catalyst AIMo 25 the conversion to styrene, combustion products, benzene and benzaldehyde are respectively reported against ethylbenzene fed.

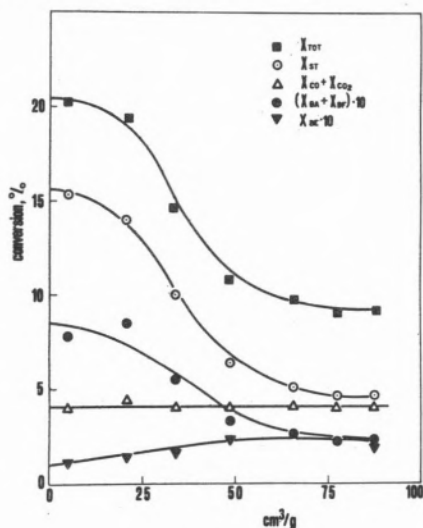


Fig. 3

Product distribution versus ethylbenzene fed per gram of catalyst ($\tau = 10$ g/g mole/h; $\text{MoO}_3 = 21.8\%$)

The initial activities for the catalysts of various Molybdena content are compared in figure 4, which reports the initial total conversion

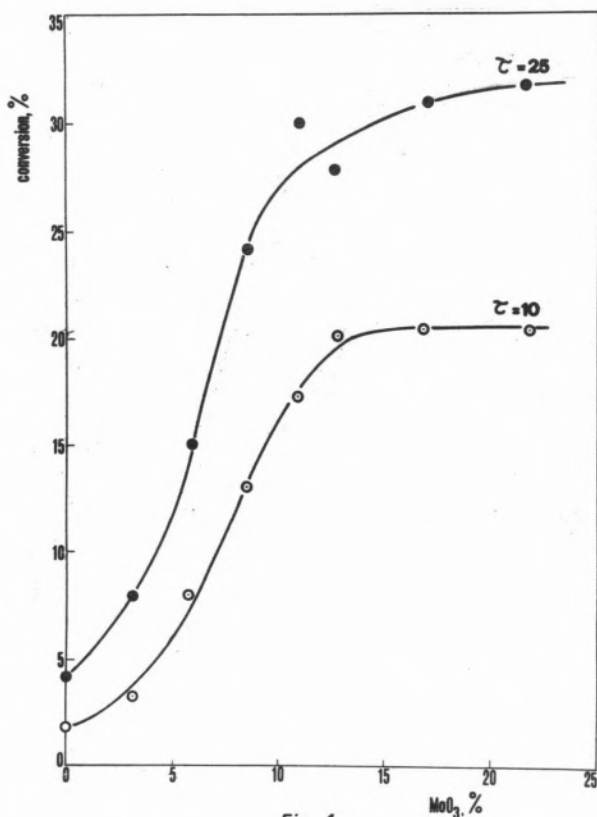


Fig. 4

Initial activity versus molybdena content

of the ethylbenzene against the Molybdena percentage. The curves for the contact time $\tau = 10$ and $\tau = 25$ g/gmole/h have the same S-shape, and the catalyst activity does not virtually change for Molybdena percentage greater than 10.8%. The curves attained asymptotic values of about 20 and 30% respectively.

The initial selectivity values, shown in figure 5 for $\tau = 10$ and 25 g/gmole/h, have a maximum for Molybdena percentage in the range 5 to 10% and become constant for Molybdena content greater than 12.8%. The curve shape is again the same for the two contact times, their influence being only a downward translation by increasing from 10 to 25 g/gmole/h. Moreover the translation is very small so that the difference for the selectivity values at the same Molybdena percentage is less than 2.

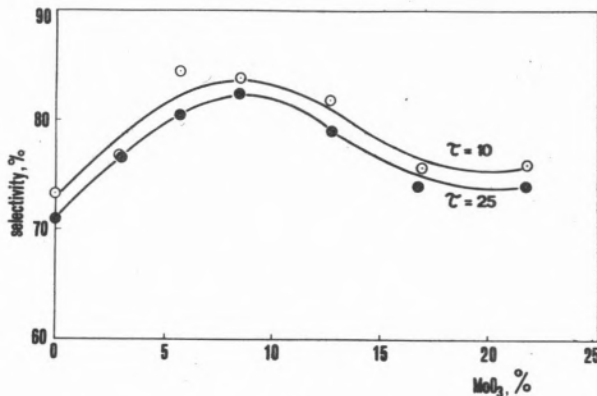


Fig. 5

Initial selectivity versus molybdena content

3.1. ADSORPTION CHARACTERISTICS

Typical results for the adsorption isotherm of the ethylbenzene on the γ -alumina and on the Molybdena supported catalysts are reported in figure 6. The data for all the catalysts were taken at

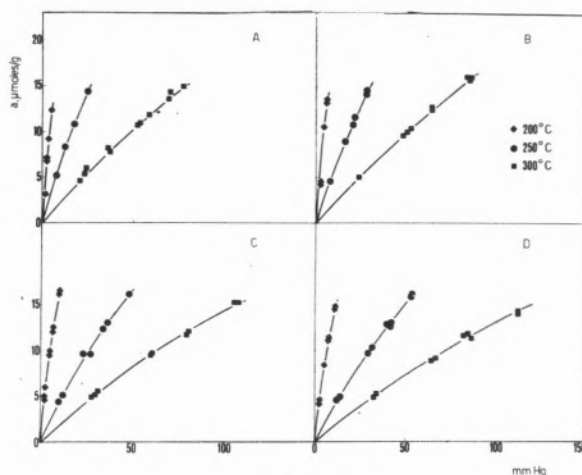


Fig. 6

Influence of the temperature on the adsorption isotherms of ethylbenzene

A) γ -alumina; B) $\text{MoO}_3 = 5,7\%$; C) $\text{MoO}_3 = 12,8\%$
D) $\text{MoO}_3 = 16,8\%$

temperatures of 200°, 250° and 300 °C, and for ethylbenzene partial pressures up to 120 mm Hg.

In the above mentioned partial pressure and temperature ranges the isotherms are nearly straight lines for all the tested catalysts. The quantity of adsorbate, for a fixed ethylbenzene partial pressure, decreases with increasing the Molybdena content of the catalyst as appears clearly in figure 7.

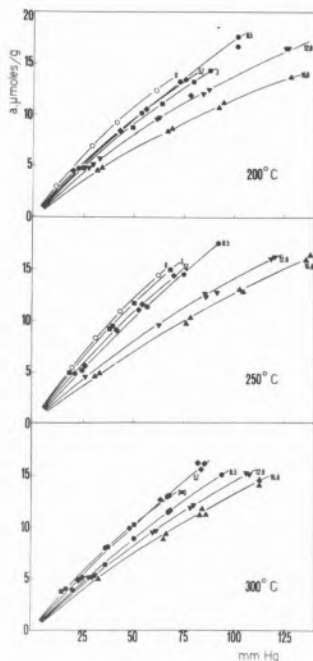


Fig. 7

Influence of the molybdena percentage on the adsorption of the ethylbenzene

However, if one takes into account the change of the surface with Molybdena content, it appears that differences in ethylbenzene adsorbed are appreciable only for the catalysts AlMo 15 and AlMo 20. Moreover the adsorbate quantities for unit of surface of the γ -alumina and the catalysts containing the lowest percentages of Molybdena (3.0, 5.8 and 8.5 %) are nearly equal at the temperatures of 250 and 300 °C, but are slightly increasing with the percentage of Molybdena at 200 °C.

The isosteric heats of adsorption, calculated (5) from the available isotherms at different temperatures for various amounts of ethylbenzene adsorbed are reported in figure 8 against the Molybdena percentage. It appears that the heat of adsorption is slightly dependent on the quantity of adsorbate, but the temperature heavily affects its value.

The figures 8A and 8B show the effect of the Molybdena content on the isosteric heat of adsorption respectively at 200° - 250 °C and 250° - 300 °C: In the lower temperature range the adsorption heat increases with increasing the Molybdena percentage, but on the γ -alumina it has an intermediate value between those of AlMo 3 and AlMo 6 catalysts. At the higher temperatures, on the contrary, the heat of adsorption decreases with increasing the Molybdena content. Moreover, the values for the catalysts containing up to 8.5 of Molybdena are nearly equal to the heat of adsorption of ethylbenzene on the γ -alumina.

The chromatographic method was not suitable to give reliable values

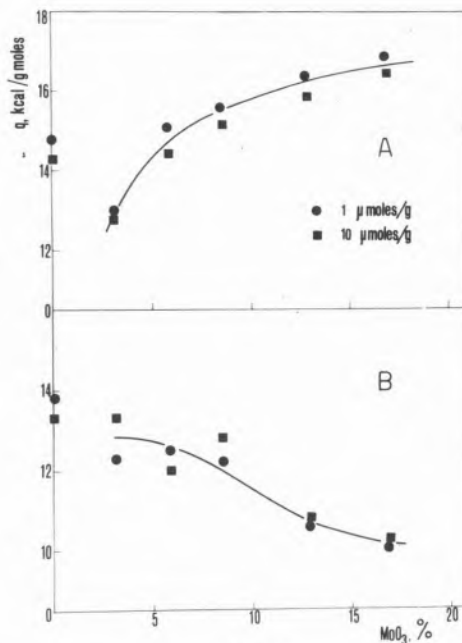


Fig. 8

Influence of the molybdena percentage on the heat of adsorption

A) $T = 200 - 250$ °C

B) $T = 250 - 300$ °C

for the adsorption isotherms of styrene, neither on the γ -alumina, nor on the Molybdena supported catalysts. On the γ -alumina the styrene shows an adsorption of reversible type, but the desorption rate is slow so that equilibrium conditions cannot be attained. However the estimated quantities of styrene adsorbed appear greater than the corresponding ethylbenzene values. On the Molybdena supported catalysts the styrene is partially reversibly adsorbed with fast adsorption/desorption rates, but the existence of a strong adsorption with low desorption rate also appears. From that the hypothesis of the existence of two kinds of active centers for the styrene adsorption on the surface of the Molybdena supported catalysts seems to be reliable. Moreover, comparison of the quantities of injected and eluted styrene suggests that a percentage of the styrene, at the temperature tested, is irreversibly adsorbed with the probable formation of some polymeric species.

4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The activity data here reported confirm that the γ -alumina, usually considered as a dehydration and dehydrogenation catalyst (6,8), is active also for the oxidative dehydrogenation of the ethylbenzene to styrene. Moreover, from the change in activity when the percentage of the Molybdena supported increases, it appears that the Molybdenum oxide plays a prevalent role in such reaction.

The Molybdena addition to γ -alumina substantially increases catalyst activity up to percentage of 10.8 %. This happens in spite of the fact that the surface area is decreased by impregnating the γ -alumina with Molybdena.

This behaviour can be related to the formation of a molybdenum oxide monolayer on the alumina. Really for the monolayer completion on the γ -alumina used it needs about 10 % wt. of molybdenum oxide.

Moreover surface areas values calculated support the hypothesis of

monolayer, because they fit very well values of surface areas calculated on the basis of the contribution of the support only (9) as far as the Molybdenum oxide content is not greater than 11 % wt. about.

For the samples AlMo 15, AlMo 20 and AlMo 25 surface areas are lower than calculated values for the monolayer. For these catalysts X-ray analysis shows the formation of aluminium molybdate, indicating a different interaction with alumina.

The strong deactivation of the catalysts with more than 8,5 % of Molybdena confirms the change in the interaction of molybdenum with alumina.

The deactivation of such catalysts is likely due to the greater acid character of these active centers which promote polymerization reaction of the styrene produced. This is in accordance with the observed reversibility of such deactivation and with the characteristics of the styrene adsorption. The styrene adsorption on γ -alumina is reversible, but the adding of Molybdena to alumina gives a stronger kind of adsorption which, however, does not take the place of the reversible one. This proves the existence of two different types of active centers on the Molybdena richer catalysts. This is in accordance with the fall of selectivity to styrene, which is observed together with the catalyst deactivation (fig. 2). The catalyst «aging» reduces the styrene formation rate, while hardly affecting the combustion reactions (fig. 3). The active centers are then apparently different for the ethylbenzene to styrene and combustion reactions.

Adsorption data seem to indicate a different effect of molybdenum content on the adsorption at different temperatures. At higher temperatures the difference between alumina and Molybdena supported catalysts AlMo 3, AlMo 6, AlMo 9, is no longer appreciable.

The comparison of the results of adsorption and catalytic activity tests could suggest that the new active centers due to the molybdenum on the γ -alumina surface have a greater activity towards the conversion of ethylbenzene, but the adsorption of ethylbenzene is not a limiting step.

The change in the initial activity with Molybdena content (fig. 4) could be related to the oxygen bonded to the molybdenum or to the oxygen adsorption on the catalyst. In the former case it would be important the catalyst reducibility, which depends strongly on the molybdena content on the γ -alumina (10).

An intriguing feature of the here reported measurements is the small changes in selectivities (initial selectivities are reported in fig. 2 with varying the Molybdena percentage. This cannot easily be related to the nature of the active centers on the alumina and those on the Molybdena supported catalysts. In effect the lack of knowledge about the MoO_3 /Alumina catalyst, in spite of the large number of papers published on this subject which report conflicting results (9, 13), prevents the development of any reaction mechanism to explain this apparent paradox.

REFERENCES

1. G. RUSSO, S. CRESCITELLI and P. CIAMBELLI, *Chimica e Industria*, 55, 634 (1973).
2. G. RUSSO, and A. MASELLI, *Chimica e Industria*, 51, 343 (1969).
3. G. RUSSO, S. CRESCITELLI and P. CIAMBELLI, *Chimica e Industria*, 55, 629 (1973).
4. G. CHARLOT, D. BEZIER, «Quantitative Inorganic Analysis», Methuen ed., London (1957).
5. P. CIAMBELLI, S. CRESCITELLI, V. DE SIMONE and G. RUSSO, *Annali di Chimica*, 63, 701 (1973).
6. H. PINES and J. MANASSEN, in «Advances in Catalysis», 16, 49, Academic Press, New York (1966).
7. M. LAROCHE, A. PAZDERSKI and B. BLOURI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2541 (1968).
8. B. H. DAVIS, *J. Catal.*, 26, 348 (1972).
9. N. GIORDANO, J. C. J. BART et al., *J. Catal.*, 36, 81 (1975).
10. F. E. MASSOTH, *J. Catal.*, 30, 204 (1973).
11. S. M. J. G. LIPSCH and G. C. A. SCHUIT, *J. Catal.*, 15, 174 (1969).
12. J. H. ASHLEY and P. C. H. MITCHELL, *J. Chem. Soc. (A)*, 2730 (1969).
13. G. N. ASMOLOV and O. V. KRYLOV, *Kinet. Catal.*, 11, 847 (1970); 12, 1259 (1971).

RESUMO

Estudou-se a actividade da alumina- γ e de catalisadores contendo várias percentagens de óxido de molibdénio sobre suporte de alumina- γ , na desidrogenação oxidante do etilbenzeno a estireno.

As experiências foram efectuadas num reactor tubular, contínuo à temperatura de 400 °C, com diferentes tempos de contacto.

A conversão inicial do etilbenzeno varia de 2% com a alumina- γ a 32% para catalisador com 22% de MoO_3 sobre o suporte alumina- γ . A selectividade em relação ao estireno varia entre 71% e 84% para os catalisadores estudados.

Os catalisadores com mais de 8,5% de MoO_3 , sobre alumina- γ dão lugar a uma diminuição da actividade com o tempo.

Os valores das conversões e de selectividades permitiram-nos confirmar que a alumina- γ se comporta como um catalisador na desidrogenação oxidante do etilbenzeno, e atribuir o papel principal ao óxido de molibdénio em relação aos outros óxidos que compõem o catalisador.

Investigou-se a adsorção dos reagentes e dos produtos sobre estes catalisadores para explicar as suas interações com os diferentes centros activos da superfície do catalisador.

Determinaram-se as isotérmicas de adsorção para temperaturas entre 200 e 300 °C e para pressões parciais até 120 mm.Hg. Calcularam-se também os calores isotéricos de adsorção a partir das isotérmicas correspondentes.

JOSÉ LUIS HERCE VIGIL*
ROBERT BUGAREL**

* Universidad Autónoma Metropolitana
MEXICO

** Institut du Génie Chimique
Toulouse
FRANCE

ESTUDIO DE LA REACCION DE OXIDACION DE DIOXIDO DE AZUFRE BAJO PRESION

STUDY OF THE REACTION OF THE OXYDATION OF SULPHUR DIOXYDE UNDER PRESSURE

La determinación de la cinética a presiones superiores a una atmósfera, para el caso de la reacción de oxidación de dióxido de azufre, constituye el objetivo fundamental del presente trabajo.

Una vez determinado el valor límite de flujo de reactivos, para poder eliminar los fenómenos de difusión externa y habiendo demostrado que un tamaño de partícula comprendido entre 0.4 y 0.5 milímetros, podía considerarse como representativo de condiciones en las cuales se tiene un factor de eficiencia interno igual a la unidad, se efectuó el estudio cinético. En lo referente al estudio de la reacción a la presión atmosférica, como una función de la temperatura, los resultados obtenidos fueron comparados con los deducidos a partir de las principales ecuaciones de velocidad propuestas en la literatura. Dicha comparación confirmó que los resultados experimentales podían ser representados en forma adecuada por las relaciones de Borezkov, Mars y Hernández.

El conocimiento de las ecuaciones representativas de los fenómenos estrictamente químicos en la producción del trióxido de azufre, permitió emprender el estudio de la influencia de la presión en la reacción.

El estudio teórico de la catálisis bajo presión de mezclas de reactivos ricas en SO₂ y de la separación de los productos, ha demostrado la rentabilidad del proceso. Actualmente en algunos países, la operación a presiones superiores a la atmosférica es una realidad a la escala industrial.

En este caso no fué posible proceder a una comparación similar a la anterior, ya que no se encuentra en la literatura información suficiente para llevarla a cabo; sin embargo, se efectuó un análisis comparativo con las diferentes ecuaciones de velocidad empleadas en la parte preliminar del estudio.

1. INTRODUCCION

La determinación de la cinética a presiones superiores a una atmósfera, para el caso de la reacción de oxidación de dióxido de azufre sobre un catalizador a base de pentóxido de vanadio, constituye el objetivo fundamental del presente trabajo.

2. ESTUDIO PRELIMINAR

Para cualquier estudio cinético es preciso asegurarse de que las resistencias a la transferencia de masa han sido completamente eliminadas, a fin de poder aislar de esta manera el fenómeno químico propiamente dicho. Los flujos de reactivos y el tamaño de partícula del catalizador deberán ser tales, que permitan afirmar que los fenómenos de difusión externa, provocados por la presencia de la capa limitante que rodea al catalizador y que los fenómenos de difusión interna, resultantes de la transferencia de los reactivos en el interior de los poros hasta los sitios activos; tengan una influencia realmente despreciable en la velocidad de la reacción.

2.1. DIFUSION EXTERNA

La importancia de la difusión externa está esencialmente relacionada con las velocidades de flujo de los gases, es posible entonces alcanzar las condiciones en las cuales no sea necesario determinar su intervención, ya que ésta ha sido completamente eliminada. Para ello se requiere adoptar para el conjunto de experiencias una velocidad lineal de los gases superior a un valor mínimo que puede ser determinado con pruebas preliminares.

2.2. DIFUSION INTERNA

Una vez obtenido el valor límite de flujo de reactivos para poder eliminar los fenómenos difusionales externos es preciso enfocar la atención hacia el tamaño de la partícula, que determinará en primera instancia, junto con la constante de velocidad de reacción, la densidad de la partícula y el coeficiente de difusión efectivo, el factor de eficiencia del catalizador (Ref. 1).

Estudios teóricos y experimentales (Ref. 2, 3, 4), han permitido constatar que la velocidad de reacción, en el caso de la oxidación de dióxido de azufre con catalizadores teniendo como elemento activo al vanadio, se ve fuertemente influenciada por el grado de utilización de las superficies internas, así como por la difusión en el interior de las partículas; sin embargo, la mayor parte de los investigadores han despreciado este efecto. La confrontación de estos resultados con aquellos que han sido obtenidos por autores que emplearon partículas más pequeñas, pareciera indicar que los primeros estudios fueron efectuados con una gran influencia de la difusión interna. Bajo estas condiciones, es posible comprender porqué los trabajos sobre la cinética sean todavía numerosos y que los resultados anteriores deban ser utilizados con precaución.

Una vez eliminada la resistencia a la difusión interna y habiendo demostrado que un tamaño de partícula comprendido entre 0.4 y 0.5 milímetros podía considerarse como representativo de condiciones en las cuales se tiene un factor de eficiencia interno igual a la unidad, se efectuó el estudio cinético (Ref. 3).

3. ESTUDIO CINETICO

En lo referente al estudio de la reacción a la presión atmosférica, se aseguró que la temperatura pudiera ser tomada como constante en todos los puntos del reactor, para ello se calcularon los gradientes tanto externos (de acuerdo a los procedimientos bien conocidos, (Ref. 5, 6, 7) como internos (Ref. 4, 8) de la misma.

Estando confirmada la isotermicidad del sistema, los resultados obtenidos fueron comparados con los deducidos a partir de las principales ecuaciones de velocidad propuestas en la literatura. Esta comparación confirmó en forma adecuada las relaciones propuestas por Boretkov (Ref. 9), Mars (Ref. 10) y Hernández (Ref. 11), como puede comprobarse en la figura 1.

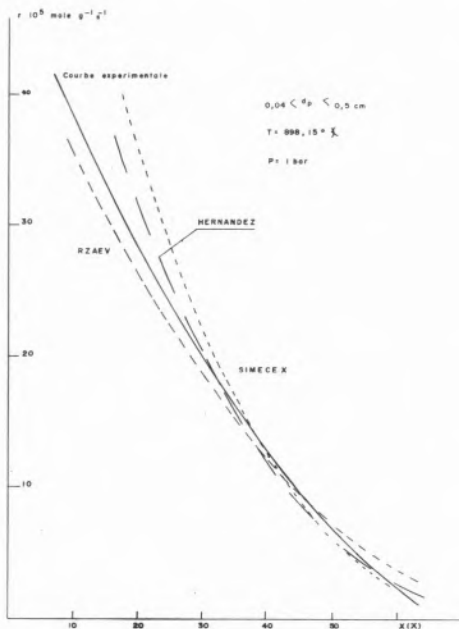


Fig. 1

En la figura 2 se encuentra representada la variación de $\ln k$ en función del inverso de la temperatura absoluta. Se reportan sobre esta gráfica los diferentes valores de k correspondientes a las temperaturas promedio consideradas y son calculados por medio de las diferentes ecuaciones de velocidad que se aproximan a los resultados obtenidos experimentalmente en el presente trabajo. Se

Autor (Ref.)	Ecuación Cinética	cte de velocidad	Desviación (%)
BORESKOV (9)	$r = k P_{O_2} \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} \right)^{0.8} F_e$	a. 0.529×10^{-3} b. 0.167×10^{-3} c. 0.947×10^{-4} d. 0.105×10^{-4}	13.9 14.7 9.7 5.7
MARS (10)	$r = k \frac{P_{O_2} (P_{SO_2}/P_{SO_3}) F_e}{[1 + (K_{P_{SO_2}}/P_{SO_3})^2]}$	a. 0.922×10^{-2} b. 0.226×10^{-2} c. 0.920×10^{-3} d. 0.117×10^{-3}	10.6 11.0 5.3 20.0
HERNANDEZ (11)	$r = k \frac{P_{O_2}^{1.11} P_{SO_2}^{0.75} F_e}{P_{SO_3}^{0.47}}$	a. 0.715×10^{-3} b. 0.225×10^{-3} c. 0.130×10^{-3} d. 0.169×10^{-4}	11.8 12.1 7.2 8.6

p = 1 atm
a. T = 899.15°K
b. T = 863.15°K

c. T = 840.15°K
d. T = 781.15°K
Fe = factor de equilibrio

$$F_e = 1 - \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2} K_p}$$

Fig. 2

puede constatar, tal como afirma Mars (Ref. 10) que la dependencia de k en función de la temperatura es de naturaleza complicada.

La energía de activación varía para estas ecuaciones entre 35 kcal. \cdot mol⁻¹ y 58 kcal. \cdot mol⁻¹ en un intervalo de temperaturas comprendido entre 781.15 y 899.15 °K.

En consecuencia, no se pueden obtener conclusiones sobre el significado de las energías de activación determinadas de esta manera, lo que justifica el hecho de que no se haya correlacionado los valores de la constante de velocidad, obtenidos a partir de las ecuaciones utilizadas, para los cálculos de la velocidad de reacción (Ref. 4) en función de la ecuación de Arrhenius.

El conocimiento de las ecuaciones representativas de los fenómenos estrictamente químicos, en la producción del trióxido de azufre, permitió emprender el estudio de la influencia de la presión en la reacción.

4. INFLUENCIA DE LA PRESION

El estudio teórico de la catálisis bajo presión de mezclas de reactivos ricas en anhídrido sulfuroso, de la condensación y rectificación de mezclas de SO₂-SO₃, fue estudiado inicialmente por GARDY (12), quien demostró la rentabilidad de la operación bajo presiones superiores a la atmosférica.

Actualmente, el trabajo bajo presión constituye una realidad a la escala industrial (13).

Dada la falta de información concerniente a la cinética bajo estas condiciones, se decidió efectuar un estudio para condiciones de 5 y 10 atmósferas.

Los resultados se encuentran reportados en la figura 3 en función de la conversión y de la relación de peso catalizador a flujo de reactivos (W/F_{SO₂}).

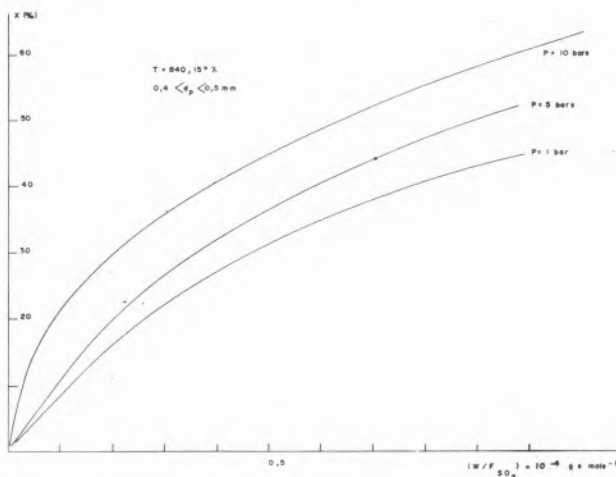


Fig. 3

En la figura 4 se presentan las conversiones obtenidas en función de la presión de operación para diferentes valores de (W/F_{SO₂}).

La granulometría se conservó siempre igual a 0.04-0.05 cm. Para evitar una posible influencia de la difusión externa, los flujos de reactivos se mantuvieron, para todas las experiencias, en valores superiores a $6 \times 10^{-4} \frac{\text{moles SO}_2}{\text{seg}}$.

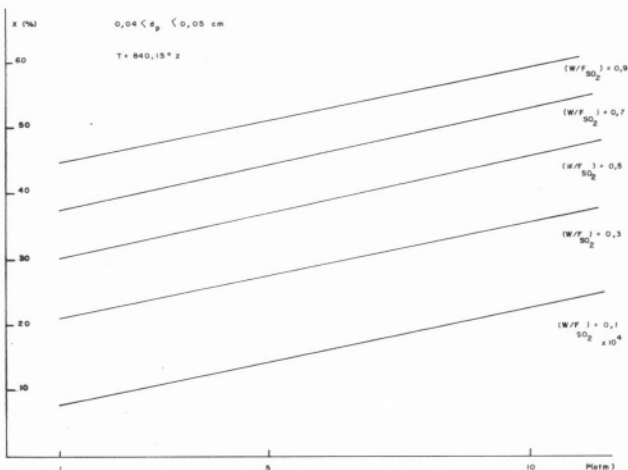


Fig. 4

La temperatura se mantuvo constante e igual a $840,15^\circ \text{K}$ con el objeto de poder obtener tazas de conversión elevadas, de interés en su aplicación industrial.

La velocidad de reacción calculada se encuentra graficada en la figura 5 en función de la conversión (X).

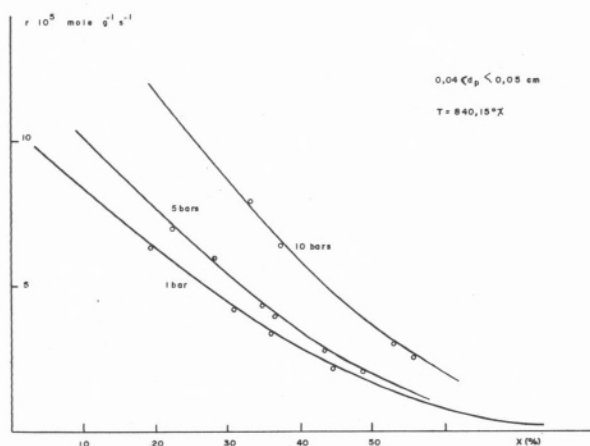


Fig. 5

Con el objeto de conocer la cinética bajo presión, se efectuó un análisis comparativo con las diferentes ecuaciones de velocidad propuestas en la literatura, aunque éstas hayan sido determinadas para las condiciones atmosféricas, ya que no se encuentra información suficiente para llevar a cabo una comparación similar a la propuesta en la sección anterior, para las presiones de operación referidas en este trabajo. Los resultados obtenidos se encuentran representados en las figuras 6-11 y en la tabla de la figura 12.

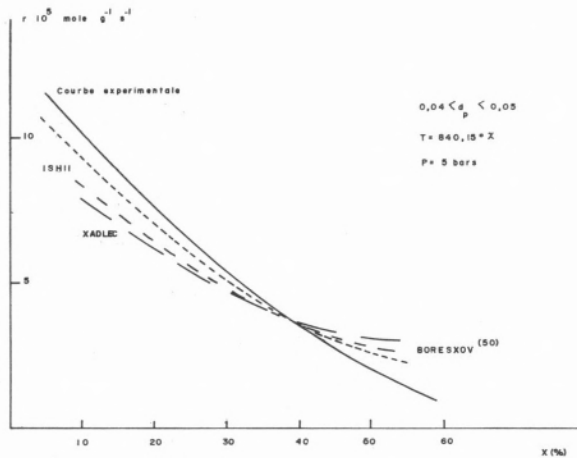


Fig. 6

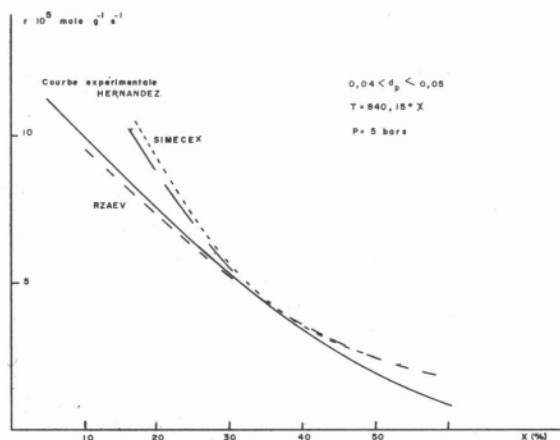


Fig. 7

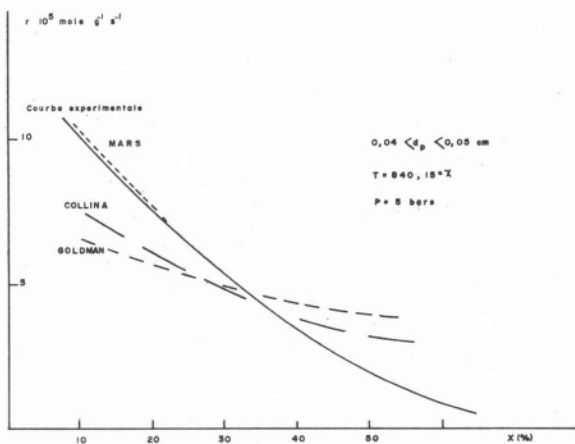


Fig. 8

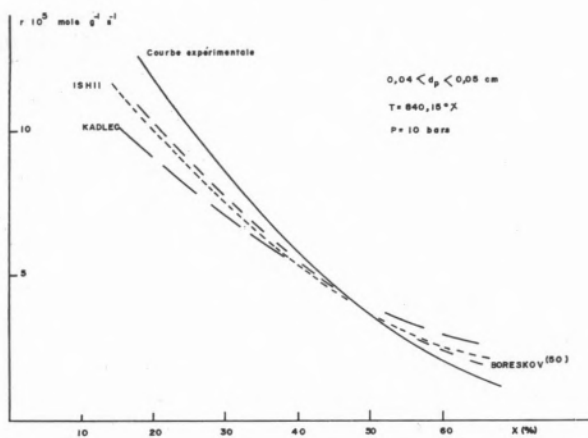


Fig. 9

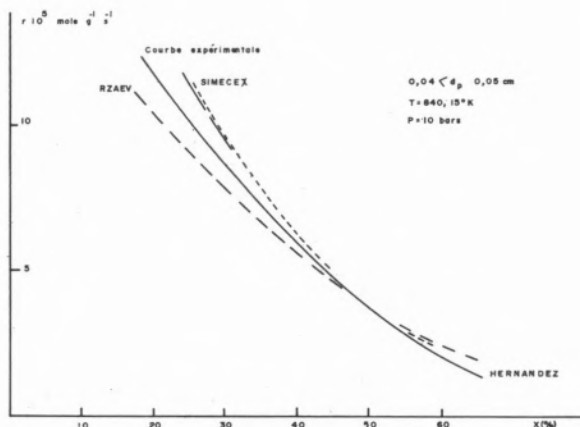


Fig. 10

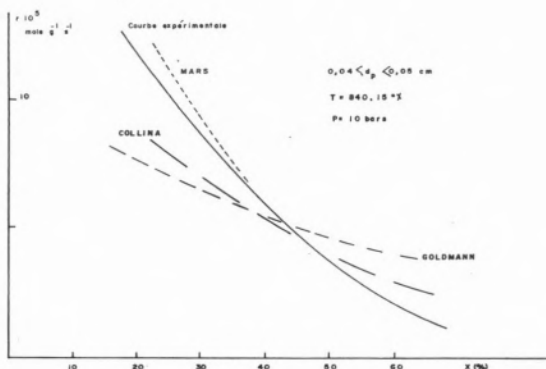


Fig. 11

No	Autor (Ref.)	Constante de velocidad	Desviación (%)
1	KRICHEVSKAYA (14)	a. $0,732 \cdot 10^{-4}$ b. $0,109 \cdot 10^{-3}$	8,6 16
2	BORESKOV (9)	a. $0,131 \cdot 10^{-3}$ b. $0,242 \cdot 10^{-3}$	9,3 5,2
3	CALDERBANK (15)	a. $0,234 \cdot 10^{-3}$ b. $0,309 \cdot 10^{-3}$	20,2 26
4	BARON (16)	a. $0,115 \cdot 10^{-3}$ b. $0,148 \cdot 10^{-3}$	22,2 29
5	GOLDMAN (17)	a. $0,578 \cdot 10^{-2}$ b. $0,706 \cdot 10^{-2}$	26,9 35,4
6	RZAEV (14)	a. $0,167 \cdot 10^{-3}$ b. $0,256 \cdot 10^{-3}$	7,1 12,3
7	MARS (10)	a. $0,123 \cdot 10^{-3}$ b. $0,209 \cdot 10^{-3}$	1,6 2,1
8	BORESKOV (18)	a. $0,316 \cdot 10^{-3}$ b. $0,471 \cdot 10^{-3}$	10,9 12,1
9	HERNANDEZ (11)	a. $0,178 \cdot 10^{-3}$ b. $0,321 \cdot 10^{-3}$	6,3 2,7
10	KADLEC (19)	a. $0,241 \cdot 10^{-3}$ b. $0,330 \cdot 10^{-3}$	17,2 21,4
11	COLLINA (20)	a. $0,132 \cdot 10^{-3}$ b. $0,176 \cdot 10^{-3}$	19,6 24
12	ISHII (21)	a. $0,517 \cdot 10^{-4}$ b. $0,774 \cdot 10^{-4}$	8,6 16
13	SIMECEK (22)	a. $0,726 \cdot 10^{-3}$ b. $0,135 \cdot 10^{-2}$	9,8 5,8

a P=5 atm. b P=10 atm.

Fig. 12

5. CONCLUSIONES

- Los resultados del estudio comparativo permiten vislumbrar la posibilidad de considerar la cinética de la reacción a presiones mayores de la atmosférica, por medio de las ecuaciones de velocidad caracterizando el fenómeno a una atmósfera. Es preciso señalar que la ecuación de Mars y Maessen se aproxima con gran precisión a los resultados experimentales. Todo esto permite concluir que la catálisis a presión de mezclas de gases ricos en dióxido de azufre, a temperaturas elevadas, se llevará a cabo en una forma similar a la que se produce a la presión atmosférica para el tipo de catalizador estudiado.
- El aumento en la presión conduce hacia un incremento apreciable de la velocidad de reacción, particularmente en el caso de 10 atmósferas, en donde la velocidad a una temperatura de 840 °K aparece multiplicada por dos, para una conversión del 40 %, para conversiones del orden del 60 % se verá multiplicada por tres. El aumento de la velocidad de reacción permitirá la operación con tazas de conversión más importantes, ya que la conversión de equilibrio se verá afectada favorablemente por el cambio en la presión total.
- La síntesis de trióxido de azufre bajo presión permitirá de esta manera una economía de catalizador y un mayor rendimiento.

BIBLIOGRAFIA

- HERCE VIGIL, J. L., BESOMES, V. J., BUGAREL, R., Kinetika i Kataliz., 14, (1) 114 (1973).
- SCHYTIL, F., SCHWALB, H., Chem. Eng. Sci., 14, 367 (1961).
- HERCE VIGIL, J. L., These Docteur. Ingenieur, Toulouse (1974).
- HERCE VIGIL, J. L., 1er Congreso de Química del Continente de América del Norte, México (Diciembre 1974).
- SATTERFIELD, C. N., RESNICK, H., Chem. Eng. Progr., 50, 504 (1954).

6. PETROVIC, L. S., THODOS, G., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 7, 274 (1968).
7. SMITH, J. M., *Chem. Eng. Kinetics*, 2ns. Ed., Kogakusha. Co. Tokio (1970).
8. SHETTIGAN, J. R., HUGHES, R., *Chem. Eng. Journal.*, 3,1 (1972).
9. BORESKOV, G. K., SOKOLVVA, T. I., *Zh. Phikl. Khim.*, 14, 1241 (1937).
10. MARS, P., MAESSEN, J. G. H., *Proc. 3rd. Intern. Congr. Catalysis. Amsterdam*, 1, 266 (1965).
11. HERNANDEZ-LUNA., *These Docteur Ingenieur* (1971).
12. GARDY, H., *These Doctoral es Sciences, Toulouse.* (1956).
13. VIDON, B., *Chem. Eng. Progr.*, 53-7, 34 (1972).
14. WEYCHERT, S., URBANECK, A., *Int. Chem. Eng.*, 9, 936 (1969).
15. CALDERBANK, P. H., *J. Appl. Chem.*, 2, 482 (1952).
16. BARON, T., MANNING, W. R., JOHNSTONE, H. F., *Chem. Eng. Progr.*, 48, 125 (1952).
17. GOLDMAN, M., CANJAR, L. N., BECKMAN, R. B., *J. Appl. Chem.*, 7, 274 (1957).
18. BORESKOV, G. K., BUYANOV, R. A., IVANOV, A. A., *Kinetica i Kataliz.*, 8, 153 (1967).
19. KADLEC, B., MICHALEK, J. SIMECEK, A., *Chem. Eng. Sci.*, 25, 319 (1970).
20. COLLINA, A., CORBELTA, A., CAPELLI, A., *European Symposium on the Use of Computers in the Studies Preceding the Design of Chemical Plants. Paper 2-8 Firenze* (1970).
21. ISHII, K., *Chem. Eng. Japan.*, 4 (1), 122 (1966).
22. SIMECEK, A., KADLEK, B., MICHALEK., *J. of Catalysis*, 14, 287 (1969).

ABSTRACT

The determination of the kinetics under pressures over one atmosphere, for the oxydation of sulphur dioxide is the main purpose of this work. The study of the kinetics has been carried out when the limited value of the flow of reactives, in order to eliminate the mass transfer resistance, has been determined and having shown that for particle sizes going from 0.4 and 0.5 mm the effectiveness factor could be consider as the unit. In the study of the reaction at atmospheric pressure as a temperature function, the results have been compared with those reported in the literature. The comparison confirmed that the results could be represented by Boreskov's, Mars's and Hernandez's relations.

The knowledge of the representative equations of the chemical phenomena in the production of sulphur trioxide allows the study of the influence of the pressure in the reaction.

The theoretical study of the catalysis under pressure with SO₂ rich mixtures has confirmed the interest of the process. Now in some countries, the operation under pressure higher than one atmosphere is a reality.

In this case it was not possible to compare the results with the literature because there is not enough information, however. the analysis with the relations employed in the first part was done.

This analysis shows the possibility to represent the kinetics under pressure with the same equations. It must be indicated that the Mars's equation has an excellent accuracy.

It is possible to conclude that the catalysis under pressure with those mixtures, is carried out by a similar way than for atmospheric pressure with the catalyst employed.

With the results, it must be also indicated that an increment in the pressure correspond an increment in the reaction rate and conversion, for a given temperature. The oxydation of SO₂ allows to save catalyst and to have a better efficiency.

DISCUSSION

J. GARCIA DE LA BANDA: Se han hecho cálculos estimativos de los cortes de instalación que permitan evaluar las ventajas del uso de la presión en la oxidación industrial de SO₂?

J. L. HERCE VIGIL: Existe un estudio teórico efectuado por Gardy (referencia en el texto) que demuestra la rentabilidad del proceso. Además, la operación bajo presiones superiores a la atmosférica constituye ya una realidad industrial en Francia (la referencia aparece también en el texto).

JEAN DISDIER
JEAN MARIE HERRMANN
PIERRE PICHAT
Institut de Recherches sur la Catalyse
C. N. R. S.
79, bd. du 11 Novembre 1918
69626 Villeurbanne Cedex — FRANCE

ESTUDIO POR FOTOCONDUCTIVIDAD DE LAS INTERACCIONES ENTRE EL BIOXIDO DE TITANIO, EL OXIGENO Y EL ISOBUTANO, BAJO UNA IRRADIACION ULTRAVIOLETA

A PHOTOCONDUCTIVITY STUDY OF THE INTERACTIONS BETWEEN TITANIUM DIOXIDE, OXYGEN AND ISOBUTANE UNDER ULTRAVIOLET IRRADIATION

Se ha podido determinar, a temperatura ambiente, con una celda original de medida de fotoconductividad, las interacciones entre los electrones y los reactivos o productos de la foto-oxidación. Dichos electrones son creados por una radiación ultravioleta en la superficie del bióxido de titanio (anatasa) pulverizado. Se ha deducido, que el isobutano no se adsorbe bajo una forma cargada (molecular o disociada) y que no foto reduce el catalizador. Así mismo, los principales productos carbonados de foto-oxidación parcial ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, CO_2) no tienen influencia sobre el estado electrónico de la superficie. En cambio, dos especies, cargadas, de oxígeno adsorbido (O_2^- y O^-) han sido puestas en evidencia. La detección de la forma O^- es peculiarmente importante, ya que el mecanismo de foto-oxidación parcial de los alcanos necesita una forma de oxígeno disociada.

1. INTRODUCTION

La photo-oxydation des alcanes de C_2 à C_8 , principalement en aldéhydes et cétones, par l'oxygène au contact d'anatase soumis à un rayonnement UV à température ambiante, a été récemment décrite (1). Dans le cas de l'isobutane, le mécanisme de cette réaction a été étudié par les méthodes cinétiques (2, 3) et physiques (2, 4). Il nous a paru intéressant de compléter ces résultats en examinant, par photoconductivité électrique, les interactions entre les paires électron-trou, créées à la surface du bioxyde de titane par les radiations UV, et les divers partenaires de la réaction de photo-oxydation de l'isobutane. Il s'agissait, notamment, de chercher à mettre directement en évidence l'existence d'une espèce d'oxygène dissociée, car le mécanisme suppose l'insertion d'un atome d'oxygène dans la liaison C-H du carbone tertiaire de la molécule d'isobutane (1).

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. CELLULE POUR LA MESURE DE LA PHOTOCONDUCTIVITÉ ELECTRIQUE

Une cellule originale a été mise au point. L'échantillon pulvérulent est légèrement comprimé ($3,3 \text{ kgf cm}^{-2}$) sous forme d'un parallélépipède ($15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times \sim 0,4 \text{ mm}$). Il est serré dans un cadre constitué par deux barreaux horizontaux en or et deux barreaux verticaux en quartz. On a vérifié que le comportement de ces matériaux est très peu affecté par les radiations ultraviolettes employées. Des fils de thermocouples Pt/Pt-Rh vissés dans chacun des barreaux en or servent à mesurer, soit la température, soit la résistance électrique du solide à l'aide d'un téraohmètre Guildline Instruments (Model 9520) ou d'un multimètre Schlumberger. Une jauge de type pirani (Sogev, modèle Mediovac 210) est utilisée pour la mesure des pressions dans la cellule.

Le rayonnement UV provient d'une lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125 w, placée sur un banc optique. La mesure de la puissance lumineuse émise est effectuée par microcalorimétrie (5). Une cuve à eau absorbe la partie infrarouge des radiations afin notamment d'éviter l'échauffement de l'échantillon et des filtres optiques appropriés laissent passer seulement les radiations de longueurs d'onde comprises entre 300 et 420 nm, avec un maximum situé vers 345 nm, soit 3,6 eV.

La cellule est connectée à un système de pompage dont l'atmosphère est exempte de vapeurs de graisse et de mercure (vannes métalliques et pompes à sorption par tamis moléculaires 13 X à -195°C).

2.2. PRODUITS PRETRAITEMENTS

Les réactifs gazeux (O_2 : 99,998 % ; $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$: 99,95 % ; CO_2 : 99,995 %) sont fournis par la société l'Air Liquide. Le gaz carbonique, l'isobutane, l'eau et l'acétone (Prolabo) sont soigneusement purifiés par cristallisations et sublimations successives afin d'éliminer au maximum l'oxygène qui fausserait les mesures de photoconductivité.

Le bioxyde de titane employé est de l'anatase, fournie par la firme Degussa (Frankfurt/Main), d'aire spécifique $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Sa photoconductivité électrique dépend du prétraitement qui, dans le cas présent, a été choisi analogue à celui utilisé précédemment pour des mesures de différence de photopotential de contact (4). L'échantillon, évacué à température ambiante, est chauffé à 150°C pendant

15 h, refroidi à température ambiante et enfin irradié sous UV pendant 7 h. Au-delà de ce temps d'irradiation la photorésistance de l'échantillon ($\sim 10^6$ ohms) ne varie presque plus. En outre, elle diffère peu d'une expérience à l'autre. L'état atteint est donc considéré comme reproductible et pris comme état initial de référence.

La profondeur de pénétration du rayonnement UV dans le solide demeure inconnue. En conséquence, la géométrie de la partie effectivement irradiée ne peut être déterminée et, dans ce qui suit, la photoconductivité σ de TiO_2 sera assimilée à sa photoconductance exprimée en ohm^{-1} , c'est-à-dire à l'inverse de sa photorésistance. Elle n'a donc pas de valeur intrinsèque. Seules ses variations sont significatives et sont prises en considération dans cet article.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

La photoconductivité électrique du catalyseur a été mesurée en présence de chacun des réactifs, puis de leur mélange. L'influence des principaux produits a été également déterminée.

3.1. PHOTO-INTERACTIONS ENTRE O_2 ET TiO_2

3.1.1. VARIATIONS DE LA PHOTOCONDUCTIVITÉ POUR DES PRESSIONS CROISSANTES D'OXYGÈNE

Sous vide, la photoconductivité σ du solide, assimilée à sa photoconductance, est voisine de 10^{-6} ohm^{-1} après le prétraitement indiqué. L'introduction de la première dose d'oxygène (pression d'équilibre $\sim 5 \times 10^{-3}$ Torr) fait décroître instantanément σ de plusieurs puissances de 10. On peut donc conclure à une importante photo-adsorption de l'oxygène sous forme chargée. La valeur de σ se stabilise au bout de 90 à 120 nm. L'introduction de doses supplémentaires successives d'oxygène permet de tracer l'isotherme, à température ambiante, $\log \sigma = f(\log P_{O_2})$, P_{O_2} étant la pression d'équilibre de photo-adsorption de l'oxygène. Pour P_{O_2} variant de 5×10^{-3} à 5 Torr, cette isotherme est une droite de pente -1 (fig. 1). Cette isotherme n'est pas réversible; en

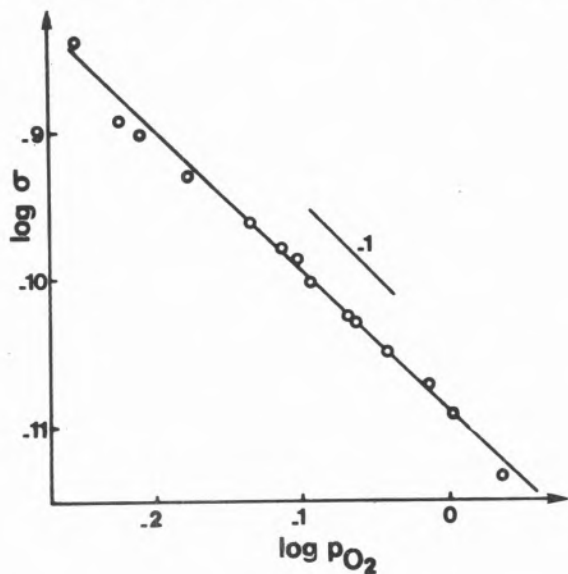


Fig. 1

Isotherme $\log \sigma = f(\log P_{O_2})$ pour P_{O_2} croissante (σ en ohm^{-1} ; P_{O_2} en Torr).

conséquence, des mesures de photoconductivité pour des pressions décroissantes d'oxygène ont été entreprises.

3.1.2. VARIATIONS DE LA PHOTOCONDUCTIVITÉ POUR DES PRESSIONS DÉCROISSANTES D'OXYGÈNE

On introduit ~ 5 Torr d'oxygène sur le solide soumis au rayonnement ultraviolet et la photoconductivité σ est mesurée au bout de 15 h. Ensuite, la pression d'oxygène est progressivement diminuée par paliers successifs (temps d'équilibre: 2 h), ce qui permet de tracer l'isotherme de photoconductivité à température ambiante, $\log \sigma = f(\log P_{O_2})$ (fig. 2). Cette isotherme est

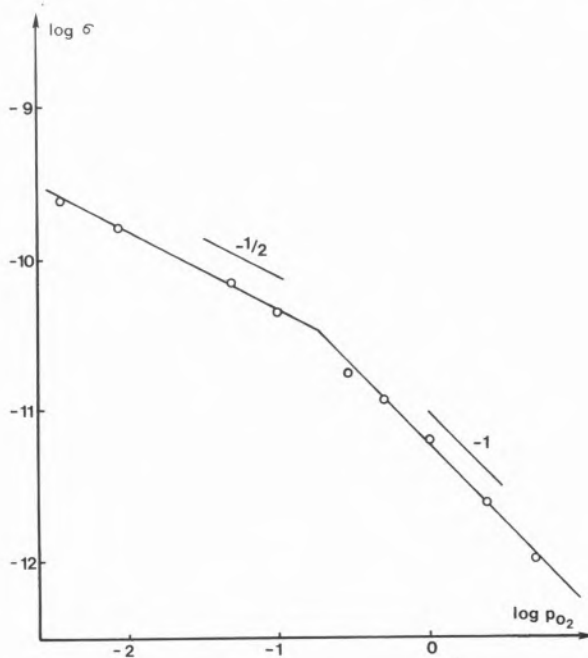


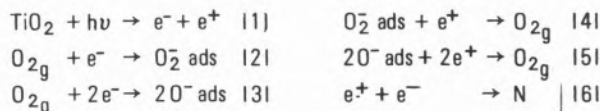
Fig. 2

Isotherme $\log \sigma = f(\log P_{O_2})$ pour P_{O_2} décroissante (σ en ohm^{-1} ; P_{O_2} en Torr).

constituée de deux demi-droites, l'une de pente -1 pour P_{O_2} comprise entre $2 \cdot 10^{-1}$ et 5 Torr, l'autre de pente $-1/2$ pour P_{O_2} variant de 10^{-2} à $2 \cdot 10^{-1}$ Torr. Ces pressions dépendent des conditions expérimentales, elles ne seront donc pas discutées dans ce qui suit. Seules seront prises en considération les pentes des isothermes.

3.1.3. INTERPRETATION

Les phénomènes susceptibles de se produire, à température ambiante, pour le système $TiO_2 - O_2$, soumis au rayonnement UV, peuvent être représentés par la série d'équations suivante :



e^- : électron ; e^+ : trou positif ; N : centre neutre.

L'anatase demeure un semi-conducteur de type n quelle que soit la pression d'oxygène P_{O_2} , puisque la dérivée $\frac{\partial \sigma}{\partial P_{O_2}}$ reste négative

(fig. 1 et 2). Les variations de la photoconductivité proviennent donc des variations de la concentration en électrons $[e^-]$. A l'équilibre, la vitesse de création des électrons f est égale à leur vitesse de disparition. Donc :

$$f = k_2 \cdot P_{O_2} \cdot [e^-] + 2k_3 \cdot P_{O_2} \cdot [e^-]^2 + k_6 [e^+] \cdot [e^-] \quad 171$$

k_i étant la constante de vitesse relative à l'équation (i) ci-dessus. Le dernier terme est négligeable devant les deux autres, car $[e^+] \ll [e^-]$ (semi-conducteur n).

Les isothermes peuvent s'expliquer en supposant qu'une seule des deux espèces d'oxygène chargées est en équilibre avec la phase gazeuse. S'il s'agit de l'espèce O_2^- ads, l'équation (7) devient :

$$f = k_2 \cdot P_{O_2} \cdot [e^-] \quad 171'$$

En admettant, conformément aux travaux antérieurs réalisés sur la conductivité électrique de l'anatase finement divisée (6), que la conductivité électrique est proportionnelle à la concentration en électrons quasi-libres de conduction :

$$\sigma = A \cdot [e^-] \quad 181$$

il vient :

$$\sigma = \frac{A \cdot f}{k_2} \cdot P_{O_2}^{-1} \quad 191$$

S'il s'agit de l'espèce O^- ads, les mêmes considérations conduisent à écrire l'équation (6) sous la forme :

$$\sigma = \sqrt{\frac{A^2 \cdot f}{2k_3} P_{O_2}^{-1/2}} \quad 1101$$

On en déduit que lorsque l'on abaisse la pression d'oxygène, l'espèce O_2^- ads se désorbe en premier (pente -1 , fig. 2). Puis lorsque cette espèce est épuisée ($P_{O_2} < 2 \cdot 10^{-1}$ Torr), c'est au tour de l'espèce O^- ads de se désorber (pente $-1/2$, fig. 2). Au contraire, lorsque l'on élève la pression d'oxygène, la pente unique, égale à -1 (fig. 1), montre que seule l'espèce O_2^- ads est détectée à l'équilibre. Il est probable que dans ce cas, les sites d'adsorption de l'espèce O^- ads, beaucoup plus énergétiques que ceux de l'espèce O_2^- , sont saturés les premiers lors de l'admission de la première dose d'oxygène ($\sim 5 \times 10^{-3}$ Torr). En résumé, selon les conditions, une seule espèce chargée d'oxygène est en équilibre avec la phase gazeuse.

3.2. PHOTO-INTERACTION ENTRE TiO_2 ET $i-C_4H_{10}$

L'introduction d'isobutane, sous une pression de 1 Torr au contact d'un échantillon d'anatase soumis au rayonnement UV, n'entraîne aucune variation de conductivité. La présence de l'hydrocarbure saturé ne modifie donc pas la concentration en porteurs de charges majoritaires du bioxyde de titane; l'isobutane ne capte pas les électrons. On peut également en déduire que le solide n'est pas photoréduit par l'hydrocarbure, ce qui est confirmé qualitativement par le fait que l'oxyde reste blanc. C'est une preuve supplémentaire qu'un mécanisme d'oxydo-réduction (type Mars et Van Krevelen) n'intervient pas dans la photo-oxydation catalytique de l'isobutane (2).

L'oxygène est donc le seul des deux réactifs de la réaction d'oxydation ménagée de l'isobutane qui est en interaction électro-

nique avec la surface de TiO_2 irradiée sous UV.

3.3. VARIATIONS DE PHOTOCONDUCTIVITE DE TiO_2 EN PRESENCE DU MELANGE REACTIONNEL $O_2 - i-C_4H_{10}$

Les deux courbes de la figure 3, représentant les variations de la photoconductivité de l'anatase en fonction du temps en présence, soit de 1 Torr d'oxygène (courbe I), soit d'un mélange de 1 Torr d'oxygène et de 1 Torr d'isobutane (courbe II), ont sensiblement la même allure. Toutefois, celle relative au mélange correspond à une moindre diminution de conductivité. Cette différence qui montre qu'il s'est effectivement produit une réaction au contact du bioxyde de titane irradié, reflète la consommation d'oxygène et l'éventuelle influence des produits de la réaction principale :

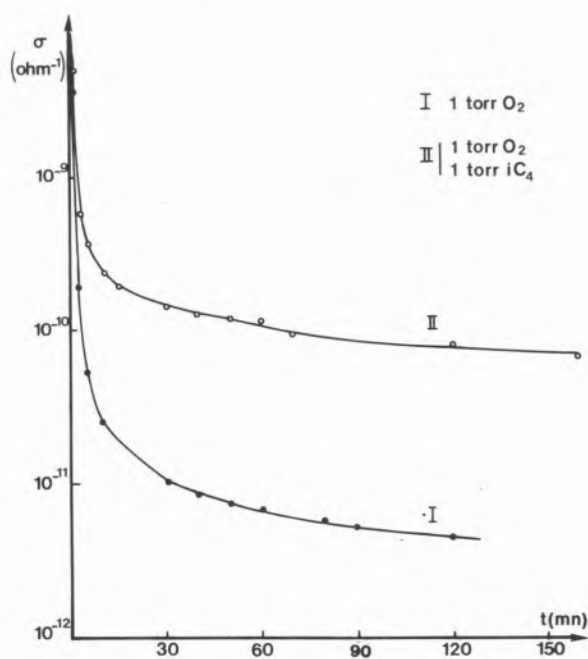
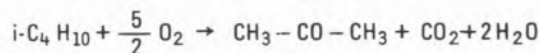


Fig. 3

Courbes cinétiques $\sigma = f(t)$: I : O_2 seul ; II : 2 + $i-C_4H_{10}$.

Il a été déterminé que les deux principaux produits carbonés ($CH_3-CO-CH_3$ et CO_2 ; il se forme aussi un peu d'isobutanol), sous des pressions de 1 Torr, n'ont pas d'influence sur la photoconductivité de l'anatase à température ambiante. Ils ne s'adsorbent donc pas sous forme chargée. Il est à noter que le résultat concernant CO_2 rend douteux l'existence de l'espèce CO_2^- récemment suggérée à la surface de TiO_2 irradié sous UV (7). De plus, si ces espèces CO_2^- se formaient, les molécules de CO_2 seraient en concurrence avec les molécules d'oxygène pour la capture des électrons et, par conséquent, devraient inhiber la réaction, ce qui n'est pas le cas (2). Pour la même raison, il peut être conclu de cette étude de photoconductivité que l'acétone n'est pas un inhibiteur. En revanche, l'eau augmente la photoconductivité du bioxyde de

titane et contribue donc à la différence entre les deux courbes de la figure 3. Son rôle sera précisé ultérieurement.

4. CONCLUSION

La présente étude de photoconductivité fournit la preuve directe que l'isobutane n'est pas en interaction électronique avec la surface de l'anatase, irradiée sous une longueur d'onde voisine de 345 nm à température ambiante, et qu'il ne se produit pas de photoréduction du catalyseur. Il est donc confirmé qu'un mécanisme d'oxydo-réduction (type Mars et Van Krevelen) n'intervient pas dans la photo-oxydation ménagée de cet hydrocarbure.

Elle établit également que les principaux produits carbonés ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, CO_2) de cette réaction n'ont pas d'influence sur la concentration électronique du bioxyde de titane. Ce résultat est à rapprocher de leur absence d'inhibition vis-à-vis de la vitesse de formation de l'acétone (2).

Surtout, les variations de photoconductivité sous pressions d'oxygène croissantes ou décroissantes démontrent que ce réactif capte les électrons et donne naissance aux deux espèces O^- et O_2^- . Les conditions d'existence de ces espèces sont précisées. Seule la deuxième a été détectée antérieurement par RPE (3). La mise en évidence de l'espèce O^- , très difficilement détectable par RPE (8), est importante, car le mécanisme proposé pour la photo-oxydation de l'isobutane, et plus généralement des alcanes, fait appel à une espèce oxygène dissociée. Cependant, d'autres études seront nécessaires pour différencier et spécifier le rôle de chacune des espèces oxygène chargées.

REFERENCES

1. N. DJEGHRI, M. FORMENTI, F. JUILLET et S. J. TEICHNER, *Farad. Disc. Chem. Soc.*, 58, 185 (1974).
2. M. FORMENTI, thèse, Lyon France, n° 255 (1974).
M. FORMENTI, F. JUILLET et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976), 1031.
3. P. C. GRAVELLE, F. JUILLET, P. MERIAUDEAU et S. J. TEICHNER, *Disc. Farad. Soc.*, 52, 140 (1971).
M. FORMENTI, F. JUILLET, P. MERIAUDEAU et S. J. TEICHNER, *Catal., Proc. Vth Int. Cong. Catal.*, J. W. Hightower, ed., North Holland Publ. Co., Amsterdam, vol. 2, p. 1011 (1973).
4. S. BOURASSEAU, J. R. MARTIN, F. JUILLET et S. J. TEICHNER, *J. Chim. Phys.*, 71, 1017 et 1025 (1974).
5. J. L. MACQUERON et A. NOUAILHAT, *Actes Colloq. Int. C. N. R. S.*, Marseille, (1965), ed. C. N. R. S., p. 31 (1967).
6. J. M. HERRMANN, P. VERGNON et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3034 (1972).
7. S. M. COX et D. LICHTMAN, *Surf. Sci.*, 54, 675 (1976).
8. D. MIKHEIKIN, A. J. MASHENKO et V. B. KAZANSKII, *Kinet. Katal.*, 8, 1363 (1967).

ABSTRACT

Using a specially designed cell for electrical photoconductivity measurements, interactions, at room temperature, between the electrons created on the surface of powdered titanium dioxide (anatase) on UV irradiation and the reactants and products of the catalytic photo-oxidation of isobutane have been determined. It was inferred that isobutane is not adsorbed as a charged species — molecular or dissociated — and that it does not photoreduce the catalyst. Similarly, the main carbon-containing products of the selective photo-oxidation ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, CO_2) do not change the surface electronic state. By contrast, the existence of two charged species O_2^- and O^- has been shown for chemisorbed oxygen. Detection of O^- species is of particular interest, since dissociated oxygen species are involved in the mechanism of alkane selective photo-oxidation.

DISCUSSION

G. MUNUERA: For how long do you wait to obtain equilibria in your measurements of conductivity against oxygen pressure under illumination?

J. M. HERRMANN: Para la primera dosis, tenemos que esperar algunas horas (7 h) para alcanzar el equilibrio. Después, para las dosis siguientes, sólo 2 o 3 horas se necesitan.

J. PAJARES: Mi pregunta es referente a la célula utilizada para las medidas de conductividad eléctrica. La medida de propiedades de transporte eléctrico sobre material en forma de polvo puede ser muy poco significativo. El método utilizado puede dar buenos resultados para una muestra de polvo de TiO_2 con la superficie limpia, en vacío; pero cuando la adsorción de oxígeno tiene lugar, la capa de exhaustión formada puede dominar la conducción en los cuellos intergranulares y la medida de la conductividad eléctrica tiene una significación muy dudosa; cual es la opinión del Dr. Herrmann?

J. M. HERRMANN: Pensamos que las medidas que hemos efectuado no son «dudosas» porque están en constante acuerdo con la teoría:

1° Como hemos indicado en la comunicación, las pendientes de las isotermas obtenidas tienen valores que no son al azar sino que corresponden, sea a la especie O_2^- , sea a la especie O^- .

2° Según las ecuaciones (9) o (10), si se cambia la temperatura, o debe variar siguiendo la ley de Arrhenius con una energía de activación negativa

$$(E_c = -E_2 \text{ o } E_c = -\frac{E_3}{2}).$$

Es lo que es precisamente observado.

3° Cuando la longitud de onda varía, la fotoconductividad aumenta bastante a partir de una energía fotónica superior o igual al valor de la banda prohibida de TiO_2 y eso, de una manera idéntica a la observada sobre un monocristal por otros autores (Y. SHAPIRA; S. M. COX and D. LICHTMAN; *Surface Science* 54, 43 (1976)).

4° Finalmente, la fotoconductividad medida es directamente proporcional al flujo luminoso recibido por el sólido y entonces al número de electrones creados por segundo y por unidad de área irradiada.

En consecuencia, las medidas efectuadas reflejan efectivamente las variaciones de la concentración electrónica superficial bajo iluminación uV y son pues significativas.

F. JUILLET*
J. R. MARTIN**
R. OLIER**

*CNRS - Lyon - FRANCE
**Ecole Centrale de Lyon
BP 163
69130 Ecully
FRANCE

RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES FOTOCATALITICAS Y FOTOELECTROQUIMICAS DEL BIOXIDO DE TITANIO

RELATIONSHIP BETWEEN PHOTOCATALYTIC AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE

Las propiedades electrónicas de los semiconductores pueden ser modificadas considerablemente bajo el efecto de una irradiación electromagnética. Estas modificaciones ocasionan efectos de fotosorción en la interfase gas-sólido y efectos fotoelectroquímicos en la interfase disolución-sólido. Así mismo, se ha puesto en evidencia que el bióxido de titanio, bajo irradiación, a temperatura ambiente, da lugar a una oxidación parcial de hidrocarburos saturados.

Del mismo modo, la iluminación de un electrodo de titanio oxidado permite la oxidación anódica del agua en oxígeno, con un potencial de 1 voltio aproximadamente, inferior al de la misma reacción, producida sobre un electrodo de platino en las mismas condiciones.

Fotocatalisis y fotoelectroquímica son originadas por una excitación fotónica del semiconductor. Parece, pues, interesante comparar sus mecanismos, considerando los fenómenos puestos en juego desde el punto de vista energético.

1. INTRODUCTION

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être modifiées de façon importante sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique (1).

En particulier, l'illumination de ces solides par des photons d'énergie supérieure à la largeur de leur bande interdite provoque la création de paires électron-trou, modifiant ainsi la concentration des porteurs de charge.

Initialement, cet effet a été appliqué au contact solide-solide où apparaissent photocourant et photopotential (cellules photovoltaïques).

Plus récemment, ces modifications sous illumination des propriétés électroniques superficielles des semi-conducteurs ont été utilisées aux interfaces solide-gaz et solide-solution électrolytique.

Ainsi il a été montré que certains oxydes métalliques, en particulier le dioxyde de titane, possède des propriétés photocatalytiques. De tels oxydes semi-conducteurs sont capables, lorsqu'ils sont illuminés par un rayonnement ultraviolet, de produire, à température ambiante, l'oxydation ménagée d'hydrocarbures saturés (2) et l'oxydation du monoxyde de carbone (3).

De même, l'illumination d'une électrode de titane oxydé, en contact avec une solution électrolytique, provoque un effet photoélectrochimique (4, 5) pouvant conduire à une électrolyse photoassistée de l'eau (6) ou à une conversion directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique (7).

Ces deux effets (photocatalytique et photoélectrochimique) font intervenir des espèces adsorbées à la surface du solide. La modification des propriétés du semi-conducteur, sous irradiation (concentration des porteurs de charge), entraîne la modification de ses propriétés sorptives comme il a été montré dans le cas de l'interaction solide-gaz (8).

L'adsorption chimique implique un transfert de charge entre le solide et les espèces adsorbées conduisant à un état d'équilibre thermodynamique de l'interface.

Cependant l'illumination du solide correspond à un apport d'énergie sous une forme autre que thermique, perturbant cet équilibre thermodynamique. Il apparaît donc intéressant d'approcher ces phénomènes aux interfaces sous leur aspect énergétique.

2. PHENOMENES DE PHOTOCATALYSE ET DE PHOTOELECTROCHIMIE

L'étude des propriétés catalytiques du dioxyde de titane a été abordée à l'aide de diverses techniques, en particulier par la mesure des variations du travail d'extraction thermoélectronique (9, 10) par la méthode de Kelvin Zisman.

L'analyse des variations du potentiel de surface du dioxyde de titane lors de l'interaction de l'isobutane et de l'oxygène, avec et sans irradiation, a permis, en s'appuyant sur les résultats acquis par d'autres techniques, de préciser les points suivants :

1. avec ou sans illumination, l'hydrocarbure n'apporte aucune modification du potentiel de surface du solide.

Ceci semble montrer que l'isobutane ne s'adsorbe pas chimiquement à la surface du solide (11). Ce résultat est en accord avec des mesures de photoconductivité (12).

2. l'étude de l'interaction de l'oxygène avec le dioxyde de titane

préalablement désorbé, a montré que, dans l'obscurité, une augmentation importante du potentiel de surface se produit conjointement à l'adsorption de l'oxygène (13).

L'illumination de l'échantillon en présence d'une atmosphère d'oxygène provoque, dans un premier temps, une diminution rapide du potentiel de surface qui, après quelques minutes, augmente à nouveau et se stabilise au bout de quelques heures (14). En rapprochant ce résultat de ceux obtenus par RPE (15) et par spectrométrie de masse (16) (analyse de la composition de la phase gazeuse et échange isotopique) il est possible de conclure que, sous illumination, il se produit simultanément, une photodésorption et une photoadsorption d'oxygène.

Après une illumination de longue durée (environ 30 heures) le potentiel de surface ne varie plus. A partir de ce moment, une illumination intermittente de l'échantillon permet de montrer que seul le phénomène de photodésorption se manifeste.

De plus, l'analyse des variations du potentiel de surface en fonction du temps montre que, à l'inverse de la photoadsorption, la photodésorption n'est pas activée (14).

Au vu des résultats précédents il semble donc logique de penser que l'oxygène photodésorbé est responsable de l'oxydation ménagée de l'isobutane (11).

L'étude de l'oxydation catalytique de l'isobutane et du monoxyde de carbone montre que le dioxyde de titane préparé par voie aqueuse présente une activité catalytique très faible mais que celle-ci est nettement augmentée après un traitement à 500°C à l'air. Ce traitement a pour but d'éliminer l'eau et les groupements hydroxyles adsorbés à la surface de l'échantillon (3, 17).

Par ailleurs, d'autres auteurs (18) ont montré que, dans certaines conditions expérimentales, la présence d'eau ou de groupements hydroxyles à la surface du dioxyde de titane a pour effet une augmentation de la capacité de photoadsorption du solide vis à vis de l'oxygène. Ces résultats permettent de penser qu'il existe une compétitivité de photosorption entre l'oxygène et l'eau ou les groupements hydroxyles à la surface du solide.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence de l'illumination du dioxyde de titane au contact d'une solution aqueuse.

Une étude potentiostatique du système constitué par une électrode de titane oxydé et une solution électrolytique a permis d'obtenir les résultats suivants (5) :

1. alors qu'il n'apparaît pratiquement aucun courant anodique dans l'obscurité, l'illumination par un rayonnement de longueur d'onde inférieure à environ 420 nm fait apparaître un courant anodique;
2. ce courant photoinduit correspond à la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène (19) à un potentiel inférieur d'environ un volt à celui de cette même réaction sur une électrode de platine dans les mêmes conditions ;
3. le potentiel d'apparition de la réaction anodique photoinduite dépend linéairement du pH de la solution, avec une pente égale à $-RT/F$; ceci nous permet de penser que l'espèce réagissante est l'ion hydroxyle OH^- .

Il est important de souligner le caractère irréversible de ce phénomène photoélectrochimique. En effet, il n'a jamais pu être mis en évidence une réaction cathodique inverse photoinduite. Ainsi il apparaît qu'une radiation électromagnétique d'énergie suffisante modifie le comportement d'un semi-conducteur - tel que TiO_2 - vis

à vis d'un gaz ou d'une solution. Nous allons tenter d'appréhender le mécanisme de ces phénomènes en considérant ces interactions sous leur aspect énergétique.

3. MECANISME

Les concentrations des électrons dans la bande de conduction, n , et des trous dans la bande de valence, p , à l'équilibre thermodynamique, obéissant aux relations suivantes :

$$n = N_c e^{-\frac{E_F - E_C}{kT}} \quad p = N_v e^{-\frac{E_V - E_F}{kT}}$$

N_c : densité effective d'états dans la bande de conduction.

N_v : densité effective d'états dans la bande de valence.

E_C : énergie du bas de la bande de conduction

E_V : énergie du haut de la bande de valence.

k : constante de Boltzmann.

T : température absolue.

E_F : énergie de Fermi.

A l'équilibre l'énergie de Fermi est commune aux électrons et aux trous.

L'illumination du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite du solide crée des paires électron-trou dans la région où se produit l'absorption du rayonnement. Comme le montrent les mesures de travail d'extraction thermoélectronique (20), l'augmentation de la concentration des porteurs de charge à la surface du solide ne modifie pas le potentiel de surface de celui-ci. Cependant, la région superficielle n'est plus en équilibre thermodynamique avec l'intérieur du solide et il apparaît, en surface, des quasi-niveaux de Fermi superficiels, l'un pour les électrons $E_{F,n}$, l'autre pour les trous $E_{F,p}$ tenant compte des concentrations superficielles des porteurs de charges sous illumination (n' pour les électrons dans la bande de conduction, p' pour les trous dans la bande de valence) et obéissant aux relations :

$$n' = N_c e^{-\frac{E_{F,n} - E_C}{kT}}$$

$$p' = N_v e^{-\frac{E_V - E_{F,p}}{kT}}$$

La vitesse de création des paires électron-trou, directement liée à l'intensité du rayonnement, ainsi que les vitesses de diffusion à l'intérieur du solide et de recombinaison conduisent à un état stationnaire.

Ainsi, sous illumination, les électrons et les trous ne possèdent plus le même potentiel électrochimique. Tout se passe donc comme si, à la surface du solide, il existait sous illumination, deux espèces chimiques distinctes, possédant un potentiel chimique propre et pouvant donc conduire à des réactions chimiques propres.

Considérons tout d'abord l'interface solide-gaz, c'est-à-dire, par exemple, le système TiO_2 - oxygène.

La figure 1a représente le diagramme énergétique électronique du dioxyde de titane à l'équilibre d'adsorption dans l'obscurité.

L'adsorption de l'oxygène correspond à la capture des électrons du solide par des niveaux d'énergie superficiels entraînant une courbure

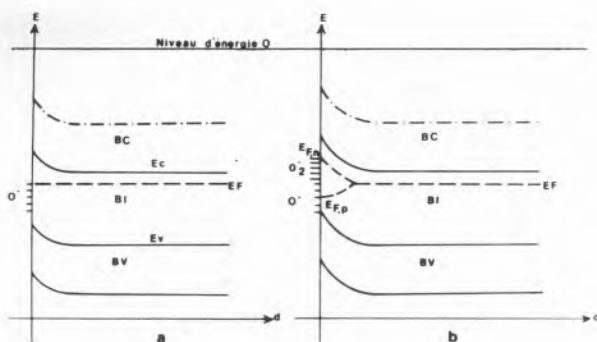
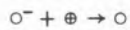


Fig. 1

Diagramme énergétique électronique de TiO_2 en présence d'oxygène dans l'obscurité (a) et sous illumination (b)

des bandes et une augmentation de la barrière de potentiel de surface. Pour atteindre ces niveaux d'énergie superficiels, les électrons doivent franchir la barrière de surface entraînant ainsi une cinétique d'adsorption régie par la loi d'Elovitch-Zeldovitch-Roguinsky (9). L'équilibre est atteint lorsque tous les états superficiels d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi sont remplis. Ainsi dans l'obscurité l'adsorption conduit à l'apparition des espèces d'oxygène adsorbé les plus chargées telles que O^- .

La figure 1b représente le diagramme énergétique électronique de TiO_2 soumis à l'illumination. Comme nous l'avons vu celle-ci entraîne l'apparition de quasi-niveaux de Fermi superficiels $E_{F,n}$ pour les électrons et $E_{F,p}$ pour les trous. Ces deux entités, trous et électrons, ne sont plus en équilibre avec la phase adsorbée. Les trous vont alors réagir sur les niveaux superficiels pour conduire à la désorption des espèces adsorbées selon une réaction du type



Cette réaction de désorption est très rapide, les trous n'ayant aucune barrière de potentiel à franchir.

L'oxygène photodésorbé est responsable du phénomène d'oxydation photocatalytique.

Le quasi-niveau de Fermi électronique superficiel ne correspond plus à l'équilibre qui s'était établi dans l'obscurité. On observe une nouvelle adsorption donnant naissance à des états superficiels d'énergie plus élevée. Ainsi il apparaît sous illumination des espèces moins chargées telles que O_2^- identifiée par RPE (15). Cette photoadsorption conduit à une nouvelle augmentation de la barrière de potentiel de surface. Après quelques heures la surface atteint un état stationnaire correspondant à un équilibre entre les réactions de photoadsorption et de photodésorption.

L'arrêt de l'irradiation entraîne la disparition des quasi-niveaux de Fermi superficiels (recombinaison des paires électron-trou). Le niveau de Fermi reprend sa valeur initiale. Les sites laissés libres par la photodésorption sont à nouveau occupés. Cette nouvelle adsorption activée provoque une augmentation de la barrière de potentiel de surface. Ces considérations énergétiques permettent donc de rendre compte de la photosorption de l'oxygène sur TiO_2 et du processus primaire des réactions d'oxydation photocatalytique. De la même manière le diagramme énergétique électronique de l'interface solide-liquide permet la compréhension des phénomènes photoélectrochimiques.

La figure 2a représente le diagramme énergétique du système

électrodesolution, à l'équilibre dans l'obscurité, relatif à l'oxydation des ions hydroxydes.

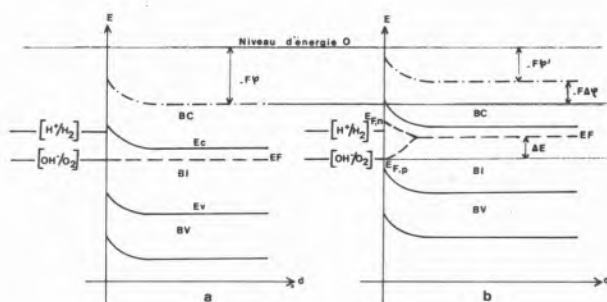


Fig. 2

Diagramme énergétique électronique du contact solution électrolytique TiO_2 dans l'obscurité (a) et sous illumination (b)

Le niveau énergétique du couple redox OH^-/O_2 dans la solution correspond au niveau de Fermi du solide.

Entre les états énergétiques électroniques, notés $[\text{H}^+/\text{H}_2]$ et $[\text{OH}^-/\text{O}_2]$, correspondant respectivement aux couples redox H^+/H_2 et OH^-/O_2 il existe une différence de potentiel de 1,23 volt.

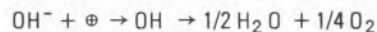
La figure montre que le transfert de l'électron de l'espèce OH^- au solide selon la réaction :



nécessite une énergie d'activation très élevée. Ceci est en accord avec le fait qu'une surtension importante est observée pour cette réaction sur l'électrode de TiO_2 .

La figure 2b représente le diagramme énergétique du système électrochimique sous illumination au pseudo équilibre correspondant au potentiel d'apparition de la réaction anodique photoinduite.

Dans ce cas l'espèce réagissante n'est plus l'électron mais le trou, selon le schéma réactionnel suivant :



L'état énergétique électronique correspondant au couple $[\text{OH}^-/\text{O}_2]$ est alors dans le prolongement du quasi-niveau de Fermi superficiel des trous du solide. Ceci se traduit par un décalage du diagramme de bandes du solide vis à vis des niveaux énergétiques de la solution, et, donc, par un relèvement du niveau de Fermi à l'intérieur du solide. La comparaison des figures 2a et 2b montre que l'illumination entraîne une diminution $\Delta\phi$ de la différence de potentiel de Galvani électrode-solution, facilitant ainsi le passage des électrons vers la contre-électrode où se produit la réaction de réduction. Ainsi la représentation énergétique du système solide-solution permet de rendre compte de l'effet photoélectrochimique et de son caractère irréversible.

4. CONCLUSION

Il apparaît donc que les phénomènes de photocatalyse et photoélectrochimie présentent un grand nombre d'aspects communs. Tous deux ont pour origine une même excitation photonique du

semi-conducteur. Dans le processus photocatalytique tout comme dans le processus photoélectrochimique les trous créés par l'illumination jouent un rôle très important. Ces trous réagissent pour donner lieu à une réaction d'oxydation donnant naissance à une espèce active d'oxygène dans le cas de la photocatalyse et à de l'oxygène moléculaire dans le cas de la photoélectrochimie. Une approche du mécanisme de ces phénomènes fondée sur la représentation énergétique des systèmes gaz-semi-conducteur et solution-semi-conducteur rend compte des résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. W. SMITH, *Nature*, 7, 313 (1873).
2. M. FORMENTI, F. JUILLET, S. J. TEICHNER, *C. R. Acad. Sc.*, 270C, 138 (1970).
3. A. THEVENET, Thèse, Lyon (1973).
4. A. FUJISHIMA, K. HONDA, *Nature*, 238, (5358), 37 (1972).
5. P. CLECHET, F. JUILLET, J. R. MARTIN, R. OLIER, *J. Chim. Phys.* Sous presse.
6. A. FUJISHIMA, K. KOHAYAKAWA, K. HONDA, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1487 (1975).
7. P. CLECHET, F. JUILLET, J. R. MARTIN, R. OLIER, *Coll. Inter. Energie Solaire*, Toulouse, Mars (1976).
8. A. TERENCE, *J. Chim. Phys. URSS*, 6, 189 (1935).
9. J. R. MARTIN, Thèse, Lyon (1971).
10. S. BOURASSEAU, Thèse, Lyon (1973).
11. S. BOURASSEAU, J. R. MARTIN, F. JUILLET, S. J. TEICHNER, *J. Chim. Phys.*, 1025 (1974).
12. J. DISDIER, J. M. HERRMANN, P. PICHAT, V. Symp. Iberoamericain Catalyse, Lisbonne (juillet 1976).
13. S. BOURASSEAU, J. R. MARTIN, F. JUILLET, S. J. TEICHNER, *J. Chim. Phys.*, 122 (1974).
14. S. BOURASSEAU, J. R. MARTIN, F. JUILLET, S. J. TEICHNER, *J. Chim. Phys.*, 1017 (1974).
15. P. MERIAUDEAU, Thèse, Lyon (1970).
16. M. FORMENTI, H. COURBON, F. JUILLET, A. LISSA-TCHENKO, J. R. MARTIN, P. MERIAUDEAU, S. J. TEICHNER, *J. Vac. Sci. Techn.*, 9, 947 (1972).
17. M. FORMENTI, Thèse, Lyon (1974).
18. A. H. BOONSTRA, C. A. H. A. MUTSAERS, *J. Phys. Chem.*, 79, 1694 (1975).
19. M. S. WRIGHTON, D. S. GINLEY, A. B. ELLIS, P. T. WOLCZANSKI, D. L. MORSE, A. LINZ, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 72, 1518 (1975).
20. S. BOURASSEAU, J. R. MARTIN, F. JUILLET, S. J. TEICHNER, *J. Chim. Phys.*, 1472 (1973).

ABSTRACT

Electromagnetic waves can seriously affect the electronic properties of semiconductors inducing photosorption effect at the gas-solid interface and photoelectrochemical effect at the solid-electrolytic solution interface. At room temperature, partial oxidation of saturated hydrocarbons can be performed on titanium dioxide surface under irradiation.

In the same way, anodic oxidation of water can be performed by illumination of an oxidized titanium electrode at a potential lower by one volt than the one necessary on a platinum electrode in the same conditions.

Photocatalysis and photoelectrochemistry both are initiated by photonic excitation of semiconductor.

It seems interesting to show the analogy of the mechanisms by an energetic approach of these phenomena.

DISCUSSION

G. MUNUERA: As you probably know there is a considerable discussion in the literature on the role of hydroxyl groups at the TiO_2 surfaces in photo-effects at these surfaces. I have seen in one of your slides on the photo-cell behaviour that OH^- capture holes to produce OH radicals and then leave O_2 free. I would like to ask you whether on the basis of your photo-cell results the following mechanism involving OH-groups of the surface, could be assumed for the photo-adsorption process:

- a) $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2^* + h - e$
- b) $2\text{OH}_{\text{surf}}^- + 2h - e \rightarrow 2\text{OH}^* + 2e$
- c) $2\text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
- d) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{\text{surf}}$
- e) $\text{O}_{\text{surf}} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 (\text{gas})$
- f) $\text{O}_{\text{surf}} + e \rightarrow \text{O}_{\text{surf}}^-$
- g) $\text{O}_2 (\text{gas}) + e \rightarrow \text{O}_2^- \text{surf.}$

We have now preliminary evidence by infrared that surface hydroxyl groups are consumed during illumination while water appears at the surface. At the same time, the decomposition of H_2O_2 adsorbed on TiO_2 occurs under illumination according to Bloomrad et al, in a recent paper in J.A.C.S.

J. R. MARTIN: Je pense que l'oxygène chimisorbé et les groupes hydroxyles à la surface de TiO_2 jouent un rôle similaire lors de la photo désorption par les trous.

L'illumination conduit donc à des réactions différentes selon les espèces adsorbées à la surface du solide.

Le mécanisme que vous proposez lorsque la surface comporte une concentration relativement importante de groupes hydroxyles adsorbés semble correspondre au cas intermédiaire entre les interactions $\text{O}_2 - \text{TiO}_2$ et $\text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2$.

J. CUNNINGHAM: The use of Fermi-level descriptions involving continuous «hand-bending» presupposes reversible exchange of electrons between surface and bulk energy levels and I should first like to ask if there is good evidence — such as variation of surface capacitance with voltage — to support the occurrence of such reversible exchange for the TiO_2 /Aqueous Electrolyte interface.

Secondly I would suggest that at this interface identification of the surface species as HO_2 and OH , rather than O_2^- and O^- , since proton transfer from water molecules will be fast except at very high pH. If surface species are so identified then oxygen evolution via disproportionation of $2 \cdot \text{HO}_2$ offers a mechanism similar to that proposed for oxygenated ZnO /Aqueous Electrolyte interface.

J. R. MARTIN: L'étude de la variation de la capacitance de surface avec le potentiel imposé à l'électrode devrait être un excellent moyen de montrer s'il existe un échange réversible d'électrons entre la surface et l'intérieur du solide. Les résultats obtenus par différents auteurs montrent que la loi linéaire obtenue en portant $1/C^2$ en fonction de V n'est suivie que loin du potentiel de bande plate et ceci, je pense, parce qu'au voisinage de ce potentiel apparaît la réaction électrochimique. La mesure n'est donc plus faite dans des conditions d'équilibre et la loi n'est plus suivie. Il n'est donc pas possible, à mon sens, de tirer de telles mesures des conclusions quant à la réversibilité ou non de l'échange électronique surface-intérieur du solide. Pour expliquer le phénomène photoélec-

trochimique nous faisons justement l'hypothèse qu'il n'y a pas, sous illumination, équilibre entre la surface et l'intérieur du solide.

Le comportement photoélectrochimique de TiO_2 est différent de celui de ZnO . Alors que ce dernier conduit à une réaction de dissolution lors de la réaction anodique photo induite, il a été montré que le dioxyde de titane conduit à l'oxydation de l'eau en oxygène. Cette réaction d'oxydation conduit à un transfert d'électrons de l'électrolyte au solide. Il apparaît donc difficile d'envisager l'existence à la surface de radicaux tels que $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{OH}\cdot$ dus à l'association d'espèces O_2^- et O^- avec un proton provenant de l'eau car la formation de ces espèces conduit à un transfert électronique dans le sens de la réduction.

V. M. ARAS
M. BREYSSE
B. CLAUDEL
L. FAURE
M. GUENIN

Institut de Recherches sur la Catalyse
79, Blvd du 11 Novembre 1918
F - 69626 Villeurbanne
FRANCE

EXCITATION OF LUMINESCENCE CENTERS IN A SOLID BY CATALYSIS

EXCITAÇÃO DOS CENTROS DE LUMINESCÊNCIA NUM SÓLIDO ATRAVÉS DE UMA CATÁLISE

Chemiluminescence can be provoked by adsorption («adsorboluminescence») or by catalysis on a solid («cataluminescence»). In the present communication, it will be attempted to report on the cataluminescence observed during carbon monoxide oxidation on thorium dioxide in which have been incorporated terbium amounts ranging from 50 parts per million to 1 percent. Spectral composition of cataluminescence is identical with that of photoluminescence, and there is a correlation between the catalytic rate and the intensity of emitted light. Moreover, terbium inclusion does not substantially alter the reaction orders and the activation energy, and the intensities of photoluminescence and of cataluminescence pass through a maximum for the same terbium content. The proposed interpretation rests upon the same electron transfer mechanism as that previously given for pure thoria, terbium playing the role of a probe revealing this transfer.

1. INTRODUCTION

There are different ways of exciting the luminescence of a solid. The most common consists of irradiating this solid with a light of a convenient wavelength: photoluminescence is then re-emitted. One of the least investigated ways is to excite the solid by chemisorption of a gas: we have to deal with the so-called «adsorboluminescence» (1) (2). We have ourselves investigated the adsorboluminescence emitted when oxygen is contacted with thoria, either pure or doped (3) (4) (5), and shown that in the former case, the spectrum of adsorboluminescence is different from that of photoluminescence, whereas in the latter, with some rare earths as dopants, both spectra coincide fairly well. Consideration of the special kind of chemiluminescence created by catalysis is of a great potential interest, at least when this emission, that we propose to call «cataluminescence», is distinguishable from adsorboluminescence. We have described elsewhere (6) such a finding in the case of carbon monoxide oxidation on undoped thoria. However, the broad spectral band observed makes it difficult to ascribe unequivocally this emission to a definite source. Therefore, it has been deemed interesting to introduce in the thoria lattice dopants, the photoluminescence spectrum of which consists of well defined and intense peaks. Among them, terbium is a favourite candidate for this study.

2. EXPERIMENTAL

The samples are prepared by evaporation of solutions of terbium and thorium nitrates in proper proportions (the atomic ratio $\frac{Tb}{Th}$ varying between 5×10^{-5} and 10^{-2}). This evaporation is followed by a calcination at 500°C during 24 h. Solid solutions of Tb into ThO_2 are obtained, the surface area of which varies as a function of the Tb content according to Table 1 :

Table 1

Tb amount (atomic ratio, in parts per million)	0	1000	5000	10 000
Surface area ($m^2 g^{-1}$)	57	55	72	60

All the following results pertaining to reaction rates will be referred to the same area. Photoluminescence studies have been carried out at room temperature, in a set-up already described (7), with samples as prepared.

Cataluminescence has been studied on the example of carbon monoxide oxidation in a dynamic differential reactor. Both measurements of catalytic activity and of light emitted are simultaneously performed, the former by monitoring the amount of CO_2 by its infra-red absorption, the latter by analyzing the light emitted through a monochromator and a photomultiplier. In that case, according to previous findings (8), the surface of the sample has been standardized by heating them at 500°C under vacuum and then under oxygen.

3. RESULTS

Figure 1 a gives the photoluminescence spectrum of a mixed oxide excited by a wavelength of 265 nm. Figure 2 a represents the intensity of the peak at 543 nm as a function of Tb content.

Figure 1 b gives the cataluminescence spectrum of the same mixed oxide as for fig. 1 a. This spectrum does not change neither with the extent of catalysis, nor with temperature. Figure 2 b depicts the variation of the intensity of the peak at 543 nm versus the Tb content.

As shown by curve 2 c, the reaction rate increases with the Tb content, whereas the activation energy does not significantly change, except for the highest amounts (fig. 3).

When the partial pressures of CO and O₂ are varied, it is observed that for a given gaseous mixture, the luminescence intensity as well as the reaction rate quickly reach a steady value, and it is possible to get simultaneously the partial orders with respect to each reactant, as well for catalysis as for luminescence (fig. 4). Table 2 below gives the results :

Table 2

Partial orders with respect to	CO	O ₂
Catalysis	0.6 (± 0.1)	0.2 (± 0.1)
Luminescence	0.4 (± 0.1)	-0.3 (± 0.1)

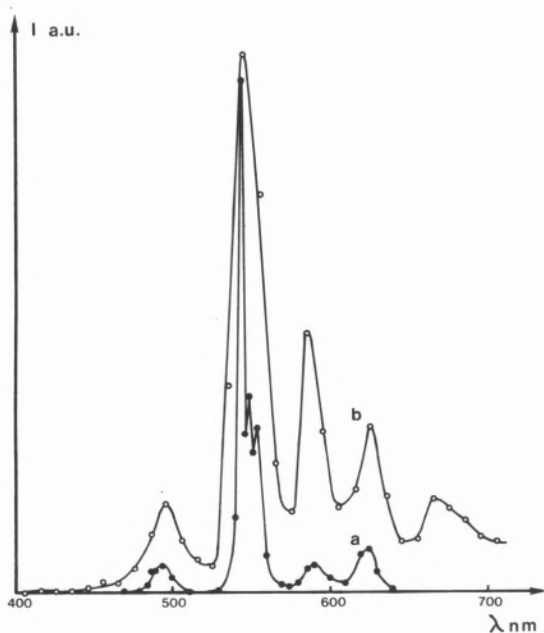


Fig. 1

Spectral analysis of emitted light :

- a) by photoluminescence (excitation wavelength : 265 nm)
- b) by cataluminescence (at 345 °C)

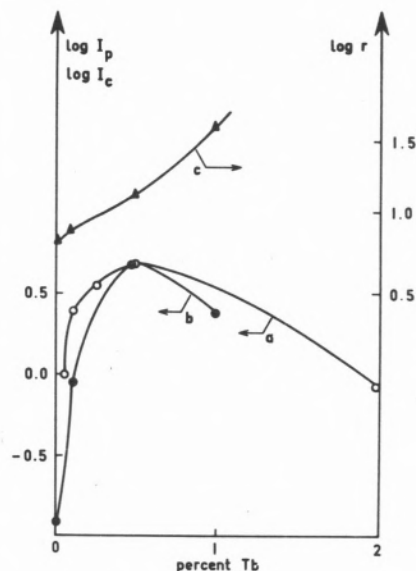


Fig. 2

Influence of terbium content :

- a) on photoluminescence
- b) on cataluminescence (at 315 °C)
- c) on catalysis rate (at 315 °C)

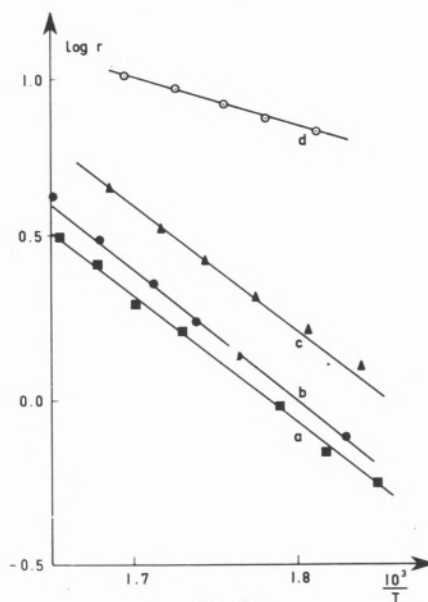


Fig. 3

Influence of temperature on reaction rate (stoichiometric mixture CO + 1/2 O₂)

- a) undoped ThO₂
- b) ThO₂ - Tb 1000 p.p.m.
- c) ThO₂ - Tb 5000 p.p.m.
- d) ThO₂ - Tb 10 000 p.p.m.

4. DISCUSSION

The observed photoluminescence (fig. 1 a) is due to the optical transitions from the level ⁵D₄ to the levels ⁷F_n (n = 3,4,5,6) of the

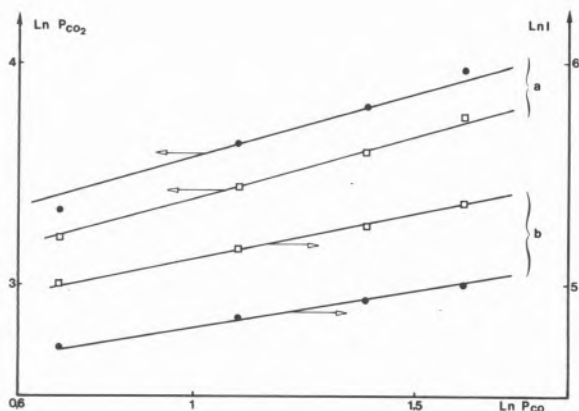
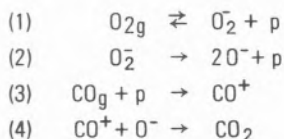


Fig. 4

Influence of gaseous mixture composition ($\text{ThO}_2 - \text{Tb}$ 1000 p.p.m., 309°C)

- a) on reaction rate
b) on cataluminescence intensity.

Tb^{3+} ion (4 f⁸). This agrees with earlier observations made with other host lattices (9). Therefore, although the oxidation degree 4⁺ of terbium ion is stabilized in ThO_2 (10), Tb^{3+} coexists with Tb^{4+} . The maximum of photoluminescence versus Tb content (fig. 2 a), already found by WICK and THROOP (11), is usually explained by self-quenching (12). Figures 1 b and 2 b show that cataluminescence has the same features as photoluminescence in this case. This means that it is due to the same electronic transitions of Tb^{3+} ion. Therefore, charge transfer catalysis must occur, so that the concentrations of electrons and holes in the solid are varied during catalysis, and these variations make the terbium ion luminesce. According to our previous studies, the most likely schema for catalysis may be the following



The rate determining step is supposed to be (4), and the radiative transition, already invoked by HARVEY and HALLETT (13) for Tb doped thoria would be :



From the above sequence, it is easy to derive the following expressions :

$$\bullet \text{ of the hole concentration: } p = \sqrt{\frac{k_2 K_1}{k_3}} \frac{(\text{O}_2)^{1/2}}{(\text{CO})^{1/2}}$$

$$\bullet \text{ of the reaction rate: } r = \sqrt{K_1 k_2 k_3} (\text{CO})^{1/2} (\text{O}_2)^{1/2}$$

$$\bullet \text{ of the emitted light: } I = f_5 K_0 (\text{Tb}^{4+}) \sqrt{\frac{k_3}{k_2 K_1}} \frac{(\text{CO})^{1/2}}{(\text{O}_2)^{1/2}}$$

It can be seen that the partial order of r and I with respect to CO ,

close to 1/2, is explained. The partial orders with respect to oxygen differ from +1/2 and -1/2 respectively. This is not surprising, owing to the complexity of oxygen interaction with the solid, which has not been taken into account in the first approximation theory presented here.

REFERENCES

1. Yu. N. RUFOV, A. A. KADUSHIN, S. Z. ROGINSKII, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 171, 905 (1966).
2. S. Z. ROGINSKII, Yu. N. RUFOV, Kin. Kat., 11, 383 (1970).
3. M. BREYSSE, B. CLAUDEL, L. FAURE, H. LATREILLE, Faraday Disc. Chem. Soc., 58, 205 (1974).
4. R. BRESSAT, M. BREYSSE, B. CLAUDEL, H. SAUTEREAU, R. J. J. WILLIAMS, J. Luminescence, 10, 171 (1975).
5. M. BREYSSE, B. CLAUDEL, L. FAURE, M. GUENIN, R. J. J. WILLIAMS, 41, 344 (1976). Chem. Phys. Letters.
6. M. BREYSSE, B. CLAUDEL, L. FAURE, M. GUENIN, R. J. J. WILLIAMS, Paper presented at the Sixth Intern. Congress on Catalysis, London (1976), J. Catal. 45, 137 (1976).
7. B. CLAUDEL, H. SAUTEREAU, Spectrochim. Acta, 29 A, 1687 (1973).
8. M. BREYSSE, Ann. Chim., 2, 367 (1967).
9. G. BLASSE, A. BRIL, Philips Res. Rep., 22, 481 (1967).
10. J. MARSH, J. Chem. Soc., 15 (1946).
11. G. WICK, C. G. THROOP, J. Opt. Soc. Am., 25, 57 (1935).
12. P. LAVEANT, Rev. Chim. Min., 10, 329 (1973).
13. P. J. HARVEY, J. B. HALLETT, J. Solid State Chem., 12, 219 (1975); Fourth Intern. Conf. Lum. Dosim. Cracow (1974).

RESUMO

Uma quimiluminescência pode ser produzida por uma adsorção (adsorboluminescência) ou por uma catálise (cataluminescência) em contacto com um sólido. Nesta comunicação pretendemos descrever a cataluminescência observada durante a oxidação do monóxido de carbono em contacto com dióxido de thoria dopado com varias quantidades de térbio, desde 50 até 10 000 partes por milhão. A composição espectral da cataluminescência é idêntica à da fotoluminescência e existe uma correlação entre a velocidade da catálise e a intensidade da luz emitida. Além disso, a inclusão do térbio não muda substancialmente as ordens da reacção e da energia de activação, as intensidades da fotoluminescência e da cataluminescência apresentam um máximo para a mesma quantidade de térbio incluído. A interpretação proposta é baseada no mesmo mecanismo de transferência dos electrões como foi anteriormente proposto para a thória pura, o térbio jogando o papel de revelador desta transferência.

ERIC ROBINSON

Lambeg Industrial Research Association
Lambeg
Lisburn
Co. Antrim
NORTHERN IRELAND

A NEW CATALYST FOR COMPLETE OXIDATION

UM NOVO CATALISADOR PARA OXIDAÇÃO COMPLETA COMPLETA

The activity of a manganese oxide catalyst in the oxidation of compounds which are typical constituents of industrial gaseous effluents has been studied. The change in the extent of oxidation of these compounds with temperature has been determined and the effect of water vapour concentrations up to 18% examined. The effect of thermal treatment up to 900 °C upon the chemical and physical properties of the catalyst is described.

1. INTRODUCTION

The presence of malodorous compounds in the gaseous effluent from many important industries contributes significantly to air pollution throughout the world and constitutes a major social problem. Catalytic oxidation of the malodorous constituents provides an effective method for the treatment of such gaseous emissions.

Platinum group metals on various supports have been used (1) as oxidation catalysts, but because of their cost and sensitivity to contaminated gas streams they are unattractive in the control of pollution problems.

The value of activated manganese oxides as oxidation catalysts has been recognised for many years. The best known of these (2), hopcalite (78.3% MnO₂, 13.1% CuO, traces of other metals) was first developed before 1920 as a catalyst for carbon monoxide oxidation (3, 4) and is still used in gas masks and for submarine air purification (5). More recently other catalysts (6) for air pollution control have been described, containing manganese oxides to a greater or lesser extent. However, the active life of these catalysts is short, for example, in the case of a MnO₂ - CuO - Al₂O₃ (40 : 20 : 40) deodourization catalyst operating at 250-300 °C the service life was 1,200 hours (7). The present paper describes an active oxidation catalyst with a life in excess of 11,000 hours.

2. BACKGROUND

Previous studies on catalysts containing active manganese oxides, including hopcalite, have shown general agreement on several points. The activity and behaviour is influenced by the preparative method and conditions (8). Thus the degree of subdivision of the oxide is extremely important in producing an active catalyst (9).

The catalyst participates directly in the oxidation reaction (10) and will become reduced in the absence of an excess of oxygen resulting in at least a temporary loss of activity. Hence the inclusion (9) of components which catalyse the reoxidation of manganese dioxide has been described.

Analysis of catalytically active manganese oxides has shown them to be non-stoichiometric in composition (11) though disagreement exists (12, 13) on the importance of the available oxygen content.

3. CATALYST CHARACTERIZATION

The catalyst used in this study is a manganese oxide, MnO_{1.98}, supported on silica gel, prepared by the simultaneous reduction of KMnO₄ by a polysaccharide and gelation of silica gel (14). The catalyst is promoted with cerium and has a surface area of 65 m²g⁻¹ (B. E. T.; N₂; -196 °C). Figure 1 is a plot of the weight loss recorded when a 0.01 g sample of the catalyst is heated in a Stanton Redcroft TG - 750 Thermobalance using a heating rate of 15 °C/min and an air flow of 10 cm³/min. Inset in figure 1 are the temperature changes shown by a 0.005 g sample heated in a Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter. The thermogram shows a rapid weight loss up to 250 °C and a slower loss of weight up to 550 °C, consistent with the loss first of physically bound, then of chemically bound water. Between 550 °C and 850 °C a further loss of weight occurs in two steps.

Figure 2 illustrates the MnO₂ content (15) of the catalyst heated

for 2 h at the temperatures indicated. The steady level up to 550 °C drops dramatically by 40% between this temperature and 850 °C. The weight loss shown by the thermogram is consistent with a change from MnO_2 to Mn_2O_3 over this temperature range. Studies on the catalyst are thus restricted to temperatures below 550 °C.

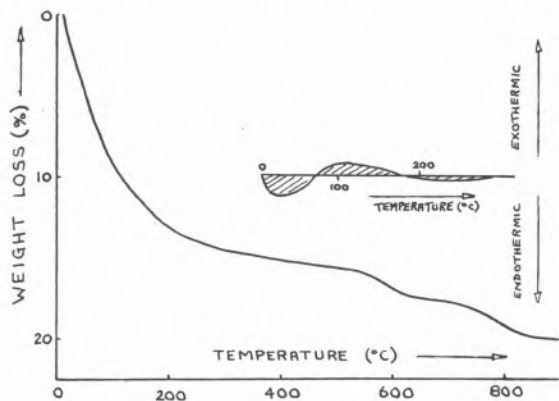


Fig. 1

Loss in weight on heating the catalyst; heating rate 15 °C/min; inset: temperature changes which occur on heating

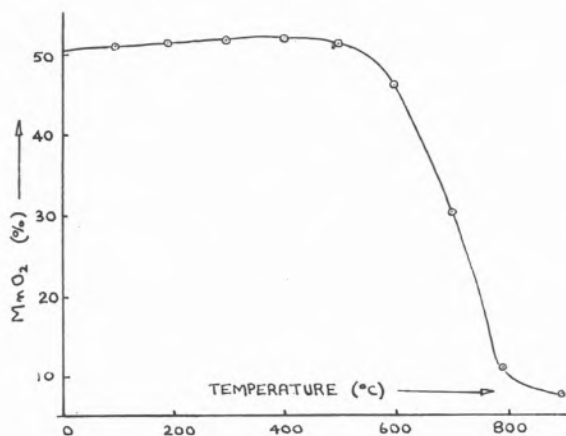


Fig. 2

Variation of MnO_2 content with temperature

4. CATALYST ACTIVITY

The activity of the catalyst in the oxidation of heptane, amyl alcohol, carbon monoxide and hydrogen sulphide was measured using the apparatus shown in figure 3. Flowmeters F 1 to F 5 were connected by controlling valves to a compressed air line. Heptane or amyl alcohol was placed in saturator A held in a thermostatically controlled bath where the temperature could be maintained within the range -15 to +100 °C. The desired concentration was obtained by selection of the temperature and air flow through A and dilution with air from flowmeters F 3 or F 4. Where necessary water vapour was introduced by passing the dilution air through water in saturator

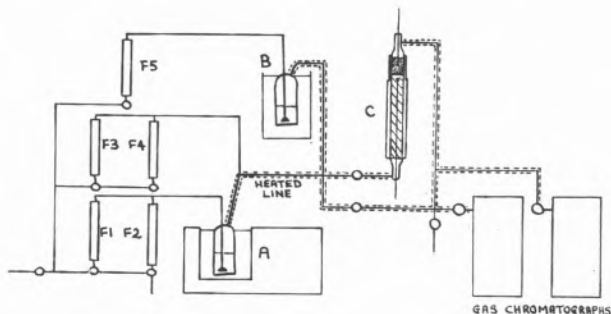


Fig. 3

B which was held in a second thermostatically controlled bath. Gas lines were heated to avoid condensation. Carbon monoxide and hydrogen sulphide were introduced directly from cylinders at flowmeter F 2.

The granular catalyst with a particle size 2–3 mm was supported in a glass reactor C, 22 mm diameter, 270 mm long. Heating was confined to the lower section of the reactor containing a bed of Raschig rings and glass beads. The top section of the reactor containing 10 g of catalyst was insulated with asbestos. Temperature was monitored below (catalyst inlet temperature) and at the centre of the catalyst bed.

Two Perkin Elmer F 11 gas chromatographs were linked to the apparatus one with a flame ionization detector, the other with a hot wire detector and the instrument best suited to the analysis of the compound under examination was used. In addition measurement of carbon monoxide was carried out by wet analysis (16) and confirmation of complete oxidation obtained using detector tubes (Dräger CH 30801, CH 28900, 67 19001, CH 24201).

The activity of the catalyst in the oxidation of heptane at a gas hourly space velocity (GHSV) of 10,000 h⁻¹ over the temperature range 120 to 180 °C is shown in figure 4. The inlet temperature necessary for 100% conversion decreased from 175 °C to 133 °C while the temperature for onset of oxidation increased from 126 to 132 °C on increasing the heptane concentration from 0.1 to 0.2% v/v. In the presence of water vapour the temperature for 100% conversion of 0.2% v/v heptane was 17 °C higher with 10% water and 9 °C lower with 18% water.

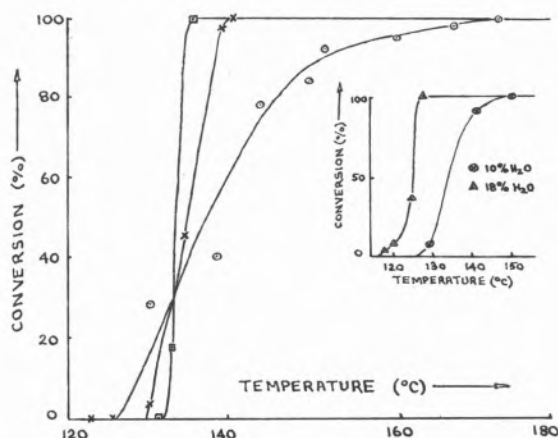


Fig. 4

Oxidation of heptane, GHSV 10,000 h⁻¹; concentration: 0.10% ○; 0.15% ×; 0.20% □; inset: effect of water vapour, 0.20% heptane

The oxidation of amyl alcohol shown in figure 5 exhibited little dependence upon the alcohol concentration. Over the concentration range 0.1 to 0.2 % v/v the temperature for 100 % conversion lay between 137 and 145 °C at a GHSV of 30,000 h⁻¹.

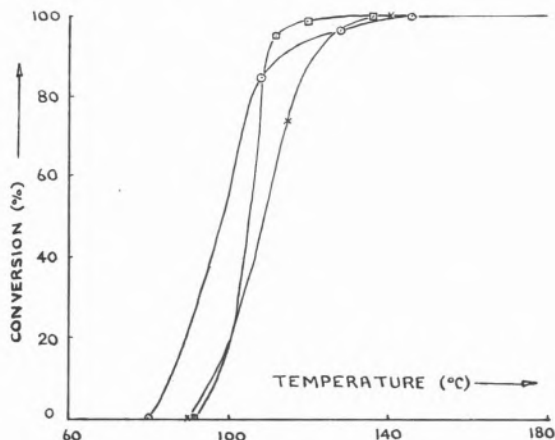


Fig. 5

Oxidation of amyl alcohol, GHSV 30,000 h⁻¹; concentration: 0.10% ○; 0.15% ×; 0.20% □

Figure 6 shows the conversion of carbon monoxide to carbon dioxide between 90 °C and 170 °C at a GHSV of 60,000 h⁻¹. As the concentration of carbon monoxide was increased from 0.1 to 0.5 % v/v the catalyst inlet temperature for 100% conversion also increased from 119° to 160 °C.

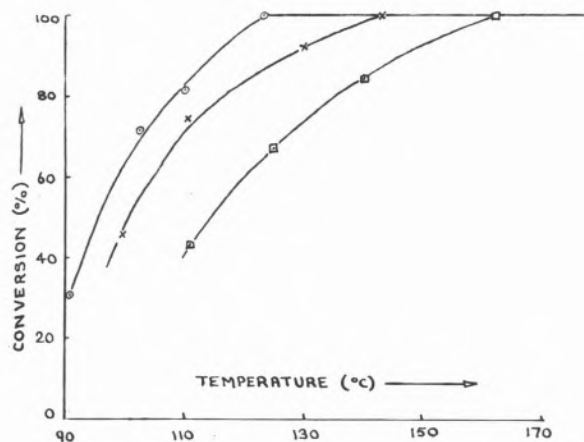


Fig. 6

Oxidation of carbon monoxide GHSV 60,000 h⁻¹; concentration: 0.1% ○; 0.2% ×; 0.5% □

The oxidation of hydrogen sulphide (figure 7) required higher temperatures than the other three compounds examined. Complete oxidation of concentrations between 0.1% to 0.5 % v/v required 227 °C to 241 °C. The presence of 10% water vapour did not influence the oxidation.

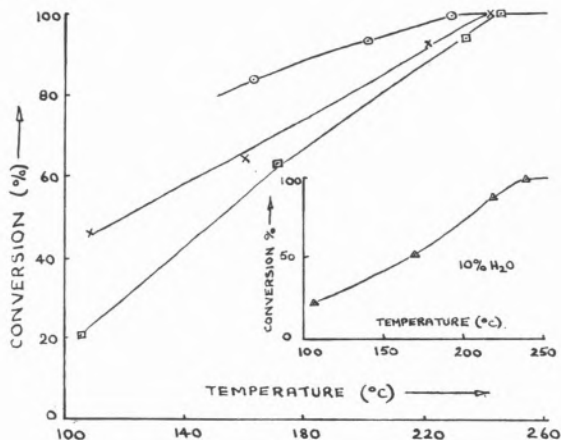


Fig. 7

Oxidation of hydrogen sulphide GHSV 10,000 h⁻¹; concentration: 0.1% ○; 0.2% ×; 0.5% □; inset: effect of 10% water vapour, H₂S concentration 0.1%

5. STABILITY

The life of this catalyst is under examination in the oxidation of several compounds including hydrocarbons sulphides and amines. One of these tests using phenol as the reactant has now been in progress for over 11,000 hours with 98% conversion still being obtained at 210 °C and GHSV of 8,000 h⁻¹.

6. CONCLUSION

The results of this study show that the catalyst used is effective in the oxidation of common air pollutants. Further research in progress using actual industrial emissions under field conditions confirm that the catalyst is a valuable tool in combating air pollution problems cheaply and effectively.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank the staff of the Catalysis Department for their help and the Director of Research at Lambeg Industrial Research Association for permission to publish this work. Financial assistance for part of this work from the Department of Industry is also gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. SEARLES, R. A., Environ. Poll. Manag., 280, 2, 7 (1972).
2. CHRISTIAN, J. G., JOHNSON, J. E., Int. J. Air Wat. Poll., 1, 9 (1965).
3. FRAZER, C. W., SCALIONE, C. C., U. S. Patent 1,345,323 (1920).
4. LAMB, A. B., BRAY, W. C., FRAZER, J. C. W., J. Ind. Eng. Chem., 213, 12, 3 (1920).
5. MUSICK, J. K., WILLIAMS, F. W., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 284, 14, 4 (1975).
6. KARGILIS, A., ASHLEY, P. R., Brit. Patent 1,072,676 (1967).

7. Japan Kokai, 75, 30, 795.
8. BRITTAN, M. I., BLISS, H., WALKER, C. A., Ai. Ch. E. Journal, 305, 16, 2 (1970).
9. ROGERS, T. H., PIGGOT, C. S., BAHLKE, W. H., JENNINGS, J. M., J. Am. Chem. Soc., 1973, 43, 9 (1921).
10. BROOKS, C. S., J. Catalysis, 535, 4 (1965).
11. ALMQUIST, J. A., BRAY, W. C., J. Am. Chem. Soc., 2305, 45 (1923).
12. LOANE, C. M., J. Phys. Chem., 615, 37 (1933).
13. REINACKER, G., SCHEVE, E., Z. Anorg. Allgem. Chem., 27, 330 (1964).
14. ROBINSON, E., U. S. Patent 3,900,425 (1975).
15. VOGEL, A. I., Quantitative Inorganic Anal., Longmans (1961).
16. WINKLER, L. W., Z. Anal. Chem., 100, 29 (1935).

RESUMO

Neste trabalho estudamos a actividade duma catálise de óxido de manganês na oxidação de compostos que são constituintes típicos de efluentes gasosos industriais. Estabelecemos a mudança no grau de oxidação destes compostos segundo a temperatura e estudamos o efeito de concentrações de vapor de água até 18 %. Analisamos o efeito do tratamento termal até 900 °C sobre as propriedades químicas e físicas da catálise.

COMPATIBILITY BETWEEN USING LEADED FUELS AND CATALYTIC AUTOMOTIVE EXHAUST GAS PURIFICATION

COMPATIBILIDADE ENTRE O USO DE GASOLINAS COM CHUMBO E A DEPURAÇÃO CATALÍTICA DOS GASES DE ESCAPE DE AUTOMÔVEIS

The deactivation of catalysts prepared by precious-metal impregnation on porous alumina pellets has been studied for use with fuels containing 0.15 to 0.25 grams of lead per liter. Aging was performed either with a gasoline microburner or on a dynamometric bench with a four-cylinder engine equipped with a separate carburetor and catalytic muffler on each cylinder. Experimental findings concerning variations in catalyst activity with different aging conditions and data obtained by chemical analysis of these aged catalysts are discussed. The role played by alloying lead with platinum or palladium, by the chemical scavenging of such metals by halogens, and by the mechanical effect of covering and porosity clogging is described.

1. INTRODUCTION

The catalytic treatment of automotive exhaust gases is certainly one of the most effective ways of reducing pollutant emissions. The use of catalytic oxidation mufflers for the purpose of eliminating CO and unburned hydrocarbons has been effectively applied in many vehicles in United States since 1975.

As they are now designed, catalytic mufflers nonetheless require the use of gasoline not containing any lead-base antiknock additives because such compounds, which are added to fuels to increase the octane number, produce a very fast deactivating effect on catalysts. The suppression of such additives, on the other hand, is somewhat of a penalty with regard to the consumption of petroleum products. The efficiency of engines is lowered when their compression ratio is reduced so that they can operate with lower octane-number gasoline. On the contrary, if the octane number of the fuel is maintained by changing the refining scheme, an additional amount of energy is required to carry out these new operations, with the end consequence of a smaller production of gasoline from the same amount of crude oil.

In addition, the refining industry would lose out because of this suppression of a very effective way to adjust the octane number of its production at the required level, considering the fluctuations of the number of the base stocks produced according to the qualities of the crude oil used and the uncertainties of operating processing installations

As things stand now with the campaign to reduce harmful effects caused by air pollution together with the need to improve fuel economy, it would thus be of the greatest interest to discover catalytic converters that are not very sensitive to lead poisoning.

Research has thus been going on for several years in an attempt to better understand mechanisms of catalyst poisoning by lead and to develop new catalytic formulas that are more resistant.

Various findings have been made during the research done at I.F.P., and they are described hereunder.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUES

2.1. CATALYSTS USED

Tests have been made with Procatalyse catalysts made up of Rhône-Poulenc porous alumina carriers (beads with ϕ from 2.4 to 4 mm) impregnated by precious metals. Three types of carriers having different textural properties were used, i. e. carrier A # $80 \text{ m}^2/\text{g}$, carrier B # $150 \text{ m}^2/\text{g}$, and carrier C # $10 \text{ m}^2/\text{g}$. The palladium catalysts were prepared by soaking the carriers in a palladium nitrate solution followed by calcination in air. The platinum catalysts were prepared by hexachloroplatinic acid impregnation and reduction in hydrogen.

2.2. MEASURING CATALYTIC ACTIVITIES

These activities were measured either by laboratory tests on small catalyst samples (10 cc) by using a synthetic gaseous mixture made up of 2% CO, 1% CH₄, 10% O₂ and 87% N₂ with GHSV = $30,000 \text{ h}^{-1}$; or else on an engine test bench with larger catalyst volumes (500 cc) with an adjustment of the air/fuel ratio to give an initial CO content of $2 \pm 0.2\%$ and excess secondary air

(GHSV = 56,000 h⁻¹).

In both cases, measurements were made by a stepwise increase in the temperature of the gases upstream from the catalytic bed. For the laboratory tests the reactor was placed in an electric oven, and for engine-bench tests a very powerful electric gas heater was situated between the engine and the catalytic muffler (gases precooled by means of a water exchanger at about 200 °C).

Measurements were also made at constant temperature and GHSV during aging on the engine test bench at peak load and speed (cf. conditions in next §).

2.3. CATALYST AGING

Two methods were used, i. e. aging of small catalyst samples (47 cc) in the exhaust of a gasoline microburner so as to carefully control the experimental conditions, or aging of larger catalyst volumes (500 cc) on an engine bench under practical conditions similar to vehicle operating.

For aging with the burner, isooctane, in which the additives are dissolved, is used as a fuel (consumption = 150 cc/hr). The air/fuel ratio is controlled so as to have an initial CO content of 2% in the combustion gases. An excess of secondary air is injected upstream from the catalyst whose temperature is controlled by an electric oven.

The engine used for aging on a dynamometric test bench is a 4-cylinder engine equipped with a separate carburetor and catalytic muffler on each cylinder. Four different tests can thus be performed simultaneously. This engine runs according to a two-hour repetitive cycle consisting of 3 levels lasting for 30 minutes at about 1500 rpm - 5 hp, 2500 rpm - 15 hp and 3500 rpm - 30 hp, each separated by a transition time of 10 minutes between levels. The temperatures at the muffler inlet on each of these three levels are respectively about 275°, 525° and 650 °C, and the GHSV are approximately 25 000 h⁻¹, 45,000 h⁻¹ and 65,000 h⁻¹. Each carburetor is regulated so as to obtain a relative fuel/air ratio between 1.0 and 1.10.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

3.1. EFFECT OF STANDARD ANTIKNOCK MIXTURE

The antiknock mixture used in automotive fuels contains both lead alkyls (tetraethyl lead and tetramethyl lead) and organic halogen compounds (dichlorethane and dibromethane). The lead/halogen ratio is normally 1 atom of lead for 2 atoms of chlorine + 1 atom of bromine. The role of these halogen additives is to transform the lead oxide, that is produced during combustion and would tend to be deposited in the engine, into more volatile chloride and bromide that can more easily be eliminated in a gaseous form.

On precious-metal-catalysts on conventional carriers of type A this antiknock mixture produces a rapide drop of low-temperature activity of palladium (at $t < 450^{\circ}\text{C}$). The activity of platinum as well as the higher-temperature activity of palladium are not changed very much during this first phase whose duration depends on the conditions (lead content in gasoline, catalyst temperature, GHSV, etc.).

Figure 1 shows what occurs after 30 hr at 500 °C with 0.25 g/l Pb in the feed of the microburner. For longer operation times, the platinum activity and the high-temperature palladium activity are

also gradually reduced (fig. 6).

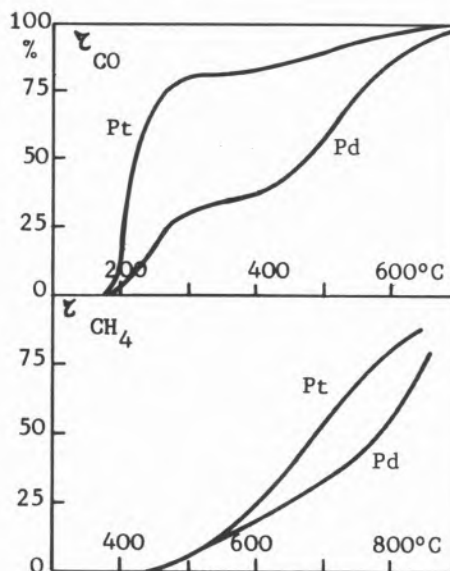


Fig. 1

Catalysts with 0.08% precious metal on carrier A after aging for 30 hr at 500 °C with 0.25/l Pb (plus 1 cl and 0.5 Br). Laboratory activity test at GHSV = 30,000 h⁻¹

Figure 2 shows furthermore that, in the case of palladium the temperature at which the catalyst is aged has a great influence on its deactivation.

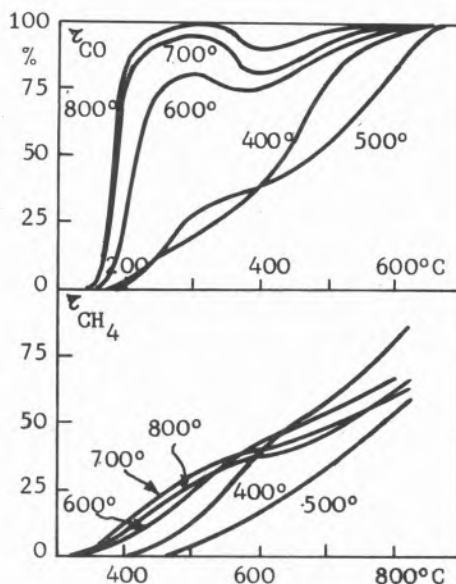


Fig. 2

Catalyst with 0.08% Pd on carrier A after aging at different temperatures for 30 hr with 0.25 g/l Pb (plus 1 Cl and 0.5 Br). Laboratory activity test at GHSV = 30,000 h⁻¹

The catalyst loses its low-temperature activity in all the more pronounced a manner as the aging temperature is low. A chemical

analysis of aged catalysts, however, shows that it is at high temperatures that catalysts of this type trap the most lead (fig. 3).

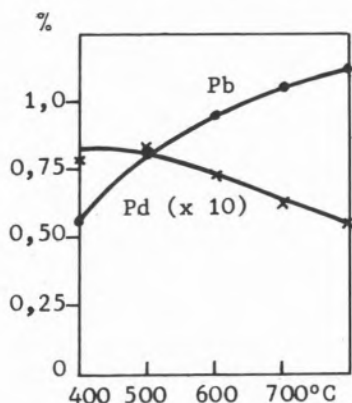


Fig. 3

Pb and Pd contents of catalyst on carrier A after 30 hr of aging at different temperatures with 0.25/l Pb (plus 1 Cl and 0.5 Br),

An examination of the lead distribution inside the beads by means of a Castaing microprobe analysis, however, shows that a high aging temperatures lead penetrates to a greater extent. This explains why, despite a larger total trapped amount, the superficial lead concentration, which has the greatest effect, is not higher (fig. 4).

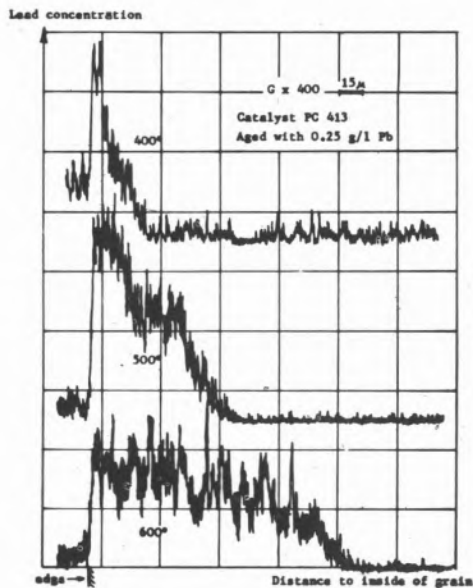


Fig. 4

If the catalysts are chemically impregnated with lead nitrate that is thermally decomposed in air to produce oxide, the same phenomenon is not observed. For PbO contents up to 1% weight, the activity of the palladium is not modified while that of platinum improves slightly. With 5% weight and more, the activity of both catalyst types drops slightly but not so much as what would occur with the same amount of lead deposited from combustion gases (fig. 5).

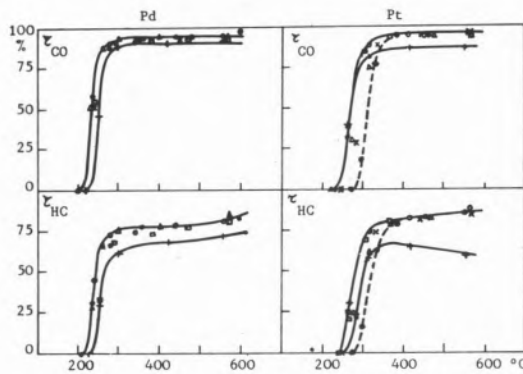


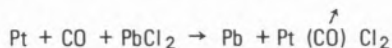
Fig. 5

Engine bench test, $GHSV = 224,000 h^{-1}$. Catalysts with 0.16% Pt or Pd on carrier A impregnated with PbO [ex Pb (NO₃)₂]

- (●) without PbO
- (△) 0.05% PbO
- (x) 0.1% PbO
- (○) 0.3% PbO
- (□) 1.0% PbO
- (+) 5.0% PbO

3.2. DETERMINING THE ROLE OF HALOGENS

Depending on whether tetraethyl lead is incorporated in gasoline alone or with organic halogen compounds, the deactivation observed for catalysts may vary to a considerable degree. Figure 6 shows the decrease in the proportion of oxidized CO (at 650 °C and 65,000 h⁻¹) by catalysts aged on a engine test bench with 0.15 g/l Pb and various amounts of halogens as well as the activity curves for these catalysts versus temperature as determined on an engine test bench at the end of testing. Palladium proves to be very sensitive to the action of halogens and in particular to that of bromine. There is reason to suspect that halogens influence the distribution of lead inside the catalyst grains. Since halides are more volatile than oxide, the migration of deposits toward the interior should be enhanced, which would be rather favorable to longer resistance by catalysts. Actually, we succeeded in showing that these halogens are responsible for corrosion of precious metals and are the cause of a loss of platinum or of palladium at the surface of the beads. These elements are removed in the form of metalcarbonyl chloride or bromide by means of reactions of the type:



Furthermore, lead does not occur in catalysts in a halide state but rather in a metal or oxide form (J. of Catalysis, 40, p.108, 1975). It is also possible that oxygen participates in these reaction because the deactivation that is observed differs considerably depending on whether aging is done with or without air injection into the exhaust gases (fig. 7). Tests performed elsewhere have also shown the influence of the proportion of oxygen in gases (E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc., report PLMR 6-75, August 1975).

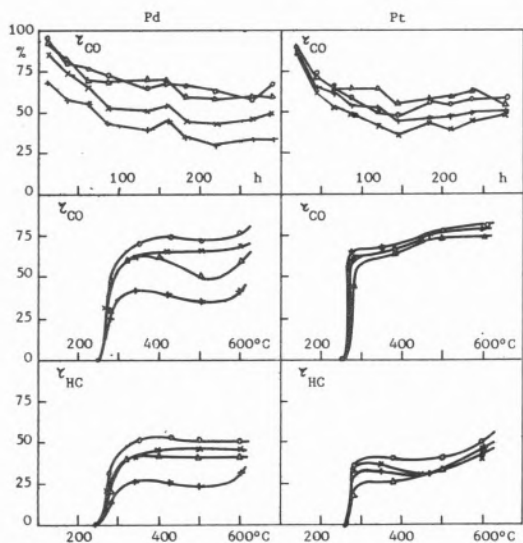


Fig. 6

Catalysts with 0.16% precious metal carrier A

- (○) Pb alone
- (x) Pb + 1 theory Cl
- (Δ) Pb + 1.5 theories Cl
- (+) Pb + 1 theory Cl + 0.5 theory Br

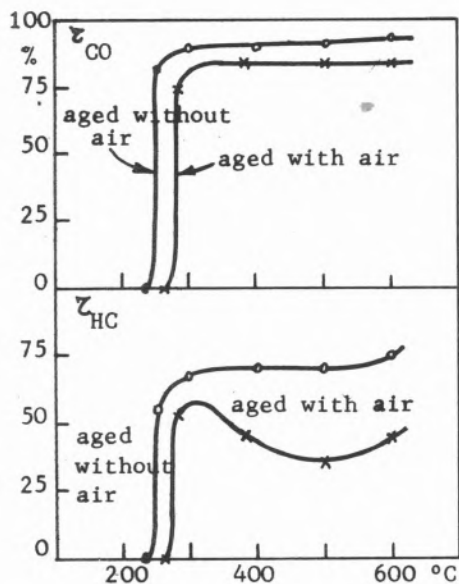


Fig. 7

Engine test bench activity. Catalyst with 0.16% Pt on carrier B, aged 300 hr with or without air and 0.15/l Pb (plus 1 Cl and 0.5 Br)

3.3. IMPROVING CATALYST ENDURANCE

To increase the resistance of catalysts to poisoning, we have seen that it is possible to modify the nature and amount of halogens accompanying the lead (fig. 6). Another way may consist in using a better adapted alumina carrier. Figure 8 (I) effectively shows that

carriers with a larger specific surface area make catalysts slightly more stable. In the case of palladium which is very sensitive to the effect of halogens, the addition of various oxides not endowed with catalytic properties makes for a considerable gain in stability (fig. 8 (II)). Lastly, the addition of various organo-metallic compounds to gasoline as well as lead may, for some of them, be accompanied by a reduction in poisoning. In this way it should even be possible to envisage the continuous deposit on an inert carrier of certain lead-base phases presenting catalytic properties.

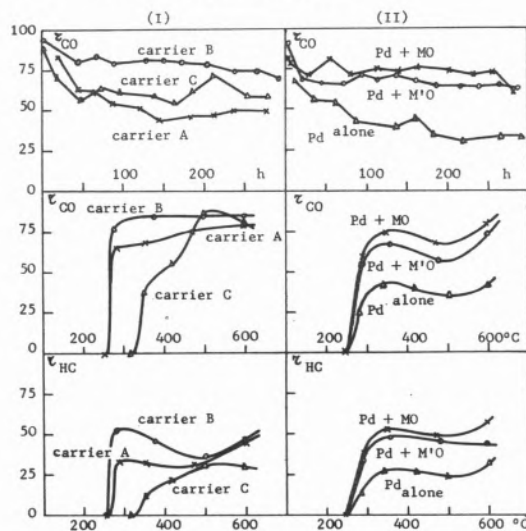


Fig. 8

Aging on an engine test bench with 0.15 g/l Pb (1 Cl, 0.5 Br):

- (I) 0.16% Pt on different alumina carriers; (II) 0.16% Pd on carrier A with various oxides added

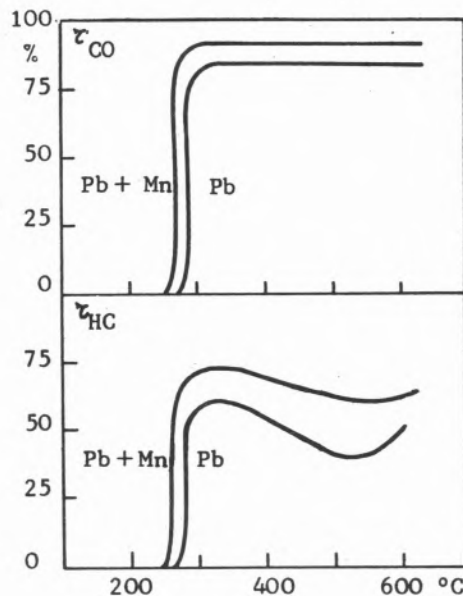


Fig. 9

Catalyst with 0.16% Pt on carrier B. Engine test bench activity after aging for 300 hr without any halogens and with:

- (a) 0.15 g/l Pb (b) 0.15 g/l Pb + 0.04 g/l Mn

For example, we can take the case of perovskites Mn-Pb-Ce (Ind. Eng. Chem., Vol. 14, No. 4, p. 274, 1975). Tests have been performed to date with organometallic compounds containing Mn, Sn, Fe, Ce or La in binary or ternary association with tetraethyl lead. Figure 9 shows an example of a positive result obtained with the association Pb-Mn.

5. CONCLUSIONS

The findings that have just been described show that automotive-emission-control catalyst poisoning by the lead contained in gasoline is not a phenomenon that is necessarily impossible to master. On the contrary, we have seen that considerable gains can be obtained by adjusting preparational and operating conditions.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was done with the financial assistance of the Institut de Recherche des Transports (agreements No. 72 062 and 75 059).

RESUMO

A desativação de catalisadores preparados por impregnação de metais preciosos sobre pelotas de alumina porosa foi estudada utilizando-se gasolinas contendo de 0,15 a 0,25 g/l de chumbo. Os ensaios de envelhecimento foram executados seja através de microqueimadores de gasolina, seja através de bancada dinamométrica, com um motor a quatro cilindros munido de um carburador e de um pote catalítico independentes para cada um dos cilindros. Os resultados relativos a evolução da actividade do catalisador em diferentes condições de envelhecimento e os dados obtidos pela análise química dos catalisadores envelhecidos são discutidos no artigo.

Mostra-se o papel desempenhado pela liga de chumbo com platina ou com paládio, pelo ataque químico destes metais pelos halogénios, bem como pela acção mecânica de cobertura e de bloqueio dos poros do catalisador.

DISCUSSION

J. BLANCO : En los ensayos realizados a una temperatura de entrada al reactor de 650 °C existe reacción homogénea de oxidación del monóxido de carbono al anhídrido carbonico ?

M. PRIGENT : At 650 °C the reaction rate for homogeneous CO oxidation is very low (1). Due to the very short residence time of the gases in the reactor (200 to 300 ms) the contribution of this reaction to the overall CO conversion is not significant below 800 °C.

- (1) H. A. LORD, E. A. SONDRAL, R. H. KADLEC and D. J. PATTERSON, Paper No. 730203 presented at SAE Congress - Detroit - Jan. 1973.

ESTUDIO CINETICO DE OXIDACION DE CO Y LA MEZCLA DE CO, C₂H₄, iC₄H₁₀ UTILIZANDO CuO PURO Y LA MEZCLA DE V₂O₅- CuO COMO CATALIZADORES

OXIDATION OF CO AND MIXTURE OF CO, C₂H₄, iC₄H₁₀ OVER PURE CuO AND MIXTURE OF V₂O₅- CuO AS CATALYSTS - A KINETIC STUDY

Hidrocarburos no quemados y monóxido de carbono provenientes de los gases de escape de los automóviles y las plantas de potencia son contaminantes mas pronunciados en el aire. Se reconoce que la mayor emisión de estos gases ocurren en los primeros minutos del encendido del motor durante el cual la temperatura es relativamente baja o sea hasta 450 °C.

Se hizo un estudio cinético a bajas temperaturas de la oxidación de CO puro y de la mezcla de CO, C₂H₄, iC₄H₁₀ utilizando CuO puro y V₂O₅-CuO como catalizadores. Empleando un reactor diferencial con lecho fijo. El rango de las concentraciones de los reactantes alimentada fueron de CO 6 - 15 %, de C₂H₄ 2 - 5 %, iC₄H₁₀ 2 - 4 %.

Se concluyó que los catalizadores empleados son aptos bajo las condiciones estudiadas. El trabajo contiene las ecuaciones cinéticas obtenidas y hace una comparación con los trabajos disponibles en la literatura.

1. INTRODUCCION

La contaminación ambiental constituye actualmente un problema critico para el hombre especialmente para aquel que habita en zonas muy pobladas y altamente industrializadas.

Entre los contaminantes principales encontrados en el aire, se puede mencionar: el monóxido de carbono, los oxidos de nitrógeno, hidrocarburos no quemados, etc. De todos estos el más abundante es el monóxido de carbono. Segun estimados, en países industrializados, los automóviles contribuyen con un 50 % de todo el monóxido de carbono en la atmosfera, el 9.7 % de hidrocarburos no quemados, el 3.1 % de los óxidos de nitrógenos, etc. El monóxido de carbono es el causante del alarmante incremento de las enfermedades del corazon, ademas que apenas un 0.07 % es capaz sobre cierto periodo de tiempo, saturar el 50 % de la hemoglobina de la sangre; con un porcentaje mayor del 1 % se puede causar una saturación que esta en el rango del 60 % al 80 % y aun la muerte.

Los hidrocarburos figuran segundos en la nomina de contaminantes controlables. Los hidrocarburos no quemados durante la combustión sea en el interior del motor de un automóvil o de los emitidos por una planta de potencia, pueden bajo su propia condición, sufrir cambios en la atmosfera en presencia de la luz del sol produciendo lo que se conoce como el «smog» fotoquímico.

Siendo todo esto de interés practico para el estudio de la oxidación del monóxido de carbono y hidrocarburos no quemados. Aplicaciones a emisión de los gases de escape de los automóviles. La tabla 1, desarrollado por Kuo-Etal (1) muestra los hidrocarburos encontrados en los gases de escape de los automóviles.

Tabla 1

Composición típica de los hidrocarburos en gases de escape de automóviles

SATURADOS	ppm.
Metano	147.5
Etano	21.4
Propano	2.2
Otros	141.8
Total saturados	312.9
OLEFINAS	
Etileno	160.4
Propileno	58.4
Acetileno	88.0
Otros	67.5
Total olefinas	374.3
AROMATICOS	
Benceno	21.3
Tolueno	49.3
Otros	30.7
Total aromáticos	101.3
TOTAL HIDROCARBUROS	788.5

De los métodos empleados hasta ahora para el control de los gases contaminantes del ambiente, el que ha recibido mayor aceptación es el de la oxidación catalítica, el cual consiste en pasar los gases de escape a través de un convertidor catalítico de lecho fijo. En la actualidad existe una gran variedad de catalizadores, pero unos pocos reúnen las condiciones requeridas. Entre estos podemos mencionar el V_2O_5 , CuO , MnO_2 , ZnO , FeO , Pt , etc.

Se reconoce que la mayor emisión de los gases contaminantes ocurren en los primeros minutos del encendido del motor, durante el cual la temperatura es relativamente baja o sea esta entre 125-450 °C. El estudio de la cinética de la oxidación del monóxido de carbono y hidrocarburos no quemados a baja temperatura es recomendable.

La naturaleza de la fase catalíticamente activa normalmente varía con las condiciones de operación. Un factor importante que influye en este cambio es la relación carbono/oxígeno en la mezcla de reacción. Idealmente, un catalizador de lecho fijo, operando bajo una serie de operaciones tiende hacia un estado estacionario y puede ser posible que opera bajo condiciones estables casi indefinidamente.

2. ANTECEDENTES

El estudio de las reacciones del monóxido de carbono con oxígeno y otros tipos de gases sobre superficies metálicas han tenido una vasta importancia en el desarrollo de la investigación las catálisis heterogéneas.

En la década de los años veinte, la investigación con catalizadores de óxidos metálicos empezó a tomar auge. Fue este lapso de tiempo cuando Garner (3) realizó los estudios basados en la interacción del monóxido de carbono y aire sobre $ZnO \cdot Cr_2O_3$ y otros óxidos metálicos, como catalizadores. Keulks y Chang (4) demostraron utilizando Ag_2O en polvo como catalizador que tal oxidación es de primer orden con respecto a monóxido de carbono. Cannon y Welling (5) precisaron los materiales que catalizaban la oxidación de las mezclas con una composición similar a la de los combustibles no plomados. Thomas, Nobe y Caretto (6) estudiaron el efecto de dióxido de carbono en la oxidación catalítica de monóxido de carbono sobre óxido cúprico y concluyeron que al variar la concentración de dióxido de carbono el orden de la reacción varía entre 0,3 a 0,8. Sourirajan y Accomazzo (7) efectuaron la oxidación de monóxido de carbono sobre $CuO \cdot Al_2O_3$ en presencia del aire. Demostrando que a una temperatura dada era independiente de la concentración inicial de monóxido de carbono. Cohen y Nobe (8) estudiaron el efecto de vapor de agua en el proceso de oxidación, obteniendo como resultado que la tasa de combustión se efectúa por pequeños cambios en la concentración del vapor de agua, Shishu (9) estudió la cinética de oxidación de monóxido de carbono sobre platino empleando un reactor isotérmico y uno no isotérmico. El desarrollo dos modelos matemáticos y determinó la expresión de la tasa de reacción usando el modelo de la ley de potencia y el modelo del mecanismo del doble sitio activo. Stien (10) concluyó que la facilidad de la oxidación se incrementa con el número de carbono en el hidrocarburo, y que para un número dado de carbono la facilidad de oxidación se incrementa con el decrecimiento del grado de saturación. Hofer (11) mostró que la presencia de etileno suprime la oxidación de monóxido de carbono.

3. DESCRIPCION DEL EQUIPO

El equipo como se muestra en la figura 1 consta de las siguientes secciones principales:

MEDIDORES DE FLUJO: Estos son manómetros diferenciales, los cuales poseen dos orificios de restricción que permiten a diferentes rangos de flujos.

CALENTAMIENTO, MEDICION Y CONTROL DE TEMPERATURA: Esta formado por calentador eléctrico, que se encuentra conectado a un control de temperatura, el cual es automático. La medición del grado de calentamiento se realiza por intermedio de una termocupla de cromel-alúmen la cual se coloca en la parte interna del calentador. Exactamente sobre la zona donde estará colocado el lecho catalítico y por intermedio de conductores esta conectada al control de temperatura.

CAMARA DE REACCION: Consta de un reactor tubular de vidrio pyrex de 30 cms de longitud y de 1.8 cms de diámetro interno. Tiene adaptada una camisa por donde se introduce la termocupla que permite determinar la temperatura de la reacción. El catalizador ocupa solamente 0.4 cms de longitud o se usa solo en gramo del catalizador en el lecho. El resto fue llenado con perlas de vidrio.

SISTEMA DE MEDICION DE TEMPERATURA DE REACCION: Consiste de una termocupla de hierro-constantan la cual esta insertada en la camisa del reactor.

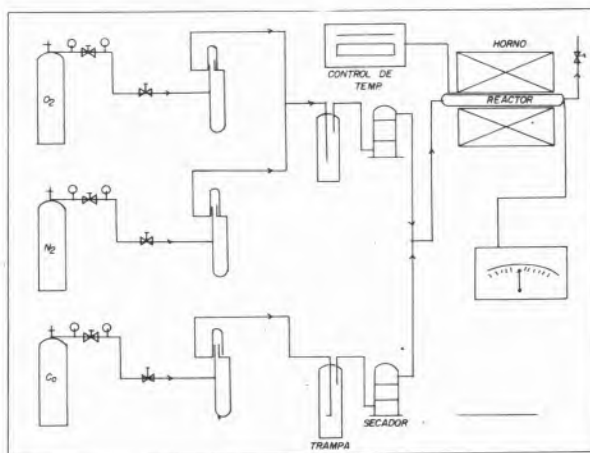


Fig. 1

4. PROCEDIMIENTO

REACTANTES: La materia prima empleada para llevar a cabo este estudio fueron: monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno y una mezcla de etileno-isobutano (los hidrocarburos) con monóxido de carbono. Todos estos gases fueron alimentados al sistema a una presión de 10 psig, a la salida del regulador de cada bomba.

PREPARACION DE LOS CATALIZADORES: Los catalizadores empleados fueron el óxido cúprico puro y una mezcla de 95 %, de pentóxido de vanadio con 5 % de óxido cúprico en peso (densidad del catalizador: 0.97 gr/cc). El método de su preparación esta disponible en la literatura (12).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: Esto consta de las siguientes etapas:

- Se prepara el reactor, colocándose un gramo del catalizador en su interior y rellenándose con perlas de vidrios, formando así un reactor diferencial.
- Se ajusta una temperatura en el control y se pone en funcionamiento el sistema eléctrico, se opera el reactor isotéricamente.
- Se alimentan los gases reaccionantes al sistema.
- Después de haberse estabilizado la temperatura de reacción se prolonga el proceso por un período de tiempo con el propósito de obtener un estado estacionario o más específicamente cuando la tasa de la reacción sea constante.
- Después de haberse obtenido esto se toma una muestra y se analiza por intermedio del cromatógrafo.
- Se prepara nuevamente el reactor, se cambia la composición de los gases reaccionantes, se mantiene la temperatura constante y se repiten los pasos ya mencionados.
- Después de haber contemplado el rango de composición se fija otra temperatura repitiéndose los pasos previos.
- Este procedimiento se efectúa para los dos catalizadores experimentando en este trabajo.

5. DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados correspondientes a la tasa de la oxidación de monóxido de carbono con oxígeno sobre óxido cúprico como catalizador están dadas en la figura 2, con la temperatura de la reacción como el parámetro; y de la mezcla de monóxido de carbono, etileno, e isobutano sobre V_2O_5-CuO en la figura 3, a una temperatura de $400^\circ C$.

Las figuras 2 y 3, demuestran que la reacción estudiada puede ser expresada como de primer orden con respecto a cada reactante.

La figura 4, demuestra que el aumentar la temperatura de reacción, la tasa de reacción también aumenta, mostrando así la dependencia térmica de la reacción.

Empleando la ecuación de Arrhenius el valor de la energía de activación y del factor pre exponencial fueron calculados a partir de las figuras 5 y 6; de la comparación efectuada con otros trabajos realizados anteriormente, se puede decir que los catalizadores estudiados en este trabajo reúnen condiciones adecuadas para la oxidación de monóxido de carbono y de los hidrocarburos gaseosos. La incorporación de pentóxido de vanadio presenta la ventaja de que es un componente presente en gran cantidad en el petróleo proveniente de la faja petrolífera del Orinoco, del cual se piensa extraer en forma industrial cuando se desarrolla la explotación de este crudo.

La tasa de las reacciones estudiadas, se puede expresar mediante las siguientes expresiones :

$$r_{CO} = 4160 \exp(-3700/RT) C_{CO} \quad \text{mols/min, gr. cat.} \\ \text{(Catalizador: CuO puro)}$$

$$r_{CO} = 320 \exp(-2140/RT) C_{CO} \quad \text{mols/min, gr. cat.} \\ \text{(Catalizador: } V_2O_5 - CuO)$$

$$r_{C_2H_4} = 710 \exp(-2480/RT) C_{C_2H_4} \quad \text{mols/min, gr. cat.} \\ \text{(Catalizador: } V_2O_5 - CuO)$$

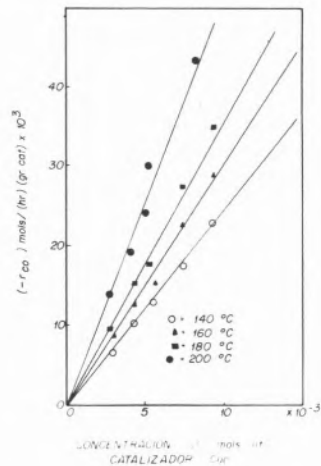


Fig. 2

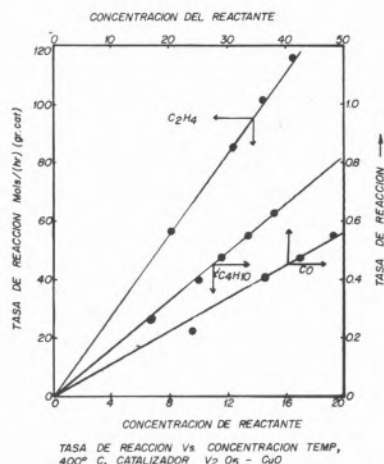


Fig. 3

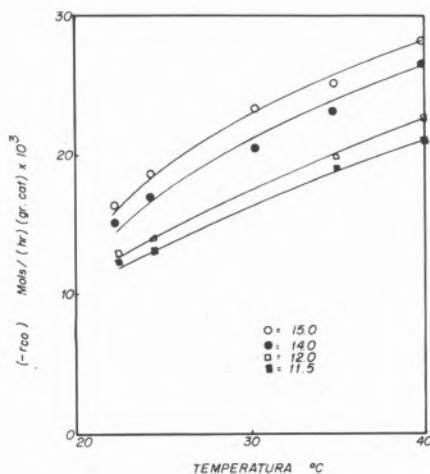


Fig. 4

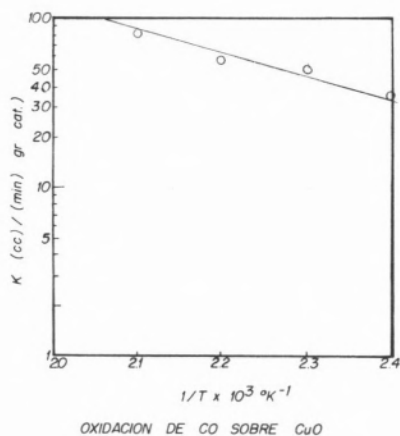


Fig. 5

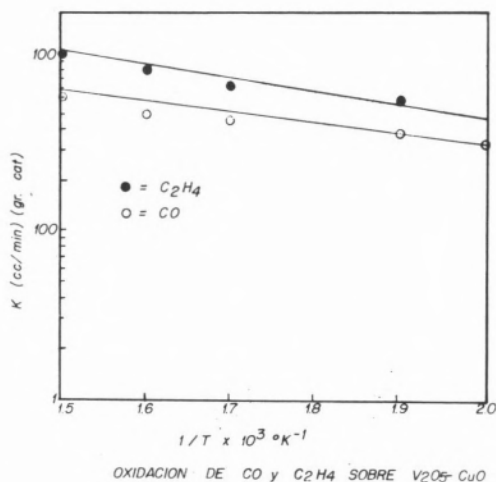


Fig. 6

6. CONCLUSIONES

1. El óxido cúprico puro y la mezcla de pentóxido de vanadio-óxido cúprico (95%-5%) actuando como catalizadores son capaces de oxidar tanto al monóxido de carbono como a la mezcla de etileno-isobutano-monóxido de carbono bajo las condiciones de estudio.
2. La orden de oxidación con el catalizador de CuO-V₂O₅ es el siguiente: etileno, isobutano, monóxido de carbono.

BIBLIOGRAFIA

1. KUO, J. CW., MORGAN, C. R. y LASSEN, H. G., SAE Automobile Congress, January (1971).
2. DWYER, F. G., Catalysis Reviews, 6 (2), 26 (1972).
3. Advances in Catalysis, Vol. 13, Academic Press.
4. Keulks, G. W. y Chang C. C., The Journal of Physical Chemistry, 74, (13) (1970).
5. CANNON, W. A. y WELLING C. E., Ind. & Eng. Chem., 1 (3) (1962).
6. THOMAS, N. T., CARETTO, L. S. y NOBE, K., Ind. & Eng. Chem., 8 (2) (1969).
7. SOURIRAJAN, S. y ACOMAZZO, M. A., Canadian Journal of Chemistry, 38 (1960).
8. COHEN, A. E., y NOBE K., Ind. & Eng. Chem., 5 (3) (1966).
9. SHISHU, R. C. Ph. D., Thesis, University of Detroit, U. S. A. (1972).
10. STEIN, K. C., Air Pollution Control Association Annual Meeting, U. S. A. (1969).
11. HOFER, L., GUSSEY, P., y ANDERSON R., J. Catalysis, 3 (5), 451 (1964).
12. CARRERO, E. R., Thesis del Trabajo de Grado, Universidad de Oriente, Venezuela (1974).

ABSTRACT

The principle sources of the atmospheric pollutants such as unburnt gaseous hydrocarbons and carbon monoxide are automobiles and power generation plants. It is understood that it is during the initial few minutes while the engine warms and the temperature of the exhaust gases low, about or below 450 °C, that a major discharge of these pollutants into the atmosphere takes place through the automobile exhaust gas pipe system. Employing as catalysts pure copper oxide and a mixture of 95 % V₂O₅ - 5 % CuO, chemical kinetics of the oxidation of CO and dilute mixture of CO, C₂H₄ and iC₄H₁₀ with air was studied in fixed-bed differential reactor.

The paper reports the results obtained and the kinetic equation established.

L. GONZALEZ TEJUCA
M. FABREGAT MARTINEZ
J. L. GARCIA FIERRO

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C.
Serrano, 119
Madrid (6)
ESPAÑA

ADSORCION DE NO SOBRE OXIDOS MIXTOS DE COBRE-NIQUEL Y CROMO-NIQUEL

ADSORPTION OF NO ON MIXED OXIDES OF COPPER-NICKEL AND CHROMIUM-NICKEL

Se ha estudiado la adsorción de NO, entre 22 y 500 °C, sobre tres catalizadores utilizados en la reducción de este óxido: catalizador 59, con 9,01% de CuO y 0,90% de NiO; catalizador 29, con 4,74% de NiO y 0,47% de CuO; y catalizador 14 con 6,09% de Cr₂O₃ y 3,00% de NiO, todos ellos soportados sobre γ -alúmina. El modelo de Langmuir describe, de manera satisfactoria, los resultados obtenidos. El NO adsorbido presenta bandas a las frecuencias siguientes: 1895, 1750, 1625, 1590, 1530, 1300 y 1270 cm⁻¹ sobre el catalizador 59; 1870, 1615, 1585, 1555, 1290 y 1250 cm⁻¹ sobre el catalizador 29; y 1860, 1725, 1580, 1420, 1320, 1210 y 1040 cm⁻¹ sobre el catalizador 14. Las bandas de mayor intensidad han sido las situadas a frecuencias inferiores a 1700 cm⁻¹ y por tanto las especies predominantes son las originadas por interacciones NO-O.

1. INTRODUCCION

Tanto los óxidos puros como los óxidos mixtos de metales de transición han sido utilizados para la reducción de óxidos de nitrógeno y oxidación de trazas de hidrocarburos. La reducción catalítica del monóxido de nitrógeno sobre óxidos puros y óxidos mixtos, de níquel, cobre y cromo ha sido estudiada por varios autores. En nuestros laboratorios se han realizado estudios por Ceballos et al. (1), dentro de un plan de trabajo para la eliminación de este gas procedente de fuentes industriales. La adsorción de monóxido de nitrógeno sobre los óxidos simples ha sido objeto de estudios por Otto, Gandhi y Shelef (2-4). Shelef ha hecho recientemente una amplia revisión sobre el NO (5).

En este trabajo se estudian las propiedades de quimisorción de los óxidos mixtos de cobre-níquel y cromo-níquel con el objeto de compararlas con sus propiedades catalíticas. Otto y Shelef (2) encontraron cierta relación entre la quimisorción y catálisis en la reducción de NO por CO, sobre óxido de cromo soportado sobre alúmina; Winter (6) comprobó sobre 40 óxidos metálicos que la velocidad de descomposición catalítica del NO viene controlada por la quimisorción sobre un doblete de vacantes de oxígeno.

Se hace un estudio por espectroscopía IR con el fin de reconocer la naturaleza de las especies químicas formadas. La correspondencia 1:1 entre el número de moléculas de NO adsorbidas y el número de átomos metálicos superficiales, en óxidos simples, es una indicación de la afinidad que los centros metálicos tienen hacia las moléculas de este gas; sin embargo, el intercambio observado del oxígeno de algunos óxidos con el del NO (7) indica que esta molécula, al menos parcialmente, se adsorbe sobre los átomos de oxígeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. APARATO

Las medidas de adsorción han sido realizadas con un aparato volumétrico convencional, hecho en vidrio «pyrex» y llaves sin grasa. Se ha utilizado un transductor absoluto de presión, tipo 4-326, de Bell and Howell, Pasadena, California. Se hicieron calibrados, frente a un manómetro de mercurio, con monóxido de nitrógeno, helio y oxígeno; los tres grupos de puntos están sobre la misma línea recta. La temperatura, medida con un par termoelectrónico chromel-alúmel, se mantuvo con una tolerancia de ± 1 °C.

Para los estudios por espectroscopía IR se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer 125 de doble rayo, provisto de red de difracción.

2.2. ADSORBENTES Y MUESTRAS PARA IR

Los adsorbentes se prepararon por impregnación y evaporación a sequedad. Los materiales de partida han sido: γ -alúmina, T-126 de Girdler Sudchemie, recibida en pastillas cilíndricas de 4 x 4 mm; (NO₃)₂Cu · 3H₂O y (NO₃)₂Ni · 6H₂O, Riedel-De Haën AG y (NO₃)₃Cr · 9H₂O, B. D. H. El catalizador 59, CuO y NiO soportados sobre γ -alúmina, en las proporciones en peso, γ -Al₂O₃ : CuO : NiO de 100:10:1 se calentó a 750 °C durante 3,5 horas, en atmósfera de aire; el área BET medida fue de 224 m² · g⁻¹ y el volumen de poro 0,12 cm³ · g⁻¹. El catalizador 29, NiO y CuO soportados sobre γ -alúmina, en las proporciones en peso, γ -Al₂O₃ : NiO : CuO de 100:5:0,5, se trató durante 4 horas a

750 °C, en aire; su área BET fue de $138 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y el volumen de poro de $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. El catalizador 14, Cr_2O_3 y NiO soportados sobre γ -alúmina, en las proporciones en peso, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{NiO}$ de 100:6,70:3,30, se sometió a un tratamiento térmico a 760 °C durante 5 horas, en aire; su área BET fue de $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ con un volumen de poro de $0,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.*

Las pastillas cilíndricas se redujeron durante 1 hora a 680 °C, haciendo pasar una corriente de una mezcla de N_2 e H_2 con el fin de que el estado de su superficie fuese similar al que tienen durante la reacción catalítica de reducción de NO con hidrógeno. No obstante se hicieron experimentos de adsorción, a 22 °C, con el catalizador 59 sin reducir y reducido y no se observó ninguna diferencia ni en cinética, ni en cantidad adsorbida (fig. 1). En medidas cinéticas de adsorción de NO Gandhi y Shelef (3) no encuentran diferencia significativa entre la superficie oxidada y reducida en el óxido de níquel soportado sobre alúmina.

Las muestras para espectroscopía IR se han preparado siguiendo la técnica descrita por Hair (8). Resultaron discos con dimensiones de 20 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor.

2.3. GASES

Los gases han sido suministrados por Sociedad Española del Oxígeno; el helio con un 99,995 % de pureza, se hizo pasar lentamente a través de un condensador enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido. El nitrógeno de 99,99 % y el hidrógeno de 99,90 %, se tomaron directamente de las balas de origen. El monóxido de nitrógeno, de 99,2 % de pureza con 0,5 % de N_2 , 0,2 % de CO_2 y 500 ppm de N_2O y NO_2 , se hizo pasar por un condensador enfriado con nieve carbónica-acetona para su almacenamiento.

3. RESULTADOS

Previamente a la determinación de una isoterma, el catalizador fue sometido a un proceso de desgasificación en alto vacío a 550 °C durante 24 horas. Se considera que el sistema adsorbente-adsorbato se encuentra en equilibrio cuando la variación de presión observada en una hora es inferior al 1 % de la presión medida. Mediante prueba en blanco se determinó y se sustrajo el NO adsorbido por el soporte a temperatura ambiente que ha sido, aproximadamente, una cantidad equivalente al 10 % de la adsorción total. Por encima de 100 °C la adsorción debida al soporte es despreciable. Cada isoterma ha tenido una duración de diez a quince días, con pequeñas diferencias para los tres catalizadores. En todos los casos la adsorción es muy lenta.

Para las medidas de espectroscopía IR la muestra se somete a vacío durante 24 horas a 550 °C; se estabiliza en atmósfera de NO, se desgasifica durante 12 horas a la misma temperatura y a continuación se obtiene el espectro de fondo. Se adsorbe NO a 100 Torr y 350 °C y se registra el espectro IR a temperatura ambiente. Después de desgasificaciones a 22, 200, 400 y 550 °C, durante 16 horas, se registran los espectros correspondientes.

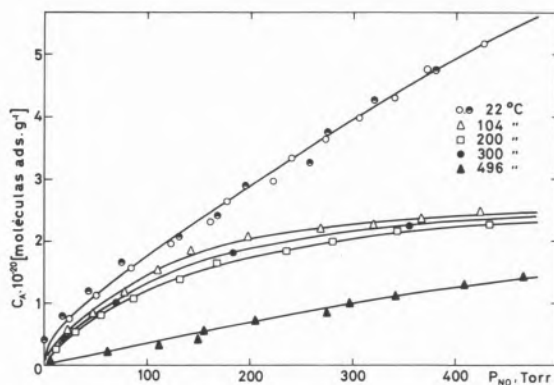


Fig. 1

Isothermas de adsorción de NO sobre el catalizador 59; o, catalizador reducido; e, catalizador oxidado

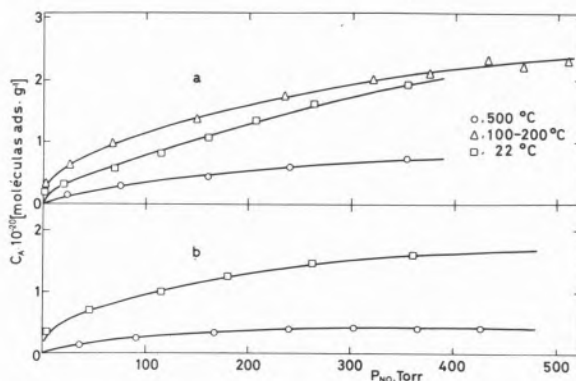


Fig. 2

Isothermas de adsorción de NO; (a) sobre el catalizador 29; (b) sobre el catalizador 14

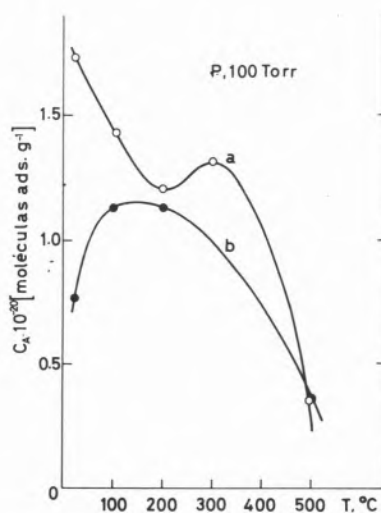


Fig. 3

Isóbaras de adsorción; (a) NO-catalizador 59; (b) NO-catalizador 29. P = 100 Torr

* Estos catalizadores están registrados en patente española n° 437562, Mayo, 1975.

Tabla 1
Recubrimientos correspondientes a la monocapa según el modelo de Langmuir

Sistema	T °C	C _{AM} 10 ⁻²⁰ Molec. NO. g ⁻¹				
		22	100	200	300	500
NO - Catalizador 59		3	3,1	3,2	3,3	-
"	29	3,0	3,3	-	-	1
"	14	1,2	-	-	-	0,5

En las figuras 1 y 2 se dan las isothermas de adsorción para los catalizadores 59, 29 y 14 realizadas entre 22 y 500 °C. A 100 y 200 °C las isothermas correspondientes al catalizador 29 coinciden. Las isóbaras se representan en la figura 3. El modelo de Langmuir refleja de manera satisfactoria el comportamiento de los sistemas estudiados. En las figuras 4, 5 y 6 se representan las transformadas lineales. En la tabla 1 se recogen los recubrimientos correspondientes a la monocapa; en todos los casos, los valores de C_{AM} son inferiores al número de átomos metálicos por gramo de adsorbente.

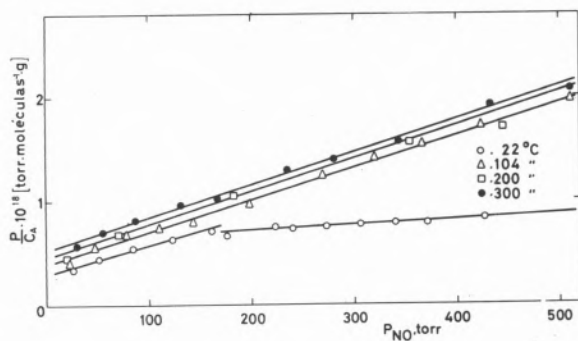


Fig. 4

Transformadas lineales de Langmuir para el sistema NO-catalizador 59

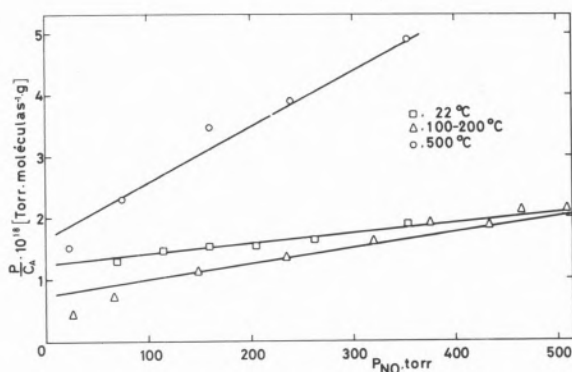


Fig. 5

Transformadas lineales de Langmuir para el sistema NO-catalizador 29

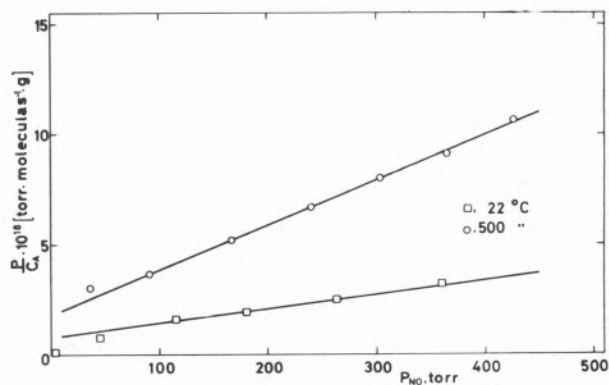


Fig. 6

Transformadas lineales de Langmuir para el sistema NO-catalizador 14

En la tabla 2 se resumen las características de las bandas halladas, después de la adsorción de NO a 350 °C sobre las tres muestras. Los espectros de fondo presentan bandas definidas en la región 4000-3500 cm⁻¹ (3695 y 3560 cm⁻¹ para el catalizador 59; 3765, 3680 y 3660 cm⁻¹ para el catalizador 29 y 3755, 3705 y 3680 cm⁻¹ para el catalizador 14) que son muy anchas cuando la temperatura de desgasificación es baja y corresponden al agua molecular adsorbida sobre la superficie. A medida que se eleva la temperatura de desgasificación, las bandas se hacen menos intensas pero más definidas y corresponden a grupos hidroxilo enlazados a la red del sólido con diferentes grados de coordinación.

Tabla 2

NO-Catalizador 59				NO-Catalizador 29				NO-Catalizador 14			
Banda cm ⁻¹	Intensidad	T. eliminación 10 ⁻³ Torr	Especie	Banda cm ⁻¹	Intensidad	T. eliminación 10 ⁻³ Torr	Especie	Banda cm ⁻¹	Intensidad	T. eliminación 10 ⁻³ Torr	Especie
2225	Débil	Ambiente	ON-Alúmina	2225	Débil	Ambiente	ON-Alúmina	2225	Débil	Ambiente	ON-Alúmina
1895	Débil	Ambiente	ON-M(NO)	1870	Débil	Ambiente	ON-M(NO)	1860	Débil	Ambiente	ON-M(NO)
1750	"	Ambiente	ON-M(NO)	1615	Fuerte	400 °C	ON-M(NO)	1725	"	Ambiente	ON-M(NO)
1625	Fuerte		OM	1585	"	550 °C	OM	1580	Fuerte	400 °C	OM
1590	"	550 °C	OM	1555	"	550 °C	OM	1530	"		
1530	"			1290	Fuerte	200 °C	Nitrogrupos (NO)	1420	Débil	400 °C	Nitrogrupos (NO)
1300	Fuerte	550 °C	Nitrogrupos (NO)	1250	"	550 °C	Nitrogrupos (NO)	1320	"	200 °C	Nitrogrupos (NO)
1270	"							1210	"	200 °C	Nitrogrupos (NO)
								1040	"	400 °C	Nitrogrupos (NO)

4. DISCUSION

En el sistema NO-catalizador 59, la isóbara, fig. 3a, presenta dos tramos descendentes correspondientes a dos procesos de adsorción

diferentes, el primero de los cuales, situado entre 22 y 200 °C, puede estar asociado con adsorción física, posible responsable del curso siempre creciente de la isoterma a 22 °C. La transformada a esta temperatura, fig. 4, está compuesta de dos tramos con pendientes definidas, cuyo punto de corte se sitúa a 150 Torr. La primera parte es paralela a las líneas correspondientes a 104, 200 y 300 °C, con una cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa, C_{AM} , de $3.2 \cdot 10^{20}$ moléculas/g, (tabla 1), constante para todas las temperaturas. La pendiente de la segunda parte da lugar a un valor de C_{AM} anormalmente alto y que puede dar cuenta de cierta adsorción física que sigue a la quimisorción inicial.

En el sistema NO-catalizador 29, la isóbara, fig. 3b, presenta solo una rama descendente situada entre 150 y 500 °C. Ello indica que la zona de adsorción física o quimisorción poco activada se sitúa en una zona de temperatura inferior a la correspondiente al sistema NO-catalizador 59. La cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa (tabla 1) disminuye al aumentar la temperatura de $3 \cdot 10^{20}$ moléculas de NO/g a 22 °C a $1 \cdot 10^{20}$ a 500 °C. Para el sistema NO-catalizador 14, C_{AM} , también disminuye con temperatura creciente.

Los catalizadores 59 y 29 presentan propiedades de adsorción comparables; la adsorción observada sobre el catalizador 14 es notablemente inferior, de acuerdo con la reducida actividad de este sólido para la reducción de NO. El catalizador 59, con un contenido en CuO del 9 %, es más activo que el catalizador 29, con un 4,7 % de NiO. Mientras que el calor de quimisorción de NO sobre CuO es de 5,1 kcal/mol, sobre NiO es sensiblemente mayor, 8,6 kcal/mol (5) y por tanto menos apto para que sobre su superficie tenga lugar una adsorción labil y desorción rápida de productos.

Los espectros IR obtenidos se pueden dividir en cuatro regiones de frecuencias (tabla 2); 2300–2000, 2000–1700, 1700–1500 y 1500–1000 cm^{-1} . Para los tres sistemas aparece una banda a 2225 cm^{-1} que se elimina por desgasificación a temperatura ambiente, atribuida a la especie NO_{ads}^+ formada por interacción del NO con oxígeno del alúmina, seguida por la disociación del dímero $(\text{NO}_2)_2$ (9). Las bandas situadas entre 2000 y 1700 cm^{-1} son debidas a interacciones del NO con átomos metálicos superficiales (9, 10). El NiO, con poca capacidad para aceptar electrones, forma enlaces dativos con el monóxido de nitrógeno y la frecuencia de la banda del gas adsorbido es menor que la de la molécula neutra (1876 cm^{-1}). A esta categoría (interacción Ni-NO) pertenecen las bandas a 1750 cm^{-1} del NO adsorbido sobre el catalizador 59, a 1870 cm^{-1} del NO sobre el catalizador 29, y a 1860 y 1725 cm^{-1} del NO sobre el catalizador 14. Por ser el cobre más ácido, mejor aceptor de electrones, la banda a 1895 cm^{-1} del NO adsorbido sobre el catalizador 59 que se elimina a la misma temperatura que las mencionadas anteriormente — temperatura ambiente — aparece desplazada hacia frecuencias más altas.

La región espectral 1700–800 cm^{-1} corresponde a frecuencias vibracionales de nitrato, nitrito y nitrocomplejos, productos de la reacción del NO con oxígeno superficial. Para NO adsorbido sobre NiO Pozdnyakov y Filimonov (9) encuentran bandas a 1560, 1520 y 1030 cm^{-1} que atribuyen a nitratos bidentados y a 1220 cm^{-1} originada por un nitrocomplejo. London y Bell (11) encuentran, para NO adsorbido sobre CuO soportado sobre sílice, bandas entre 1600 y 1500 cm^{-1} que atribuyen a estructuras nitrato y nitrito. Peri (10) no observa la aparición de bandas de NO adsorbido sobre Cr_2O_3 soportado sobre alúmina a frecuencias inferiores a 1700 cm^{-1} . Terenin y Roev (12) indican que la frecuencia de

vibración del grupo NO se sitúa entre 1000 y 1200 cm^{-1} .

En nuestro caso, la asignación de bandas a frecuencias inferiores a 1700 cm^{-1} es de gran complejidad; la interacción simultánea de la molécula de NO con dos óxidos metálicos da lugar a bandas anchas, solapadas, de difícil resolución. El NO adsorbido sobre el catalizador 59, de Cu-Ni, produce tres bandas solapadas a 1625, 1590 y 1530 cm^{-1} y a frecuencias más bajas a 1300 y 1270 cm^{-1} que también solapan (tabla 2). El NO adsorbido sobre el catalizador 29, de Ni-Cu, presenta tres bandas solapadas en la región 1615–1555 cm^{-1} y dos a 1290 y 1250 también solapadas. La alta temperatura necesaria para conseguir la total eliminación de las bandas producidas en los dos sistemas anteriores, 400–500 °C, excepto la situada a 1290 cm^{-1} , eliminable a 200 °C, indica una fuerte interacción del NO con el oxígeno superficial de los óxidos con formación de compuestos estables. El NO adsorbido sobre el catalizador 14, de Cr-Ni, presenta varias bandas solapadas cuyo máximo se centra en 1580 cm^{-1} y otras a 1420, 1320, 1210 y 1040 cm^{-1} , eliminables por bombeo a temperaturas comprendidas entre 200 y 400 °C. A partir de datos procedentes de la bibliografía para óxidos simples, en la tabla 2 se dan los complejos superficiales correspondientes a las cuatro zonas de frecuencia sin que, en el momento presente, dada la complejidad de los sistemas estudiados, sea posible establecer de manera inequívoca, la naturaleza de las especies que corresponden a cada una de las bandas sin un estudio más detenido del comportamiento de estos óxidos mixtos.

Es generalmente aceptado que el NO se adsorbe por coordinación de la molécula a los iones metálicos superficiales en los óxidos simples (5). Las representaciones de Elovich en el sistema NO-NiO, con dos tramos lineales, frente a las más complicadas cuando se emplea CO como adsorbato, indican que el NO se adsorbe en forma lineal (3). En los datos de espectroscopía IR encontrados en la bibliografía se observa que los óxidos de metales de transición dan lugar a especies que provienen de interacciones del NO con oxígeno de la red del óxido, aunque los compuestos superficiales predominantes son los producidos por interacciones del NO con el metal. Sin embargo, en los óxidos mixtos estudiados, las bandas de mayor intensidad han sido las situadas a frecuencias inferiores a 1700 cm^{-1} y por tanto las especies predominantes son las originadas por interacciones NO-O que dan lugar a compuestos eliminables solo a temperaturas altas. Las bandas de frecuencias entre 1700 y 2000 cm^{-1} son producidas por compuestos superficiales lábiles, NO-metal. Teniendo en cuenta este hecho; el que las energías de disociación del enlace M-N, en los complejos superficiales M-NO (M, átomo metálico), son más pequeñas para los últimos miembros de la primera serie de transición, Cu y Ni (13) y que los catalizadores 59 y 29 (óxidos de cobre y níquel) son mejores catalizadores que el 14 (óxidos de cromo y níquel), parece razonable pensar que los iones metálicos juegan un papel importante en la reducción catalítica del NO.

BIBLIOGRAFÍA

1. CEBALLOS, A., PAJARES, J. A. y RUIZ PANIEGO, A., *An. Quím.*, 71, 217 (1975).
2. OTTO, K. y SHELEF, M., *J. Catal.*, 14, 226 (1969).
3. GANDHI, H. S. y SHELEF, M., *J. Catal.*, 24, 241 (1972).
4. GANDHI, H. S. y SHELEF, M., *J. Catal.*, 28, 1 (1973).
5. SHELEF, M., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 11, 1 (1975).
6. WINTER, E. R. S., *J. Catal.*, 22, 158 (1971).

7. OTTO, K., SHELEF, M. y KUMMER, J. T., Z. Phys. Chem. N. F., 72, 316 (1970); OTTO, K. y SHELEF, M., J. Catal., 35, 460 (1974).
8. HAIR, M. L., «Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry», Marcel Dekker Inc., N. Y. (1967).
9. POZDNYAKOV, D. V. y FILIMONOV, V. N., Adv. in Molec. Relax. Proces., 5, 55 (1973).
10. PERI, J. B., J. Phys. Chem., 78, 588 (1974).
11. LONDON, J. W. y BELL, A. T., J. Catal., 31, 32 (1973).
12. TRENIN, A. y ROEV, L., Actes du 2^{eme} Congrès International de Catalyse, 111, 2183, Paris (1960).
13. ROEV, L. M. y ZASUKHA, V. A., Teor. Eksp. Khim., 6, 614 (1970).

ABSTRACT

NO adsorption, between 22 and 500 °C, on three catalysts used in the reduction of this oxide: catalyst 59, with 9.01 % CuO and 0.90 % NiO; catalyst 29, with 4.74 % NiO and 0.47 % CuO; and catalyst 14 with 6.09 % Cr₂O₃ and 3.00 % NiO, all of them supported on γ -alumina was studied. The experimental results are best described by the Langmuir model. Adsorbed NO produces bands at the following frequencies: 1895, 1750, 1625, 1590, 1530, 1300 and 1270 cm⁻¹ on catalyst 59; 1870, 1615, 1585, 1555, 1290 and 1250 cm⁻¹, on catalyst 29; and 1860, 1725, 1580, 1420, 1320, 1210 and 1040 cm⁻¹ on catalyst 14. The bands exhibiting bigger intensities are situated at frequencies lower than 1700 cm⁻¹; therefore the predominant species are those arisen from interactions NO-O.

DISCUSION

J. GARCIA DE LA BANDA: Si yo he entendido bien los datos expuestos pudiera haber una cierta contradicción entre estos y la conclusión de ser la especie adsorbida como Me-NO la responsable del proceso catalítico de reducción. Esta posible contradicción se basa en las temperaturas a que se han medido las adsorciones y la temperatura de reacción, mucho más alta, en la que cabría esperar una concentración relativa de NO - Me casi nula.

Podría comentar un poco más este punto ?

L. GONZALEZ T.: La concentración de la especie Me-NO será evidentemente menor a la temperatura de la reacción de reducción por ser ésta superior a la temperatura de adsorción. Sin embargo es difícil pensar que compuestos tan estables como los producidos por interacciones O-NO participen en la reacción catalítica. Más plausible es la posibilidad de que especies del tipo indicado, Me-NO, existentes en pequeña proporción pero de enlace muy lábil, sean las que jueguen un papel importante.

F. SOLYMOSI
J. SÁRKÁNY
A. SCHAUER

Institute of General and Physical Chemistry
University of Szeged
6701 Szeged, P. O. Box 105
HUNGARY

CATALYTIC REDUCTION OF NO-FORMATION AND REACTIONS OF SURFACE ISOCYANATE INTERMEDIATES

REDUÇÃO CATALÍTICA DO NO - FORMAÇÃO E REACÇÕES DOS ISOCIANATOS INTERMÉDIOS SUPERFICIAIS

The formation and reactivity of isocyanate complexes on Pd/Al₂O₃ was investigated by adsorption measurements and infrared spectroscopy combined with mass spectrometry. Adsorption studies indicated that the uptake of gases during the coadsorption of NO + CO was significantly larger than the sum of separately-adsorbed gases. The band at 2264 cm⁻¹ due to the covalently bonded isocyanate formed at maximum intensity around 300 °C. The formation of surface isocyanate occurred at the remarkably low temperature, at 150 °C. It was detected even on oxidized surfaces and in an excess of NO. The reactivity of surface isocyanate was studied towards different gases. The reactivity order at 200 °C was H₂O ≫ O₂ > H₂ > NO. Mass spectrometric analysis revealed the formation of NH₃ in the surface reaction between -NCO and H₂O.

1. INTRODUCTION

The catalytic reduction of NO pollutant is an important process in combating environmental pollution. The bulk of the work done in this field has related to the reduction of NO by CO (1). In order to evaluate the mechanism of the catalytic removal of NO we must know more about the surface processes and – if it is possible – about the chemistry of surface intermediate of the catalytic reactions. In the case of NO + CO reaction the possible surface intermediates are the isocyanate (NCO) complexes. It has been assumed that this surface species are responsible for the undesired formation of NH₃ during the catalytic reduction of NO with CO (2, 3).

Very fortunately the isocyanate complexes can be easily detected by infrared spectroscopy on many catalyst surfaces (1–6) which makes it possible to get a deeper insight into the mechanism of the catalytic removal of NO with CO and in the mechanism of the undesired NH₃ formation in the catalytic converter.

The primary aim of this work was to study the formation, the stability and reactions of isocyanate intermediates of the NO + CO reaction of Pd/Al₂O₃ catalysts.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALS

For the preparation of Al₂O₃ containing 5 wt. % Pd, 1 g H₂PdCl₆ · 6H₂O (Reanal) was dissolved in 100 ml doubly distilled water. The calculated volume of the Pd-containing solution was added to an appropriate amount of Degussa P 110 Cl Al₂O₃ during stirring. The homogenized suspension was dried for 16 hr at 100 °C, and then powdered in an agate mortar. It was stored in a desiccator. NO (Matheson) was purified by fractional distillation. CO and N₂ were of commercial purity. They were freed from oxygen by manganese hydroxide washing, and from water by freezing-out at a suitable temperature.

30 x 10 mm coherent, self-supporting tablets, satisfactorily transparent to infrared light, were prepared from 30 mg finely-powdered material at 1670 atm. Before adsorption and infrared spectroscopy measurements, the solid sample was treated as follows:

- i) evacuation for 90 min at 400 °C;
- ii) oxidation for 30 min with 100 torr O₂ at 400 °C;
- iii) evacuation for 15 min at 400 °C;
- iv) reduction for 30 min with 100 torr H₂ at 400 °C;
- v) evacuation for 15 min at 400 °C.

2.2. METHODS

Adsorption studies were carried out with a Sartorius microbalance. Infrared spectra were recorded with a Specord 71 IR and Spekromom 2000 (MOM) double beam spectrophotometer. A greaseless vacuum infrared cell was constructed and combined with an MS 10 mass spectrometer. Details of spectrophotometers and the cell have been described elsewhere (5).

3. RESULTS

3.1. ADSORPTION MEASUREMENTS

The adsorption of NO started with a very fast initial uptake, the extent of which increased with the temperature. The subsequent slow chemisorption process followed the Elovich kinetics. The adsorption of NO was partly irreversible, the extent of which increased with the temperature. Below 100 °C, no gas other than NO could be identified by mass spectrometric analysis of the gas phase. At the beginning of adsorption at 250 °C a little N₂O, N₂ and small amount of O₂ was found. At 400 °C a significant reaction was observed, 20% of the NO decomposing within 1 hr.

The coadsorption of NO + CO (1:1) has been investigated at the same temperatures. The extent of adsorption at 300 °C was 1.5 times larger than the sum of the separately adsorbed gases (fig. 1).

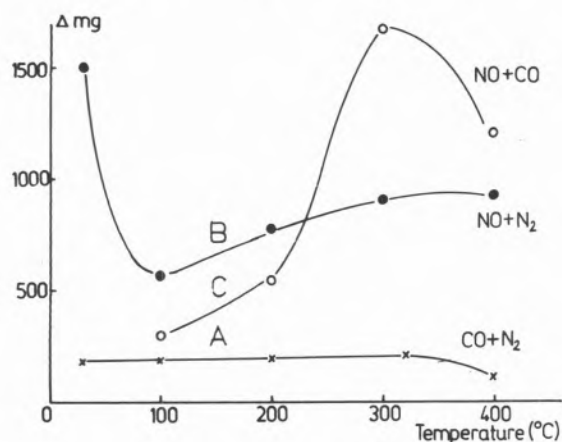


Fig. 1

The amount of gas-uptake from gas mixture of CO(20 torr + N₂ (10 torr) (A); NO(10 torr) + N₂ (20 torr) (B) and NO(10 torr) + CO(20 torr) (C) at different temperatures. The adsorption time 90 min.

3.2. INFRARED SPECTROSCOPIC MEASUREMENTS

According to the studies of Unland (2), an absorption band indicative of the formation of the isocyanate complex on the Pd/Al₂O₃ appeared at 2264 cm⁻¹. In contrast to Pt and the other noble metal catalysts, peaks indicative of the presence of adsorbed CO or of the anionic isocyanate complex (2140-2150 cm⁻¹) were not found. In his experiments, a band due to isocyanate formation appeared only above 300 °C.

In the present work we studied the effects of the temperature, the partial pressure of the reaction mixture, and the NO/CO ratio, on the formation of isocyanate complexes. In addition, the formation of isocyanate on reduced and oxidized surfaces was also investigated. 45 torr of a mixture containing 10% CO, 5% NO and 85% N₂ was adsorbed on a reduced surface.

An absorption band indicative of the presence of isocyanate appeared with well measurable intensity at 2264 cm⁻¹, even at 150 °C (fig. 2). With the increase of the adsorption time, the intensity of this band increased a little more. Similar behaviour was observed at higher temperature, with the difference that an

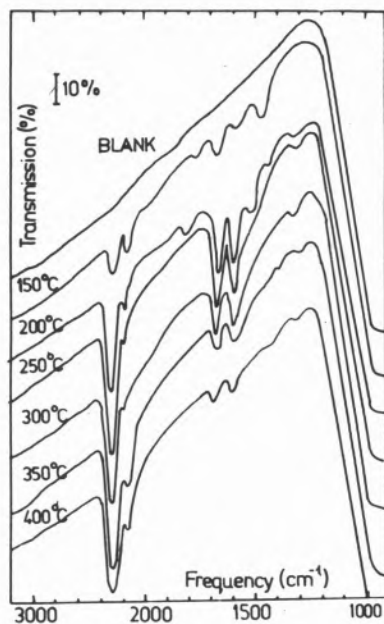


Fig. 2

Infrared spectra observed at room temperature after dosing 5% Pd/Al₂O₃ sample with 45 torr of a 10% CO, 5% NO, and 85% N₂ blend at different temperatures for 30 min.

absorption band was also obtained at 2140 cm⁻¹. It must be mentioned that neither absorption band appeared in the infrared spectrum when the pure gases were adsorbed. The intensity increased with the rise of temperature up to 250-300 °C, and then slowly decreased (fig. 3). Above 300°, the peak at 2264 cm⁻¹ was formed with very high intensity even at the beginning of adsorption. After 10 min the intensity scarcely varied.

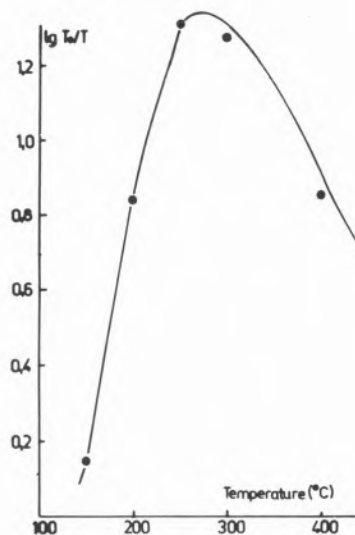


Fig. 3

Dependence of intensities of the band at 2264 cm⁻¹ (observed at room temperature) on the temperature of dosing 5% Pd/Al₂O₃ sample with 45 torr of a 10% CO, 5% NO and 85% N₂ blend. The adsorption time 30 min

The intensity of the peak at 2264 cm^{-1} depended on the partial pressures of NO and CO, and on the NO/CO ratio. The NO/CO ratio proved a decisive factor. The highest intensity was obtained with an NO:CO ratio of 1:2. In a CO excess, at a constant NO partial pressure, the intensity of the peak decreased with the increase in the partial pressure of the CO (fig. 4). In an NO excess, the intensity of the peak similarly decreases with the increase of the partial pressure of the NO.

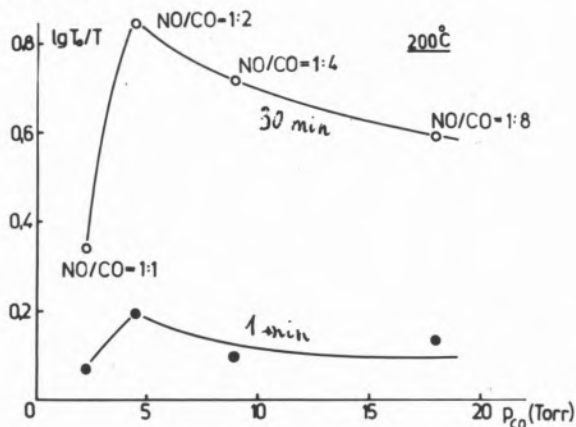


Fig. 4

Dependence of the intensity of the band at 2264 cm^{-1} on the partial pressure of CO in the reacting gas mixture. The 5% Pd/Al₂O₃ sample was dosed with the 45 torr of reacting gas mixture (NO + CO + N₂) at 200 °C

In an NO excess at lower temperature the intensity of the 2264 cm^{-1} peak varies according to a maximum curve as a function of the adsorption time (fig. 5). Under similar conditions at 400° a peak of only extremely low intensity was found at 2264 cm^{-1} .

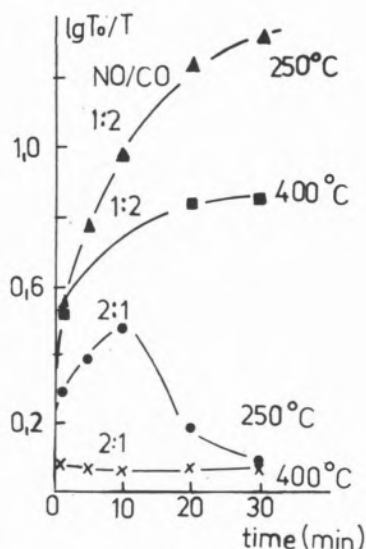


Fig. 5

Change of the intensity of the band at 2264 cm^{-1} with time observed at room temperature after dosing the sample with 45 torr of reacting gas mixture (NO + CO + N₂) of different composition

The intensity of the peak at 2140 cm^{-1} in the excess of CO barely varied with the temperature and the adsorption time between 150 and 300°. A high intensity increase appeared at 400°, when the intensity rose considerably with the increase of the adsorption time. Figure 6 shows the intensity of the band at 2264 cm^{-1} obtained on oxidized surfaces under different conditions. The oxidation of the sample was made with 100 torr O₂ at 400° for 30 min. No significant difference can be observed between the behaviours of the reduced and oxidized surfaces.

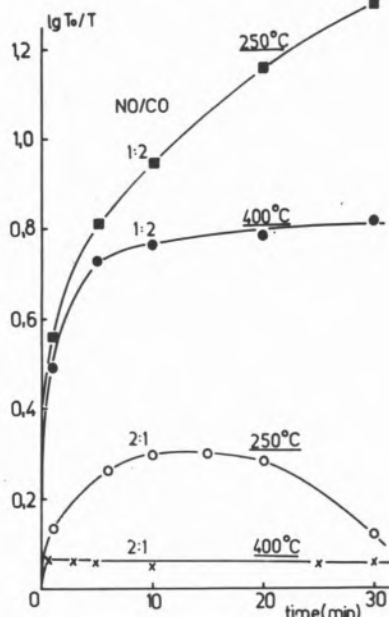


Fig. 6

The change of the intensity of the band at 2264 cm^{-1} with time on oxidized surface. The 5% Pd/Al₂O₃ sample was dosed with 45 torr of a CO, NO, N₂ gas mixture of different composition. Spectra were taken at room temperature. The oxidation of the cleaned Pd/Al₂O₃ sample was performed with 100 Torr O₂ at 400 °C for 30 min

3.3. REACTIVITY OF THE ISOCYANATE COMPLEXES

The stability and the reactivity of the isocyanate complex produced on the reduced surface at 400° was investigated at 25–425°. The complex was decomposed by constant evacuation. After a definite time the sample was transferred from the hot zone to the colder part of the cell, cooled, and its absorption spectrum was recorded at the temperature of the infrared beam. After this recording the sample was returned to the hot zone and heat-treatment was continued under constant evacuation. The intensity of the peak at 2264 cm^{-1} gradually decreased as a function of time at 300–400 °C (fig. 7). According to the mass spectrometric analysis the thermal decomposition + desorption of surface isocyanate resulted in the formation mainly of N₂ and CO₂. It should be mentioned that the decrease in intensity of the peak at 2264 cm^{-1} was faster when the surface complex was prepared at 250°. If evacuation was not employed during the decomposition, then the peak decreased more slowly.

The effects of various gases were investigated on the stability of the

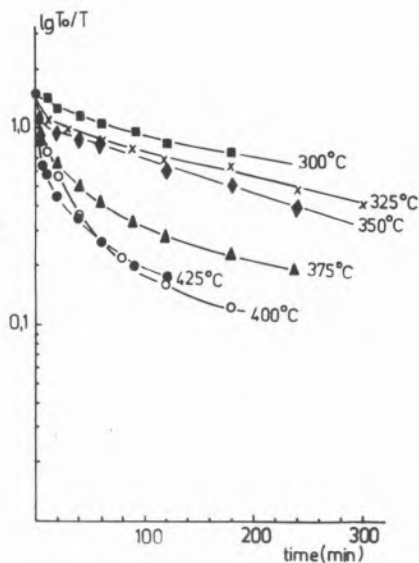


Fig. 7

Decrease in the intensity of the band at 2264 cm^{-1} with time at different temperatures in vacuum

surface isocyanate produced on a reduced surface at 400° . The reactant gas mixture was evacuated from the cell at room temperature, the sample was transferred to the zone at the temperature of interest, and 10 torr of gas was admitted to the cell. The changes in intensity of the isocyanate bands and the products of the surface reactions were recorded simultaneously. Infrared spectra of the sample and the mass spectrometric analysis of the gas phase indicated that both -NCO and $[\text{NCO}]^-$ react with the above gases. The reactivity of the -NCO species in general exceeds that of $[\text{NCO}]^-$.

Some results are presented in fig. 8.

The effect of H_2 appeared at 200° , after an induction period of ca. 40 min. The effect of O_2 exceeded that of H_2 , whereas the effect of NO was somewhat less than that of O_2 .

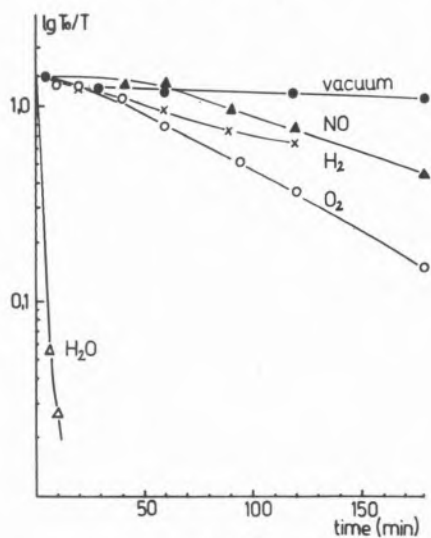


Fig. 8

Effect of different gases on the intensities of the band at 2264 cm^{-1} at 200°C

In agreement with the earlier observation of Unland, on the introduction of H_2O a considerable intensity decrease was observed. H_2O reduced the intensity of the isocyanate peaks rapidly at as low as 25° . Mass spectrometric analysis revealed the formation of ammonia in the surface reaction between -NCO and H_2O .

4. DISCUSSION

The results of the adsorption and infrared spectroscopic measurements presented disclose more details on the formation of isocyanate complexes. Adsorption studies revealed that the extent of adsorption of a $\text{CO} + \text{NO}$ mixture was significantly larger than the sum of the separately-adsorbed gases. This became apparent only around 300° where the reaction between CO and NO occurred to a greater extent. The observed increase in the gas uptake, however cannot be attributed to the adsorption of product gases (N_2 , CO_2 , N_2O) as the adsorption of these gases at 300° is relatively slight. It seems more likely that the enhanced adsorption is the result of the formation of surface complexes between NO and CO , possibly isocyanates.

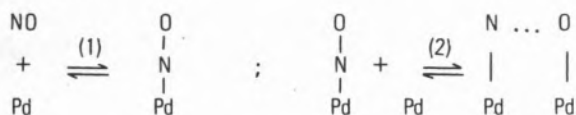
Whereas the adsorption measurements indicated the formation of surface isocyanate only a higher temperatures and under certain conditions, infrared spectroscopic studies showed that the formation of surface isocyanate at 2264 cm^{-1} occurred at the remarkably low temperature of 150° , and even on an oxidized surface and in an excess of NO . The band at 2264 cm^{-1} , assigned by Unland to covalently-bonded -NCO , formed at maximum intensity around 300° , at the temperature at which adsorption measurements indicated significant coadsorption. We have recently obtained similar results on highly-dispersed $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (8) and $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ (6) samples. In the former case the optimum temperature for the formation of covalently-bonded isocyanate was found to be 350° , whereas in the latter case it was 250° .

In contrast with the results of Unland (2) the formation of isocyanate was detected in all three cases by infrared spectroscopy at $150\text{-}180^\circ$.

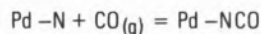
Control measurements showed that the band observed at such a low temperature cannot be attributed to the chemisorption of any of the reactant (NO , CO) or product gases (N_2 , N_2O , CO_2). Of these gases, only N_2O produced a band very near to 2264 cm^{-1} . This band, however, was very weak and disappeared after evacuation for 5-15 min at room temperature. Its stability and position did not alter in the presence of CO ; this also means that the band at 2264 cm^{-1} , cannot be produced by adsorbing an $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ mixture on the reduced $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$. An infrared band of considerable intensity was observed at 2230 cm^{-1} when N_2 was adsorbed on $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (9), but this band, however, is even weaker than that due to adsorbed N_2O . It is to be mentioned that we also found the band due to isocyanates in the presence of $\text{NO} + \text{CO}$ on $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts reduced at 400° with H_2 (6).

The interaction of NO with different metals has recently been investigated by a number of modern surface techniques. A large number of data suggest that most of the chemisorbed NO is bound via only one end (nitrogen end) of the molecule, i. e. it is linearly-bonded to the surface. It was found that NO adsorbs non-dissociatively on tungsten (10, 11), platinum (12, 13) and palladium (14) at or below room temperature. At elevated temperatures, however, depending on the chemical properties of the metal, temperature, coverage and time, dissociation takes place. This

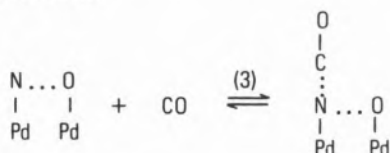
may occur through a configurational change of linearly-bonded NO in which NO transitionally becomes bound to two surface sites via both ends of the molecule



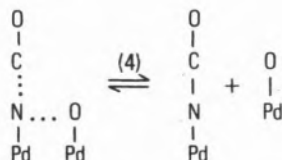
as was described by Yates and Madey (10) on tungsten. The most probable route of formation of surface isocyanate complexes is that the adsorbed N formed in the dissociation of NO at elevated temperature interacts with gaseous CO,



yielding an isocyanate surface complex. From the fact that isocyanate complexes are formed at very low temperatures where the dissociation of NO is limited, we may argue that CO promotes the dissociation of NO at lower temperatures. This may occur through intermolecular interaction between adsorbed NO and gaseous CO as follows:



This surface complex may be transformed to surface isocyanate



Further research is required to prove the molecular interaction between NO and CO and its role in the formation of isocyanate species.

An interesting result of our studies was the detection of formation of isocyanate complexes in a considerably intensities on oxidized surfaces even in an excess of NO. As for the activation of NO reduced centers are required this observation indicates that the reduction of oxidized surface with CO is a faster process than reoxidation step with NO even in an excess of NO.

Isocyanates complexes decomposed at measurable rates at 300-400°. The main products of decomposition-desorption (N₂ and CO₂) indicated that the surface isocyanate reacted with the adsorbed oxygen formed in the dissociation of NO. The reactivity order of the gases studied depended on the temperature; at 200° this order was H₂O ≫ O₂ > H₂ > NO. An important result of these measurements in the detection of formation of NH₃, when -NCO was reacted with H₂O, which may prove the idea that the formation of NH₃ in the catalytic treatment of automobile exhaust may occur through -NCO intermediates.

REFERENCES

- SHELEF, M., and KUMMER, J. T., Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 67, 74 (1971).
- UNLAND, M. L., Science, 179, 567 (1972); J. Phys. Chem., 77, 1952 (1973); J. Catal., 31, 459 (1973).
- SOLYMOSSI, F., and SÁRKÁNY, J., Reaction Kinetics and Catalysis Letters 3, 297 (1975).
- LONDON, J. W., and BELL, A. T., J. Catal., 31, 96 (1973).
- SOLYMOSSI, F., SÁRKÁNY, J., and SCHAUER, A., J. Catal., 46, 297 (1977).
- SOLYMOSSI, F., and RASKO, J., Catal., 49, 240 240 (1977); J. Molec. Catal., 3, 305 (1977).
- SOLYMOSSI, F., and KISS, J., 15th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 1233 (1975).
- SOLYMOSSI, F., and KISS, J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 509 (1974); J. Catal., 41, 202 (1975).
- EGERTON, T. A., and SHEPPARD, N., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70, 1357 (1974).
- YATES, J. T. JR., and MADEY, T. E., J. Chem. Phys., 45, 1623 (1966).
- YATES, J. T. JR., MADEY, T. E., and PAYN, J. K., Nouvo Cimento Suppl. 5, 558 (1967).
- LAMBERT, R. M., and COMRIE, C. M., Surface Sci., 46, 61 (1974).
- BONZEL, H. P., and FISCHER, T. E., Surface Sci., 51, 213 (1975).
- ERTL, G., Surface Sci., 47, 86 (1975).

RESUMO

Estudou-se a formação e a reactividade dos complexos de isocianato sobre Pd/Al₂O₃ através de medidas de adsorção e espectroscopia do infravermelho combinados com espectrometria de massa. Os estudos de adsorção indicaram que a fixação dos gases durante a coadsorção de NO + CO era bastante maior que a soma dos gases adsorvidos separadamente. A banda a 2264 cm⁻¹, devia ao isocianato ligado por co-valência, formava-se com o máximo de intensidade à volta de 300 °C. A formação de isocianato superficial verificava-se à temperatura notavelmente baixa de 150 °C. Ele foi detectado mesmo em superfícies oxidadas e em excesso de NO. A reactividade do isocianato superficial foi estudada em relação a diversos gases. A ordem das reactividades a 200 °C era H₂O ≫ O₂ > H₂ > NO. A análise por espectrometria de massa revelou a formação de NH₃ na reacção superficial entre -NCO e H₂O.

ANTONIO MARTINEZ
JUAN FRANCISCO JIMENEZ
JESUS BLANCO

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C. S. I. C.
Serrano, 119
Madrid 6
ESPAÑA

REDUCCION CATALITICA DE TRAZAS DE NO_x EN EFLUENTES INDUSTRIALES.

II. Influencia de las variables de operación

CATALYTIC REDUCTION OF NO_x TRACES IN INDUSTRIAL EFFLUENTS.

II. Effect of the operation variables

En este estudio se han tratado de seleccionar catalizadores adecuados para la reducción de NO_x contenido en gases efluentes de instalaciones fijas. El problema se ha centrado en el tratamiento de los gases de chimenea de las fábricas de ácido nítrico; estos gases están formados, principalmente, por nitrógeno y contienen de 3000 a 5000 ppm de óxidos de nitrógeno y entre 2 y 4 % en volumen de oxígeno.

Los resultados obtenidos indican que los óxidos de cobre y níquel, así como las mezclas de níquel y platino son los catalizadores que presentan mayor actividad para el sistema estudiado.

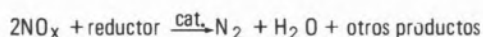
1. INTRODUCCION

En los últimos años, el cambio de escala en las cantidades de subproductos a eliminar y la aparición de otros nuevos contaminantes derivados del desarrollo social e industrial, han llevado a perturbar seriamente el equilibrio ecológico o incluso a destruirlo totalmente en ciertas zonas.

Uno de los tipos de contaminantes atmosféricos de mayor importancia está constituido por el grupo de los óxidos de nitrógeno.

Los principales focos de emisión de estos compuestos son los automóviles, sistemas de combustión estacionarios y determinados procesos químicos.

Entre los procedimientos utilizados para eliminar, o al menos disminuir la emisión de óxidos de nitrógeno, la reducción catalítica de dichos compuestos indeseables parece presentar el mayor interés:



El estudio que se expone en esta comunicación ha tenido por objeto el desarrollo de un catalizador para la reducción de los óxidos de nitrógeno contenidos en los gases de cola de las fábricas de ácido nítrico.

2. TECNICAS EXPERIMENTALES

Para el ensayo de los catalizadores se ha dispuesto de un reactor dinámico integral de diseño convencional y provisto de los accesorios necesarios.

Un analizador por quimiluminiscencia «LUMINOX ANALYSER TYPE 800», de la empresa «BOC» conectado en línea con el sistema catalítico permitió analizar en continuo las concentraciones de NO y NO₂ a la salida del reactor.

Los catalizadores se prepararon por impregnación de las sales correspondientes sobre un soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suministrado con el nombre T-126 por «GIRDLER-SUDCHEMIE».

Una vez impregnado el soporte con una solución adecuada de una sal (o sales) del metal (o metales) que forma (n) la fase activa, el producto obtenido se secó en estufa a 90-100 °C.

Finalmente, el producto seco, fué activado en un horno de mufla, durante 3 horas, a 750 °C, obteniéndose el catalizador deseado.

Las sales empleadas para la obtención de la especie activa fueron los nitratos, salvo en el caso de los catalizadores que contiene Pt como fase activa en que se partió, para la impregnación, de ácido hexacloroplatínico.

La concentración de fase activa se ha expresado en gramos de óxido depositados en 100 gramos de soporte. No se han analizado los catalizadores con el fin de determinar la estequiometría de los óxidos que componen las diferentes fases activas. Los óxidos que se presentan en las tablas son los empleados para calcular la concentración de especie activa en los catalizadores.

Para medir las superficies específicas se ha empleado el método B.E.T., con adsorción de nitrógeno. La distribución de volúmenes de poro se ha determinado mediante un porosímetro de mercurio «CARLO ERBA», mod. 70 para tamaños de poro superiores a 37,5 Å de radio.

3. SELECCION DEL CATALIZADOR

Como ya se ha indicado, el objetivo final de este estudio era desarrollar un sistema catalítico para la reducción de óxidos de nitrógeno contenidos en los gases de cola de las plantas de ácido nítrico. Por ello, para establecer las condiciones de operación, en orden a seleccionar un catalizador adecuado, se ha tenido en cuenta la composición de estos gases en diferentes fábricas de ácido nítrico. Estos datos, junto con los obtenidos en una serie de ensayos exploratorios, han determinado las siguientes condiciones experimentales:

Flujo total de gases de alimentación: 2,68 l/min C. N.

Oxígeno en la alimentación: 3,0% vol.

Oxido nítrico en la alimentación: 0,3% vol.

Reductor en la alimentación: 210 ml/min C. N., H₂
75 ml/min C.N. gas natural

Velocidad espacial: 15.000 h⁻¹

Presión total: atmosférica

Temperatura de reacción: 280–680 °C.

Los datos sobre la actividad de los catalizadores que se exponen más adelante corresponden a los valores medios obtenidos entre tres y cuatro horas de operación.

3.1. CATALIZADORES PREPARADOS CON OXIDOS DE METALES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION

La composición y propiedades de los catalizadores preparados soportando óxidos de metales de la primera serie de transición sobre γ -Al₂O₃, se muestran en la tabla 1 (cat. n.º 1 al n.º 8).

Con esta serie de catalizadores y utilizando hidrógeno como reductor se realizaron ensayos a tres temperaturas de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1, donde puede observarse que para la temperatura de 480 °C solamente el V₂O₅ y el MnO₂ soportados presentan conversiones inferiores al 50% vol. por paso. Este valor de la conversión, considerado como mínimo en cuanto a una selección previa, aconsejó eliminar los referidos óxidos en posteriores ensayos.

El resto de los catalizadores se volvió a ensayar a 480 °C, después de someterlos a un tratamiento con hidrógeno, a la temperatura citada, durante una hora. En la figura 2 se puede observar cómo esta reducción previa del catalizador aumenta la actividad de los catalizadores de Fe₂O₃ y CuO, disminuye la del Cr₂O₃ y no afecta el comportamiento del resto.

Utilizando estos catalizadores se hicieron ensayos a 580 y 680 °C de temperatura de reacción, empleando gas natural. Con este mismo reductor, los catalizadores fueron previamente tratados a 680 °C, durante una hora. Los resultados obtenidos se exponen en la figura 3. Como puede observarse el catalizador de óxido de cobalto no aparece en dicha figura, esto es debido a la falta de reproducibilidad mostrada en cuanto a su actividad para la reacción.

Tabla 1

Cat.	Soporte	Fase activa		Superficie específica m ² /g		Volumen de poro cm ³ /g	
		Tipo	Concentración g/160 g Al ₂ O ₃	R>37,5Å	total	R>37,5Å	total
1	γ -Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	4	80	192	0,26	0,42
2	γ -Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	10	76	119	0,26	0,36
3	γ -Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	10	62	120	0,26	0,34
4	γ -Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	11	80	196	0,29	0,41
5	γ -Al ₂ O ₃	CoO	10	73	109	0,27	0,43
6	γ -Al ₂ O ₃	NiO	10	73	108	0,31	0,42
7	γ -Al ₂ O ₃	CuO	10	79	117	0,29	0,40
8	γ -Al ₂ O ₃	ZnO	10	75	118	0,28	0,52
9	γ -Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	6,5	99	178	0,35	0,32
		ZnO	3,5				
10	γ -Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	6,7	66	160	0,23	0,31
		NiO	3,3				
11	γ -Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	4,9	91	161	0,29	0,35
		Fe ₂ O ₃	5,1				
12	γ -Al ₂ O ₃	NiO	10	77	120	0,27	0,32
		MgO	1				
13	γ -Al ₂ O ₃	NiO	5	83	127	0,25	0,38
		MgO	1				
14	γ -Al ₂ O ₃	NiO	5,0	80	126	0,25	0,39
		MgO	0,5				
15	γ -Al ₂ O ₃	NiO	10	90	140	0,29	0,31
		Pt	1				
16	γ -Al ₂ O ₃	NiO	10,0	93	124	0,25	0,33
		Pt	0,5				
17	γ -Al ₂ O ₃	NiO	5	88	153	0,29	0,39
		Pt	1				
18	γ -Al ₂ O ₃	NiO	5,0	93	133	0,30	0,35
		Pt	0,5				

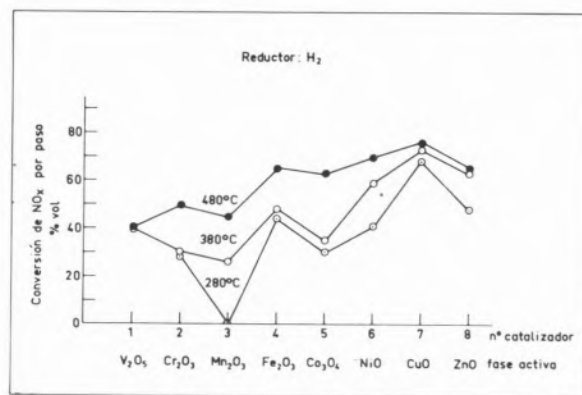


Fig. 1

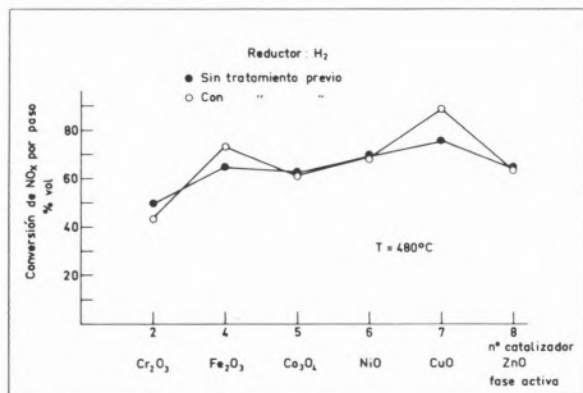


Fig. 2

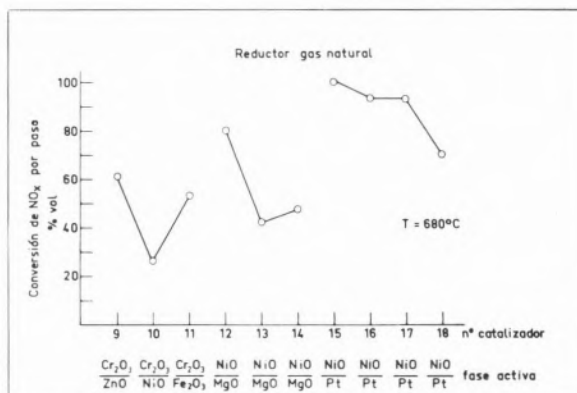


Fig. 4

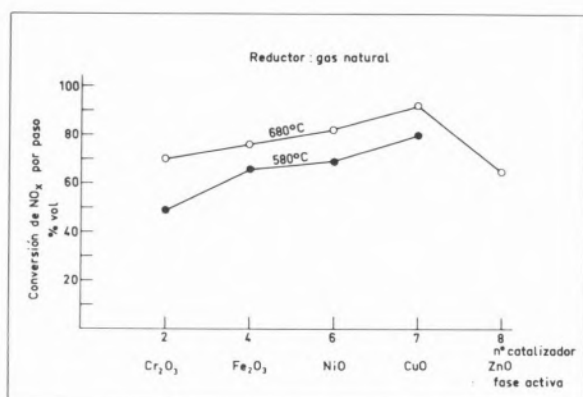


Fig. 3

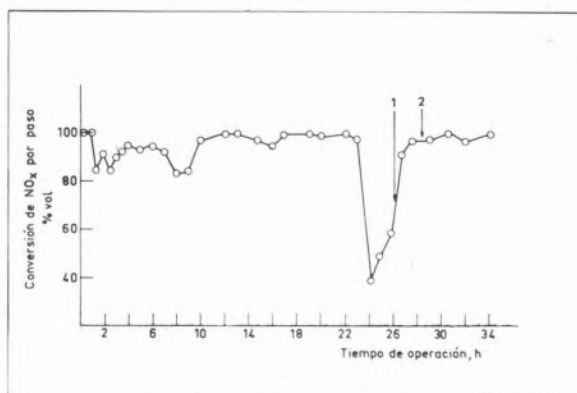


Fig. 5

3.2. CATALIZADORES PREPARADOS CON MEZCLAS DE OXIDOS Y CON PLATINO

Para no hacer demasiado extensa esta exposición se ha preferido comentar en este apartado exclusivamente tres series de catalizadores consideradas como más representativas: en la primera se prepararon cromitas de zinc, níquel y hierro soportadas sobre alúmina. La segunda serie la componen catalizadores de níquel y magnesio con diversos porcentajes relativos y diferente concentración de fase activa. La tercera y última serie se preparó con mezclas de óxido de níquel y platino. En la tabla 1 se especifican composiciones y otras propiedades de estos catalizadores (cat. n.º 9 al n.º 18).

En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos. La temperatura de reacción y de tratamiento previo (durante una hora) fué de 680 °C. Como reductor se utilizó gas natural.

Los valores de conversión de óxidos de nitrógeno resultaron excesivamente bajos, excepto para los catalizadores que contenían platino.

Un ensayo de mayor duración (figura 5) se llevó a cabo con un catalizador (n.º 15) de la tercera serie, preparado con una mezcla de níquel y platino. En primer lugar, se mantuvo funcionando durante 23 horas en las condiciones experimentales anteriormente señaladas y utilizando gas natural como reductor; al cabo de este tiempo se procedió a alterar las condiciones del ensayo con objeto de obtener

información sobre la influencia de las presiones parciales de oxígeno y gas natural en la dinámica del proceso. Así, a las 24 horas de operación se redujo el flujo de gas natural en un 75% de su valor inicial, con lo que la conversión bajó de forma casi inmediata al 38%. Entre las horas 24 y 26 se aumentó el flujo de gas natural hasta llegar al 50% del flujo inicialmente establecido, observándose una ligera recuperación de la conversión. En el tiempo indicado mediante la flecha (1) el flujo de oxígeno se redujo a la mitad, llegando la conversión a un valor de 90% vol. Finalmente y en el tiempo que señala la flecha (2) se restablecieron los flujos de gas natural y oxígeno a su valor inicial.

La marcada influencia de las presiones parciales de oxígeno y gas natural sobre la conversión de NO_x no parece ser debido a la variación que dichas presiones puedan tener sobre la velocidad de reacción, sino a cambios en el grado de oxidación de la fase activa del catalizador, siendo el estado reducido mucho más activo, para la reacción estudiada, que el oxidado.

A la vista de los resultados obtenidos, este catalizador se consideró, en principio, plenamente satisfactorio en cuanto a su utilización en el proceso de reducción de óxidos de nitrógeno.

ABSTRACT

In this study some catalysts for the reduction of NO_x have been developed, using as a pattern the problem originated by the nitric acid plants stack gases. These gases are composed mainly by nitrogen, 3000-5000 ppm of NO_x and 2-4 % vol. of oxygen. The mixtures of copper and nickel and also the ones of nickel and platinum showed a adequate activity.

DISCUSSION

M. PRIGENT : Have you measured NH₃ formed when H₂ is used as reductant and HCN formed when CH₄ is used as reductant ?

J. BLANCO A.: El NH₃ se retiene en una solución de ácido ortobórico al 4%



este se valora con solución de Cl H O . 1 N



usando como indicador «azul de bromofenol» adecuado para este viraje. Se midió con resultados negativos.
El HCN no se midió.

ANTONIO MARTINEZ
JESUS BLANCO

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C. S. I. C.
Serrano, 119
Madrid 6
ESPAÑA

REDUCCION CATALITICA DE TRAZAS DE NO_x EN EFLUENTES INDUSTRIALES

II. Influencia de las variables de operación

CATALYTIC REDUCTION OF NO_x TRACES IN INDUSTRIAL EFFLUENTS

II. Effect of the operation variables

En otra comunicación presentada en este Simposio se ha tratado de la selección y optimización de catalizadores para la eliminación de NO_x. En este trabajo se estudió el efecto de la presión parcial de NO_x y de la relación $P_{reductor}/P_{oxígeno}$ sobre la actividad del catalizador de CuO utilizando metano como reductor. Los datos obtenidos permiten establecer una ecuación empírica que relaciona la velocidad de eliminación de NO_x con las variables de operación, dentro del intervalo estudiado. Se discute el estado de oxidación de los metales utilizados como fases activas de los catalizadores ensayados en relación con la actividad de los mismos en el sistema de reacción estudiado.

1. INTRODUCTION

Para el estudio de la influencia de las variables de operación sobre la dinámica de este proceso de conocida complejidad, se ha preferido introducir algunas simplificaciones respecto al modelo industrial, con objeto de facilitar, en lo posible, la interpretación de resultados. Así, se ha sustituido el gas natural por metano y como catalizador se ha empleado óxido de cobre soportado sobre alúmina (catalizador n.º 7) según especificaciones de la comunicación anterior.

2. ENSAYOS PREVIOS

Con objeto de determinar las condiciones de operación donde la velocidad global del proceso es independiente de los fenómenos de transferencia de materia, se llevaron a cabo unos ensayos que fijaron un tamaño de pastilla máximo de 5 mm y un flujo total de gases alimentados al reactor igual o superior a 3000 ml/min.

En todos los experimentos que se exponen a continuación el catalizador fué tratado con H₂ durante 90 min a 700 °C, como última fase de su preparación. Por otro lado, la conversión por reacción homogénea resultó inapreciable en las condiciones de operación estudiadas.

3. INFLUENCIA DE LAS PRESIONES PARCIALES DE OXIGENO Y REDUCTOR SOBRE LA DINAMICA DEL PROCESO

Diferentes autores han observado la influencia de la presión parcial del oxígeno y del reductor sobre la velocidad de la reacción. Así, Nobe et al. (1) operando con CO no encuentran variación alguna para presiones de oxígeno inferiores al valor estequiométrico. Por otro lado, Ayen y Amirnazmi (2) utilizando H₂ y Souririjan y Blumenthal (3) con gases de escape de automóviles, señalan la necesidad de una atmósfera reductora para que la actividad del catalizador se mantenga. Más concretamente Ayen y Yonebayashi (4) y Baker y Doerr (5) indican que el grado de oxidación a que llega el catalizador en estado estacionario afecta sensiblemente la actividad del mismo. En ambos trabajos el reductor utilizado fué monóxido de carbono.

En la primera comunicación, se puso de manifiesto con carácter exploratorio la influencia de las presiones parciales de oxígeno y gas natural, sobre la actividad de un catalizador preparado con una mezcla de níquel y platino (catalizador n.º 15). Con objeto de confirmar los resultados que allí se mostraron, se realizaron unos ensayos con el catalizador n.º 7 donde se modificó la presión parcial de metano en la alimentación y se mantuvo el resto de las presiones parciales constantes. De forma similar se llevaron a cabo experimentos variando únicamente la presión parcial de oxígeno en la alimentación. En todos estos ensayos se mantuvo una temperatura de reacción de 680 °C, presión total igual a la atmosférica y un volumen de catalizador de 14,5 ml. El resto de las condiciones experimentales, así como la conversión, en porcentaje volumétrico, obtenida en cada experimento se muestra en la tabla 1 (experimentos n.º 7 al 13). En la figura 1 se ha representado la velocidad global de eliminación de NO frente a las presiones parciales de oxígeno y metano. Como puede observarse, en todos los experimentos donde la presión de metano es superior a un valor estequiométrico, la

Tabla 1

Influencia de las presiones parciales de metano y oxígeno

Exp. n°	T, reac. °C	Alimentación					x % vol.
		F total ml/min., C.N.	P _{N₂} 10 ² Atm.	P _{O₂} 10 ² Atm.	P _{CH₄} 10 ² Atm.	P _{NO} 10 ³ Atm.	
7	680	3291	88,93	2,68	0,73	2,81	7
8	680	3394	83,73	2,64	2,45	2,77	90
9	680	3414	85,51	2,66	4,44	2,72	90
10	680	3352	88,83	2,69	1,89	2,81	82
11	680	3363	88,55	2,67	1,41	2,79	85
12	680	3340	87,30	3,34	1,39	2,76	51
13	680	3305	89,56	1,54	1,42	2,84	87
14	680	3344	38,29	3,26	1,17	2,81	24
15	590	3376	87,55	1,15	3,42	2,76	58
16	590	3355	87,36	1,82	2,74	2,78	63
17	590	3400	88,49	2,17	2,45	2,80	62
18	590	3423	88,50	2,70	1,93	3,27	60
19	590	3393	88,30	3,03	1,59	3,30	40
20	590	3408	88,40	3,27	1,35	2,79	27
21	590	3388	87,64	3,65	0,93	3,28	13
22	540	3396	88,12	1,16	3,44	2,79	50
23	540	3421	85,49	2,50	4,44	2,71	53
24	540	3414	87,08	2,14	2,41	2,75	50
25	540	3404	87,63	2,64	2,45	2,78	43
26	540	3397	87,83	2,90	1,69	2,78	16
27	540	3440	87,74	3,03	1,58	2,78	20
28	540	3381	87,74	3,24	1,34	2,77	8
29	540	3383	87,74	3,75	0,83	2,76	3

actividad del catalizador permanece invariable; sin embargo, para presiones inferiores a dicho valor la actividad decrece bruscamente. La influencia de la presión parcial de oxígeno es justamente la contraria: presiones de oxígeno superiores al valor estequiométrico originan análoga pérdida de actividad del catalizador que en el caso anterior, mientras que presiones inferiores no parecen afectar la velocidad global de la reacción de eliminación de óxido nítrico.

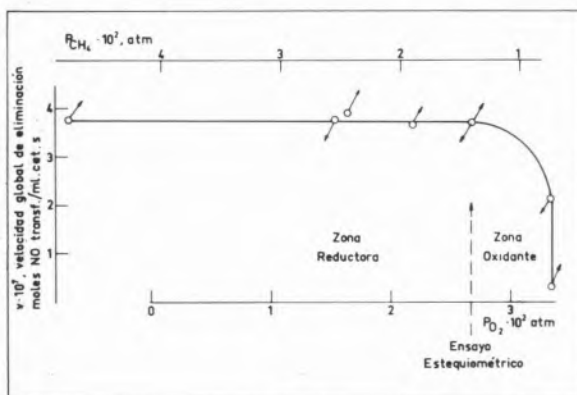


Fig. 1

Estos resultados indican que la velocidad global de eliminación y, por tanto, la actividad del catalizador, dependen del carácter oxidante o reductor de mezcla alimentada:

- En condiciones de atmósfera oxidante, la velocidad del proceso disminuye sensiblemente y su valor depende de la relación entre la presión parcial de oxígeno y la de metano.
- En condiciones de atmósfera reductora, la velocidad del proceso se mantiene constante y, por tanto, es independiente de los valores de las presiones parciales de oxígeno y metano.

Siguiendo las ideas de Baker y Doerr (5) se supuso que estos efectos podrían ser debidos al estado de óxido-reducción a que puede llegar el catalizador cuando alcanza el estado estacionario. En un trabajo posterior, Shelef et al. (6) operando con monóxido de carbono como reductor y un catalizador de cromo soportado, demostraron que la mayor parte de los átomos metálicos superficiales del

catalizador sufrían un cambio de estado de oxidación pasando de Cr⁶⁺ a Cr²⁺; la extensión de esta reducción aumentó con la temperatura de reacción.

Para confirmar esta hipótesis se midió, mediante la técnica de resonancia de spin electrónico, la cantidad relativa de Cu²⁺ presente en un catalizador preparado como el anterior, pero con porcentaje de CuO del 1% y dispuesto según tres situaciones diferentes:

- antes del pretratamiento reductor;
- después de operar con un defecto de metano del 50% con respecto a su valor estequiométrico; y
- después de operar con un exceso del 50% de dicho hidrocarburo.

Las medidas se realizaron en un espectrómetro JES-PE, JEOL operando en la banda X, con una modulación de 100 kHz. Por comparación de las intensidades obtenidas en los tres espectros puede estimarse que por cada catión Cu²⁺ presente en la primera muestra, en la segunda quedaban 0,8 cationes Cu²⁺, y en la tercera 0,07.

Se demuestra, por tanto, la influencia del carácter oxidante-reductor de la mezcla alimentada, sobre la cantidad de cationes Cu²⁺ presentes en la superficie del catalizador, por lo que puede concluirse que la velocidad global de eliminación del óxido nítrico depende significativamente del estado de óxido-reducción a que llega la fase activa del catalizador cuando alcanza el estado estacionario.

La influencia de la relación de las presiones parciales de oxígeno y metano sobre la velocidad global de eliminación, se ha estudiado, asimismo, a temperaturas de reacción de 590 y 540 °C. El volumen del catalizador se mantuvo en 14,52 ml y se operó a presión atmosférica. Las condiciones experimentales restantes se muestran en la tabla 1 (experimentos n.º 15 al n.º 29). En la figura 2 se ha

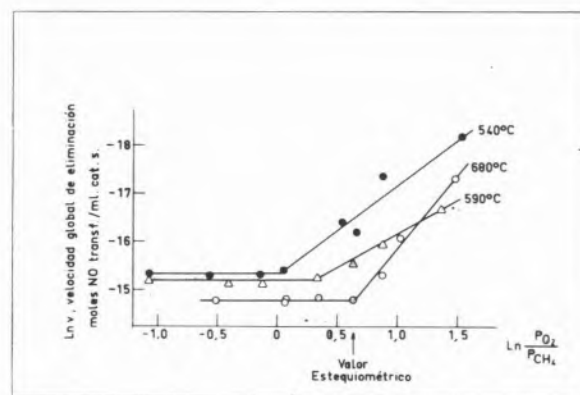


Fig. 2

representado, en forma de logaritmos neperianos, la velocidad global de eliminación de óxido nítrico frente a la relación entre presiones parciales de oxígeno y metano para las tres temperaturas ensayadas. Puede observarse que la velocidad se mantiene constante cuando la mezcla reactante es suficientemente reductora. Este fenómeno se prolonga según la temperatura de reacción, llegando hasta el valor estequiométrico cuando se opera a 680 °C. Coincidiendo con las observaciones de Shelef et al. (6) se puede suponer que el estado de óxido-reducción del catalizador no solamente depende de la

composición de la mezcla reaccionante, como se indicó anteriormente, sino de la temperatura a que tiene lugar la reacción química.

4. INFLUENCIA DE LA PRESION PARCIAL DE OXIDO NITRICO SOBRE LA VELOCIDAD GLOBAL DE ELIMINACION DE DICHO PRODUCTO

El estudio de la influencia de la presión parcial de óxido nítrico sobre la velocidad de reacción se llevó a cabo variando dicha presión parcial y manteniendo constantes el resto de las condiciones experimentales. Los ensayos se realizaron a tres temperaturas, utilizando 14,5 ml de catalizador y operando a presión atmosférica. En la tabla 2 se muestran las condiciones experimentales de cada experimento así como la conversión obtenida.

Tabla 2
Influencia de la presión parcial de óxido nítrico

Exp. n.º	T reac. °C	Alimentación					x % vol.
		F total ml/min. . C. N.	P _{N₂} 10 ⁺² Átm.	P _{O₂} 10 ² Átm.	P _{CH₄} 10 ² Átm.	P _{NO} 10 ³ Átm.	
30	680	3373	88,77	2,67	1,41	1,98	85
11	680	3364	88,55	2,67	1,41	1,60	85
31	680	3340	88,30	2,66	1,40	0,79	87
32	590	3342	87,60	2,89	1,71	2,77	67
33	590	3384	88,40	2,90	1,73	1,83	70
34	590	3431	87,77	2,87	1,72	0,93	67
35	540	3442	87,52	2,86	1,70	3,08	52
36	540	3329	87,83	2,83	1,72	2,14	53
37	540	3435	87,87	2,87	1,71	1,03	53

La representación en forma logarítmica de los valores obtenidos de la velocidad global de eliminación frente a la presión parcial media del óxido nítrico (media aritmética entre la presión de entrada y salida del reactor) para cada temperatura, da lugar a las tres líneas rectas que se muestran en la figura 3. Los valores de las pendientes de estas rectas, según ajuste por mínimos cuadrados, oscilan entre 0,91 y 1,0 por lo que puede estimarse que, dentro de las condiciones

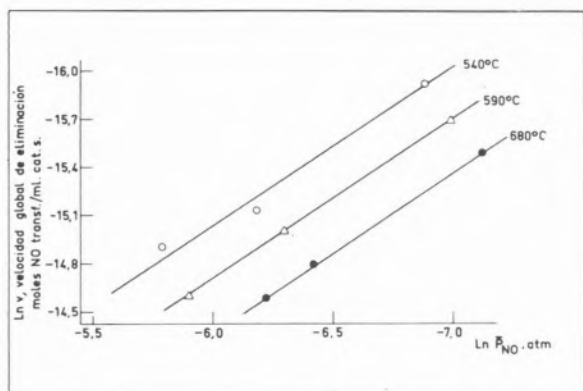


Fig. 3

experimentales estudiadas, la presión parcial de NO es de orden uno con respecto a la velocidad global de eliminación de dicho producto.

BIBLIOGRAFIA

1. BAUERLE, G. L., SERVICE, G. R. y NOBE, K.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11, No. 1, 54-8 (1972).
2. AYEN, R. J. y AMIRNAZMI, A., Ind. Eng. Chem. Proc. Design. Develop., 9, No. 2, 247-54 (1970).
3. SOURIRIJAN, S. y BLUMENTHAL, J. L., Proc. 2nd Int. Congress Catalysis. Paper No. 131, Editions Technip. Paris, pág. 2521-40 (1960).
4. AYEN, R. J. y YONEBAYASHI, T.; Atmosph. Environ. 1, 307-18 (1967).
5. BAKER, R. A. y DOERR, R. C., Ind. Eng. Chem. Process Design. Develop. 4, No. 2, 188-91 (1965).
6. SHELEF, M., OTTO, K. y GANDHI, H., J. of Catalysis, 12, 361-75 (1968).

ABSTRACT

In other communication presented to this Symposium the selection of a catalyst adequate for this system has been described. Using that catalyst the influence of the partial pressure of each one of the active reactants on the reaction rate has been studied. The results obtained permit to establish a kinetic equation which relates the operation variables with the NO_x elimination rate. Finally, the oxidation state of the catalyst is discussed in relation with the activity showed for this reaction.

COMENTARIO

J. GARCIA DE LA BANDA : En relación con la pregunta del Dr. Figueras al Dr. Blanco, quisiera añadir que de acuerdo con toda nuestra información obtenida hace bastantes años, en la época en que se trataba de relacionar la conductividad eléctrica de óxidos de metales de transición con su actividad catalítica, puede afirmarse que los procesos de equilibrio de una superficie de un óxido frente a procesos de oxidación-reducción son rapidísimos.

Tan rápidos, que la medida de su variación con el tiempo, frente a variaciones rápidas de la composición de la atmósfera en contacto con el óxido, es muy difícil de seguir.

Las variaciones, además, en el caso de óxidos simples son perfectamente reproducibles frente a ciclos de oxidación reducción en condiciones controladas.

GERT CLEMENT
HELMUT KNÖZINGER
WALTER STÄHLIN
BENNO STÜBNER

Institut für Physikalische Chemie
Universität München
Sophienstr. 11, 8 München 2
WEST-GERMANY

MOBILE PROTONS ON SILICA AND ALUMINA SURFACES

PROTONES MOVILES SOBRE SUPERFICIES DE SILICA Y DE ALUMINA

The adsorption of pyridines on silica and of alcohols on alumina leads to a continuous infrared absorption, whereas the phenomenon cannot be observed in the systems pyridine/alumina and alcohol/silica. Furthermore, the adsorption on alcohols and of water on alumina produces a protonic electrical conductivity and increases the catalytic activity for the cyclopropane isomerization. These observations are explained on the basis of the acid properties of the respective surfaces and the basicity of the adsorbates.

1. INTRODUCTION

The existence of mobile protons on oxide surfaces and in H-bonded adsorbates on oxide surfaces is well established for various systems (1). Physical techniques such as infrared spectroscopy (2-6), electrical conductivity measurements (7-9) and pulsed nuclear magnetic resonance (4, 10) have been applied for the detection of these mobile protons. The Brønsted acidity of oxide surfaces and the existence of mobile protons are most probably related phenomena. Mobile protons may be provided by the surface hydroxyl groups of the oxide surface or they may alternatively be created only on chemisorption of suitable molecules, such as water, alcohols or certain hydrocarbons. The nature and surface properties of the oxide surface are therefore determining factors. It thus seems reasonable to compare such different surfaces as those of silica and alumina with respect to the behaviour of possible mobile protons in adsorbed layers on them. Using various physical and chemical techniques for the detection of mobile protons, systems of adsorbed pyridines and alcohols on silica and alumina surfaces have been studied and the results are compared and discussed in the present paper.

2. EXPERIMENTAL

2.1. METHODS

Gravimetric adsorption studies were carried out using a SARTORIUS micro balance model 4102 (sensitivity 1 μg).

A vacuum cell, which allowed the «in situ» heat treatment of the adsorbent, was used for infrared transmission spectroscopy. Cell and procedures have been described in detail elsewhere (11, 12). The spectrometer was a PERKIN-ELMER apparatus type 225. Spectral parameters were adjusted so that the resolution was 2-3 cm^{-1} in the range between 1000 and 4000 cm^{-1} .

Dielectric loss measurements were carried out with an ac bridge type VKB from RHODE & SCHWARZ in the frequency range 50 Hz to 300 kHz. The cell again allowed «in situ» heat and vacuum treatment. Details of the cell are described in (13). A teraohmmeter from KNICK was used for dc conductivity measurements. A cylindrical oxide pellet was used for these experiments, the fronts of which were contacted with platinum («Polierplatin» from DEGUSSA) and kept between platinum contacts at constant charge. Again the samples could be treated and kept under well defined atmosphere in the conductivity cell, which is described in (14).

Some catalytic tests have been performed using the conventional microcatalytic pulse technique.

2.2. MATERIALS

The silica used was AEROSIL 200 from DEGUSSA with a nitrogen BET surface area of 190 m^2/g . The aluminas were either a δ -phase (DEGUSSA P 110 C 1) with BET surface area of 100 m^2/g or an η - Al_2O_3 prepared from aluminium isopropoxide. This latter alumina had a surface area of 180 m^2/g .

The liquid adsorbives were generally dried over LINDE molecular sieve 3 A. Cyclopropane was 99,5% pure from BAKER Chemicals.

provided by the coordinately bonded alcohol molecules. Clearly, the coordination bond in species I strongly polarizes the alcoholic O-H bond and thus facilitates the dissociation of the alcohol molecule. The number of mobile protons increases with decreasing hydroxyl content, so that the optical density of the continuous absorption is enhanced simultaneously. The surface hydroxyl groups are ruled out as possible excess proton sources because of their extremely low acidity, which is even too low for proton transfer to the strong base pyridine.

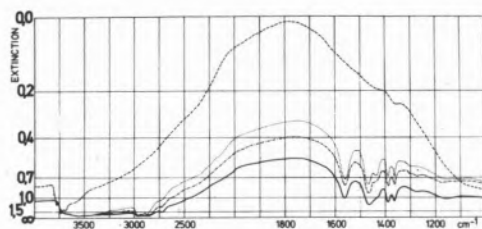


Fig. 1

IR-spectra of isobutanol adsorbed on η -Al₂O₃ (pretreated at 500 °C)

--- background, dotted, dash-dotted and solid line corresponding to increasing coverage

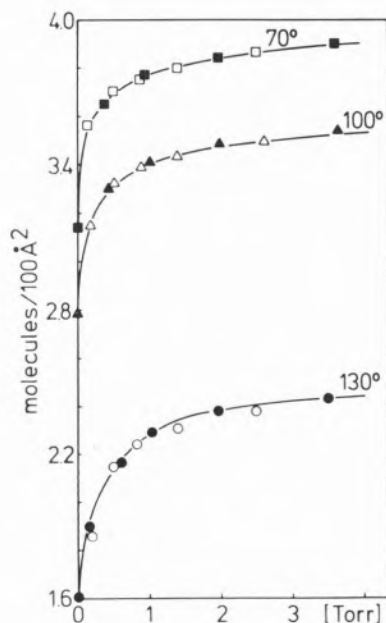


Fig. 2

Adsorption isotherms for isobutanol on η -Al₂O₃ (pretreated at 500 °C)

The following model for the adsorbed phase may be put forward: chains or aggregates, the size of which is determined by the surface coverage, are bound to the surface via H-bonds. Coordinated alcohol molecules donate excess protons into these aggregates, i. e. strongly polarizable H-bonds are formed.

If this model applies one should also expect an increased protonic conductivity in the adsorbed phase on the alumina surface. In fact, dielectric loss measurements on an η -Al₂O₃ sample (thermally pretreated at 500 °C) clearly gave strong conductivity losses in the frequency range between 0.1 and 5 kHz, which increased with increasing isobutanol coverage and with increasing temperature. The dc conductivity of an η -Al₂O₃ pellet pretreated under analogous conditions, also increased on isobutanol adsorption, although for detailed quantitative studies the overall resistance was still too high regarding the range and sensitivity of our measuring device. Detailed studies have therefore been carried out using H₂O and D₂O as adsorbates. Again, the conductivity of the alumina pellet strongly increased with increasing H₂O coverage and it depends sensitively on the temperature (fig. 3). A pronounced deuterium isotope effect is observed, the conductivity being lower by a factor 3.2 for D₂O than for H₂O adsorbed on η -Al₂O₃ at 80 °C. This clearly indicates the protonic character of the surface conductivity and their is no doubt that the same is true for the alcohol system, the conductivity being lower because of the lower mobility of the respective anions and because of the slower rotational reorientation of the alcohol molecules in the adsorbed aggregates. Following a procedure described by Fripiat et al. (8), the degree of water dissociation on the alumina surface could be estimated to be roughly 6-7% at 130 °C. This value is higher than that obtained by Fripiat et al. (8) for water on glass surfaces at 25 °C by a factor of appr. 6 and obviously the degree of dissociation is greatly enhanced for the adsorbed water as compared to bulk liquid water. Clearly, the coordination of water molecules onto Lewis acid sites must be responsible for this phenomenon.

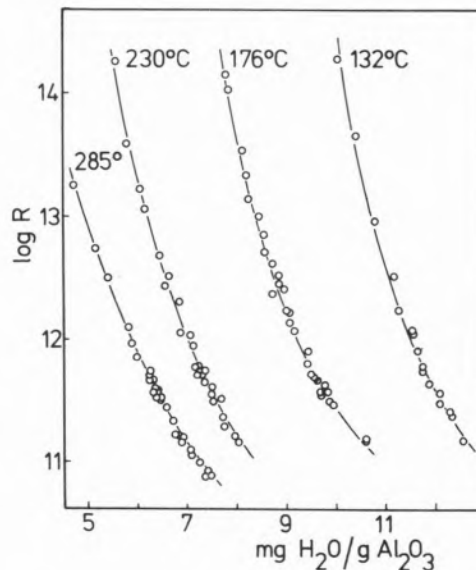


Fig. 3

dc-resistance of an η -Al₂O₃ pellet as a function of temperature and water coverage

Finally, the possible importance of mobile protons which are created by the coordination of alcohol molecules onto incompletely coordinated Al³⁺ sites, for the catalytic activity has been tested. The cyclopropane isomerization is a typical proton activated

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. ADSORPTION OF PYRIDINES AND ALCOHOLS ON SILICA

3.1.1. PYRIDINES

It has been shown in a previous publication (6) that pyridine and substituted pyridines are H-bonded to surface silanol groups. This bond type gives rise to typical perturbations in the OH stretching region of the infrared spectra. Additionally, a continuous absorption extends from the OH stretching band towards lower wavenumbers. The optical density of the continuous absorption increases with increasing basicity of the pyridine and decreases on substitution of bulky substituents in ortho position. This continuous absorption is strong evidence for the existence of mobile protons which may be formed by a transfer of protons from silanol groups to pyridine molecules which in turn may form $\text{Py}-\text{H}^+\dots\text{Py}$ dimers. The excess proton can thus move in a double minimum potential between the two nitrogen atoms. The origin of the continuous absorption in the infrared spectrum is related to such structures, and its appearance has also been reported for other systems (2-5). Details regarding its origin are discussed by Zundel (15, 16). Three main effects may contribute to the continuous absorption. Firstly, the protons in H-bonds may undertake correlated motions, a phenomenon which seems to predominate in uncharged bridges with double minimum potential well (16); secondly, a coupling of the O-H vibration with other molecular vibrations may occur; and thirdly, H-bonds with symmetrical potential wells may develop extraordinarily high polarizability, so that they strongly interact with external electric fields. This latter effect appears to be predominantly determining the continuous infrared absorption in the case of charged bridges (16). Thus, H-bonded systems with excess protons adsorbed on oxide surfaces should fall under this category. The H-bonds will be polarized in the surface electric field, the degree of polarization being dependent on the distance from the surface and the orientation on the surface of the respective H-bridge. A continuous absorption in the infrared will result due to the variation of the shapes of the double minimum potentials. The optical density of the continuous absorption must increase with increasing excess proton density in the H-bonded structures, as observed for pyridines adsorbed on silica.

3.1.2. ALCOHOLS

H-bonding of alcohols on silica surfaces leads to the formation of complex H-bonded structures (1, 17). The most important result of infrared spectroscopy which relates to the present context, is the fact that in these systems a continuous absorption does not appear (13). The silanol groups of silica surfaces are only slightly acidic. Proton transfer to a strong base molecule such as pyridine may thus be possible but occurs to only very low extent in the case of adsorbed alcohols, which are weak bases. The excess proton density and the number of strongly polarizable H-bonds in the H-bonded alcohol aggregates on a silica surface must therefore be very low and a continuous absorption cannot be detected.

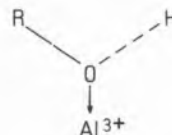
3.2. ADSORPTION OF PYRIDINES AND ALCOHOLS ON ALUMINA

3.2.1. PYRIDINES

Previous studies have clearly shown that pyridine adsorption on alumina surfaces leads to H-bonded and coordinated species, but the pyridinium ion PyH^+ has never been detected (18). This is due to the low acidity of hydroxyl groups on alumina surfaces (18). The strong coordination interaction of pyridines occurs on Lewis acid sites (incompletely coordinated surface Al^{3+} ions). Existence and strength of these sites critically influences the chemisorption of alcohols.

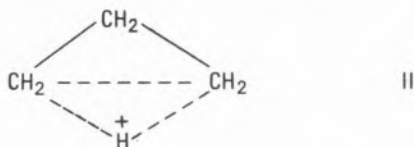
3.2.2. ALCOHOLS

Alumina possesses catalytic dehydration activity. Isobutanol has therefore been chosen for adsorption studies because of its low reactivity as a primary alcohol. On adsorption of isobutanol on $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, a slow chemisorption process occurs which gives rise to the formation of surface carboxylate species as evidenced by the appearance of the intense symmetric and antisymmetric stretching vibrations of the COO^- -group at 1475 and 1565 cm^{-1} in the infrared spectra (see fig. 1). The carboxylate species contributes to the «irreversible» chemisorption (fig. 2). The extent of the «irreversible» chemisorption amounts to 3.15, 2.8 and 1.6 molecules/ 100 \AA^2 at 70, 100 and $130\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, on an $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, which was dehydroxylated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ (4.3 OH's/ 100 \AA^2 and 4.15 Lewis sites/ 100 \AA^2). Increasing OH density reduces the irreversibly chemisorbed amount, indicating that Lewis acid sites are involved in the irreversible chemisorption process. Besides the carboxylate species, coordinatively adsorbed alcohol molecules contribute to the irreversibly held quantity. This species may be schematically represented by



and it was already postulated previously for alumina surfaces (1, 17). In the case of isobutanol, the use of the deuterium substituted molecule $(\text{CH}_3)_2\text{CH CD}_2\text{OH}$ readily indicated the formation of this species by the shift by 40 cm^{-1} toward lower wavenumbers of antisymmetric and symmetric $\text{-CD}_2\text{-}$ methylene stretching vibrations (bands at 2100 and 2200 cm^{-1} shift to 2060 and 2160 cm^{-1}). Reversible adsorption via H-bonds, thus occurs on surfaces which already contain the coordinated alcohol species. The formation of H-bonds during the reversible adsorption clearly shows up in the infrared spectra by strong broad absorptions which are centered at 3170 and 3330 cm^{-1} (not recognizable in the representation of fig. 1). Additionally, as shown in fig. 1, a strong continuous absorption extends over the entire accessible spectral range. The optical density of this continuous absorption increases with increasing alcohol coverage for a surface of fixed Lewis acid site density and increases for fixed alcohol coverage with increasing Lewis acid site density, i. e. with increasing number of coordinately adsorbed alcohol molecules. These observations obviously demonstrate, that the mobile protons which give rise to the continuous absorption must be

reaction and a non-classical carboniumion of structure II



has been proposed as an intermediate (19, 20). Pure and unmodified aluminas are known to only possess low activity for such reactions because of their low intrinsic Brønsted acidity. The modification of a partially dehydroxylated η - Al_2O_3 surface with the irreversibly retained amount of isobutanol which has been shown to provide acidic protons, should then enhance the activity of the surface for cyclopropane isomerization. Some pulse experiments were carried out under well defined standard conditions at 130 °C using η - Al_2O_3 (thermally pretreated at 500 °C). The conversion of cyclopropane to propylene was significantly enhanced after modification of the surface by the irreversible isobutanol chemisorption at 130 °C by a factor of 10 from only 2% for the untreated surface to 20% for the modified surface. The catalytic test again provides strong evidence for the creation of acidic (mobile) protons on coordination of the alcohol molecule onto Lewis acid sites.

4. CONCLUSIONS

The low intrinsic acidity of the silanol groups on silica surfaces allows for a protonation of sufficiently strongly basic adsorbates, such as pyridines or other strong nitrogen bases. The protonated species may then form aggregates with excess protons. The charged H-bonds such as e. g. $\text{N}-\text{H}^+\dots\text{N}$ are strongly polarizable (15, 16) and give rise to a continuous infrared absorption due to their interaction with the surface electric field. The basicity of alcohols, on the other hand, is too low, so that an appreciable proton transfer from silanol groups to the adsorbate is not detectable by infrared spectroscopy. Alumina on the contrary does not provide sufficiently acidic protons to protonate pyridines. However, the strong Lewis acidity of the surface is responsible for the creation of acidic protons on adsorption of hydroxyl bearing adsorbates. These protons are in turn responsible for the infrared continuous absorption, the surface electrical conductivity and the enhanced catalytic activity for proton catalyzed reactions.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support of this work by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, the Stiftung Volkswagenwerk and the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged. The authors wish to thank Professor G. Zundel for his very valuable suggestions.

BIBLIOGRAPHY

1. H. KNÖZINGER, in «The Hydrogen Bonding – Recent Developments in Theory and Experiments», P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy, Eds., North Holland Publ. Comp. p. 1263 (1976).
2. N. W. CANT, and L. H. LITTLE, *Canad. J. Chem.*, **42**, 802 (1964).
3. M. J. D. LOW, and V. V. SUBBA RAO, *Canad. J. Chem.*, **47**, 1281 (1969).
4. J. J. FRIPIAT, C. VAN DER MEERSCHE, R. TOUILLAUX, and A. JELLI, *J. Phys. Chem.*, **74**, 382 (1970).
5. H. NOLLER, B. MAYERBÖCK, and G. ZUNDEL, *Surface Sci.*, **33**, 82 (1972).
6. H. KNÖZINGER, *Surface Sci.*, **41**, 339 (1974).
7. A. SOFFER, and M. FOLMAN, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3559 (1966).
8. J. J. FRIPIAT, A. JELLI, G. PONCELET, and J. ANDRÉ, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2185 (1965).
9. J. H. ANDERSON, and G. A. PARKS, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3662 (1968).
10. M. I. CRUZ, W. E. E. STONE, and J. J. FRIPIAT, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3078 (1972).
11. H. KNÖZINGER, H. STOLZ, H. BÜHL, G. CLEMENT and W. MEYE, *Chem.-Ing.-Techn.*, **42**, 548 (1970).
12. H. KNÖZINGER, *Acta Cient. Venez.*, **24**, Supl. 2, 76 (1973).
13. W. STÄHLIN, Thesis, University of Munich (1976).
14. G. CLEMENT, Thesis, University of Munich (1966).
15. G. ZUNDEL, «Hydration and Intermolecular Interaction», Academic Press (1969).
16. G. ZUNDEL, in «The Hydrogen Bonding—Recent Developments in Theory and Experiments», P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy, Eds., North Holland Publ. Comp., (1976), in press.
17. H. JEZIOROWSKI, H. KNÖZINGER, W. MEYE, and H. D. MÜLLER, *JCS Faraday*, **1** 69, 1744 (1973).
18. H. KNÖZINGER, *Adv. Catalysis*, **25**, 184 (1976).
19. J. W. HIGHTOWER, and W. K. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 851 (1968).
20. Z. M. GEORGE, and H. W. HABGOOD, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1502 (1970).

RESUMEN

La adsorción de piridinas sobre sílice y de alcoholes sobre alúmina produce una absorción continua en espectros infrarrojos, mientras que este efecto no está observado en los sistemas piridina/alúmina e alcohol/sílice. Además, la adsorción de alcoholes y de agua sobre alúmina produce una conductividad eléctrica protónica y aumenta la actividad catalítica para la isomerización de ciclopropano. Se explica estas observaciones por las propiedades acídicas de las respectivas superficies y por la basicidad de los adsorbatos.

DISCUSSION

J. M. HERRMANN : El doctor KNÖZINGER puede decirnos algunos detalles sobre el proceso de la conductividad de la superficie de la alúmina en contacto de agua ? Tiene también una idea sobre la forma cargada del agua molecular, si ella existe, en la superficie de la aluminada ?

Por fin, las variaciones de conductividad no pudieran ser debidas a efectos físicos de contactos eléctricos entre la muestra y los electrodos en presencia de agua ?

H. KNÖZINGER : No tenemos evidencia experimental sobre la estructura del protón solvado en la superficie, pero parece razonable que la especie $H_5O_2^+$ existe sobre la superficie tal como en soluciones acuosas. El mecanismo de la conductividad también debe ser comparable con la cual que es operando en soluciones, es decir el protón en el puente de hidrógeno preferiblemente coge la posición cerca de la molécula en dirección del campo eléctrico, y después de una reorganización de las moléculas en la capa hidratante este proceso puede repetirse.

No se observó ningunos efectos físicos de los contactos eléctricos entre muestra y electrodos. El contacto es perfecto debido a la preparación de los contactos de platino sobre las pastillas, como descrito en el parte experimental.

J. CUNNINGHAM : I am very much interested in the model which Professor Knözinger describes and which envisages the possibility that adsorption and polarization of iso-butanol onto coordinatively unsaturated metal ion sites can greatly enhance the acidity of the RO-H bond. My two questions concern the influence which surface concentration of adsorbed alcohol may have upon the fate of such acidic RO-H groups :

firstly, does Professor Knözinger have data on the minimum surface alcohol concentration at which mobility of the proton between adjacent alcohols becomes possible ? ; and

secondly, is there not a real danger that such acidic protons will had to dehydrater between adjacent alcohol molecules ?

H. KNÖZINGER : 1) We cannot exactly determine the surface coverage at which protonic conductivity becomes possible. It seems, however, that appreciable conductivity is not observed, unless sufficiently large chains or clusters of alcohols and H_2O have formed. Thus, the formation only of the coordinated species apparently does not lead to measurable surface conductivity.

2) Certainly dehydration may take place, but this depends on surface pretreatment, alcohol structure and adsorption temperature. Under our experimental conditions, using isobutanol at temperatures below 130 °C no dehydration could be detected.

G. FORSTER
 H. NOLLER
 HANNELORE VINEK

Institut für Physikalische Chemie
 Technischen Universität Wien
 A - 1060 Getreidemarkt 9
 Viena
 AUSTRIA

DESHIDRATACION DE BUTANOL SOBRE γ - Al_2O_3 Y ESPINELAS, ESTRUCTURA DEL ESTADO DE TRANSICION

DEHYDRATION OF BUTANOL OVER γ - Al_2O_3 AND SPINELS, STRUCTURE OF THE TRANSITION STATE

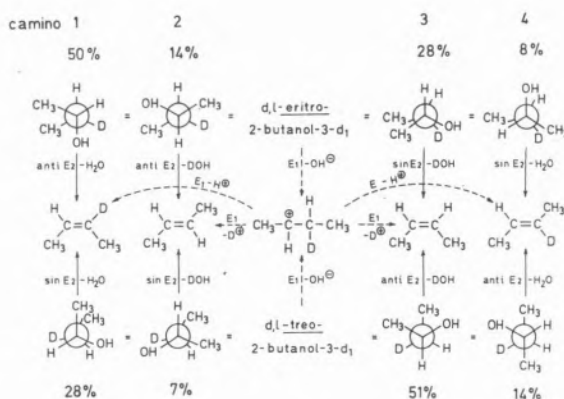
Se estudió la deshidratación de butanol sobre γ - Al_2O_3 y unas espinelas. γ - Al_2O_3 es más activo que las espinelas y el mecanismo posee una mayor, aunque muy pequeña, tendencia hacia E1. Usando la técnica XPS se encuentra que la población electrónica alrededor del Al^{3+} en Al_2O_3 debe ser menor que en las espinelas, lo que concuerda con las diferencias catalíticas, que corresponden a una mayor fuerza aceptora del Al^{3+} en Al_2O_3 .

Usando como reactantes el d,l-eritro- y -treo-2-butanol-3-d₁ se encuentra que el mecanismo anti es más favorecido que el sin, siendo despreciables las diferencias entre los catalizadores estudiados. Interesantemente, alrededor del 80% del 2-buteno se forma a través de los conformeros menos favorecidos energéticamente. Esta sorprendente preferencia que conduce a la predominancia del cis-2-buteno puede ser considerada como evidencia experimental en favor de una adsorción inclinada, que fue propuesta por Knözinger et al.

1. INTRODUCCION

Una de las tendencias de estudios básicos sobre catálisis heterogénea es descubrir cada vez más detalles acerca del estado de transición. Entre los tres mecanismos E1, E2 y E1cB discutidos en el trabajo anterior (1) y que usualmente se toman en cuenta para eliminaciones, el mecanismo E2 plantea un problema particular. Se puede preguntar, si los grupos a eliminar se desprenden del mismo lado o de lados opuestos de la cadena carbonada, correspondiente a una eliminación sin o anti respectivamente. Este problema fue estudiado anteriormente por varios autores, en particular sobre γ - Al_2O_3 y también sobre fosfatos. Además de compuestos cíclicos se utilizaron reactantes con dos átomos de carbono asimétricos adyacentes (respecto a referencias, véase (2)). En este estudio se utilizó el 2-butanol-3-d₁, del cual existen dos diastereómeros, las formas eritro y treo, que son mezclas racémicas de las dos formas enantiómeras d y l. Mientras que es preciso estudiar las formas eritro y treo separadamente, no hace falta la separación de estas mismas en las formas d y l.

En el esquema 1 se ve indicada la información que se obtiene del análisis de los 2-butenos. Cada una de las cuatro especies es indicativa de un conformero en el estado de transición. Cabe mencionar que este método no sirve sino en el caso de un mecanismo E2, el cual usualmente es considerado transcurrir en un solo paso, lo que implica que no hay rotación alrededor del eje entre los dos átomos de carbono interiores. Sin embargo, se puede descubrir también la presencia de un mecanismo E1, ya que en tal caso se obtiene el mismo ion carbonio a partir de los dos diastereómeros treo y eritro y, por consiguiente, la misma distribución de los productos.



Esquema 1

Con el objeto de comparar el comportamiento mecanístico, sobre todo la estereoselectividad, se estudiaron eliminaciones sobre γ - Al_2O_3 y unas espinelas. Tal comparación de sustancias con la misma red cristalina debería ser particularmente útil para entender la acción catalítica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La técnica microcatalítica (o de pulsos) fue empleada para determinar la actividad de los catalizadores y la distribución de los productos.

Volumen de cada inyección (pulso): 1 μ l.

Cromatógrafo de gas en combinación con un espectrómetro de masas: Varian MAT 111 GC/MS.

Columna: 13,5 % bis-(2-metoxietil)-adipato + 6,5 % dietilhexil-sebacinato sobre chromosorb R, 60 - 80 mesh; longitud: 6 m; diámetro: 1/8".

Gas de arrastre: 25 ml He/min.

Catalizadores: $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $\gamma-Al_2O_3$, preparados de acuerdo con Vinek y Ebel (3), calzinando los óxidos componentes durante 24 h a 1100 °C y posteriormente durante 3 días a 1400 °C. Área de superficie de las espinelas 3-4 m²/g, de $\gamma-Al_2O_3$ 205 m²/g. Cantidades utilizadas: espinelas 200 mg, $\gamma-Al_2O_3$ 20 mg.

Reactantes: 1-butanol puriss. Fluka, Buchs, Suiza; 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno Baker Chem. Corp., Grossgerau, Alemania, d,1-eritro-2-butanol-3-d₁ fue preparado de acuerdo con Thomke (4), trans-2-buteno + hipoclorito de butilo terciario \rightarrow eritro-2-cloro-3-butanol $\xrightarrow{-HCl}$ trans-2,3-epoxibutano $\xrightarrow{+LiAlD_4}$ d,1-eritro-2-butanol-3-d₁.

d,1-treo-2-butanol-3-d₁: la preparación fue análoga a la del isómero eritro, partiendo del cis-2-buteno.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. ACTIVIDAD Y MECANISMO

Resultados representativos para comparar $\gamma-Al_2O_3$ y espinelas están recopilados en la tabla 1. Tanto la deshidratación como la isomerización comienzan a una temperatura mas baja sobre $\gamma-Al_2O_3$ que sobre espinelas, lo que nos indica una mayor actividad de Al_2O_3 . Atribuyendo esta actividad preferentemente al Al^{3+} (5) y aplicando las consideraciones esbozadas en el trabajo anterior (1) y descritas mas ampliamente en otro lugar (2), es de esperar una mayor tendencia de Al_2O_3 hacia un mecanismo E1. Aunque esta tendencia es pequeña, se pronuncia claramente en el porcentaje de 1-buteno obtenido a partir de 1-X-butano. Este porcentaje es menor sobre Al_2O_3 que sobre las espinelas (con 1-butilacetato como reactante la diferencia se nota solamente a 400 °C). El intermediario del mecanismo E1, el ion carbonio primario, se transforma a un ion carbonio secundario que es mas estable que el primario y conduce a una distribución de productos semejante a la obtenida a partir del 2-X-butano. Como se ha observado muchas veces, la mayor tendencia hacia un mecanismo E1 viene acompañada de una mayor actividad en la isomerización del 1-buteno (usado como reactante) al 2-buteno.

Para interpretar estas diferencias de actividad y mecanismo es útil acordarse de la estructura de interacción entre el catalizador y el reactante (1 en el trabajo anterior) y de la importancia fundamental de las fuerzas aceptora y dadora (de pares de electrones) de los cationes y aniones respectivamente del catalizador. Dichas fuerzas pueden ser determinadas, por lo menos cualitativamente, midiendo mediante XPS la energía de enlace en orbitales interiores (respecto a detalles, véase el trabajo anterior). Valores medios de tres espinelas así como de Al_2O_3 se encuentran indicados en la tabla 2 (asumiéndose que los valores de $CoAl_2O_4$ sean muy similares a los de espinelas indicadas). Las diferencias entre Al_2O_3 y espinelas,

Tabla 1

Actividad y selectividad de $\gamma-Al_2O_3$ y espinelas en la deshidratación de 1-butanol, isomerización de 1-buteno y eliminación de CH_3COOH a partir de butilacetato

Reactante	Catalizador	Temperatura (°C)	% 1-Buteno*
1-butanol	$CoAl_2O_4$	280	comienzo de la reacción
»	»	340	90
»	»	390	70
1-butanol	$\gamma-Al_2O_3$	240	comienzo
»	»	260	90
»	»	310	60
»	»	350	42
1-buteno	$CoAl_2O_4$	320	100
»	»	420	95
1-buteno	$\gamma-Al_2O_3$	260	70
»	»	400	equilibrio termodinámico (15 % 1-buteno)
1-butil-acetato	$\gamma-Al_2O_3$	200	100
»	»	400	38
2-butil-acetato	»	200	13
»	»	400	23
1-butil-acetato	$ZnAl_2O_4$	200	100
»	»	400	100
2-butil-acetato	»	200	10
»	»	400	40

* suma de 1-, cis- y trans-2-buteno = 100 %

Tabla 2

Energía de enlace en $\gamma-Al_2O_3$ y espinelas

	Al 2p	O 1s
$\gamma-Al_2O_3$	75,3	531,4
$MeAl_2O_4$	74,7	530,8

aunque pequeñas, indican inequívocamente que la población electrónica tanto de Al^{3+} como de O^{2-} en la espinela es mayor y, por consiguiente, la fuerza aceptora (de Al^{3+}) menor, la fuerza dadora (de O^{2-}) es mayor. Ésto concuerda perfectamente con las variaciones de actividad y mecanismo observadas, teniendo en cuenta que el mecanismo E1 requiere una interacción mas fuerte entre el catión (del catalizador) y el grupo X (del reactante) y una menor interacción entre el anión y H que el mecanismo E2 (2).

3.2. ESTEREOQUIMICA DE LA DESHIDRATACIÓN

La distribución de los butenos (deuterados y no deuterados) obtenidos a partir de las formas eritro y treo del reactante está indicada en la tabla 3. En el 1-buteno, el deuterio queda retenido completamente, como debe ser en un mecanismo E2 prácticamente puro. La reacción se produce tanto según un mecanismo anti (igual

que en fase líquida) como un mecanismo sin. A partir de las cifras de la tabla 3 se calculó el porcentaje con el cual la reacción se produce a través de cada uno de los cuatro caminos del esquema 1 teniendo en cuenta el efecto isotópico (aunque éste afecta poco los resultados). El método del cálculo fue descrito anteriormente (4,6), el resultado está presentado en la tabla 4.

Tabla 3

Distribución de los butenos lineales (suma = 100%)
y, entre paréntesis, porcentaje de butenos-d₁
a partir de 2-butanol-3-d₁

Reactante	Catalizador	Temp. (°C)	1-Buteno	trans-2-Buteno	cis-2-Buteno
eritro	MgAl ₂ O ₄	320	32,2(100)	13,0 (49)	54,9 (76)
»		410	34,0(100)	17,5 (55)	48,9 (71)
treo		320	33,2 (99)	16,4 (77)	50,4 (50)
»		410	34,2 (98)	18,9 (73)	46,6 (57)
eritro	γ-Al ₂ O ₃	260	24,1 (99)	15,6 (47)	60,3 (78)
treo		260	25,7 (99)	19,7 (78)	54,6 (45)

Tabla 4

Competencia de los cuatro caminos del esquema 1
en la formación del 2-buteno, razón sin/anti
y efecto isotópico k_H/k_D

		MgAl ₂ O ₄	ZnAl ₂ O ₄	NiAl ₂ O ₄	CoAl ₂ O ₄	γ-Al ₂ O ₃ *
eritro, 320 °C						
ca-	1	50	49	48	54	51
	2	14	12	14	14	16
mi-	3	28	31	29	25	25
no	4	8	8	9	7	6
sin E2/anti E2		36/64	39/61	38/62	32/68	33/67
k _H /k _D		1,8	1,4	1,8	1,8	2,1
treo 320 °C						
ca-	1	28	30	30	25	25
	2	7	7	8	6	7
mi-	3	51	50	50	55	52
no	4	14	13	12	14	16
sin E2/anti E2		35/65	37/63	38/62	31/69	32/68
k _H /k _D		1,8	1,7	1,8	1,8	2,0
eritro, 410 °C						
ca-	1	42	46	45	41	
	2	16	14	14	15	
mi-	3	30	31	30	35	
no	4	12	9	11	9	
sin E2/anti E2		42/58	40/60	41/59	44/56	
k _H /k _D		1,7	1,6	1,5	1,5	
treo, 410 °C						
ca-	1	30	31	32	32	
	2	11	11	11	12	
mi-	3	43	43	42	42	
no	4	16	15	14	14	
sin E2/anti E2		41/59	42/58	43/57	44/56	
k _H /k _D		1,8	1,7	1,8	1,8	

*temperatura 260 °C

La distribución de los 2-butenos producidos a partir del eritro es diferente a la del treo. Sin embargo, la competencia (ocupación) de los cuatro caminos es análoga para las dos formas. Nótese que el conformero 1 del eritro corresponde al 3 de treo, 2 de eritro al 4 de treo, 3 de eritro al 1 de treo y 4 de eritro al 2 de treo.

3.3. LA POSICION INCLINADA DEL COMPLEJO ACTIVADO

Para explicar tanto la presencia de un mecanismo anti como la predominancia de la olefina cis Knözinger et al. (7) suponen que, en el estado de transición, el plano de los átomos X-C-C-H no está perpendicular a la superficie, sino inclinado. Como puede demostrarse con modelos moleculares, un contacto directo de los grupos a eliminar con los sitios activos es posible con poca tensión estérica, siempre que los grupos alquilo estén dirigidos afuera de la superficie. Puesto que, en tal caso, dichos grupos quedan por el mismo lado de la cadena carbonada, se forma con preferencia la olefina cis.

La competencia de los cuatro caminos del esquema 1 (en el cual se ven indicados valores medios correspondientes a una temperatura de 320 °C) es, en nuestra opinión, una evidencia importante de la proposición de Knözinger et al. (7). Se ve claramente la preferencia de los conformeros que tienen los grupos gruesos por el mismo lado de la cadena carbonada, resultado que sugiere fuertemente una inclinación hacia el otro lado.

Los conformeros favorables aportan alrededor del 80% a la producción total de los 2-butenos (es decir el 80% del 2-buteno es el cis). Interesantemente este porcentaje es semejante para el eritro y el treo y asimismo para los mecanismos sin y anti.

Mientras que en fase líquida la mayoría de los casos corresponden a un mecanismo anti en el 100%, este no llega al 70% en este trabajo, y sobre fosfatos se encontró una predominación del mecanismo sin (4). Esto muy probablemente tiene que ver con impedimentos estéricos. En el complejo activado del mecanismo anti, una pequeña tensión es inevitable para un contacto simultáneo de X y H con la superficie, a diferencia de la reacción en fase líquida. Esto rebaja las ventajas de la conformación alternada y eliminación anti en cierto grado.

AGRADECIMIENTO

Estamos muy agradecidos al Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung por ponernos a disposición la combinación de cromatógrafo de gas y espectrómetro de masas Varian MAT 111 GC/MS.

REFERENCIAS

- H. VINEK, H. NOLLER y M. EBEL, este Simposio.
- H. NOLLER, P. ANDREU y M. HUNGER, *Angew. Chem.*, 83, 185 (1971); *Internat. Edit.*, 10, 172 (1971);
H. NOLLER, *Acta Cient. Venez.*, 24, supl. 2, 56 (1973);
H. NOLLER y M. KLADNIG, *Catal. Rev.*, 13, 149 (1976).
- H. VINEK y M. EBEL, *Ž. Physik. Chem.*, NF, 99, 145 (1976).
- K. THOMKE y H. NOLLER, 5th *Internat. Congr. Catal.*, 1972, 1183 (1973);
K. THOMKE y H. NOLLER, *Z. Naturforsch.* 27b, 1462 (1972).

5. H. VINEK y H. NOLLER, Z. Physik. Chem., NF, 102, 255 (1976).
6. H. RUTHNER y H. NOLLER, J. Cat. 38, 264 (1975).
7. H. KNÖZINGER, H. BÜHL y K. KOCHLOEFL, J. Cat., 24, 57 (1972).

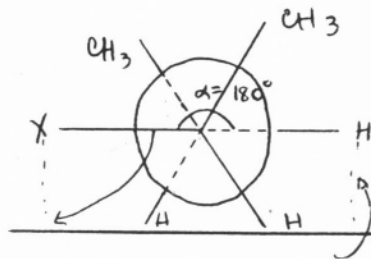
ABSTRACT

The dehydration of butanol over γ - Al_2O_3 and some spinels was studied. γ - Al_2O_3 is more active than the spinels and the mechanism, which is almost exclusively E2, has a higher tendency toward E1. As shown by XPS measurements these differences can be related to the higher Al 2p binding energy in Al_2O_3 , that indicates a lower electron population and hence a higher electron pair acceptor strength.

Using *d,l*-erythro- and -threo-2-butanol-3- d_1 as reactants the anti mechanism was shown to prevail over the syn mechanism, the differences between the catalysts studied being irrelevant. Interestingly, about 80% of 2-butene is formed through conformers which are less favored from the energetic point of view. This surprising preference, that leads to the predominance of *cis*-2-butene, can be considered to be an experimental evidence in favour of an inclined adsorption as proposed by Knözinger et al.

DISCUSSION

B. HEROLD: Have molecular orbital calculations been made on the energies of the transition states for different angles between C - X and C - H



H. NOLLER: I don't know if molecular orbital calculations have been made. As to the reactant alone (without catalyst), the staggered conformers are known to be more stable than the eclipsed conformers. However, the staggered conformers which there are most favored for anti elimination (and probably also for syn elimination) are those with the highest energy (among the staggered conformers), because of the neighbourhood of three bulky groups.

ENVENENAMIENTO DE CATALIZADORES ACIDICOS, EXPERIENCIAS Y MODELO DE LA SUPERFICIE

POISONING OF ACIDIC CATALYSTS, EXPERIMENTS AND SURFACE MODEL

Se estudia el envenenamiento con NaOH y bases nitrogenadas fuertes y débiles de la sílice-alúmina para reacciones de deshidratación de alcoholes a distintas temperaturas, presentándose un modelo para su interpretación. El modelo indica que al agregar el veneno hay una transformación de la superficie en otra de distribución de fuerza ácida más débil, la que depende de los reactantes y de la fuerza ácida original de la superficie desnuda. Considerando que la distribución acumulativa de fuerza ácida es proporcional a la actividad catalítica acumulativa de la superficie, ambas se desplazan simultáneamente al envenenar, afectando más a la reacción más demandante. La cantidad de base necesaria para envenenar una reacción no significa número de sitios activos sino cantidad de base para transformar una superficie en otra con menor fuerza ácida que la demandada por la reacción.

1. INTRODUCCION

El envenenamiento de un catalizador es un fenómeno frecuente causado por la adsorción de sustancias más ávidas que los reactivos por la superficie activa del catalizador. En alúmina y sílice-alúmina la actividad catalítica está relacionada a la existencia de acidez superficial. Varios autores encontraron proporcionalidad entre la actividad catalítica y la acidez de estos materiales, siendo sus resultados recopilados por Tanabe (1). Estos catalizadores son envenenados por sustancias básicas, las que forman uniones fuertes con los sitios ácidos. Para deshidratación de metanol a 230 °C el envenenamiento de la sílice-alúmina es irreversible (2).

Envenenando sílice-alúmina con piridina (3) o con NaOH (4) se nota que ciertas reacciones son envenenadas totalmente antes que otras. El último artículo muestra que la acidez de la sílice-alúmina es debilitada por la adición de NaOH, lo que coincide con los resultados de Hirschler (5), quien observó que adsorbiendo amoníaco los sitios ácidos fuertes desaparecen y son sustituidos por otros más débiles. Envenenando la deshidratación de metanol sobre sílice-alúmina con bases nitrogenadas, se notó (6) que la intensidad del envenenamiento depende de la acción combinada de la basicidad, volatilidad y posibilidad de descomposición o polimerización del veneno sobre el catalizador.

Se presenta aquí un modelo para el envenenamiento del catalizador de sílice-alúmina basado en la manera en que cambia la distribución de la fuerza ácida del catalizador. Este modelo interpreta los resultados del envenenamiento de la deshidratación de metanol a éter dimetílico y de isopropanol o sec-butanol a olefinas.

2. EXPERIENCIAS

2.1. APARATO Y PROCEDIMIENTO

Fue usado un equipo similar al descrito anteriormente (2, 6), y usándose una nueva porción de catalizador para cada corrida. Antes de la corrida el catalizador fue calentado hasta 500 °C y mantenido a esta temperatura durante 6 horas en corriente de aire seco y luego enfriado en nitrógeno hasta la temperatura de la corrida. Como las tres reacciones estudiadas producen gases, la actividad fue tomada como la producción de gas medida a la salida en condiciones estandar de presión y temperatura. Fue usado un tiempo de contacto en el cual la conversión se mantenía inferior a 10 %, excepto cuando se estudió la influencia de la temperatura.

Durante la corrida el catalizador fue envenenado por adición de bases nitrogenadas. Fueron usados tres modos de adición de veneno :

- por inyección de pulsos de veneno con una microjeringa en el vaporizador de la alimentación; el primer pulso se agregó dos horas después del comienzo de la alimentación del alcohol y se anotó el valor de la actividad cuando permaneció constante ;
- adición muy lenta de veneno (0,5 ml de n-butilamina pura) a la corriente de nitrógeno antes de la alimentación del alcohol ;
- alimentando inicialmente alcohol puro durante dos horas, luego una solución de n-butilamina en alcohol por 4-5 horas y finalmente alcohol puro durante 3 horas.

2.2. MATERIALES

Fueron usados alcoholes y base grado puro sin posterior purifica-

ción. Los catalizadores, cuyas propiedades están indicadas en la tabla 1, fueron Low-alúmina (13% alúmina, W. R. Grace) y Kao Spheres (caolín activado, Houdry Proc. & Chem. Co.), usándose la fracción 80-100 mallas. La distribución de fuerza ácida fué medida usando una serie de indicadores Hammett (2) y la superficie específica con un sortómetro. Los catalizadores envenenados con NaOH fueron obtenidos por impregnación de la Low-alúmina con soluciones de álcali, usando el volumen necesario para llenar los poros, calentando luego hasta 500 °C antes de la corrida. El volumen de poros fue medido por el picnómetro de agua-mercurio.

Tabla 1

Catalizador	Superficie específica m ² /g	Volumen de poros cm ³ /g	Distribución de fuerza ácida, Acidez más fuerte que los pKa indicados, meq/g				
			-8,3	-5,6	-3,0	+1,4	+3,3
Low-alúmina	450	0,70	0,48	0,48	0,56	0,56	0,56
Kao Spheres	59	0,48	0,12	0,12	0,18	0,18	0,18

3. RESULTADOS

3.1. MODIFICACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE LA FUERZA ACIDA POR EL VENENO

Se inyectó un pulso de n-butilamina en la corriente de nitrógeno que pasa a través de la Low-alúmina, a temperatura fija, continuando luego el pasaje de nitrógeno a la misma temperatura y tomándose muestras a distintos tiempos para medirles la acidez.

La figura 1 muestra la variación de la acidez con el tiempo después de la adsorción de n-butilamina a 230 °C y 310 °C. Las curvas 1, 2, 3 y 4 corresponden a acidez más fuerte que pKa -8,3, -5,6, -3,0 y +3,3, respectivamente. La misma experiencia se llevó a cabo a distintas temperaturas y en todos los casos inmediatamente después de la adsorción de la base sólo hay acidez débil. Como el nitrógeno pasa a través del catalizador, la n-butilamina lo abandona y con el tiempo parte de la acidez débil se transforma en más fuerte. A más altas temperaturas la recuperación de la acidez es más rápida, menos n-butilamina permanece en el catalizador y más acidez fuerte aparece. De acuerdo a la forma de la figura 1 la acidez tomada dos horas después de la adición del veneno es considerada como representativa de la acidez a cada temperatura. La figura 2 presenta estos valores, tiene los mismos números de curvas que la figura anterior y la zona A corresponde a muestras coloreadas por descomposición de la n-butilamina y muestra que mientras se aumenta la cantidad de n-butilamina adsorbida la acidez fuerte (más fuerte que pKa = -8,3) decrece, y la acidez intermedia (entre pKa = -8,3 y pKa = -3) aumenta. Parte de la acidez más fuerte que pKa = -8,3 se transforma en una de fuerza entre -8,3 y -5,6; la parte más débil permanece aproximadamente constante.

Los resultados de las modificaciones de fuerza ácida por adsorción de n-butilamina no son muy seguros ni completos debido a que la cantidad adsorbible es función de la temperatura y a altas temperaturas se colorea el catalizador. El NaOH es más fácil de

agregar en cantidades conocidas; con el objeto de estudiar su acción sobre la acidez fueron usadas varias soluciones de NaOH para impregnar el catalizador. La figura 3 muestra la distribución de la fuerza ácida de estos catalizadores en función del NaOH depositado en los mismos.

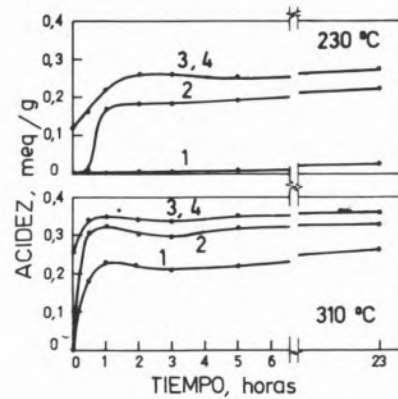


Fig. 1

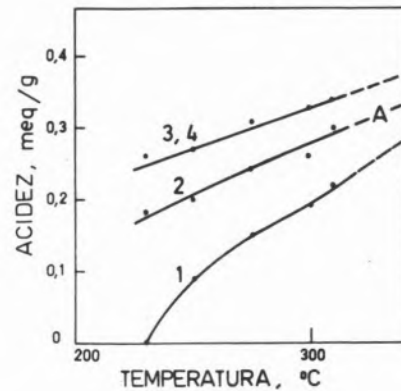


Fig. 2

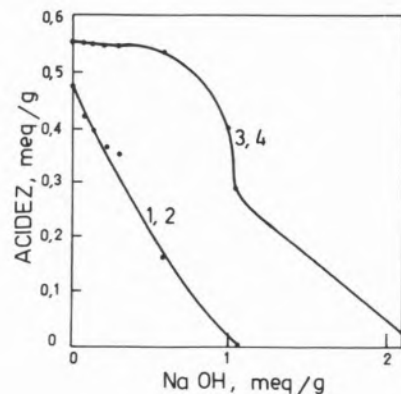


Fig. 3

Las figuras 2 y 3 muestran que pequeños agregados de n-butilamina o de NaOH producen transformación de la acidez fuerte (más fuerte que pKa = -8,3) en acidez intermedia (entre pKa = -8,3 y pKa = -3,0); pero el debilitamiento por n-butilamina produce

principalmente acidez entre $pK_a = -8,3$ y $pK_a = -5,6$, mientras que el debilitamiento por NaOH produce principalmente acidez entre $pK_a = -5,6$ y $pK_a = -3,0$. Más agregado de base produce destrucción de la acidez intermedia pero no aparece acidez débil (entre $pK_a = -3,0$ y $pK_a = 3,3$). Es interesante notar que todos los materiales usados aquí no tienen acidez débil.

Pequeños agregados de NaOH afectaron solamente la acidez fuerte pero no la total, produciendo un cambio en la distribución de fuerza. Posiblemente, la adsorción de muy pequeñas cantidades de n-butilamina también afecta sólo parte de la acidez fuerte, pero no es posible notarlo porque requiere altas temperaturas y bajo estas condiciones el catalizador se colorea por la descomposición de la base.

La actividad catalítica está relacionada con la acidez y mediante la adición de una base la actividad es modificada simultáneamente con la distribución de acidez más fuerte que $pK_a = -3,0$, siendo siempre cero la acidez más débil que este valor. Por lo tanto la actividad catalítica puede ser relacionada con toda o parte de la acidez fuerte, o de la intermedia.

Usando una nomenclatura similar a la de Boudart et al. (7), para una reacción «fácil» toda o un gran porcentaje de la superficie ácida es activa; para una «demandante» solamente una fracción muy pequeña de la superficie ácida puede cumplir los requerimientos para catalizar la reacción. Consideremos una reacción que requiere un catalizador suficientemente fuerte como para dar color ácido a la antraquinona, con $pK_a = -8,3$ y otra reacción menos demandante, que requiere un catalizador con capacidad de dar color al chalcone, con $pK_a = -5,6$. De acuerdo a las figuras 2 y 3 las adiciones de n-butilamina al catalizador afectarían más la reacción más demandante, y con adición de NaOH la diferencia de envenenamiento no sería tan importante. Si la reacción demanda acidez débil ($pK_a = -3$), impregnaciones con soluciones diluidas de NaOH producirían poco envenenamiento.

3.2. MODIFICACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA POR EL VENENO

3.2.1. INFLUENCIA DEL CATALIZADOR, ALCOHOL Y BASE

Para deshidratación de alcoholes la actividad de la Low-alúmina es mucho mayor que la actividad de la Kao Spheres, como corresponde a la acidez mayor y más fuerte de la primera. Ambos catalizadores son más activos para deshidratar isopropanol y sec-butanol a olefinas que para deshidratar metanol a éter dimetílico.

La figura 4 muestra la isoterma de envenenamiento para la deshidratación de metanol a 230 °C en ambos catalizadores envenenando con pulsos de n-butilamina ($pK_a = 10,6$) o de dimetilaniilina ($pK_a = 5,1$). La caída de actividad es aproximadamente lineal durante dos tercios del envenenamiento y al final se mantiene siempre una cierta actividad residual. Como esta actividad residual es característica del sistema, para notar la influencia del alcohol y la base en el envenenamiento del catalizador, ella fue medida a 230 °C sobre Kao Spheres. Los valores de la actividad residual relativa son mostrados en la tabla 2.

Las bases tienen el mismo orden relativo de envenenamiento para las tres reacciones. Las bases más débiles dejan mayor actividad residual. La deshidratación de isopropanol y sec-butanol a olefina es menos afectada que la deshidratación de metanol. Esta diferencia no es debida al hecho de que las bases no sean capaces de ser adsorbidas

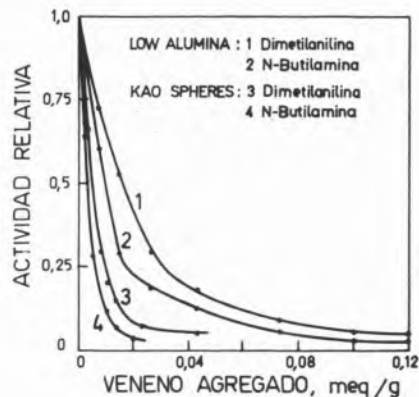


Fig. 4

Tabla 2

Actividad residual relativa de Kao Spheres después del envenenamiento de las reacciones de deshidratación de alcoholes por pulsos de varios venenos a 230 °C

Alcohol	Veneno inyectado				
	n-butilamina	Quinolina	Dimetilaniilina	Piridina	Pirrol
Metanol	0,03	0,04	0,04	0,07	0,10
2-propanol	0,10	0,30	0,40	0,55	0,88
2-butanol	0,13	0,28	0,71	0,78	0,92

sobre las superficies cubiertas con los correspondientes alcoholes, o porque ellos expulsan las bases de la superficie. Esto fue controlado haciendo corridas a 230 °C, usando un alcohol como alimentación (metanol o isopropanol), inyectando piridina hasta actividad constante, luego alimentando con el otro alcohol y finalmente nuevamente con el primer alcohol. La actividad del catalizador envenenado coincidió con la de la tabla 2; o sea la misma cantidad de base adsorbida sobre la superficie del catalizador afectó más la deshidratación de metanol que la de isopropanol.

3.2.2. INFLUENCIA DEL MODO DE ADICION DEL VENENO

Varias experiencias de envenenamiento en la deshidratación de isopropanol a propileno se llevaron a cabo con Low-alúmina a 255 °C. El veneno, n-butilamina, fue introducido por pulsos, continuamente con la alimentación, o antes de la corrida. Los resultados se muestran en la figura 5, representando en la abscisa el tiempo transcurrido desde el comienzo de la alimentación con isopropanol. En el caso de la adición por pulsos, los agregados fueron hechos en cantidades proporcionales a los intervalos de tiempo. Cuando se alimentó con solución de veneno, se la hizo pasar durante cuatro horas. Las curvas muestran que aproximadamente las tres cuartas partes de la actividad total para deshidratar isopropanol a 255 °C es envenenada irreversiblemente por la n-butilamina, la otra cuarta parte, la actividad residual, es envenenada reversiblemente. La

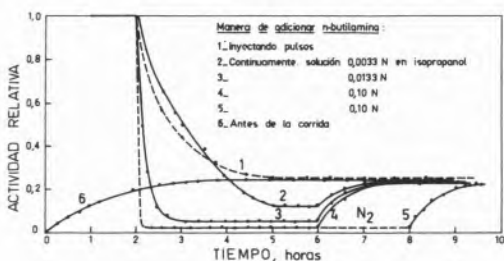


Fig. 5

intensidad del envenenamiento reversible depende de la concentración del veneno y esta actividad es recuperada cuando se pasa nuevamente isopropanol puro. Los resultados muestran que la actividad residual no es función de la forma de agregado del veneno. La actividad residual es producida por una superficie catalítica donde hay competencia para la adsorción entre la n-butilamina y el isopropanol. Una corriente de isopropanol puro es necesaria para desplazar la n-butilamina cuando está en exceso y tener la actividad residual. El nitrógeno solo no es capaz de desplazarla, como se muestra en la curva 5, figura 5: después del pasaje de una solución 0,1 N de veneno, el pasaje de nitrógeno durante dos horas no produce recuperación de la actividad, como lo hace el isopropanol. Se realizaron experiencias similares con metanol a 270 y 375 °C pasando en ambos casos solución de n-butilamina durante cinco horas. A estas temperaturas no hay envenenamiento reversible. La diferencia con el isopropanol podría ser debida al hecho que solamente los sitios donde la n-butilamina se adsorbe irreversiblemente son los activos para la deshidratación del metanol, mientras que para isopropanol los sitios donde la n-butilamina puede ser desplazada por el alcohol (sitios preexistentes o los producidos por el envenenamiento) son también activos. A 400 °C el envenenamiento de la deshidratación de metanol sobre sílice-alúmina es solamente reversible. A esta temperatura la adsorción de n-butilamina es débil y puede ser completamente desplazada de la superficie activa por el metanol.

En corridas a 230 °C con Low-alúmina, la cantidad de n-butilamina agregada para obtener la actividad residual fue 0,04 meq/g para deshidratación de metanol y 0,09 meq/g para deshidratación de isopropanol. Estas cantidades de n-butilamina necesarias para cambiar el color ácido del indicador más fuerte ($pK_a = -8,3$) a temperatura ambiente (0,48 meq/g) y a la base adsorbida en la superficie desnuda del catalizador a 230 °C (0,54 meq/g) (6). (Realmente la cantidad retenida en el catalizador durante el envenenamiento es aún menor debido a que después de cada agregado de n-butilamina se detectó algo de veneno a la salida.)

3.2.3. ENVENENAMIENTO CON NaOH

Envenenando la Low-alúmina con NaOH se encontró que la actividad para las reacciones de deshidratación de metanol y de isopropanol decrece cuando el NaOH aumenta, llegando a cero en ambas reacciones para la misma concentración de NaOH en el catalizador. En cambio para la reacción entre metilamina y metanol se necesita más cantidad de base para envenenar y pequeñas adiciones no modifican la actividad. Esto se debería a la menor exigencia respecto a fuerza ácida de esta alquilación respecto a la deshidratación de alcoholes. La figura 6 muestra estos resultados.

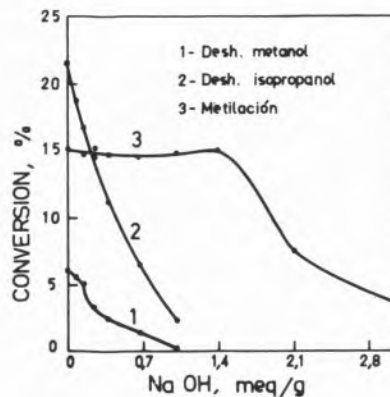


Fig. 6

3.2.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La influencia de la temperatura en el envenenamiento fue estudiada con la Low-alúmina, metanol o isopropanol como alimentación y n-butilamina como veneno. Cada experiencia se llevó a cabo a una temperatura distinta y la actividad del catalizador sin envenenar (comienzo de la isoterma de envenenamiento) y la actividad residual después del envenenamiento, fueron medidas. La figura 7 muestra

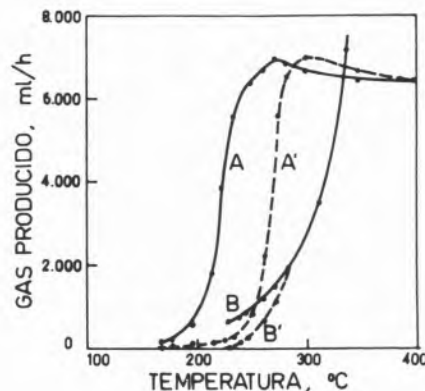


Fig. 7

estas actividades para deshidratación de isopropanol a propileno en función de la temperatura de cada corrida. La curva A muestra el comienzo de la isoterma de envenenamiento y la curva A' las actividades residuales. Todas estas corridas fueron llevadas a cabo con la misma cantidad de catalizador (0,40 g) y alimentación de isopropanol (23 ml/h) para ser comparables, por lo cual a temperaturas altas no fue posible mantener la conversión en valores bajos. A temperaturas mayores de 280 °C no hay envenenamiento irreversible, y como el catalizador es muy activo se obtuvo la conversión total. Por este motivo se llevaron a cabo experiencias usando doble caudal de alcohol y una masa de catalizador diez veces menor. Los resultados son los de las curvas B y B', los que verifican que no hay envenenamiento irreversible a temperaturas mayores de 280 °C, sea la conversión pequeña o se llegue a conversión total. Las formas de las curvas A y A' fueron controladas comenzando una experiencia a 160 °C y aumentando la temperatura hasta 230 °C, envenenando y luego aumentando la temperatura en varios escalones hasta 400 °C. Bajando la temperatura, la actividad del catalizador se

recupera y es necesario un nuevo agregado de n-butilamina para tener la curva de actividad del catalizador envenenado.

Se llevaron a cabo de manera similar experiencias con metanol, mostrando que la n-butilamina envenena irreversiblemente la deshidratación del metanol a temperaturas hasta 390 °C. Desde esta temperatura el envenenamiento es reversible, la actividad se recupera cuando no hay más veneno presente debido a que éste es desplazado por el alcohol.

Se realizaron varias experiencias a 290 °C, 300 y 310 °C, alimentando alternativamente metanol o isopropanol. Cuando la n-butilamina fue agregada y luego los dos alcoholes fueron alimentados alternadamente, la actividad para deshidratación de isopropanol permaneció siempre igual mientras que para el metanol la actividad fue la del catalizador envenenado. Después de cada corrida la temperatura se elevó y cuando llegó a los 380 - 390 °C la n-butilamina comienza a abandonar el catalizador, mostrando que aún cuando no hay envenenamiento irreversible de la deshidratación de isopropanol a 280 - 390 °C, la n-butilamina está adsorbida y es capaz de envenenar irreversiblemente la deshidratación de metanol.

4. MODELO PARA EL ENVENENAMIENTO DE LA SÍLICE-ALUMINA

Cuando una base nitrogenada o NaOH son agregados a la sílice-alúmina, la superficie ácida se debilita al mismo tiempo que su actividad catalítica para algunas reacciones disminuye o desaparece. Por lo tanto el envenenamiento de la sílice-alúmina para esas reacciones puede suponerse como el debilitamiento de la fuerza de su acidez. De este modo la superficie ácida debilitada es inactiva para una reacción que necesita acidez fuerte, pero es todavía activa para una reacción que puede llevarse a cabo en superficies ácidas débiles. Como la actividad catalítica de los catalizadores ácidos es generalmente proporcional a la acidez más fuerte que un cierto valor (1, 4, 8, 9), todos los sitios superficiales con acidez más fuerte que dicho valor serán igualmente activos, cosa que fue demostrada como válida también para catalizadores básicos (10).

El método de titulación de Benesi permite obtener la distribución de la fuerza ácida de los catalizadores. La forma de esta distribución es limitada por el indicador disponible, en nuestros trabajos la acidez más fuerte que $pK_a = -8,3$ es considerada acidez «fuerte» pero con posterioridad fueron usados otros indicadores que permitieron medir acidez aún más fuerte y ampliaron la distribución hasta $pK_a = -12,8$ (11, 12). Consideremos un catalizador con la distribución de la fuerza ácida de la curva 1, figura 8 (la que es adoptada como rectilínea por simplicidad). La curva es acumulativa, mostrando en las ordenadas la acidez o el número de sitios ácidos más fuertes que el valor de la fuerza indicado en la abscisa. Si tenemos una reacción demandante que solamente puede producirse en sitios más fuertes que el valor A, el número de esos sitios es representado por el segmento AB. Para una reacción menos demandante, que sólo necesita sitios más fuertes que C, CD representa el número de sitios activos. Cuando son adsorbidos sucesivamente pulsos de una base nitrogenada, la fuerza ácida decrece como se muestra por las líneas de trazos. Cuando el catalizador está saturado con el veneno su distribución de fuerza ácida puede ser representada por la curva 2. Ahora los sitios aún activos para la reacción más demandante son AB' , y para la menos demandante CD' . La más demandante es la más afectada y necesita pequeñas cantidades de veneno para llegar a los valores de envenenado. Durante el pasaje de un exceso de veneno la

sílice-alúmina no tiene acidez, pero luego de un corto tiempo de pasaje de una corriente libre de veneno se obtiene la distribución de acidez de la curva 2. Si la base es muy fuerte la nueva distribución de fuerza ácida sería la curva 3, siendo ambas reacciones envenenadas casi totalmente. Si en lugar de agregar pulsos de una base nitrogenada volátil a la temperatura de la corrida, la sílice-alúmina es impregnada con una solución de NaOH a temperatura ambiente, la nueva distribución de fuerza ácida sería la que se ve en la línea 4, ya que el debilitamiento de los sitios ácidos es menos selectivo. De esta manera el número de sitios activos para ambas reacciones sería afectado en forma aproximadamente igual.

Considerando la actividad catalítica proporcional a la acidez, las curvas para actividades catalíticas acumulativas antes y después del envenenamiento serían similares a las de la figura 8, siendo la escala distinta. AB y CD son las actividades catalíticas del catalizador sin envenenar, medidas en la escala correspondiente para cada reacción. AB' y CD' son las actividades del catalizador envenenado, siendo estos los valores de la actividad residual (final de la isoterma de envenenamiento).

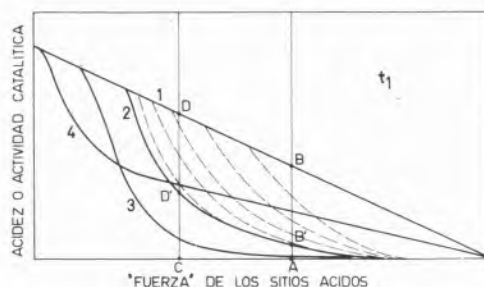


Fig. 8

Aumentando la temperatura de las corridas, el número de sitios activos permanece constante (13), pero la actividad por sitio aumenta. Como se encontró proporcionalidad entre actividad catalítica y acidez para varias reacciones y a diferentes temperaturas, es posible aceptar que la actividad aumenta con la temperatura en la misma proporción en todos los sitios (sitios con la misma energía de activación o superficie homogénea para la reacción). La figura 9 muestra curvas de actividad acumulativa, antes y después del envenenamiento, a cuatro temperaturas distintas ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$) usando una base nitrogenada volátil como veneno. A la temperatura más alta la acción debilitadora del veneno es menor y ocurre solamente en los sitios más fuertes.

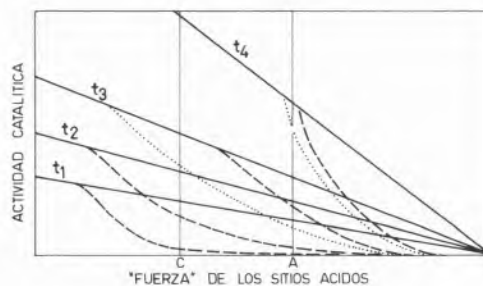


Fig. 9

Este modelo puede explicar los resultados experimentales de este trabajo. Como las actividades catalíticas para la deshidratación de isopropanol y sec-butanol son menos afectadas que la de deshidratación de metanol, las dos primeras reacciones son menos demandantes que la deshidratación de metanol con respecto a fuerza ácida. La fuerza ácida demandada para deshidratación de metanol sería A, y para isopropanol y sec-butanol, C (figuras 8 y 9). Cuando la sílice-alúmina es envenenada por bases débiles, su actividad residual para deshidratación de metanol es muy pequeña (tabla 2) pero su actividad para la deshidratación de otros alcoholes no es pequeña debido a que hay sitios con fuerza entre C y A de la curva 2, figura 8. Agregando bases muy fuertes (curva 3) el catalizador es casi incapaz de deshidratar aún los alcoholes menos demandantes.

Cuando se envenena con NaOH, las deshidrataciones de isopropanol y metanol son envenenadas de manera similar, lo que se puede interpretar con la curva 4, figura 8. El envenenamiento con NaOH es menos selectivo que con n-butilamina y no es capaz de diferenciar la demanda de sitios ácidos de estas reacciones, aunque sí diferencia la metilación de metilanilina, que necesita solamente acidez muy débil.

En experiencias de deshidratación de metanol e isopropanol a 280-390 °C y usando n-butilamina como veneno, las curvas de actividad residual serían similares a las de t_3 (figura 9) (la deshidratación de metanol es envenenada, no así la de isopropanol). Para temperaturas mayores que 390 °C la curva de actividad sería similar a t_4 . Cuando en el reactor hay presión de veneno debido a la continua adición o a la inyección del pulso, el gran cubrimiento de la superficie por el veneno produce una curva de actividad como la de las líneas de puntos para t_3 y t_4 , figura 9. La forma de estas curvas depende de los reactivos que están en competencia con el veneno por los sitios de adsorción reversibles. Cuando la alimentación es otra vez alcohol puro, solo permanece la unión de envenenamiento irreversible (línea a trazos). A t_3 la deshidratación de isopropanol es envenenada sólo reversiblemente y la deshidratación de metanol principalmente en forma irreversible y a t_4 solo hay envenenamiento irreversible de la deshidratación de metanol.

El presente modelo está basado en la distribución de fuerza ácida de la acidez Hammett, que diferencia la fuerza pero no el tipo de acidez. Teniendo en cuenta este método el catalizador es un conjunto de sitios de diferentes «fuerzas», y el método muestra el modo en que el número y la fuerza de los sitios es modificada por el veneno.

No es posible aceptar que hay un número fijo de sitios activos en la superficie del catalizador y que el veneno destruye unívocamente todos o algunos de ellos, dejando los otros inalterados. La alternativa es que durante la reacción la superficie está cubierta de reactivos y la interacción reactivos-catalizador es capaz de producir ciertas transformaciones del alcohol en productos. Esta interacción está relacionada con la posibilidad de la superficie desnuda de reaccionar con la n-butilamina. Durante el envenenamiento, la interacción reactivos-veneno-catalizador crea una nueva superficie activa capaz de producir una pequeña transformación, comportándose la superficie como una con distribución de fuerza ácida débil. La cantidad de veneno adsorbido es la cantidad necesaria para cambiar una superficie en otra y no sería una medida cuantitativa de los sitios activos. De este modo la actividad residual puede no ser la de ciertos sitios que fueron activos desde el comienzo y no fueron envenenados, sino la actividad de la nueva superficie obtenida. De acuerdo a esta distribución de fuerza ácida tendría o no actividad catalítica para ciertas reacciones.

BIBLIOGRAFIA

1. K. TANABE, «Solid Acids and Bases», Academic Press, Tokyo (1970).
2. J. M. PARERA, N. S. FIGOLI, J. Catal., 14, 303 (1969).
3. M. MISONO, Y. SAITO, Y. YONEDA, Proc. Intern. Congr. Catal., 3rd, 1, 408 (1964), North Holland Publ., Amsterdam (1965).
4. J. M. PARERA, S. A. HILLAR, J. C. VINCENZINI, N. S. FIGOLI, J. Catal., 21, 70 (1971).
5. A. E. HIRSCHLER, J. Catal., 6, 1 (1966).
6. J. M. PARERA, Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem., 2, 33 (1972).
7. M. BOUDART, A. ALDAG, J. E. BENSON, N. A. DOUGHARTY, C. G. HARKINS, J. Catal., 6, 92 (1966).
8. Z. G. ZUL'FUGAROV, A. A. BAKHSI-ZADE, L. SH. ZUL'FUGAROV, N. A. SMIRNOVA, I. I. PIS'MAN, Kinetics and Catalysis, 10, 749 (1969).
9. V. I. CHERNOV, A. V. MASHKINA, Kinetics and Catalysis, 10, 246 (1969).
10. J. TAKE, N. KIKUCHI, Y. YONEDA, J. Catal., 21, 164 (1971).
11. M. MISONO, Y. YONEDA, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 42 (1967).
12. J. TAKE, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1531 (1972).
13. K. S. TKHOANG, B. V. ROMANOVSKII, K. V. TOPCHIEVA, Internat. Chem. Eng., 8, 72 (1969).

ABSTRACT

The poisoning by NaOH and strong and weak nitrogen bases of silica-alumina for alcohol dehydration reactions at different temperatures is studied, presenting a model for its interpretation. The model indicates that on adding the poison there is a transformation of the surface into another one with a weaker acid strength distribution, which depends on the reactants and on the strength of the original bare surface.

Considering that the accumulative acid strength is proportional to the accumulative catalytic activity of the surface, both are simultaneously displaced when poisoning, affecting more the most demanding reactions. The amount of base necessary to poison a reaction do not mean the number of active sites but the amount of base necessary to transform a surface into another one with less acid strength than what is demanded for the reaction.

DISCUSION

G. MUNUERA : Quisiera hacer un comentario sobre la «idea dinámica» de la acidez superficie que nos ha presentado el Prof. Parera en su interesante comunicación. Sin duda, los cambios globales de acidez al adsorber especies basicas son la consecuencia del «Principio de Electroneutralidad» enunciado hace años por Pauling. La transferencia electrónica en la interacción acido-base, de acuerdo con aquel principio y siguiendo las ideas desarrolladas en los últimos años sobre igualación de electronegatividades por Senderson, debe determinar una nueva distribución acida en la superficie dando lugar al «modelo dinámico» de la acidez ilustrado por el Prof. Parera.

Nuestros resultados sobre adsorción de alcoholes sobre TiO_2 nos han llevado a conclusiones muy analogas. Mas aun tenemos ahora la idea de que la distribución de centros acido-base en la superficie de los óxidos presenta un «efecto sinérgico» en lo que se refiere a su fuerza acida y basica de modo que los centros muy acidos deben estar rodeados de centros basicos muy debiles y viceversa, siendo estos dos tipos de centros acido-base minoritarios con respecto a una mayoría de ellos de acidez y basicidad moderada (debido a la aplicación del Principio antes citado).

En relación con la «demanda» de centros acidos fuertes en el caso de la descomposición del CH_3OH a eter creo que es interesante recordar los resultados de envenenamiento de Al_2O_3 con piridina

para la formación de eter a partir de C_2H_5OH publicados por KNOZINGER. Aunque la conclusión alcanzada en aquellos trabajos es la exclusión de centros Lewis de la deshidratación a olefina (basada en una evidencia experimental negativa), es obvio que este hecho, no permite inferir tal exclusión y si solo la participación de los centros acidos muy fuertes (posiblemente minoritarios) en la formación del eter, la unica de las dos reacciones envenenada, lo que está de completo acuerdo con los datos ahora apuntados por el Prof. Parera para $SiO_2-Al_2O_3$, con diversos alcoholes en lo que se refiere a la «demanda» de acidez para las deshidrataciones mono y dimoleculares de tales alcoholes.

J. PARERA : Estoy de acuerdo con los comentarios del Prof. Munuera. El método aqui usado de determinación de acidez y basicidad con indicadores detecta solo la acidez de la sílice-alúmina y en cambio hasta ahora se ha fallado en detectar sitios básicos. En cambio en alúmina ambos tipos de sitios se han podido detectar con indicadores tipo Hammett.

J. BLANCO : El cambio de la fuerza acida de la superficie puede ser debida a que la interacción de las bases con los centros Lewis dan lugar a centros acidos Brönsted de fuerza debil ?

J. PARERA : Creemos que no pues la deshidratación de alcoholes sobre sílice-alúmina se realiza con intervención de la acidez Brönsted, por un mecanismo E_1 . Además como en el medio reaccionante hay alcohol y agua, los sitios de acidez Lewis ya estarían cubiertos por estos reactantes.

P. SALVADOR*

Laboratório de Físicoquímica de Materiales
Centro de Ingeniería III

W. KLADNIG

Laboratório de Catálisis Heterogénea
Centro de Petróleo y Química

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas
Apartado 1827
Caracas
VENEZUELA

ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DE LA INTERACCIÓN DE ZEOLITAS H-Y Y Na-Y CON METANOL

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE INTERACTION OF ZEOLITES H-Y AND Na-Y WITH METANOL

En el presente trabajo se estudian las reacciones superficiales de metanol con zeolitas H-Y y Na-Y entre temperatura ambiente y 350 °C, por espectroscopia infrarroja y cromatografía en fase gaseosa.

El metanol es adsorbido físicamente por ambas zeolitas. En el caso de la zeolita H-Y la adsorción tiene lugar a través de la formación de puentes de hidrógeno de los grupos OH de las moléculas de metanol con los oxígenos estructurales, y especialmente con los grupos -OH superficiales. A temperatura ambiente parte de los grupos -OH superficiales reaccionan con las moléculas de metanol adsorbidas, iniciando la metoxilación de la superficie según el esquema: $\equiv \text{Si}-\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \equiv \text{Si}-\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Este proceso de esterificación de grupos silanoles aumenta con la temperatura y alcanza su máximo alrededor de 130 °C. Por encima de 120 °C se observa una nueva reacción de los grupos metoxilos superficiales con las moléculas de metanol, con formación de dimetileter. La producción de dimetileter es máxima hacia 210 °C. Alrededor de 250 °C se detecta una reacción secundaria con desprendimiento de productos gaseosos entre los que predominan butano y propeno.

En el rango de temperatura estudiado no se observa ningún tipo de reacción química de las moléculas de metanol con la superficie de la zeolita Na-Y. Se llega a la conclusión de que la actividad catalítica de la zeolita H-Y en la deshidratación de metanol es debida al elevado carácter ácido (tipo Brönsted) de su superficie.

1. INTRODUCCIÓN

La interacción de alcoholes con óxidos metálicos y no metálicos, y en particular con SiO_2 , MgO , ZnO , CaO , etc., ha sido objeto de varios estudios (1). El estudio cinético y de los mecanismos de deshidratación de alcoholes sobre Al_2O_3 ha sido descrito por Knözinger (2) y Kalló (3). Por el contrario, la reactividad de zeolitas con alcoholes ha sido muy poco estudiado.

Entre las zeolitas utilizadas como catalizadores en la deshidratación de alcoholes se encuentran las faujasitas y las mordenitas cationicas y decationizadas (4, 5, 6, 7). Sin embargo, hasta la fecha no se ha dado ninguna explicación definitiva de los mecanismos que intervienen en tales reacciones. Venuto y Landis (7) proponen un mecanismo de interacción de los grupos alcohólicos con los centros ácidos superficiales (tipo Brönsted o Lewis) de la zeolita, mientras Swabb y Gates (6) suponen la existencia de una reacción de eliminación de tipo α de las moléculas de metanol con los centros ácidos y básicos adyacentes presentes en la superficie de la mordenita protónica.

Bosáček y Tvarůžková han descrito la existencia de una reacción química entre los grupos ácidos superficiales -OH de la faujasita decationizada (8) y las moléculas de metanol adsorbidas, con formación y fijación sobre la superficie de grupos metoxilos, sin dar una explicación de dicha reacción.

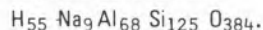
Con el fin de profundizar en el estudio del sistema zeolita-metanol, ya iniciado en dos publicaciones anteriores (9,10), hemos estudiado por espectroscopia infrarroja y cromatografía en fase gaseosa las reacciones que tienen lugar durante la interacción de zeolitas H-Y y Na-Y con metanol, haciendo énfasis en el estudio de los mecanismos de la deshidratación de metanol sobre ambas superficies.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

La zeolita Na fue preparada según Lerót (11) en forma de polvo bien cristalizado y exento de impurezas. Su examen al microscopio electrónico mostró una distribución homogénea de tamaño de partículas, con un radio medio aparente del orden de $1 \mu\text{m}$.

La composición química de la muestra anhidra era $\text{Na}_{64}\text{Al}_{68}\text{Si}_{125}\text{O}_{384}$, con una proporción Si : Al = 1,86, dentro del dominio de las zeolitas tipo Y con estructura de faujasita. Mediante sucesivos tratamientos con una solución 1N de CINH_4 a temperatura ambiente, la muestra sódica fue convertida en amónica. La muestra NH_4^+ fue decationizada ($\text{Y}-\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Y}-\text{H}^+ + \text{NH}_3$) (12), según las condiciones ya descritas (10). El análisis químico de la forma decationizada dio la siguiente composición :



En lo sucesivo las muestras sódica y decationizada serán denominadas Na-Y y H-Y respectivamente.

El metanol usado (CH_3OH y CH_3OD) era Merck «para espectroscopia».

2.2. METODOS

2.2.1. ESPECTROS DE INFRARROJO

Con el polvo de ambas zeolitas se prepararon pastillas con un espesor

* A quien debe dirigirse la correspondencia.

medio del orden de 5-10 mg/cm², mediante una presión de 400 kg/cm². Dichas pastillas fueron pretratadas en una celda para infrarrojo, construida en cuarzo, especialmente diseñada para efectuar tratamientos térmicos bajo vacío o en atmósfera controlada. La adsorción de metanol tuvo lugar en la misma celda, posteriormente al pretratamiento.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron a temperatura ambiente con un espectrómetro Beckman IR 12.

Las muestras deuteradas (D - Y) se obtuvieron a partir de la muestra decationizada mediante tratamiento a 150-200 °C, dentro de la celda de infrarrojo, con una atmósfera de vapor de C₆D₆ (algunos torr) (13). Después de algunos minutos la celda fue evacuada. El tratamiento fue repetido varias veces. Por último la muestra fue evacuada a 200 °C durante varias horas hasta eliminar el exceso de C₆D₆.

2.2.2. ANALISIS POR CROMATOGRAFIA EN FASE GASEOSA

La figura 1 describe el esquema del reactor utilizado en el estudio de las reacciones superficiales de ambas zeolitas con metanol. Previamente a la adsorción de metanol las muestras fueron calentadas durante una noche, bajo un vacío de 10⁻⁵ torr, a 350 °C (H - Y) y 500 °C (Na - Y). Posteriormente se introdujo el metanol en el

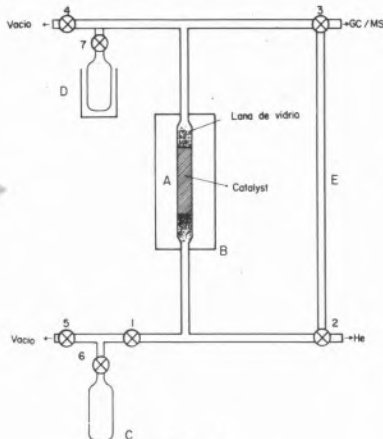


Fig. 1

Esquema del reactor

- A : tubo de vidrio Pyrex (1 cm de diámetro interno) conteniendo el catalizador
- B : horno eléctrico
- C : depósito con CH₃OH seco
- D : trampa de nitrógeno líquido en donde se recojen los productos de la reacción.

reactor (100 torr) abriendo las válvulas 1 y 6, tras evacuación de la línea 1-5. El tiempo de reacción fue de 15 min. Los productos de la reacción fueron conducidos mediante una corriente de He, secado mediante una trampa de nitrógeno líquido, a un sistema mixto de cromatografía de gases y espectrometría de masas Varian SM-MAT 111, en donde fueron analizados. Las condiciones experimentales empleadas fueron los siguientes: columna cromatográfica: «Poropak» R 3%, 6', 1/8"; temperatura: 130 °C; corriente de helio: 30 ml/min; detector tipo «electron impact», trabajando a 150 mA y 200 °C; energía del espectrómetro de masas 80 eV. Los productos de la reacción fueron identificados por su masa y por los tiempos de retención en la columna cromatográfica (propano: 1'10", H₂O: 1'30", dimetileter: 1'55", butano: 2'12", metanol: 2'30"). Con el fin de obtener una completa separación de los gases mas ligeros, los

productos de la reacción fueron recogidos en una trampa de nitrógeno líquido (D en fig. 1) y posteriormente analizados en un cromatógrafo Hewlett-Packard: a) 24'16% de bis-2-metoxietiladiapate + 80/100 D-AW; 5',31% de DC 200 aceite de siliconas + 80/100 «Chromosorb» P-AW, b) 6', Poropak a 80/100 mallas, c) Tamiz molecular 5A, 60/80 mallas. Los datos cromatográficos fueron procesados mediante una computadora HP-18850 bajo condiciones estandar.

3. RESULTADOS

3.1. ADSORCION FISICA DE METANOL

La figura 2 muestra los espectros de infrarrojo, en el rango de 2300 a

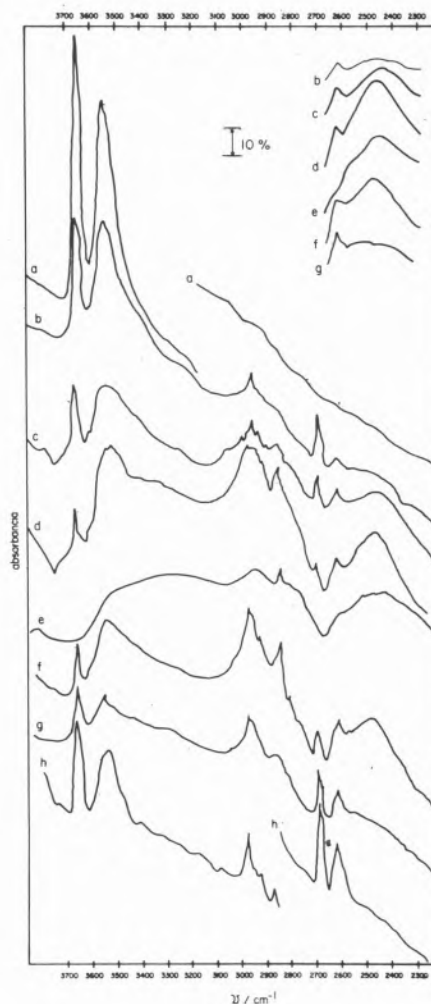


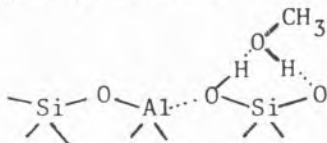
Fig. 2

Espectros de infrarrojo de la zeolita H - Y después de la adsorción de CH₃OD a temperatura ambiente para diferentes grados de recubrimiento :

- a) espectro de la zeolita decationizada virgen ;
- b) $\theta = 0.08$; c) $\theta = 0.16$; d) $\theta = 0.4$; e) $\theta = 0.8$;
- f) después de degasificar e durante 12 h, bajo 10⁻⁵ torr, a temperatura ambiente ;
- g) después de degasificar a 45 °C ;
- h) después de degasificar a 150 °C.

Parte superior derecha: detalle de la región de vibraciones de tensión OD después de sustraer la línea base (espectro a).

3800 cm^{-1} , de CH_3OH adsorbido por la zeolita H-Y bajo las condiciones especificadas. En el espectro *a* aparecen fuertes bandas a 3660 y 3560 cm^{-1} , características de las vibraciones de tensión de los grupos OH situados en el interior de las supercajas y las cajas β respectivamente. Los espectros *b*, *c*, *d* y *e* corresponden a diferentes grados de recubrimiento. Según puede observarse, a medida que aumenta θ la intensidad de ambas bandas disminuye. Simultáneamente ambas bandas sufren un desplazamiento hacia bajas frecuencias, y en su lugar aparece una banda ancha entre 3400 y 3100 cm^{-1} , lo cual indica la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos -OH superficiales y las moléculas de CH_3OH . El mismo efecto se observa en la región de vibración OD de las moléculas de metanol (parte superior derecha de la figura 3). Para bajos valores de θ ($\theta = 0,16$, espectro *c*) aparece una banda ancha con un máximo alrededor de 2430 cm^{-1} . Esta misma banda ha sido observada por Kiselev y colaboradores (14). A medida que aumenta el grado de recubrimiento se detecta un desplazamiento del máximo de esta banda hacia frecuencias altas; así, para $\theta = 0,4$ (espectro *d*) el máximo aparece a 2455 cm^{-1} . El principal efecto de la desorción (espectros *f* a *h*) es el desplazamiento de los máximos hacia bajas frecuencias, junto con un gradual aumento de la intensidad de las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos estructurales OH y OD, sin llegar nunca a alcanzar su valor inicial. Por consiguiente se trata de un proceso irreversible. El máximo a 2430 cm^{-1} (cerca a la frecuencia característica de la fase sólida (15), correspondiente a los primeras moléculas adsorbidas, debe su existencia a las moléculas de metanol ligadas a los grupos OH superficiales por enlaces de hidrógeno muy energéticos, según el siguiente esquema :



3.2. ADSORCIÓN QUÍMICA DE METANOL

La figura 3 muestra las regiones de vibraciones de tensión OH y CH, y de deformación -CH, de los espectros pertenecientes a la muestra decationizada tratada en una atmósfera saturada de CH_3OH a diferentes temperaturas. Cuando la muestra es calentada a 150 $^{\circ}\text{C}$ en presencia de 100 torr de CH_3OH durante 5 min, y desgasificada posteriormente a la misma temperatura bajo 10^{-5} torr (espectro *b*), se observa una considerable disminución de intensidad del doblete inicial debido a los grupos OH estructurales (espectro *a*). Entre 3100 y 2800 cm^{-1} aparece una banda intensa a 2985 cm^{-1} , y bandas más débiles a 3020, 2950, 2885 y 2845 cm^{-1} . Estas bandas son asignables a vibraciones ν -CH de los grupos CH_3 adsorbidos químicamente sobre la superficie. La asignación de estas bandas no es sencilla. En el estudio por espectroscopia infrarroja de la quimisorción de CH_3OH sobre gel de sílice, Morrow (16) encontró un total de 6 bandas ν -CH, simétricas y antisimétricas, correspondientes a dos tipos diferentes de grupos $\equiv\text{SiOCH}_3$ superficiales. Por otra parte, Bosáček y Tvaružková (8) estudiando la adsorción química de CH_3OH sobre una zeolita H-Y, encontraron solo 4 bandas asignables a vibraciones de tensión CH. En base a estos resultados la banda a 2985 cm^{-1} debe corresponder a un modo de vibración ν -CH antisimétrico, y aquella a 2885 cm^{-1} a un modo de vibración simétrico. La asignación de las restantes bandas es incierta.

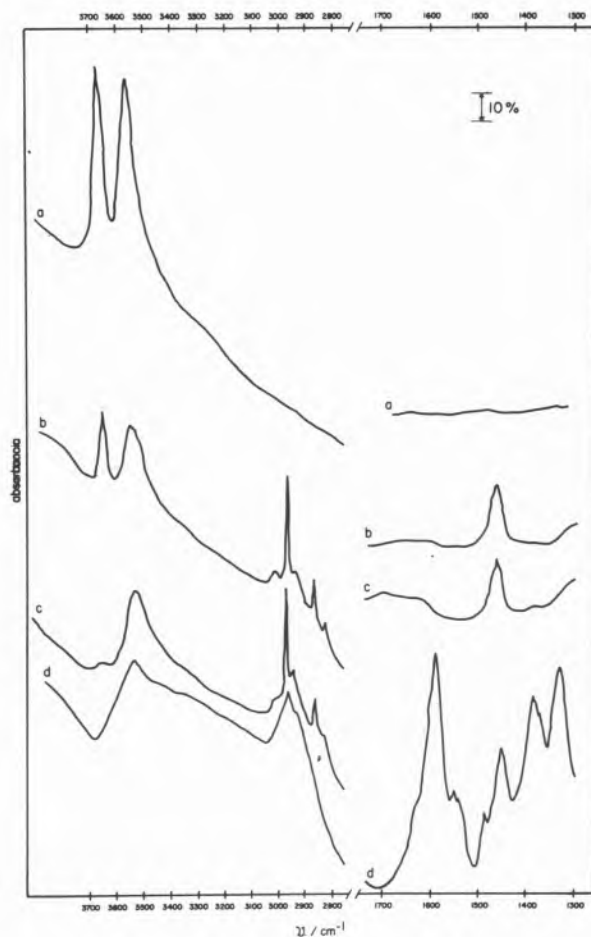


Fig. 3

Evolución del espectro de CH_3OH adsorbido sobre la zeolita H-Y durante la adsorción y desorción a diferentes temperaturas :

- zeolita decationizada virgen ;
- adsorción ($p \approx 100$ torr) durante 5 min a 150 $^{\circ}\text{C}$ y degasificación a 150 $^{\circ}\text{C}$ y 10^{-5} torr durante 12 h ;
- adsorción a 150 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h ($p \approx 10$ torr) y degasificación a 150 $^{\circ}\text{C}$;
- adsorción a 280 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h y degasificación a 280 $^{\circ}\text{C}$.

Puesto que la absorción de los dos modos de vibración ν -CH simétrico y antisimétrico está más cerca de la frecuencia típica de la fase de vapor que de la del líquido, cabe pensar que los grupos/metoxilos superficiales se encuentran libres de interacción mutua, lo cual implica que estén dirigidos hacia el exterior de la superficie.

En la región -CH se observa una banda a 1455 cm^{-1} , con un pequeño hombro a 1470 cm^{-1} , que corresponden respectivamente a modos de vibración simétrico y antisimétrico. El espectro *c* fue obtenido después de prolongar el tratamiento correspondiente al espectro *b* durante 12 horas. La principal diferencia entre los espectros *c* y *b* se encuentra en la región -OH, en donde la única banda presente es la componente de baja frecuencia, la cual se encuentra desplazada hacia bajas frecuencias con respecto a su posición inicial (espectro *a*). Ambos efectos se acentúan cuando la adsorción de metanol se efectúa a 280 $^{\circ}\text{C}$ (espectro *d*). En las regiones ν -CH y δ -CH no se observan cambios substanciales. Según Jacobs y Uytterhoeven (12), la componente de baja

frecuencia de la banda correspondiente a las vibraciones de los grupos estructurales -OH de una zeolita decationizada se descompone en tres componentes, cada una de las cuales corresponde a vibraciones de grupos OH localizados sobre los diferentes tipos de oxígenos que componen las paredes de las cajas cubooctrahédricas (O_1 , O_3 y O_4). Al grupo $-O_3H$ (componente III) siempre corresponde una frecuencia de vibración algo mayor que a los grupos $-O_2H$ (componente IV) y $-O_4H$ (componente V). Por otra parte la única vibración que contribuye a la componente de alta frecuencia es la de los grupos $-O_1H$ dentro de las supercajas.

De acuerdo con los valores encontrados para la capacidad de saturación de ambas zeolitas, parece probable que las moléculas de metanol penetren tanto en las supercajas como en las cajas β (10). En efecto, la desaparición total de la componente -OH de alta frecuencia durante la adsorción de metanol a $150^\circ C$ parece indicar una total esterificación de los grupos -OH localizados en las supercajas. Con respecto a la componente de baja frecuencia, su desplazamiento hacia bajas frecuencias podría explicarse mediante la desaparición de su componente III (esterificación de los grupos $-O_3H$), mientras que su ensanchamiento podría ser consecuencia de la perturbación producida por los grupos CH_3 formados sobre los paredes de las cajas β sobre aquellos grupos estructurales -OH no accesibles a las moléculas de metanol. No obstante, conviene tener en cuenta que los protones situados dentro de las cajas sodalíticas poseen una gran movilidad superficial (18), y por consiguiente podrían ser capaces de reaccionar con las moléculas de metanol aun en el caso de que estas no pudieran penetrar en dichas cavidades (19).

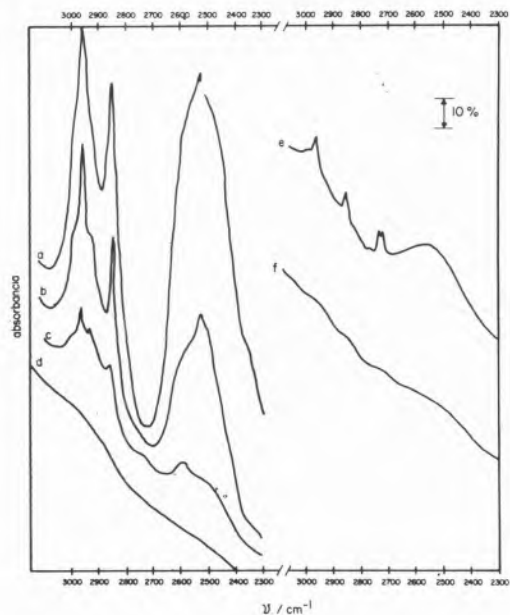


Fig. 4

Evolución de las bandas de tensión OD de CH_3OD adsorbido sobre la zeolita Na - Y en función de la temperatura de desorción.

Izquierda: a) adsorción a temperatura ambiente durante 1 h ($p \approx 100$ torr); b) después de degasificar a $60^\circ C$ durante 12 h bajo 10^{-5} torr; c) degasificación a $100^\circ C$ bajo idénticas condiciones; d) degasificación a $170^\circ C$.

Derecha: e) adsorción a $200^\circ C$ durante 1 h ($p \approx 100$ torr); f) posterior degasificación a $170^\circ C$ bajo las mismas condiciones.

Conviene notar también que algunas de las bandas -CH no aparecen en el espectro *d*. Sin embargo lo más relevante en este caso es la aparición de varias bandas entre 1700 y $1300\ cm^{-1}$. Las nuevas bandas a 1600 y $1390\ cm^{-1}$ fueron ya observadas por Greenler (21) durante la adsorción de CH_3OH sobre Al_2O_3 por encima de $170^\circ C$, y atribuidas a la formación de formiatos sobre la superficie. Bandas análogas han sido descritas por Tench (21) en el sistema $CH_3OH - MgO$, sin dar ninguna explicación acerca de su naturaleza. En nuestro caso la asignación de tales bandas es incierta, aunque es muy probable que sean consecuencia de reacciones secundarias de las moléculas de metanol sobre la superficie.

Los espectros de la figura 4 se refieren a la interacción de la zeolita Na-Y deshidratada con metanol. Los espectros de la parte izquierda de la figura corresponden a la adsorción de CH_3OD a temperatura ambiente, seguida de desorción bajo vacío a temperatura creciente. A $100^\circ C$ parte de las moléculas permanecen adsorbidas; aquellas moléculas adsorbidas más energéticamente (coordinadas a los cationes) no son desorbidas hasta $170^\circ C$. Resultados análogos se obtiene cuando la adsorción tiene lugar a $200^\circ C$ (parte derecha de la fig. 4). En consecuencia, los espectros de infrarrojo parecen indicar que, en contraste con la zeolita H-Y, la superficie de la forma sódica deshidratada no reacciona con metanol entre temperatura ambiente y $200^\circ C$.

3.3. ANALISIS CROMATOGRAFICO

La figura 5 expresa el porcentaje en peso de los productos desprendidos durante 15 min de reacción de la zeolita H-Y con metanol a diferentes temperaturas.

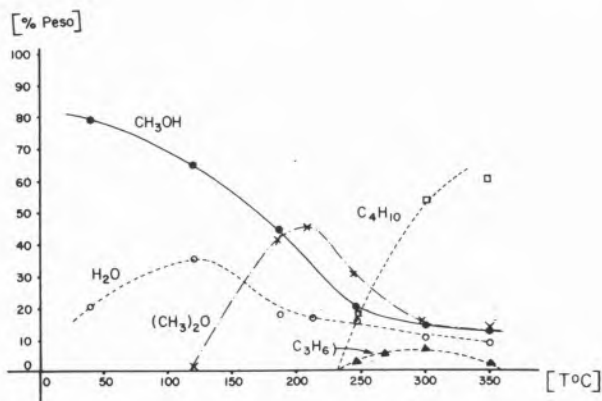


Fig. 5

Proporción relativa (% en peso) de los productos de la reacción de CH_3OH con la zeolita H - Y en función de la temperatura.

(●) CH_3OH ; (○) H_2O ; (x) $(C_2H_6)O$; (□) C_4H_{10} ; (▲) C_3H_8 .

Se observan tres regiones diferentes:

- Entre temperatura ambiente y $130-140^\circ C$ solo se detecta H_2O . La formación de agua es máxima hacia $130^\circ C$.
- Entre 120 y $240^\circ C$ el único producto detectable es dimetileter, con un máximo a $210^\circ C$.
- Por encima de $240^\circ C$ se detectan reacciones secundarias con formación de gases, predominantemente butano y propeno.

Isobutano, buteno-1 y etano son detectables en cantidades inferiores al 1%. La formación de gases es favorecida a temperaturas superiores. Es también notable los cambios de color que experimenta la zeolita (de blanco a marrón claro por debajo de 300 °C, y a verde oscuro por encima de 300 °C). Después de 30 min de reacción a 500 °C se produce un depósito carbonoso del orden de 10% en peso. Hasta 530 °C no se detecta desprendimiento de hidrógeno, CO, o CO₂.

Con respecto a la zeolita sódica no se observa reactividad alguna entre 20 y 410 °C. El catalizador conserva su color en todo el rango de temperatura.

4. DISCUSSION

4.1. ZEOLITA H-Y

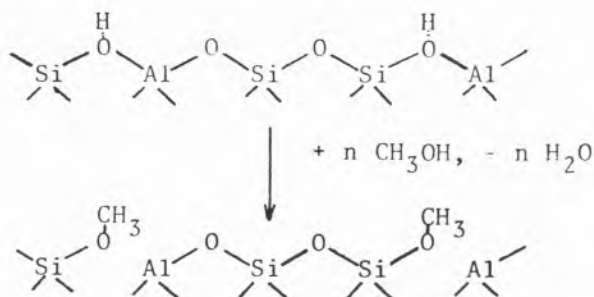
De igual modo que los mecanismos de descomposición de metanol sobre catalizadores debilmente ácidos o bipolares (bifuncionales) difieren de aquellos sobre catalizadores ácidos (22), los mecanismos de deshidratación de metanol sobre ambos tipos de catalizadores deben también ser diferentes. La deshidrogenación y deshidratación de alcoholes sobre un gran número de óxidos metálicos tiene lugar mediante la participación concertada de sitios ácidos y básicos adyacentes (1). La actividad de los catalizadores en los procesos de deshidrogenación disminuye con su acidez (1). Según nuestros análisis cromatográficos no existe evidencia de una reacción de deshidrogenación (formación de aldehídos), como cabía esperar de la elevada acidez de nuestra superficie.

La literatura describe la formación de eter como producto primario de la descomposición de alcoholes sobre faujasitas (7) y mordenitas (6). Tal reacción se explica mediante una eliminación tipo α (6), o un mecanismo tipo Rideal (7); no obstante, considerando que tanto la faujasita como la mordenita protónicas pertenecen a la categoría de catalizadores ácidos, la participación conjunta de sitios ácidos y básicos no parece demasiado probable.

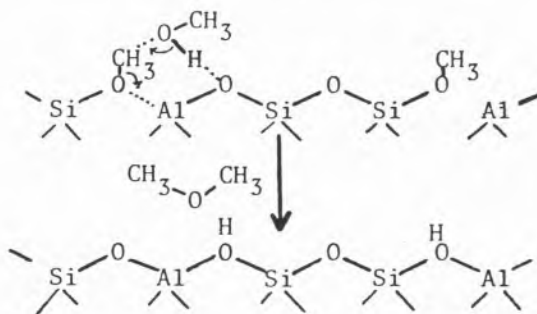
Los resultados experimentales hasta aquí expuestos, y en particular la formación de H₂O como producto primario de la reacción de metanol con la superficie de la zeolita decationizada, parecen probar que la deshidratación catalítica de metanol, que conduce a la metoxilación de la superficie, tiene lugar a través de la esterificación de los grupos silanoles superficiales, como ocurre en el caso de la gel de sílice (24). La formación de eter como producto de la reacción secundaria que tiene lugar sobre la superficie metoxilada, puede explicarse, bien a través de la interacción mutua de los grupos metoxilos superficiales, como propone Topchieva (22) para el caso de sílice y silico-alúmina, o mediante la reacción de los grupos -OCH₃ con las moléculas de metanol coadsorbidas. Puesto que los resultados de espectroscopia infrarroja indican que los grupos metoxilos superficiales se encuentran libres de interacción mutua, la segunda hipótesis es la más plausible. Knözinger (2), y Soma (25), aplican este mismo modelo para explicar la formación de dimetileter durante la reacción de metanol con Al₂O₃. Por consiguiente, nuestros resultados experimentales nos llevan a proponer los siguientes mecanismos de reacción:

En una primera etapa (entre 20 y 120-130 °C) tiene lugar la metoxilación de la superficie, de forma que cada grupo -OH

estructural queda reemplazado por un radical -OCH₃:



A temperaturas superiores los grupos metoxilos fijados sobre la superficie comienzan a reaccionar con las moléculas de metanol que llenan las cavidades estructurales, originando dimetileter:



Alrededor de 210 °C la formación de dimetileter es máxima. Por encima de 240 °C se originan reacciones secundarias con desprendimiento de productos gaseosos. Estas reacciones posiblemente incluyen la participación de intermediarios del tipo :CH_2 , tal como proponen Venuto y Landis (7). No obstante, la existencia de un mecanismo de separación del tipo $\text{H-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow{+A, +B} \text{:CH}_2 +$

$\text{B-H} + \text{A-OH}$, con interacción de centros ácidos y básicos, tal como proponen Swabb y Gates (6) en el caso de la H-mordenita, no es fácil de entender. Nosotros nos inclinamos a pensar que la formación de carbenoides es una consecuencia de la descomposición de los grupos metoxilos superficiales a elevada temperatura (> 240 °C), en la forma: $\equiv \text{Si-OCH}_3 \longrightarrow \equiv \text{SiOH} + \text{:CH}_2$, de manera similar a como ocurre en el caso de alúmina (22). Además, la detección de alcanos entre los productos de descomposición hace sospechar la existencia de un intercambio protónico durante el proceso de carbonización. El ennegrecimiento del catalizador en este rango de temperaturas confirma dicho proceso, aunque es imposible establecer los diferentes mecanismos que intervienen en él.

4.2. ZEOLITA Na-Y

Es bien sabido que las zeolitas sódicas presentan escasa actividad catalítica debido a su baja acidez superficial, como confirman nuestros resultados con la muestra Na-Y deshidratada. Es por esto que la alta actividad y selectividad que según Mattox (24) presenta la zeolita Na-X con respecto a la producción de dimetileter a 340 °C (98%) resulta sumamente sorprendente, y es únicamente explicable

suponiendo la existencia de una alta concentración de centros ácidos Brønsted, lo cual sería posible si se tratase de una muestra hidratada.

REFERENCIAS

1. O. V. KRYLOV, *Catalysis by Nonmetals*, Academic Press (1970).
2. H. KNOZINGER, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 7, 71 (1968).
3. D. KALLO y H. KNOZINGER, *Chemie Ing. Techn.*, 11 (39), 676 (1967).
4. D. E. BRYANT y W. L. KRANICH, *J. Catalysis*, 8, 8 (1967).
5. P. B. WEISZ, V. J. FRILETTE, R. W. MAATMAN y E. B. MOWER, *J. Catalysis*, 1, 307 (1962).
6. E. A. SWABB y B. C. GATES, *Ind. Eng. Chem., Proc. Fund.*, 11, 54 (1972).
7. P. B. VENUITO y P. S. LANDIS, *Adv. Catalysis*, 18, 259 (1968).
8. V. BOSÁČEK y Z. TVARUŠKOVÁ, *Collec. Czechoslov. Chem. Commun.*, 36, 551 (1971).
9. P. SALVADOR y J. J. FRIPIAT, *J. Phys. Chem.*, 79, 1842 (1975).
10. P. SALVADOR y M. L. GARCIA GONZALEZ, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1976, in press.
11. L. LEROT, PhD, Tesis, Universidad de Louvain (1974).
12. J. B. UYTTERHOEVEN, R. G. CHRISTNER y W. K. HALL, *J. Phys. Chem.*, 69, 2117 (1965).
13. P. JACOBS, comunicación personal.
14. K. T. GEODAKYA, A. V. KISELEV y V. I. LYGIN, *Russ. J. Phys. Chem. (engl. transl.)*, 41, 227 (1967).
15. M. FALK y E. WHALLEY, *J. Chem. Phys.*, 34, 1554 (1961).
16. B. A. MORROW, *Trans. Faraday Soc.*, 1, 8, 1527 (1974).
17. P. A. JACOBS y J. B. UYTTERHOEVEN, *Trans. Faraday Soc.*, 1, 69 (1973).
18. M. M. MESDAGH, W. E. STONE y J. J. FRIPIAT, *J. Phys. Chem.*, 76, 1220 (1972).
19. J. W. WARD, *J. Catalysis*, 16, 386 (1970).
20. R. G. GREENLER, *J. Chem. Phys.*, 37, 2094 (1962).
21. A. J. TENCH, *Trans. Faraday Soc.*, 1, 68, 197 (1972).
22. K. V. TOPCHIEVA, YUN-PIU, K., I. V. SMIRNOVA, *Adv. Catalysis*, 9, 799 (1957).
23. Y. SOMA, T. ONISHI y V. TAMARU, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 2215 (1969).
24. W. J. MATTOX, U. S. Patent, 3,036,134 (1962).

ABSTRACT

The surface reactions of methanol with zeolites type HY and NaY, between 20 °C and 350 °C, were studied by infrared spectroscopy and gas liquid chromatography.

At room temperature methanol is physically adsorbed on both zeolites. In the case of zeolite HY the adsorption occurs via hydrogen bonds between the OH-groups of the methanol molecules and the surface hydroxyl groups and the structural oxygen atoms of the zeolite. At 20 °C a part of the surface hydroxyl groups react with the methanol molecules, initiating the methoxylation of the surface according to the scheme $\text{Si-OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{SiOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. This esterification process of the silanol groups enhances as the temperature increases, and reaches its maximum around 130 °C. Above 120 °C a new reaction of the surface methoxyl groups with methanol happens, with formation of dimethylether. The production of dimethylether reaches its maximum at 210 °C. Around 250 °C secondary reactions with formation of gaseous cracking products, between which butane and propene are predominant, were detected. In the studied temperature range no chemical reactions of methanol with the surface of the dehydrated NaY was observed. Therefore, it is concluded that the surface activity of the zeolite HY in dehydration of methanol is mainly due to the high Brønsted acidic character of its surface.

FERNANDEZ C.
MARINAS J. M.*
ALBEROLA A.**
PEREZ-OSSORIO R.

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias
Universidad Complutense de Madrid
Madrid
ESPAÑA

FORMACION DE ACETATO DE AMILO MEDIANTE ESTERIFICACION EN FASE GASEOSA CON ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO GELIFICADOS

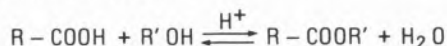
PRODUCTION OF AMYL ACETATE BY VAPOUR- PHASE ESTERIFICATION OVER ALUMINIUM ORTOPHOSPHATE

Los catalizadores de ortofosfato de aluminio, tipo claro-transparente han sido empleados con buenos rendimientos en la reacción de esterificación, en fase gaseosa.

En este trabajo, y con catalizadores de acidez y textura conocida, se ha llevado a cabo la esterificación de ácido acético y alcohol n-amílico; variando los parámetros de reacción: temperatura, tiempo espacial y relación molar ácido/alcohol. En función de los mismos se han calculado las variaciones de conversión, selectividad y desactivación del catalizador con el tiempo.

1. INTRODUCCION

Las reacciones de esterificación e hidrólisis de ésteres, consideradas como un equilibrio reversible :



han sido de los procesos orgánicos más estudiados desde todos los puntos de vista. Utilizando un ácido fuerte como catalizador en fase homogénea.

Así, en la bibliografía aparecen descritos, los mecanismos con anhídrido trifluoroacético (1), dicitclohexilurea (2), etc.

En principio, cualquier ácido de Lewis, puede catalizar la reacción. Debido a ello, se han puesto a punto procedimientos para determinar la acidez de compuestos de Lewis, utilizando el tanto por ciento de conversión en éster, producido a partir de una mezcla normalizada de alcohol y ácido (3).

El mecanismo de la esterificación suele seguir un curso $A_{AC}2$, aunque también se han observado procesos $A_{AC}1$ y $A_{Al}1$.

Recientemente se han realizado estudios de esterificación en fase gaseosa con catalisis heterogénea, utilizando resinas cambiadoras, u otros compuestos ácidos (4, 5), para ver la cinética y la influencia de la temperatura u otras variables sobre el tanto por ciento de conversión.

Tomando como base, lo anteriormente expuesto y teniendo en cuenta la gran aplicación de estos productos nos propusimos estudiar la reacción de esterificación de ácido acético y alcohol n-amílico, en fase gaseosa, viendo la influencia que sobre la misma puede ejercer la temperatura, la cantidad de catalizador utilizado, en este caso fosfato de aluminio tipo Kearby, y la relación ácido/alcohol, proporcionándonos las condiciones óptimas de reacción, indicándonos si con dicho proceso transcurren otros paralelamente, así como la posibilidad de comparar los resultados obtenidos en fase líquida y publicados anteriormente (6).

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El ortofosfato de aluminio corresponde al obtenido como tipo B (7), presentando las siguientes características fisicoquímicas :

Superficie específica : 316 m²/g, medida por adsorción de N₂ líquido en un aparato de adsorción de tipo B E. T. Poros cilíndricos con un volumen de 0,63 c.c./g., a partir tanto de la rama de adsorción como de la de desorción de su isoterma realizada con nitrógeno. El 90 % de su sistema poroso se encuentra comprendido entre radios de 25 y 90 Å.

Acidez superficial total : procedimiento de Benesi, 1,20 m.e.q./g y quimisorción de amoniaco 1,40 m.e.q./g.

Este compuesto se ha utilizado en la esterificación en fase gaseosa de ácido acético y alcohol n-amílico.

Las experiencias se han realizado en un sistema de hornos «C A T A» convenientemente modificado, siendo el aparato utilizado el que aparece descrito en anteriores trabajos (8).

El catalizador compactado en pastillas cilíndricas de 3 mm. de

*Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Baleares - ESPAÑA.

**Idem, Universidad de Valladolid - ESPAÑA.

diámetro y 1,5 mm. de altura, presenta las siguientes características fisicoquímicas: superficie específica de $182 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen total de poros de $0,32 \text{ c.c./g}$, y una acidez frente amoniaco de 2 m.e.q./g a $524,2 \text{ torr}$.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura y del tiempo espacial W/F (g. catalizador/moles ácido/hora) en los rendimientos del proceso.

El ortofosfato de aluminio se regenera después de cada determinación en corriente de aire a $650 - 680 \text{ }^\circ\text{C}$, sin que se observe pérdida de actividad al cabo de varias experiencias. Además se determina el tanto por ciento de carbón depositado en las experiencias, no superando en ningún caso el 2 % del peso de ácido introducido en el reactor. Los productos obtenidos fueron analizados por cromatografía de gases con un cromatógrafo analítico Hewlett - Packard, modelo 5,750, con detectores de ionización de llama y captura electrónica. La columna utilizada, U.C.C., a una temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$ de la que se ha calculado el número de platos teóricos.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

La obtención de acetato de n-amilo por reacción de esterificación ha sido realizada, tanto en fase homogénea, con ácido sulfúrico como, catalizador, por ejemplo, como en fase heterogénea utilizando catalizadores de contacto tipo alúmina, resinas cambiadoras, etc.

En este trabajo se estudia la reacción de esterificación de ácido acético con n-amílico en fase gaseosa con ortofosfato de aluminio como catalizador.

Comparando los resultados obtenidos para este mismo proceso cuando se realiza en fase líquida con el mismo catalizador.

El análisis por cromatografía de gases de los productos en fase gaseosa pone de manifiesto la formación de acetatos isómeros, que no se detectaban al realizar la reacción en fase líquida.

Con objeto de determinar las condiciones óptimas de reacción, se han realizado experiencias variando la temperatura, el tiempo espacial y la relación molar ácido/alcohol.

En las figuras 1 y 2 se representan la variación de la conversión parcial y total a diferentes temperaturas para un $W/F = 100$ que se mantiene constante.

Observándose que a bajas temperaturas predomina la esterificación obteniéndose en mayor proporción el acetato de n-amilo, que los demás isómeros.

Variando el W/F, a la temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, y relación molar ácido/alcohol de $\frac{1}{2}$, se obtiene el máximo para las conversiones parciales y totales, figura 3, en acetato de amilo a W/F de 100, decreciendo bruscamente para W/F superiores a 120 e inferiores, llegando a ser nula la conversión cuando W/F toma el valor de 20.

La relación molar ácido/alcohol óptima para ésta reacción a la temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y $W/F = 100$, aparece representado en la figura 4 en la que la curva de conversión parcial frente a la relación molar, pasa por un máximo, a una relación 2/1, para el éster, observándose idéntico resultado cuando se representa frente a la conversión total.

La selectividad en acetato de n-amilo no es tan elevado como cabría esperar. En condiciones óptimas, a la temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, W/F igual a 100 y relación molar 2/1, la selectividad alcanzada es de 0,81. En otras condiciones de reacción es notablemente inferior.

Al comparar los resultados obtenidos en éste y otros trabajos realizados en fase líquida (6) se deduce que la reacción de esterificación de obtención de acetato de n-amilo no conduce a

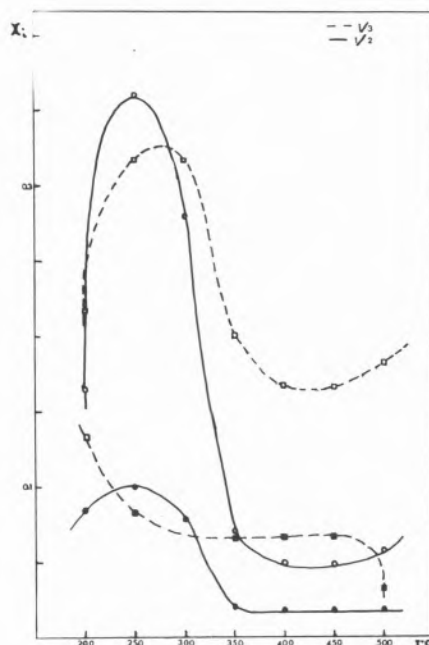


Fig. 1

Conversiones parciales en acetato de n-amilo (●) y acetatos isómeros (○) frente a la temperatura para una relación molar ácido alcohol de 1/2 y 1/3 y $W/F = 100$

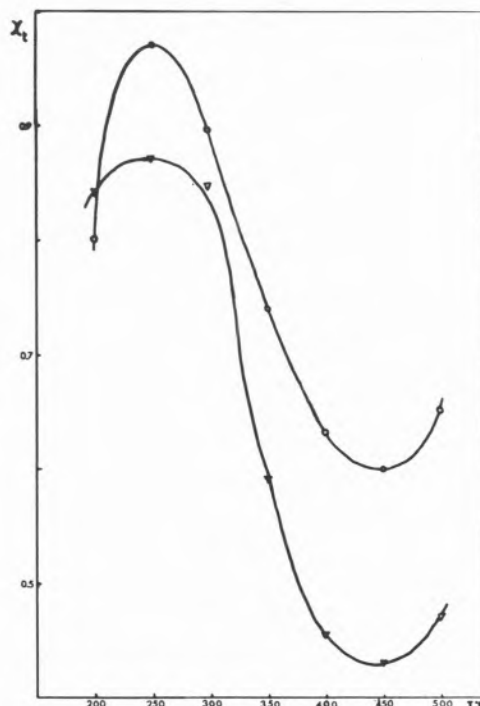


Fig. 2

Conversión total en acetatos de amilo frente a la temperatura, para las relaciones molares ácido alcohol 1/2 (▽) y 1/3 (○) para un $W/F = 100$

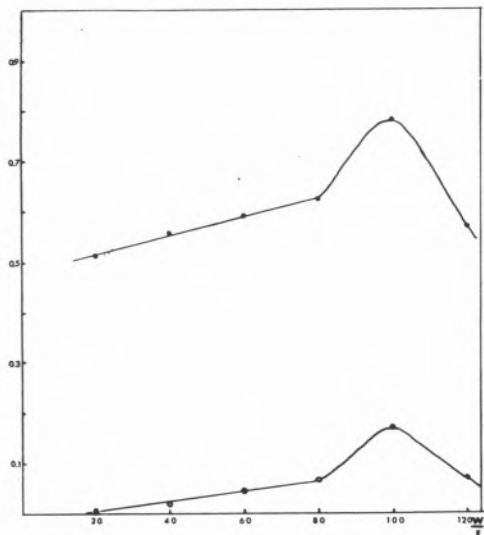


Fig. 3

Conversión parcial (○) y total (●) en éster frente al W/F, para relación molar ácido/alcohol de 1/2 y temperatura de 250 °C

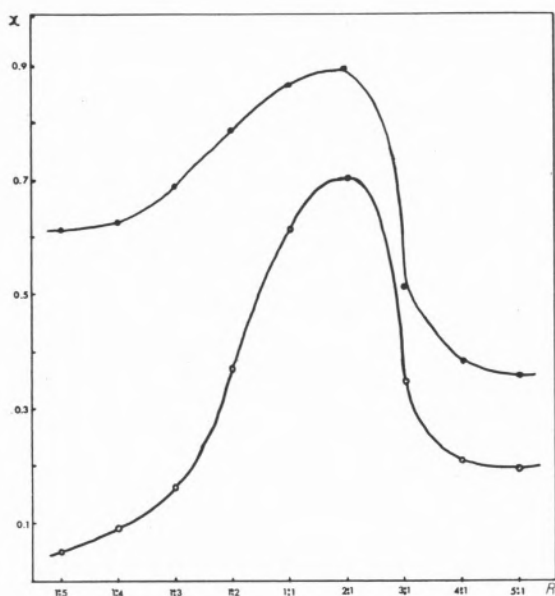


Fig. 4

Conversión parcial (○) y total (●) en acetato de *n*-amilo frente a las relaciones molares para una temperatura de 250 °C y W/F = 100

buenos rendimientos realizada en fase gaseosa, resultando estar favorecida cuando se realiza en fase líquida.

Una vez conocidas las condiciones óptimas de reacción, se ha realizado la reacción de envenenamiento del catalizador en dichas condiciones, durante un tiempo de 300 minutos, con objeto de estudiar la actividad del mismo (figura 5). Observándose que ésta decrece con el tiempo gradualmente, ya que disminuye el rendimiento de la reacción. Sin embargo, en dicho período de tiempo, no se llega a la pérdida total de la actividad del mismo. Se puede considerar que sobre los 150 minutos de reacción la

conversión en éster es ya muy pequeña, permaneciendo prácticamente constante a partir de 240 minutos de reacción.

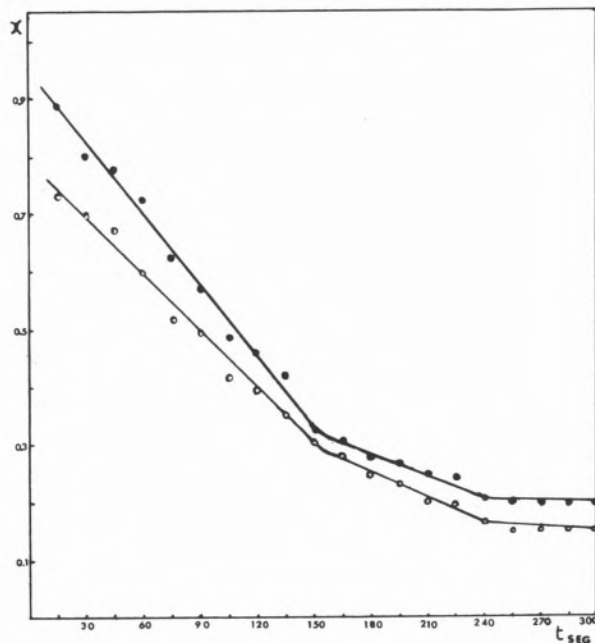


Fig. 5

Reacción de envenenamiento, conversiones: parciales (●) y totales (○), frente al tiempo

Así mismo hemos determinado el tanto por ciento de carbonización del mismo, que no sobrepasó del 2 % en ningún caso.

BIBLIOGRAFIA

- DOLESCHALL G. y LEMPERT, K., Tetrahedron Letters, 1195 (1963).
- SMITH, M. MOFFAT, J. C. y KHORANA, H. G., J. Am. Chem. Soc., 80, 6204 (1958).
- BANDA, J. F. G. y HERMANA, E., An. Quim. Real Soc. Espan., 59, 13 (1963).
- FRICKE, A. L. and ALTPETER, R. J., J. Catalysis, 25, 33, 43 (1972).
- YERAMIAN, A. A., GOTTIFREDI, J. C. and CUNNINGHAM, R. E., J. Catalysis, 12, 257-262 (1968).
- ALBEROLA, A., FERNANDEZ, C. y MARINAS, J. M., An. Quím. Real Soc. Espan., 68, 1399 (1972).
- ALBEROLA, A. y MARINAS, J. M., An. Quím. Real Soc. Espan., 65, 1001 (1964).
- ALBEROLA, A., FERNANDEZ, C. y MARINAS, J. M., PEREZ-OSSORIO, R., IV Simposium Ibero Americano de Catálisis.

ABSTRACT

The aluminium orthophosphate, «claro-transparente» type, have used as catalyst with good yield, in the esterification reaction, in vapour-phase. In this work, has been carried out the esterification of acetic acid and *n*-amyl alcohol; over catalyst of acidity and texture controlled, at several: temperatures, spacial time and molar ratio acid/alcohol. The variation of the conversion, selectivity and the deactivation of catalyst have been studied.

J. CUNNINGHAM

K. HODNETT

D. J. MORRISSEY

Chemistry Department
University College
Cork
IRELAND

PHOTOASSISTED DEHYDROGENATION AND DEHYDRATION OF ALIPHATIC ALCOHOLS ON ZnO AND TiO₂ SURFACES AT ROOM TEMPERATURE

DESIDROGENAÇÃO E DESIDRATAÇÃO FOTOASSISTIDAS DE ÁLCOOIS ALIFÁTICOS SOBRE ZnO E TiO₂ À TEMPERATURA AMBIENTE

The nature of «active sites» on ZnO and TiO₂ surfaces which dehydrate and/or dehydrogenate C₂-C₄ aliphatic alcohols at room temperature has been investigated at Vapour/Solid and Liquid/Solid interfaces. Studies with a dynamic photoreactor reveal photoassisted dehydrogenation to similar, but very limited extent, at interfaces between illuminated ZnO or TiO₂ with primary or secondary alcohols. Results are shown to be consistent with activation of coordinatively unsaturated O²⁻ sites by illumination. Effects of addition of N₂O are consistent with this model and with tentative identification of co-ordinatively unsaturated metal-ion sites as Lewis-acid type centres for dehydration. At illuminated interfaces with liquid alcohols in the presence of oxygen no significant photoassisted dehydration was detected but continuing photodehydrogenation occurred accompanied by evidence for photoassisted cleavage of the C_α-C_β bond relative to -OH.

1. INTRODUCTION

Photocatalysed dehydrogenation of isopropanol to acetone at low temperatures has been reported by several workers (1, 2) and the authors have presented evidence (3, 4) that methanol, ethanol and isobutanol also undergo photoassisted dehydrogenation over uv-illuminated TiO₂ or ZnO at room temperature. Less evidence exists for photoassisted dehydration of alcohols over such catalysts, but flash-initiated formation of ethylene from ethanol, or isobutene from isobutanol, have been detected over reduced surfaces of ZnO or TiO₂ by a dynamic mass spectrometer technique (3, 4). In considering possible mechanisms of such photoassisted elimination reactions, a central question is that of determining in what way sites active for the photocatalysed processes at low temperatures differ from surface sites on the same catalysts which become catalytically active for dehydrogenation or dehydration reactions (5, 6) at high temperatures in the absence of uv-illumination. One extreme possibility, which is tested by the present study, is that no correlation may exist between thermally activated and photoactivated sites. This could arise if photoactivated sites correspond to surface positions activated by localization of photogenerated electron-hole pairs (excitons) or by electronic holes, since these would be of very low abundance in non-illuminated n-type ZnO or TiO₂ at room temperature (7, 8). Localization of electron-hole pairs at the surface may be considered to yield electronically excited (cation-anion) pairs (9) on the surface, whereas holes trapped at coordinatively unsaturated oxygen ion sites of the metal oxides should approximate to surface O⁻ species (10). It was hoped that the present study of photocatalysed elimination reactions involving alcohols would assist in characterising surface reactivity associated with such photoactivated sites. The possibility of identifying surface reactivity of O⁻ type sites should be facilitated by extensive information which has become available in recent years on the reactivity of O⁻ towards alcohols (11, 12) and other oxygen-containing hydrocarbons (13).

2. EXPERIMENTAL

2.1. REAGENTS

Alcohols were Analytical Reagent, or equivalent grade, which were dried over molecular sieve or NaOH and vacuum-distilled prior to use. Metal oxides were high-purity powdered ZnO or TiO₂ supplied by courtesy of New Jersey Zinc Co. as ZnO-SP500 or Rutile MR-128. Samples had similar particle-size distribution, reflectance spectra and surface areas (4.0 and 5.4 m² g⁻¹ respectively). Oxygen, nitrous oxide and nitrogen were «British Oxygen Grade X» spectroscopically pure gases for mass spectrometric experiments, but were from «medical» or «white spot» cylinders (BOC) for gas chromatographic experiments.

2.2. PROCEDURES - PART 1

METAL OXIDE/ALCOHOL VAPOUR interactions were followed by pressure measurements and mass spectrometric analysis (CEC Model 21-601 D or Micromass 6 mass analysers) on a SS high-vacuum systems routinely attaining residual pressures

$< 10^{-6} \text{ N m}^{-2}$. For these investigations, ZnO or TiO_2 were deposited as thin layers onto quartz substrates, dried and then outgassed on the vacuum system in conditions reported to reduce surface hydroxyls to low levels (14), *viz.*, 16 hrs at 350°C under continuous evacuation at $< 10^{-4} \text{ N m}^{-2}$. Samples were cooled to room temperature under 10^{-6} N m^{-2} and then a steady flow of alcohol vapour at pressures $10^{-4} - 10^{-3} \text{ N m}^{-2}$ was established over the metal oxide until reproducible mass spectra were obtained in these dynamic conditions. The metal oxide substrate was then illuminated by the output of a 150 watt medium-pressure mercury-arc lamp through a Pyrex water cooling jacket, thereby ensuring that no photons of wavelengths $< 300 \text{ nm}$ reached the *Alcohol/Metal Oxide* interface. Product growth, or decay of reactant, with duration of illumination in dynamic conditions were followed either by on-line mass spectral analysis of gases ca. 10^{-3} sec after their emergence from the photoreactor, or by conventional sampling techniques and mass analysis after collection of desorbed species.

2.3. PROCEDURES - PART 2

METAL OXIDE/LIQUID ALCOHOL interactions were investigated by establishing a flow of carrier gas (N_2 or O_2) through a suspension of powdered ZnO or TiO_2 in liquid alcohol and then analysing samples of the emergent carrier gas with a Pye 104 gas chromatograph fitted with a flame-ionization detector. Blank runs with no added metal oxide, but with carrier-gas passing through prepared liquid solutions of expected products of dehydrogenation or dehydration in the parent alcohol, established the validity of utilising carrier gas to sweep out representative vapour phase samples and showed sensitivity to $< 0.1\%$ of aldehydic or ketonic product. Liquid samples were also taken at intervals, centrifuged to remove suspended metal oxide particles and injected onto the chromatograph for analysis. Calibration of retention times and sensitivity was made by introducing known gaseous or liquid reagents, either through the gas-sampling valve or by direct injection.

3. RESULTS

PART 1 - DESORPTION OF PRODUCTS FROM ALCOHOL VAPOUR/METAL OXIDE INTERFACES IN THE ABSENCE OF OXYGEN

Preliminary studies with a vacuum microbalance, showed that the extent of irreversible chemisorption onto vacuum-activated ZnO and TiO_2 was ca. 0.2 ± 0.15 and 0.5 ± 0.2 of monolayer coverage, respectively, at room temperature. Ethanol adsorption was not accompanied by release of measurable acetaldehyde or ethylene products into the gas phase at room temperature but ethylene was directly identified in the species thermally desorbed from these surfaces during subsequent stepwise heating of the surfaces «in vacuo» to 240°C . Ethylene product detected in this manner following room-temperature exposure of ZnO to ethanol is represented by histogram (ii) of figure 1A. Histogram (ii) of figure 1B illustrates the thermally-assisted desorption of the dehydration product, propene, following exposure of ZnO to isopropanol at room temperature. Thermally assisted desorption of dehydrogenated product was directly observed in the case of acetone from isopropanol (*cf.* histogram (iii) of figure 1B) but not in the case of

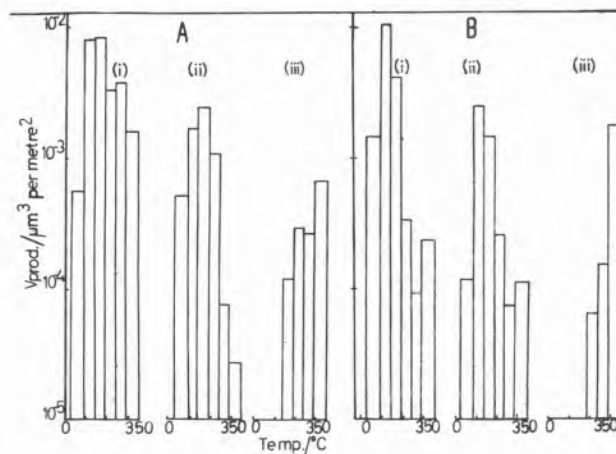


Fig. 1

Histograms illustrating thermally assisted desorption of various products from non-illuminated ZnO surfaces after exposure to alcohols at 20°C

A - Products from Ethanol:

(i) $\text{H}_2(\text{g})$ product; (ii) ethylene; (iii) secondary products attributed to acetaldehyde product

B - Products from Isopropanol:

(i) $\text{H}_2(\text{g})$; (ii) propene; (iii) acetone

acetaldehyde from ethanol. Adsorption of acetaldehyde vapour and subsequent attempts to thermally desorb it into vacuum yielded only a mixture of CO_2 , methyl acetylene, propene and butadiene. Amounts of those products thermally desorbed from ZnO following exposure to ethanol were used to construct histogram (iii) of figure 1A, representing approximately the histogram for this dehydrogenation product. These histograms establish quite clearly that products of dehydrogenation or dehydration at whatever sites are active for these elimination reactions at room temperature (or during subsequent heating) were not released to the gas-phase at room temperature. Release from these sites required the temperatures indicated on the histograms. The only exception to this behaviour noted in this study was a small release of isobutene product to the gas-phase following contact of ZnO with t-butanol.

The foregoing results were in marked contrast to desorption behaviour of products from photoassisted eliminations over ZnO in dynamic conditions. Results from a dynamic photoreactor are illustrated by figure 2. Figure 2A depicts signal-level of the dehydrogenation product acetone, from isopropanol as detected by the «on-line» mass spectrometer. The low steady-state value of fragment ions at $m/e = 43$ which were characteristic of acetone are shown prior to illumination on the lower trace in figure 2A, relative to a peak characteristic of the parent alcohol. Note the rapid enhancement in the ratio of these signal levels upon commencement of uv illumination (*cf.* data to the left or right respectively of the arrow in figure 2A). Similar measurements at m/e values corresponding to fragment ions characteristic of propene dehydration product, or of acetaldehyde failed to yield evidence that uv illumination increased those products at the low isopropanol pressure (ca. $2 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-2}$) characteristic of these on-line mass spectrometer studies.

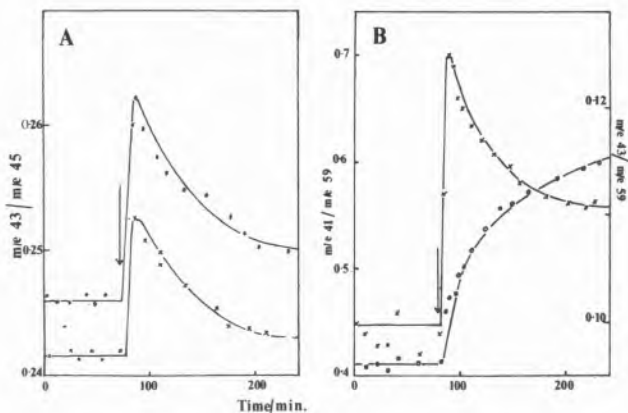


Fig. 2

Growth of various photoproducts evolved at 20 °C from Metal Oxide/Alcohol Interfaces, as monitored by an on-stream Micromass 6 analyser, and normalised w.r.t. reactant alcohol,

A – Photoassisted product formation from isopropanol/TiO₂ :
 lower trace, growth of acetone product with only alcohol present,
 upper trace, growth of acetone product with N₂O premixed with alcohol

B – Photoassisted product formation from t-butanol/ZnO:
 upper trace, acetone formation; lower trace, isobutene formation

Figure 2B illustrates the markedly different photoelimination reactions which resulted when t-butanol was illuminated and analysed with the on-line mass spectrometer in conditions otherwise identical to those employed with isopropanol. These data show the rapid appearance of acetone as the product of photoassisted elimination of CH₃ from (CH₃)₃COH plus a much more gradual growth of isobutene as the product corresponding to photoassisted dehydration.

Secondary-2-butanol exhibited photoassisted elimination reactions intermediate between those of primary isobutanol and tertiary butanol, with methyl ethyl ketone being detected as the product of photodehydrogenation, plus detection of butenes as products of photodehydration. It is important to note here that, at the sensitivity attainable with this technique and in the absence of oxygen, no indications were obtained for a photoassisted process corresponding to elimination of CH₃ or other alkyl group from sec-2-butanol. A similar conclusion applied to both illuminated isopropanol/metal oxide interfaces.

With the notable exception of the continuous increase recorded in figure 2B for photoassisted growth of isobutene product from t-butanol, the time-profiles for magnitude of photoassisted elimination product exhibited an initial sharp increase followed by a slow decay back towards the pre-illumination value despite continuing illumination (cf. figure 2A). Conversion of changes in signal-level to pressure changes, ΔP , and integration over the period required for the signal-level to return to within 25% of its pre-illumination level, yielded values of $\int_0^t \Delta p dt$ which were used in equation (1) to derive approximate values for the limiting yield of each photoelimination product.

$$\text{Amount desorbed} = \frac{1}{A.R.T_0} V \Delta p(t) + S \int_0^t \Delta p dt \dots \quad (1)$$

In this equation, as developed by Becker and Hartmann (15), A = surface area of adsorbent; T₀ = gas temperature; V = volume of reaction system and S = pumping speed of the pump. Part B of table 1 lists values of limiting yield derived from this equation for each photoproduct, except isobutene from t-butanol. This exception stems from the increase of that dehydration product to values an order of magnitude greater than for sec-2-butanol. Allied to the absence of measurable dehydration product from primary isobutanol, the results on photodehydration are consistent with the view that it occurs on acid-type surface sites, since it displays the same sequence as that widely reported for catalysed dehydrogenation in non-illuminated systems (6), i.e. tertiary > secondary > primary alcohols.

Two other important deductions emerge from table 1, on the basis of the magnitudes of the observed values for photoassisted dehydrogenation from all the butanols or of acetone formation from t-butanol: *Firstly*, the small limiting magnitude of these photoassisted processes argue against their operation at surface cation-anion-pair sites activated by localization of photogenerated electron-hole pairs, since such sites should form in much greater numbers at the illuminated surface. Models of the photoactivated sites as originating from localization of photogenerated electronic holes or electron-hole pairs at pre-existing surface sites of low surface density – e.g. at coordinatively unsaturated O²⁻ ion sites – would however be consistent with the small observed extent of these photoelimination reactions; *Secondly*, the similarity in extent of photoassisted dehydrogenation of primary and secondary alcohols over a particular metal oxide would be consistent with abstraction of α -hydrogen from these alcohols by photogenerated O⁻ sites, since rate constants for the equivalent reaction with O⁻ in the liquid phase are similar for primary and secondary alcohols (11).

The idea that photoassisted dehydrogenation occurred on sites different from those active at the non-illuminated surface received further support from our observations, detailed above, showing desorption of photoassisted product at much lower temperatures than from the non-illuminated interface. An experimental test of the idea that the photoactivated sites were coordinatively unsaturated O⁻ sites on the illuminated surface was devised based on recent reports by Lunsford et al. (16) showing that introduction of N₂O to vacuum-activated ZnO surfaces yielded O⁻ and that illumination additionally enhanced O⁻. One result of this test is illustrated in figure 2A (upper plot) which shows that pre-mixing N₂O with the alcohol flowing over illuminated ZnO resulted in a readily measurable increase in both the immediate yield of dehydrogenated product and in the extent of this product formation over the period of illumination. Similar observations were made with (Ethanol + N₂O)/ZnO* interfaces and these results support the identification of the photo activated sites as surface O⁻ sites. Admixture of N₂O produced an opposite effect upon extent of dehydration. Since N₂O has previously been shown (8) to destroy surface paramagnetic centres involving coordinatively unsaturated metal ions, the reduction in dehydration effected by N₂O is consistent with involvement of coordinatively unsaturated metal ion sites as Lewis-acid centres for dehydration.

PART 2 – PHOTOASSISTED ELIMINATION REACTION IN THE PRESENCE OF O₂ AT 1 ATM.

A gas chromatographic technique applicable to suspensions of ZnO

or TiO_2 in liquid alcohols was developed at University College Cork, to examine the extent of occurrence of the photoassisted elimination reactions – which were revealed by the on-line mass analysis of photoproducts described in the preceding section. The observed photoassisted elimination of CH_4 from *t*-butanol implied photoassisted cleavage of the bond between carbon atoms at the α and β positions relative to the $-\text{OH}$ group. In order to test whether photoassisted cleavage of the $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ bond was of general occurrence for primary, secondary and tertiary butanols, our gas chromatographic procedure was designed to characterise products from photoassisted reactions occurring for suspensions of TiO_2 and ZnO in various butanols. An essential feature of the technique was that suspensions were prepared of 1 g of powdered ZnO or TiO_2 (the same materials as used for on-line mass analyses but not activated «in vacuo») in 20 ml of liquid alcohol which was previously dried over freshly dehydrated molecular sieve. Suspensions were placed in a cylindrical Pyrex photoreactor having a sintered disc at one end and a purge gas, which was either N_2 or O_2 saturated with the vapour of the butanol under investigation, was forced through this fritted disc at a carefully controlled flow rate of 40 ml min^{-1} . This purge gas served a triple purpose: *firstly*, it maintained the catalyst particles in suspension; *secondly*, it ensured that the suspension was continuously deaerated or oxygenated when N_2 or O_2 respectively was the purge gas and *thirdly*, it swept out vapours of reactant alcohol, plus any product, and carried them to a gas-sampling loop for analysis by the Pye 104 Gas Chromatograph.

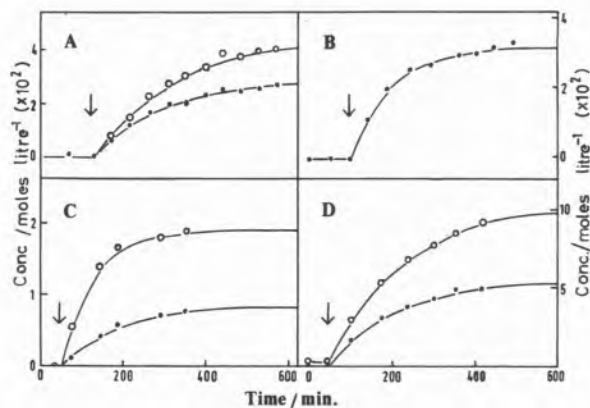


Fig. 3

Photoassisted growth of products detected by gas chromatography from uv-illuminated interfaces between TiO_2 and oxygenated liquid butanols.

- A – Isobutyraldehyde (upper trace) and Acetone (lower trace, X 10) from isobutanol
 B – Acetone from *tert*-butanol
 C – Acetaldehyde (upper trace) and propionaldehyde (lower trace X 10) from 2-butanol (Methyl ethyl ketone was not fully resolved from parent alcohol)
 D – *n*-Butyraldehyde (upper trace) and propionaldehyde (lower trace X 10) from *n*-butanol

Figure 3 summarises the growth of major photoproducts which were detected in the gas phase by this technique, using oxygen as the

purge gas and identical illumination of suspension of TiO_2 in isobutanol, *sec*-butanol, *t*-butanol or *n*-butanol. The output of a Hanovia 500 UVS lamp filtered by Pyrex (i.e. $\lambda > 300 \text{ nm}$) was used and the observed process undoubtedly involved photooxidation of the alcohol on the illuminated metal oxide surface, since test experiments showed that no detectable photoproducts were obtained unless TiO_2 (or ZnO), oxygen, alcohol and illumination were all simultaneously present. (A similar conclusion has very recently been published by Cundall et al. (1) for acetone formation from illuminated suspensions of TiO_2 in liquid isopropanol). Figure 3 illustrates that in such conditions, the following photoassisted conversions were readily observed: *t*-butanol \rightarrow acetone as the sole major product; isobutanol \rightarrow (isobutyraldehyde + acetone) as the only two major products; and *sec*-2-butanol to (methyl ethyl ketone + acetaldehyde) as major products but with significant yield of propionaldehyde. These observations showed that, for the liquid alcohols in the presence of oxygen, cleavage of $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ bond was a major feature of all the photoassisted processes on the surfaces of ZnO and TiO_2 . Further confirmation of this pattern of photoassisted bond cleavage in isobutanol and *sec*-2-butanol was obtained at C.N.R.S. Laboratoire, No. 231, Villeurbanne utilising a gas chromatographic system in which alcohol vapour at various pressures was carried through the illuminated rutile powder by a carrier stream 80% helium with 20% oxygen (17). Test experiments with that system established that ketone products of photoassisted dehydrogenation did not undergo further photodehydration over TiO_2 but that aldehydic products degraded readily to the next lowest homologue.

Since the gas chromatographic technique employed with liquid alcohols was essentially a flow photoreactor, the shape of the plots in figure 3 depicts the attainment of a photostationary state for various products in each system at illumination times ca. 4-5 hr. In the photostationary state, rate of photoassisted product formation was equal to the rate at which vapour of the product was swept out of the system by the flow of gaseous oxygen. Values shown in table 1, part C, for rates of photoassisted formation of each product at its photostationary state were derived from the experimental data by calibration runs which involved sweeping the appropriate product from liquid solutions containing it at known various mole fractions in the parent alcohol. These data establish clearly that, unlike the photo processes described in Part 1 of this paper in the absence of oxygen, photoassisted processes at the interface between uv illuminated TiO_2 or ZnO with oxygenated liquid alcohols were NOT limited to very small extent of reaction. The data show, rather, that photoassisted dehydrogenation and photoassisted cleavage of the $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ bond continued as long as illumination lasted in the presence of oxygen. It seems reasonable to conclude, therefore, that these processes proceed on different and more abundant surface locations than those described in Part 1. Oxygen must also be intimately involved in the more abundant surface locations activated by illumination. Within this framework, an acceptable mechanism for the observed extensive photodehydrogenation can be based on dehydrogenation at O^- species produced from chemisorbed oxygen in similar manner to that demonstrated above with N_2O . A second photoassisted mechanism satisfying the criterion of intimate involvement of molecular oxygen must, however, operate in these systems, since photoproducts, such as acetaldehyde from isopropanol or from 2-butanol, could not originate from initial photodehydrogenation and subsequent secondary photodegradation. (Recall that ketones were shown not to photodegrade in the conditions

used). This second mechanism should, therefore, be capable of effecting cleavage of $C_{\alpha}-C_{\beta}$ bond but appeared unlikely to proceed via dehydration and subsequent photo-oxidative cleavage of any resultant olefine, since test experiments with olefines indicated negligible photooxidation in conditions of our experiments.

Table 1
Products from elimination reactions of alcohols catalysed by ZnO and TiO₂ at room temperature

A. Products thermally desorbed from Alcohol Vapour/Metal Oxide Interfaces

Metal Oxide	Alcohol (A)	Product (A-H ₂ O) ^(d)	Yield ^(a) (A-H ₂) ^(d)	H ₂	Desorption Temperat.
ZnO	(CH ₃) ₃ COH	1.6 x 10 ¹⁵	—	—	20 °C
»	»	4.3 x 10 ¹⁷	—	—	20-350 °C
TiO ₂	»	2.2 x 10 ¹⁸	—	—	»
»	C ₂ H ₅ OH	5.1 x 10 ¹⁷	3.5 x 10 ¹⁷	1.6 x 10 ¹⁶	»
»	N ₂ O+C ₂ H ₅ OH	1.6 x 10 ¹⁷	8.1 x 10 ¹⁷	5.3 x 10 ¹⁵	»
ZnO	C ₂ H ₅ OH	1.3 x 10 ¹⁷	3.8 x 10 ¹⁶ (c)	4.6 x 10 ¹⁷	»
»	N ₂ O+C ₂ H ₅ OH	8.6 x 10 ¹⁶	7.0 x 10 ¹⁶ (c)	3.8 x 10 ¹⁷	»

B. Photoassisted products detected by on-line Mass Analysis from Vapour/Solid Interfaces

Metal Oxide	Alcohol (A)	Product (A-H ₂ O)	Yield ^(a) (A-H ₂)	(A-CH ₄) ^(d)
ZnO	(CH ₃) ₃ COH	4.5 x 10 ²⁰	—	7.5 x 10 ¹⁹
TiO ₂	»	1.6 x 10 ²⁰	—	3.4 x 10 ¹⁹
ZnO	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)OH	—	4.4 x 10 ¹⁹	—
TiO ₂	»	9.1 x 10 ¹⁸	7.1 x 10 ¹⁹	—
ZnO	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	—	4.5 x 10 ¹⁹	—
TiO ₂	»	—	6.7 x 10 ¹⁹	—

C. Rates of photoassisted Product Formation from Oxygenated Liquid Alcohol/Metal Oxide Interfaces

Metal Oxide	Alcohol (A)	Rate of product formation ^(b)	
		(A-H ₂)	Other product
TiO ₂	Isobutanol	1.6 x 10 ¹⁷	1.3 x 10 ¹⁶ (CH ₃) ₂ CO
ZnO	»	1.1 x 10 ¹⁷	3.1 x 10 ¹⁶ »
TiO ₂	t-butanol	—	1.8 x 10 ¹⁷ (CH ₃) ₂ CO
ZnO	»	—	2.2 x 10 ¹⁶ »
TiO ₂	sec-butanol	—	3.9 x 10 ¹⁷ CH ₃ CHO, 3.7 x 10 ¹⁵ CH ₃ CH ₂ CHO
ZnO	»	—	1.1 x 10 ¹⁶ » 3.3 x 10 ¹⁵ CH ₃ CH ₂ CHO
TiO ₂	n-butanol	2.4 x 10 ¹⁷	2.5 x 10 ¹⁶ CH ₃ CH ₂ CHO
ZnO	»	2.2 x 10 ¹⁷	1.2 x 10 ¹⁶ »

a) Limiting yield expressed as molecules m⁻² of metal oxide.

b) Rate expressed as molecules m⁻² min⁻¹.

c) Detected as CO₂ + butadiene + methyl acetylene + propane.

d) (A-H₂O), (A-H₂) and (A-CH₄) represent alcohol dehydration, dehydrogenation and demethylation products respectively.

ACKNOWLEDGEMENT

Financial support from A.F.O.S.R. (U.S.A.) is acknowledged, together with maintenance grants to KH and DJM by the Department of Education of the Irish Government.

REFERENCES

1. R. B. CUNDALL, R. RUDHAM and M. S. SALIM, J. C. S. Farad. Trans., 1, 72, 1642 (1976).
2. R. I. BICKLEY and F. S. STONE, J. Catalysis, 31, 389, 398 (1973).
3. J. CUNNINGHAM, E. FINN and N. SAMMAN, Farad. Disc. Chem. Soc., 58, 160 (1975).
4. J. CUNNINGHAM and P. MERIAUDEAU, J. C. S. Farad. Trans., 1, 72, 1499 (1976).
5. D. McARTHUR, H. BLISS and J. BUTT, J. Catalysis, 28, 183 (1973).
6. H. PINES and J. MANASSEN, Adv. Catal., 16, 49 (1966).
7. H. CHON and D. PRATER, Discussions Farad. Soc., 41, 380 (1966).
8. J. CUNNINGHAM and A. L. PENNY, J. Phys. Chem., 78, 870 (1974).
9. S. COLUCCIA, M. DEANE and A. J. TENCH, Proc. 6th Internat. Congr. on Catalysis (London 1976), Preprint A9.
10. J. J. HOPFIELD, J. Phys. Chem. Solids, 10, 110 (1959).
11. P. NITA and R. H. SCHULE, J. Phys. Chem., 79, 1 (1975).
12. J. A. WARMAN, J. Phys. Chem., 72, 52 (1968).
13. A. G. HARRISON and K. R. JENNINGS, J. C. S. Farad. Trans., 1, 72, 1601 (1976).
14. K. ATHERTON, G. NEWBOLD and J. A. HOCKEY, Discussions Farad. Soc., 52, 33 (1971).
15. J. A. BECKER and C. D. HARTMAN, J. Phys. Chem., 57, 157 (1953).
16. N. B. WONG, B. Y. TAARIT and J. LUNSFORD, J. Chem. Phys., 60, 2148 (1974).
17. A. WALKER, M. FORMENTI, P. MERIAUDEAU and S. J. TESCHNEK, J. Catalysis, 50, 237 (1977).

RESUMO

Estudou-se nas interfaces Vapor/Sólido e Líquido/Sólido a natureza dos «centros activos» das superfícies de ZnO e TiO₂, que desidratam e/ou desidrogenam álcoois alifáticos C₂-C₄ à temperatura ambiente. Os estudos com um fotorreator dinâmico revelaram uma desidrogenação fotoassistida semelhante de extensão muito limitada nas interfaces do ZnO ou TiO₂ iluminados com álcoois primários ou secundários. Os resultados mostraram-se consistentes com a activação pela iluminação dos centros O²⁻ não saturados coordenativamente. Os efeitos de adição de N₂O estão de acordo com este modelo e com a tentativa de identificação de centros com iões metálicos não saturados coordenativamente como centros ácidos de Lewis para desidratação. Nas interfaces iluminadas com álcoois líquidos na presença de oxigénio não foi detectada nenhuma desidratação significativa fotoassistida, mas verificou-se fotodesidrogenação contínua acompanhada por uma clivagem fotoassistida da ligação C_α-C_β em relação a -OH.

DISCUSSION

J. HERRMANN : I just want to make a short comment on Professor Cunningham's work. The species O^- adsorbed is presented as an active intermediate in photooxidation. He is working at low pressure because of the mass-spectrometry source. We have shown by photoconductivity that on TiO_2 , when oxygen is gradually pumped off, from the 2 species O_2^- and O^- present in the adsorbed phase at high pressure, only O^- remains at low pressures ($P_{O_2} < 10^{-2}$ torr). Therefore, we agree with Professor Cunningham that O^- can be seriously considered as an active intermediate in photooxidative properties of metal oxides in his conditions.

J. CUNNINGHAM : I am happy to know that Dr. Hermann's results support our view that monatomic oxygen species, such as O^- , can play an important role in photo-initiated processes on the TiO_2 surface in well-defined conditions and particularly at low pressures.

G. MUNUERA : What are the main differences do you find between ZnO and TiO_2 in yours experiments under illumination ?

J. CUNNINGHAM : In response to Professor Munuera's question as to the nature of differences we observed between photo effects on TiO_2 and ZnO, I would reply that for the uv-illuminated *Alcohol/TiO₂* and *Alcohol/ZnO* interfaces, any differences were of degree than of kind. Thus similar oxidation products and dehydrogenated products were obtained from the two systems but there were some differences in relative amounts of the two processes

over ZnO than over TiO_2 .

One factor which does differ however is the greater extent to which a vacuum-activated ZnO lattice can be photolysed by photons at 254 nm than TiO_2 surfaces activated in vacuum at 350-400 °C in similar conditions.

J. PAJARES : My question to Professor Cunningham is relative to the catalytic effect of the O^- species when oxygen is added in the feed over ZnO. From my experience studying oxygen chemisorption on indium doped ZnO by using a dual A. C. Hall effect apparatus, I found that under 160 °C is the O_2^- the adsorbed dominant specie and the specie O^- dominates the adsorption above 230 °C. What is the opinion of Prof. Cunningham on this apparent discrepancy ?

J. CUNNINGHAM : In response to Dr. Pajares, I would agree certainly that the numbers of each type of the oxygen anion radicals, O_2^- or O^- , present on the surface of various zinc oxides depend in a complex manner upon: the manner of forming the oxygen species on the surface; the number of electrons within the zinc oxide; and upon the temperature and oxygen pressure at the surface. Thus I would agree with you that a mixture of O_2^- and O^- can exist upon indium doped zinc oxide exposed to various oxygen pressures at temperatures 200-400 °C. That represents at least a pseudo-equilibrium situation and will differ drastically from the photostationary [O^-] caused by UV in our work or in the recent study by Lunsford and Wong when high short-lived concentrations of exposed O^- species were produced by chemisorbing N_2O .

E. P. YESODHARAN

V. RAMAKRISHNAN

J. C. KURIAKOSE

Department of Chemistry
Indian Institute of Technology
Madras
INDIA

PHOTOCATALYSED REACTIONS OF BENZHYDROL ON ZINC OXIDE

REACÇÕES FOTOCATALISADAS DO BENZIDROL SOBRE ÓXIDO DE ZINCO

Hydrogen peroxide and benzophenone are formed in the photocatalysed reactions of benzhydrol on zinc oxide. Oxygen, either in solution or on the surface or both is essential for the reaction when the zinc oxide suspension is irradiated with 3650 Å wavelength radiation. A small induction period in the reaction can be eliminated by the addition of small amounts of benzophenone. The reaction is faster in acetonitrile than in cyclohexane. Hydrocarbons like naphthalene and phenanthrene are found to have a strong inhibiting effect on the activity of the catalyst while benzene and fluorene are less effective as inhibitors. Adsorbed water enhances the activity of zinc oxide. It is suggested that O_2^- is the species responsible for the reaction. A mechanism consistent with the observations is proposed and discussed along with other relevant aspects.

1. INTRODUCTION

The mechanism of the interaction of oxygen with a zinc oxide surface has aroused considerable interest in the context of the electrical and optical properties of this oxide. In order to obtain information to correlate the surface properties and the electronic structure, the effect of irradiation on the interactions on a zinc oxide surface has been studied by many authors (1-4). The nature of the adsorbed oxygen species as well as its role in the photooxidation reactions of organic substrates has been investigated in detail. The participation of O_2^- , present on the surface of irradiated zinc oxide has been postulated in the case of the oxidation of isopropanol as well as phenols in aqueous suspensions of the catalyst (5, 6). In the case of isopropanol, besides acetone in varying amounts, depending on the experimental conditions, a low and constant concentration of hydrogen peroxide is always found. Under similar conditions benzylalcohol yields benzaldehyde, toluene and hydrogen peroxide (7). Without the presence of oxygen no reaction is detectable, either in the dark or with irradiation. It is assumed that the reaction gets initiated by an O_2^- ion followed by a possible radical reaction occurring without the influence of zinc oxide. The present work is an extension of our earlier work on «heat and light induced activation of oxides», with a view to establish the nature of photocatalysed reactions of benzhydrol as well as the effect of solvent and the structure of the alcohol on the reaction. The role of adsorbed water in the photocatalysed reactions of various alcohols is also investigated.

2. EXPERIMENTAL

The light source used in all the experiments is a Hanovia high pressure quartz mercury arc. Radiations above 3800 Å are not absorbed by zinc oxide as is revealed by its reflectance spectrum. The lamp is mounted horizontally above a mechanical shaker and provided with an aluminium foil shade to reflect the light downwards. The reaction vessel consists of a pyrex tube with an opening for introducing the solids and liquids and a small side tube for bubbling gases. This is provided with two outer jackets, the inner one to be used for taking external filters such as copper sulphate solution and the outer one for circulating water at the desired temperature. 0.35 gm of the catalyst and 30 ml of the liquid under investigation are taken in the reaction vessel which is then closed and clamped to the platform of the mechanical shaker and shaken throughout the experiments. Samples were removed from the reaction vessel at various intervals and analysed.

Almost all types of commercially available zinc oxide samples were found equally active as photocatalysts and hence used as such. The solvent acetonitrile is purified by the well known standard method and checked by gas chromatography. The benzhydrol (reagent grade) was recrystallised from ethyl alcohol (8). The resulting white crystals had a melting range 65-66 °C. Benzophenone also was recrystallised from ethylalcohol (9) (m.p. = 47-48 °C). Naphthalene, phenanthrene and fluorene were found pure by melting point and used as received.

The estimation of hydrogen peroxide was done by iodometry (10). Benzophenone is determined by gas chromatography using a carbowax column with hydrogen as the carrier gas and a column temperature of 210 °C.

3. RESULTS

The products of the photocatalysed reaction of benzhydrol are hydrogen peroxide and benzophenone. The product yield increases with increase in the weight of the catalyst to reach a steady value. This may be because with increase in the quantity of the catalyst, the amount of light absorbed also increases until enough zinc oxide is present to spread completely and uniformly in the reaction vessel to absorb the maximum amount of light. Further addition of zinc oxide may increase only its depth and since light does not reach the interior of the catalyst bulk, it is not effective. This is further confirmed by the observation that, the bigger the reaction vessel, the higher the limiting amount of the catalyst.

The reactions were carried out in an acetonitrile medium. The effect of concentration of the alcohol on the formation of hydrogen peroxide is given in fig. 1. At higher concentrations, the peroxide

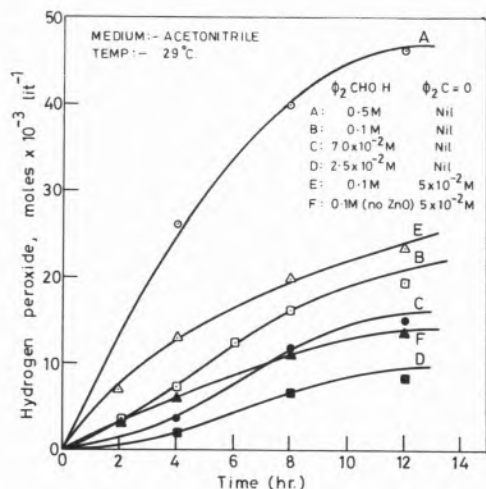
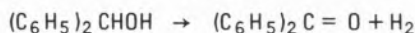


Fig. 1

Effect of concentration of benzhydrol and benzophenone on the formation of H_2O_2

goes on increasing with time and levels off later. But at lower concentration regions there is an induction period followed by a steady rise in the amount of hydrogen peroxide. Surprisingly, the amount of benzophenone was less than that of hydrogen peroxide. Since all the hydrogen required for hydrogen peroxide comes from benzhydrol by its dehydrogenation as



both the ketone and the peroxide should be formed in more or less equal amounts. This suggested that some other process involving benzophenone also is taking place simultaneously. The initial induction period also points to the fact that, the products of the reaction can accelerate it, resulting in the generation of more hydrogen peroxide. This is understandable since benzophenone itself under photochemical conditions interacts with benzhydrol forming benzpinacol and hydrogen. Considerable amount of benzpinacol is, in fact, formed in the system. When benzophenone is added initially to the system the induction period disappears (fig. 1, curve E). At lower concentrations of benzophenone, the formation of hydrogen peroxide depends on its concentration (fig. 2) and at higher

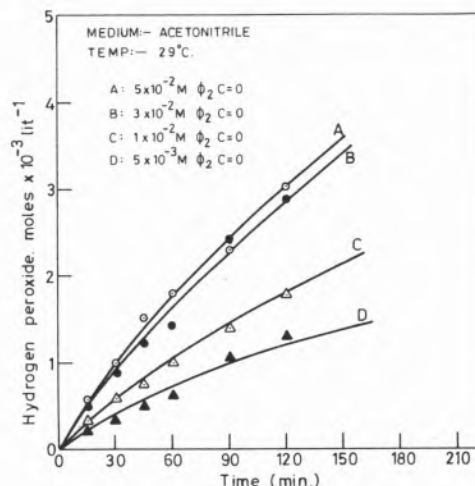


Fig. 2

Influence of concentration of benzophenone on the reaction sensitized by it in 0.1 M benzhydrol

concentrations, the reaction is almost independent of it. This agrees with the observation that initially added benzophenone enhances the rate first and exerts no more influence towards the later stages of the reaction (fig. 1, curves B and E).

Formation of benzpinacol has already been shown (8, 11) to proceed through the triplet of benzophenone interacting with a ground state benzhydrol molecule. Hence, if a substance which quenches this excited state is added to the reaction mixture, the observed selfacceleration of the reaction should disappear. Naphthalene, a well known quencher of the triplet state is thus initially introduced to the system. But surprisingly not only the benzophenone sensitized reaction, but the zinc oxide catalysed reaction also is suppressed considerably (fig. 3). The effect of various additives on the formation of hydrogen peroxide from benzhydrol is given in fig. 4. Phenanthrene with energy levels similar to that of naphthalene is

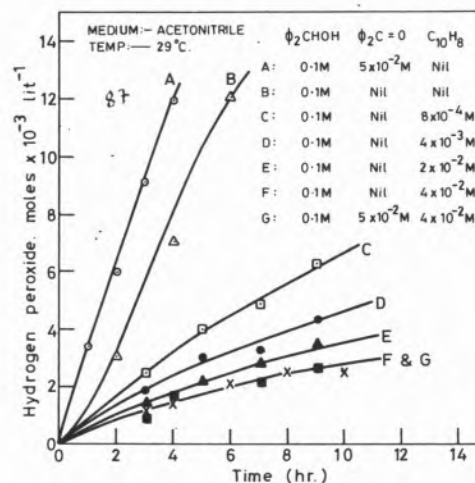


Fig. 3

Influence of naphthalene on the photocatalysed reactions and benzophenone sensitized reactions of benzhydrol on ZnO

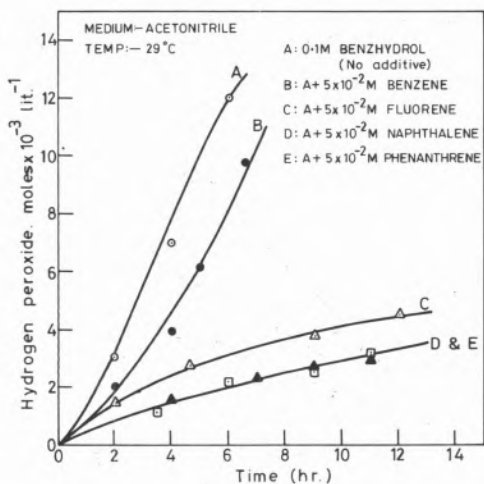


Fig. 4

Effect of additives on the photocatalysed reactions of benzhydrol on ZnO

as effective as the latter. Fluorene and benzene are found to be less effective, the latter being very weak as a quenching agent. It looks as though there is some correlation between the triplet energy of these hydrocarbons and their efficiency for inhibition. The higher the energy, the less is the efficiency. The percentage of inhibition caused by the various hydrocarbons estimated by observing the extent of reaction after an interval of 6 hours is correlated to their triplet energies in fig. 5. When they are taken externally the photoreaction

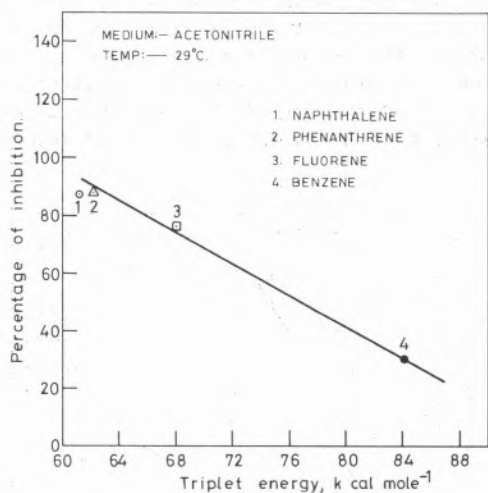


Fig. 5

Percentage inhibition caused by hydrocarbons as a function of their triplet energies

goes unaffected. Hence they are not acting as mere filters when taken internally. The photocatalysed reaction of benzylalcohol also is suppressed by naphthalene.

It is observed that the reaction is faster when small quantities of water is introduced into the system when acetonitrile is the medium. Zinc oxide, the catalyst in this case, when subjected to infra red

spectral analysis showed a broad peak corresponding to adsorbed water. The photocatalysed reactions of benzhydrol, benzylalcohol and isopropanol are found to yield higher amounts of hydrogen peroxide and the carbonyl compound, on zinc oxide, when small amounts of water are initially added (fig. 6 and 7). A sample of zinc oxide dried at 400 °C for 3 hours had a lower activity than the commercially available one. The higher yield of hydrogen peroxide compared to the aldehyde or the ketone is understandable, since water itself, when irradiated over zinc oxide gives the peroxide which does not decompose to any great extent if organic stabilizers are present.

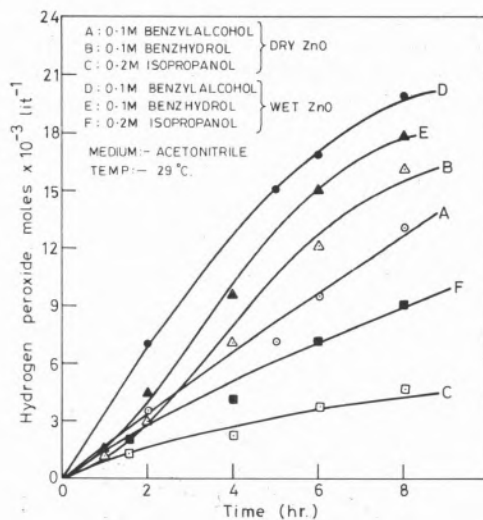


Fig. 6

Influence of traces of water on the photocatalytic activity of ZnO - Formation of H₂O₂

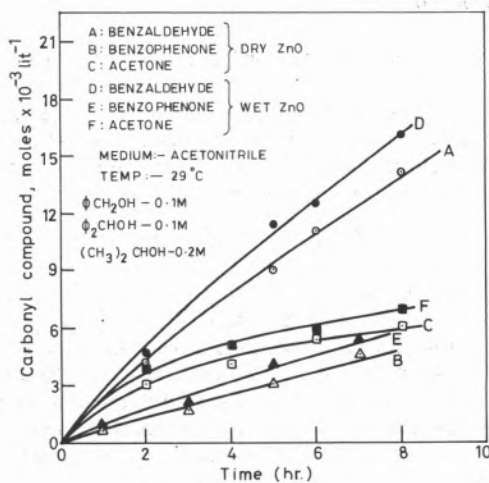


Fig. 7

Influence of traces of water on the photocatalytic activity of ZnO - Formation of carbonyl compounds

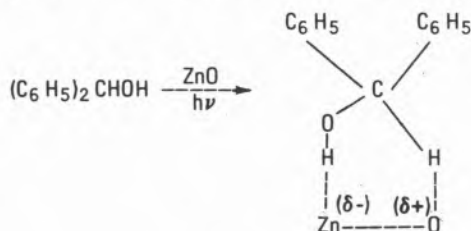
4. DISCUSSION

According to the interpretation of several workers (12, 13) the formation of hydrogen peroxide at irradiated zinc oxide surfaces involves the reduction of molecular oxygen. ESR studies made by Sancier (14) have revealed that oxygen has indeed already trapped the conduction electrons of zinc oxide in the dark. But benzhydrol fails to undergo any reaction in the dark in the presence of zinc oxide showing that light must produce an excited state of oxygen and not merely an electron transfer to oxygen. Since the reactions do not take place either in the dark, or in the presence of light in the absence of oxygen, both light and oxygen are essential for the reaction. Similarly, with oxygen, but without the catalyst no photooxidation is observed. Therefore, the conditions which have to be fulfilled for the reaction are simultaneous presence of zinc oxide, oxygen and ultra-violet irradiation.

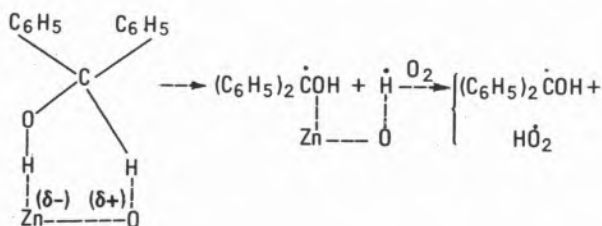
Oxygen may give rise to different species such as O^{2-} (ads), O^- (ads), O_2^- (ads), etc. when adsorbed on a solid catalyst (1, 15, 16). Other species like O_2^* , O , O^{*-} , O_2^{*-} , O^- , etc. may also be formed on the surface of a photocatalyst. For reasons given earlier (5), O^- cannot be the active species. Barry and Stone (17) have reported exchange of isotopic oxygen on zinc oxide at room temperature in the dark. This exchange must take place through dissociated oxygen and hence atomic oxygen as the active species can also be excluded. The species that is stable at room temperature only (18, 19) and therefore weakly fixed to the solid is O_2^- . Hence O_2^- either in the ground or in the excited state could be the active species for the reaction. Calvert et al. (13) have ruled out other excited species of oxygen as possible intermediates. Taking all these factors into consideration two possible mechanisms can be proposed for the present reaction.

SCHEME 1

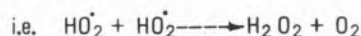
When the catalyst is illuminated, the Zn-O bonds are excited and loosened. As a result there is a relative shift of bond electron towards the zinc atom (2). Thus an adsorption where the cationic hydrogen bridge is formed between the alcoholic oxygen of the benzhydrol and zinc atom, now electron-enriched, can be envisaged as



The anionic bridge is formed between the carbon atom of the benzhydrol and the electron exhausted excited oxygen of the surface. Subsequently,



$(C_6H_5)_2\dot{C}OH$ can easily lose a hydrogen atom to give $(C_6H_5)_2C=O$. The $H\dot{O}_2$ radicals can combine in the presence of a third body forming H_2O_2 .

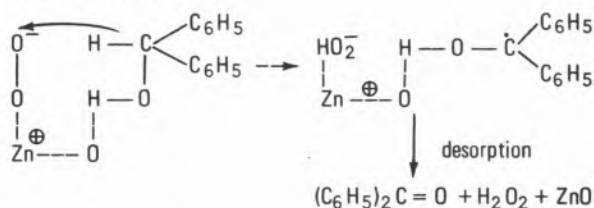


The radical $(C_6H_5)_2\dot{C}OH$ can compete with this reaction leading to the formation of benzophenone.

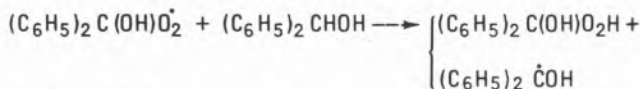


SCHEME 2

If O^- , formed by the donation of an electron to the adsorbed oxygen from the conduction band of illuminated zinc oxide is the active species, a polar solvent should favour the reaction. In fact in a polar solvent like acetonitrile, the reaction is much faster, suggesting the intermediacy of a polar intermediate. Hence a second scheme of reaction may be proposed as:

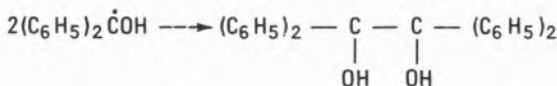
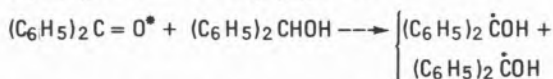
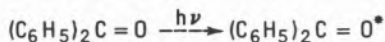


Another possibility where, a $(C_6H_5)_2COH$ radical interacts with a molecule of oxygen and gives rise to the observed products cannot be ruled out.



Of the two mechanisms proposed, scheme 2 is more probable in the present case because it explains the role of a polar solvent in the reaction.

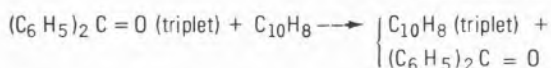
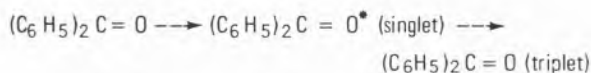
Once the benzophenone is formed in the reaction it gets photoexcited under the influence of the absorbed light and converts to the long lived triplet by a highly efficient intersystem crossing (11, 20). These triplet molecules can abstract hydrogen from benzhydrol in a rate determining step forming two free radical species which dimerise to give benzpinacol.



This will result in the disappearance of benzophenone. But hydrogen and hence hydrogen peroxide will go on accumulating.

The behaviour of benzophenone can be understood from the effect of its concentration on hydrogen peroxide formation (fig. 2). At

lower concentrations the reaction depends on benzophenone. But in the higher concentration regions (of the order of 2×10^{-2} M and above) it is independent of the concentration of the ketone. When a sufficient amount of benzophenone is formed from benzhydrol dehydrogenation the rate is equal to that in the case of initially added benzophenone. Moreover, the benzpinacol formed in the system will occupy the surface of the catalyst depriving the alcohol from access to the surface, thus suppressing the catalysed reaction. Naphthalene is a well known quencher for the first excited triplet of benzophenone (21, 22) and hence to its photoreduction to benzpinacol. The activity of zinc oxide is found to be suppressed to a great extent by naphthalene. This is further confirmed by the inhibition of the reactions of benzylalcohol under similar conditions. The mechanism by which naphthalene quenches the photoreduction of benzophenone is well established (22) as



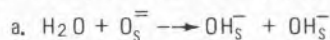
This is possible since the triplet energy of naphthalene is 60 kcal mole⁻¹ whereas that for benzophenone is 70 kcal mole⁻¹. The quenching through singlet-singlet energy transfer can be ruled out since the excited singlet of naphthalene lies at a higher energy level than that of benzophenone. Oxygen also is reported (22) to be a quencher for the reaction. But from the observations we have made it is seen that naphthalene is more efficient as a quencher than oxygen. The solutions used in the reactions were not deaerated and hence oxygen is present both in the dissolved form and the adsorbed state. Still there was a considerable inhibition by naphthalene. The superiority of naphthalene may be due to the fact that oxygen slowly reacts with the benzophenone-benzhydrol system while naphthalene is chemically inert.

The inhibition to the activity of zinc oxide caused by naphthalene can also be explained in a similar manner. One of the major photoeffects on zinc oxide is the transfer of an electron from the valence band to the conduction band which requires about 3.5 eV of energy. The alcohol gets adsorbed by donation of an electron to the valence band. It is possible that zinc oxide in its excited triplet state transfers its energy to naphthalene and becomes deactivated. The suppressing effect decreases as the singlet-triplet gap of the hydrocarbon increases. Thus the quenching effect is in the order naphthalene \approx phenanthrene > fluorene. Anthracene could not be used in these studies since it absorbs 3650 Å. The singlet levels of all these hydrocarbons lie at much higher levels compared to that of zinc oxide. Hence singlet-singlet energy transfer is precluded. The observation that phenanthrene, with a triplet energy similar to that of naphthalene is equally effective as a quencher while fluorene is less efficient and that benzene whose triplet energy is 84 kcal mole⁻¹ which is more than the band gap of zinc oxide is very weak as an inhibitor supports the energy transfer mechanisms.

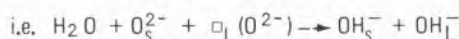
It is also possible to envisage the formation of an exciplex between excited zinc oxide and ground state naphthalene which again is inefficient as a photocatalyst. It is not clear whether excited zinc oxide is in the singlet state or in the triplet state. If this is a triplet, formation of « $3ZnO^* - \text{hydrocarbon}$ » exciplex must be considered. On the other hand if it is a singlet, « $1ZnO^* - \text{hydrocarbon}$ »

exciplex formation should be the cause of inhibition. The possibility of naphthalene getting adsorbed on the catalyst resulting in the nonavailability of sites for dehydrogenation is unlikely since the different hydrocarbons show different inhibiting efficiency. Yet another possibility of the hydrocarbon scavenging the active species of oxygen and causing the suppression of the photoreaction cannot be ruled out. All these processes could contribute to the quenching effect by the hydrocarbon.

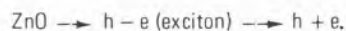
The presence of water on zinc oxide was found to enhance the activity. In the case of TiO₂ many authors have shown (23, 24) that the surface has weakly and strongly bound molecular water and hydroxyl groups created by the dissociative chemisorption of water. This can take place in different ways (25).



b. dissociative chemisorption of water accompanied by annihilation of preexisting surface anion vacancies $\square_L(O^{2-})$.



producing surface OH_s^- and bulk OH_L^- . The hydroxyl groups may be responsible for the enhancement of the rate. The mechanism can be postulated as



The presence of adsorbed oxygen in the dark can cause a space charge to develop at the surface which under illumination favours the movement of photoholes to the surface. Here they become trapped at surface states which in the present case is OH^- ions.



Now the photoelectron is free to participate in the adsorption of oxygen resulting in O_2^- . Thus the presence of water assists in the generation of the active species.

These studies particularly those on the inhibition caused by naphthalene may be of relevance in the electronic theory of photocatalysis. The importance of electronic energy levels cannot be overemphasized when dealing with semiconductors. The energy levels of surface states with respect to the energy bands of the solid will determine whether an adsorbed species will become charged or not and in large part determine the electron exchange (26). Because of the dominant role played by surface state energy levels in the electron exchange process, these levels can be controlling factors in chemical processes such as adsorption and catalysis.

ACKNOWLEDGEMENT

We are grateful to the National Science Foundation (U.S.A.) for financial support. It is a pleasure to record our thanks to Prof. M. C. Markham for all the stimulating discussions.

REFERENCES

1. J. H. LUNSFORD, *Catal. Revs.*, **8**, 135 (1973).
2. F. STEINBACH, «Heterogeneous Photocatalysis», *Topics in Current Chemistry*, **25**, 117 (1972).
3. J. HABER, K. KOSINSKY and M. RUSIEKA, «Photoeffects in adsorbed species», *Disc. Farad. Chem. Soc.*, B-11 (1974).

4. TH. WOLKENSTEIN, Adv. in Catalysis, 23, 157 (1973).
5. J. C. KURIAKOSE and M. C. MARKHAM, J. Catalysis, 1, 498 (1962).
6. M. C. MARKHAM and K. J. LAIDLER, J. Phys. Chem., 57, 363 (1953).
7. E. P. YESODHARAN, V. RAMAKRISHNAN and J. C. KURIAKOSE (in press).
8. W. M. MOORE and M. D. KETCHUM, J. Phys. Chem., 68, 214 (1964).
9. J. N. PITTS JR., R. L. LETSINGER, R. P. TAYLOR, J. M. PATTERSON, G. RECKTENWALD and R. B. MARTIN, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1068 (1959).
10. C. N. CHARI and M. QUERESHI, J. Indian Chem. Soc., 21, 97 (1944).
11. W. M. MOORE, G. S. HAMMOND and R. P. FOSS, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2789 (1961).
12. J. C. KURIAKOSE and M. C. MARKHAM, J. Phys. Chem., 65, 2232 (1961).
13. J. G. CALVERT, K. THEURER, G. T. RANKIN and W. M. McNEVIN, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2575 (1954).
14. K. M. SANCIER, J. Catalysis, 5, 314 (1966).
15. E. R. S. WINTER, Adv. in Catalysis, 10, 196 (1958).
16. G. C. A. SCHUNT, Chim. Ind., 12, 1307 (1969).
17. T. I. BARRY and F. S. STONE, Proc. Roy. Soc. (London), 335 A, 124 (1960).
18. V. L. RAPPORT, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 153, 371 (1963).
19. Y. FUJITA and T. KWAN, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 7, 224 (1959).
20. H. J. BACKSTROM and K. SANDROS, J. Chem. Phys., 23, 2197 (1955).
21. G. S. HAMMOND and J. LEERMAKERS, J. Phys. Chem., 66, 1148 (1962).
22. W. M. MOORE and M. KETCHUM, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1368 (1962).
23. R. I. BICKLEY, G. MUNUERA and F. S. STONE, J. Catalysis, 31, 389 (1973).
24. G. MUNUERA, J. Catalysis, 18, 19 (1970).
25. G. MUNUERA and F. S. STONE, Disc. Farad. Chem. Soc., 52, 205 (1971).
26. S. R. MORISON, Surface Science, 13, 85 (1969).

RESUMO

As reacções fotocatalisadas do benzidrol sobre óxido de zinco dão origem a peróxido de hidrogénio e benzofenona. O oxigénio, quer em solução ou à superfície, ou sob ambas as formas, é essencial para a reacção, quando a suspensão de óxido de zinco é submetida a uma radiação com o comprimento de onda de 3650 Å. Há um pequeno período de indução na reacção que pode ser eliminado pela adição de pequenas quantidades de benzofenona. A reacção processa-se a maior velocidade em acetonitrilo do que em ciclo-hexano. Verificou-se que hidrocarbonetos tais como o naftaleno e o fenantreno têm um efeito fortemente inibidor sobre a actividade do catalisador, enquanto o benzeno e o fluoreno são menos efectivos como inibidores.

A água adsorvida aumenta a actividade do óxido de zinco. Sugere-se que o O_2^- é a espécie responsável pela reacção. Propõe-se e discute-se um mecanismo consistente com os resultados experimentais e com outros aspectos relevantes.

J. CORNEJO
J. M. CRIADO
J. M. TRILLO

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Sevilla

y

Departamento de Química
Universidad de Santander
ESPAÑA

MECANISMO DE LA DESCOMPOSICION DEL ACIDO ACETICO SOBRE OXIDOS DE METALES 3d

MECHANISM OF THE ACETIC ACID DECOMPOSITION ON 3d METAL OXIDES

Se ha estudiado la conversión catalítica del ácido acético en acetona sobre TiO_2 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO , Fe_3O_4 , CoO y NiO , entre $250^\circ C$ y $500^\circ C$. A estas temperaturas los óxidos de cobalto y de níquel se reducen a metales.

Por otra parte, se ha investigado la descomposición térmica de los acetatos respectivos, depositados en forma de una capa delgada sobre los catalizadores, en condiciones tales que el avance de la interfase controlaba la velocidad de reacción.

A partir de los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia para las dos reacciones mencionadas, se concluye que la especie acetato es un compuesto intermedio en la reacción catalítica de descomposición del ácido acético.

Se muestra, asimismo, que el aumento en el poder polarizante del catión activo, teniendo en cuenta su tamaño y configuración electrónica, favorece la reacción catalítica.

1. INTRODUCCION

El estudio de la descomposición de ácidos carboxílicos sobre óxidos metálicos es responsable, en buena parte, del conocimiento sobre la intervención de compuestos intermedios estables en procesos catalíticos heterogéneos.

La conversión del ácido acético en acetona sobre óxidos y carbonatos de metales de los Grupos I y II ocurre a través de la formación de un acetato en la masa (1). En cambio, empleando como catalizadores óxidos de metales tetravalentes — TiO_2 , ZrO_2 y CeO_2 — no se ha observado dicho compuesto en la masa (2). Sobre Cr_2O_3 (3), MnO , ZnO , MgO y CaO (4) se han propuesto mecanismos que implican la intervención de una especie acetato superficial y otra acilcarbonio (CH_3CO).

La acción catalítica de los óxidos de los lantánidos en la conversión del ácido acético se ha relacionado con la energía de atomización de aquellos (5).

Como método para investigar la posible participación de la especie acetato en el mecanismo de la reacción catalítica, se ha hecho uso generalizado de la comparación entre ésta y la reacción de descomposición del acetato correspondiente, preparado en la masa. Dicho método ha sido criticado por J. M. Trillo et al. (6) en un estudio monográfico acerca de la descomposición del ácido fórmico sobre óxidos metálicos.

Las conclusiones que se obtienen en (6) son aplicadas en el presente trabajo al estudio de la descomposición del ácido acético sobre óxidos de metales 3d.

2. METODOS EXPERIMENTALES

La preparación de los óxidos metálicos 3d ha sido descrita en (7).

Se ha seguido la evolución de los catalizadores con su actuación durante la reacción por medio de análisis químico convencional, difracción de rayos X y medidas del área específica.

La actividad de los catalizadores en la reacción del ácido acético se ha estudiado en su sistema dinámico, empleándose nitrógeno como gas diluyente, a una presión parcial de 0,5 atm., a la cual la actividad resultó independiente de la presión. Los productos de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa (CG), usándose una columna de PAR-1. El intervalo de temperatura ha sido $250^\circ - 500^\circ C$ y se alcanzaron tiempos de contacto lo suficientemente bajos como para que la velocidad de reacción fuese independiente de los mismos.

Los acetatos de vanadio, manganeso, hierro, cobalto y níquel se prepararon en forma de una capa delgada sobre los óxidos respectivos, pasando para ello vapor de ácido acético sobre los óxidos en el propio sistema catalítico de reacción mencionado, a temperaturas inferiores a la que en cada caso se observa la formación de carbón por craqueo del ácido. Los acetatos de titanio y cromo no se pudieron obtener por este procedimiento en cantidad apreciable debido a la estabilidad relativa de los mismos. No obstante, con el objeto de comprobar las conclusiones a que se llega en (3), se preparó acetato de cromo en la masa, siguiéndose el procedimiento allí descrito.

La descomposición térmica de los acetatos se ha estudiado por medio de la técnica convencional termogravimétrica (TG) y a través de la de análisis térmico diferencial (ATD). Las medidas de ATD se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno y con una trampa de nitrógeno líquido, examinándose la evolución de los productos

gaseosos con el tiempo por cromatografía gaseosa. Para las medidas de TG se ha utilizado una electrobalanza, en atmósfera de nitrógeno (150 mm de presión) y recogiendo los productos condensables a la temperatura del nitrógeno líquido.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La descomposición catalítica del ácido acético sobre los óxidos metálicos 3d citados ocurre a través de la formación de acetona, como única reacción hasta una cierta temperatura, por encima de la cual por craqueo se producen una gran variedad de productos, observándose al mismo tiempo la formación de carbón sobre el catalizador. Dicha temperatura disminuye desde el TiO_2 (480 °C) hasta el Ni (325 °C). Los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia se incluyen en la tabla 1, excepto para los catalizadores con actividades demasiado pequeñas, por debajo de las temperaturas de envenenamiento mencionadas.

Tabla 1

Parámetros cinéticos para las reacciones de conversión catalítica en acetona del ácido acético y descomposición térmica de los acetatos correspondientes

Catalizadores	Cetonización del CH_3COOH		Descomposición de acetatos	
	E (kcal/mol)	A ($mol.cm^{-2}.s^{-1}$)	E ($kcal/mol^{-1}$)	A ($molec.cm^{-2}.s^{-1}$)
TiO_2 (anatasa)	25 ± 2	$3,6.10^{21}$	—	—
MnO	41	$1,2.10^{29}$	42 ± 2	$3,6.10^{29}$
Fe_3O_4	21	$2,5.10^{19}$	20	$9,2.10^{19}$
Co	27	$1,2.10^{25}$	27	$6,5.10^{24}$
Ni	—	—	20	$5,6.10^{20}$

En cuanto al estudio de descomposición térmica de las sales, las fases sólidas residuales correspondientes a los acetatos preparados en forma de capa delgada sobre los óxidos resultaron ser: V_2O_3 , MnO, Fe_3O_4 ($\gamma-Fe_2O_3$), Co y Ni, respectivamente. En el caso del acetato de cromo en la masa se obtuvo Cr_2O_3 . Los estudios simultáneos de ATD y CG han demostrado que los productos gaseosos principales, CH_3COCH_3 y CO_2 , de la descomposición de las sales mencionadas en primer lugar, anhidras, permiten comparar los parámetros cinéticos de dichas reacciones de descomposición con los correspondientes a la conversión en acetona del ácido acético sobre los respectivos óxidos. En la figura 1 se muestran, a título de ejemplo, los resultados para el óxido de manganeso; los picos a temperaturas inferiores a 150 °C corresponden a sucesivas deshidrataciones, siendo el que se observa a unos 300 °C producido por la descomposición de la sal anhidra.

En la figura 2 se representan, por otra parte, los datos experimentales de ATD y CG pertenecientes a la descomposición térmica del acetato de cromo preparado en la masa. Se trata de una reacción muy compleja en este caso, de modo que la energía de activación que se calcula en (3), a partir del CO_2 producido como producto primario exclusivamente de la conversión en acetona, debe ser

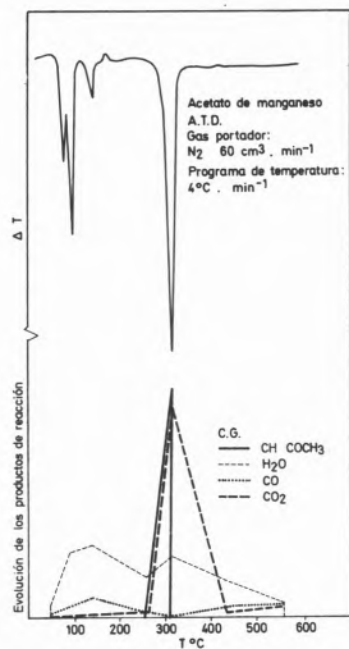


Fig. 1

Diagramas de ATD y CG obtenidos simultáneamente para la descomposición del acetato de manganeso

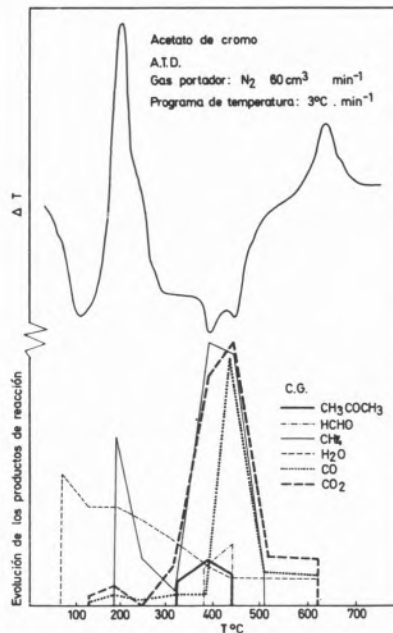


Fig. 2

Diagramas de ATD y CG obtenidos simultáneamente para la descomposición del acetato de cromo

erróneo. Este hecho anula, a juicio de los autores del presente trabajo, la conclusión establecida en (3) de que la descomposición del ácido acético sobre el óxido de cromo no tiene relación con la descomposición a acetona del acetato.

El factor de frecuencia y la energía de activación para la descomposición térmica de los acetatos, preparados sobre los óxidos, se han calculado, por una parte, a partir de la variación de la posición de los picos en el diagrama de ATD con la velocidad lineal de calentamiento de la muestra, según el método descrito en (8). Los valores resultantes se incluyen en la tabla 1, excepto para el acetato de vanadio, pues dicha sal es muy volátil, incluso a temperaturas muy bajas.

Dichos valores se han reproducido empleándose el método de TG convencional. El mecanismo de descomposición hallado ha sido del tipo de Polanyi-Wigner, consistente en un periodo inicial de nucleación en la superficie de las partículas, seguida del avance hacia el interior de la interfase fase residual-acetato. No fué preciso hacer uso de las ecuaciones desarrolladas por Hume y Colvin (9), pues el área de la interfase se mostró aparentemente constante durante buena parte de la reacción, lo cual es explicable si se tiene en cuenta el pequeño grosor de la capa de acetato en comparación con el diámetro total de la partícula.

Según se expresa en (10), la energía de activación para la descomposición endotérmica de sólidos es aproximadamente igual, en general, al cambio de entalpía medio de la reacción, si los reactivos y productos se consideran en sus estados normales respectivos. Además, siempre que los datos experimentales permiten la aplicación de la ecuación de Polanyi-Wigner, tomando nula la entropía de activación, se obtienen valores del factor de frecuencia en el intervalo de 5×10^{11} a 10^{14} , los cuales implican V_{\max} razonables para un sólido Debye, o kT/h para el caso de una dimensión.

Los productos finales de descomposición de las sales con oxianiones son normalmente un óxido y un gas. Aunque el curso de la reacción puede ser más o menos complicado, especialmente si la valencia del catión es variable, se ha discutido extensamente la influencia de la naturaleza de aquél sobre la estabilidad de la sal, en términos de entalpía de reacción, energía reticular y tamaño iónico (11, 12, 13). K. H. Stern (14) ha hallado una correlación entre la entalpía de descomposición y los valores de $r^{1/2}/Z^*$ del catión, (siendo r el radio y Z^* la carga nuclear efectiva calculada por aplicación de las reglas de Slater) para diversas oxisales — sulfatos, carbonatos, nitratos y fosfatos — de un grupo numeroso de metales de pretransición, transición y B.

En la figura 3 se representa la energía de activación para la conversión en acetona del ácido acético sobre los óxidos 3d preparados frente a los valores $r^{1/2}/Z^*$ para el catión componente del catalizador. Se han incluido los valores pertenecientes a diversos óxidos de elementos lantánidos, medidos en (15). Las desviaciones que se observan para el hierro, cerio e terbio corresponden a elementos cuyo estado formal verdadero de oxidación durante la reacción catalítica podrían haber sido tres, cuatro y dos, respectivamente. Aparte de la analogía con la descomposición de las sales, la figura 3 permite llegar a la conclusión de que la reacción catalítica de conversión en acetona del ácido acético se favorece con el incremento del poder polarizante del catión.

Una correlación lineal análoga a la mostrada en la figura 3 se obtiene representando los valores (17) para la energía de activación de la reacción de deshidratación del ácido fórmico sobre los óxidos metálicos 3d.

Por último, de los valores del factor de frecuencia incluidos en la tabla 1, algunos se hallan por debajo incluso del límite inferior indicado en (10), al referirlos a s^{-1} . Ello puede explicarse por una

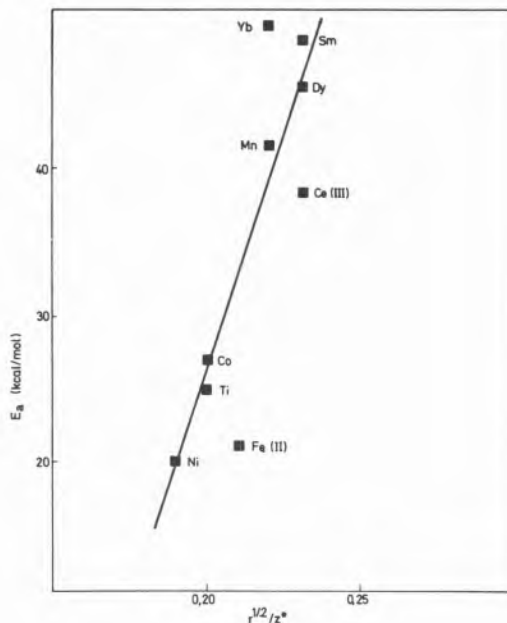


Fig. 3

Energía de activación para la conversión en acetona del ácido acético frente a los valores de $r^{1/2}/Z^*$ del catión activo

entropía de activación negativa. En efecto, existe un efecto de compensación entre la energía de activación y el factor preexponencial, análogo al hallado para la descomposición de los carbonatos de metales alcalinos (16). Ambos pueden interpretarse, en la opinión de los autores del presente trabajo, sobre la base de una mayor movilidad del acetato superficial a medida que la estabilidad del enlace metal-acetato disminuye.

BIBLIOGRAFIA

1. V. I. YAKERSON, E. A. FEDEROUSKAYA, A. L. KLYACHKO-GURVICH and A. M. RUBINSHEIN, *Kinetika i Kataliz*, 2, 907 (1961).
2. V. I. YAKERSON, E. A. FEDEROUSKAYA and A. M. RUBINSHEIN, *Prob. Kinetika i Kataliz*, Izd. Nank, 2, 142 (1966).
3. J. C. KURIACOSE and R. SWAMINATHAN, *J. Catal.*, 14, 348 (1969).
4. I. IMANAKA, T. TANEMOTO and S. TERANISHI, *Fifth Int. Cong. Catal.*, p. 4 (1972).
5. I. E. SOSNINA and E. P. DESNISOVA, *Russ. J. Ph. R.*, 45, 51 (1971).
6. J. M. CRIADO, G. MUNUERA and J. M. TRILLO, *Catal. Rev.*, 7, 51 (1972).
7. J. M. CRIADO, F. GONZALEZ and J. M. TRILLO, *J. Catal.* 23, 11 (1971).
8. W. W. WENDBANT, «Techniques of Inorganic Chemistry», Interscience Publishers, London, Jonassen and Weissberger ed., 1, 209 (1963).
9. J. HUME and J. COLVIN, *Proc. Roy. Soc.*, 125, 635 (1929).
10. D. A. YOUNG, «The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics: Decomposition of Solids», Pergamon Press, London, F. C. Tomkins ed., 21(1), 55 (1966).
11. H. FLOOD and T. FORLAND, *Acta Chem. Scand.*, 1, 592, 781 (1947).

12. C. S. G. PHILLIPS and R. J. P. WILLIAMS, «Inorganic Chemistry», Oxford University Press, Vol. I, p. 239; Vol. II, p. 69 (1965).
13. A. G. OSTROFF and R. T. SANDERSON, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 45 (1959).
14. K. H. STERN, J. Chem. Educ., 46, 645 (1969).
15. S. BERNAL, «Tesis Doctoral», Facultad de Ciencias, Universidad de Sevilla (1975).
16. A. M. RUBINSHTEIN and V. I. YAKERSON, Kinetika i Kataliz, 2, 118 (1961).

ABSTRACT

The catalytic ketonization of acetic acid on TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , Fe_3O_4 , CoO and NiO has been examined between 250 °C and 500 °C. At these temperatures both cobalt and nickel oxides are reduced to metals. On the other hand thermal decomposition of the corresponding acetates deposited as a thin layer on the catalyst has been studied, in such conditions that the advance of the interphase was rate determining. On the basis of activation energy and frequency factor values for both, catalytic and salt decomposition reactions, the conclusion has been reached that the acetate species is a intermediate in the catalytic ketonization of acetic acid. The decomposition of that species being rate controlling. It is shown that the catalytic ketonization of acetic acid is favoured by the increase in the polarizing power of the active cation, taking into account its size and electron configuration.

DISCUSSION

B. DELMON : Se sabe que la reactividad de sólidos soportados, por lo general, varía mucho con el número de capas depositadas («efecto soporte»). Por ejemplo, la nucleación puede encontrarse imposible, si la capa es muy delgada. Cuantas capas de acetatos fueron formadas sobre los óxidos en sus investigaciones ? Piensa Vd. que este número de capas puede corresponder a lo que existiría durante el ciclo catalítico ?

J. CORNEJO : Son abundantes en la bibliografía los trabajos donde se utiliza el estudio de la descomposición térmica de sales, con el objeto de comprobar la intervención de las mismas como compuestos intermedios estables en procesos catalíticos heterogéneos. Adolecen en general, de limitarse a la comparación de la naturaleza de los productos resultantes en ambas reacciones, catalítica y de descomposición de la correspondiente sal. En la presente comunicación se ha extendido la comparación a los valores de la energía de activación y factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius como único procedimiento riguroso, en nuestra opinión. El método original empleado para la preparación de los acetatos, en forma de una capa delgada sobre los óxidos, no ha tenido la finalidad de reproducir el número de capas existentes durante la reacción catalítica, el cual no es en absoluto el mismo. Con dicho método se

ha pretendido evitar durante la descomposición de la sal un mecanismo operativo que condujera a la aplicación de las ecuaciones desarrolladas por Hume-Colvin, por las razones que se expresan en una publicación anterior de los autores (cita (6) de la comunicación). El grosor de la capa de acetato ha sido suficiente para que se haya puesto de manifiesto dicha fase en los diagramas de difracción en polvo de rayos X llevadas a cabo. Ese grosor puede variarse voluntariamente, modificando para ello el flujo de ácido acético y, sobre todo, la temperatura de tratamiento y velocidad de enfriamiento durante la preparación de los acetatos. Es una cuestión de estabilidad relativa de la sal frente a su descomposición, no dominada precisamente por razones termodinámicas sino cinéticas. Con respecto a la descomposición térmica de la sal, la conclusión fundamental, deducida de las medidas experimentales de ATG y ATD, es la de un mecanismo operativo controlado por la reacción química en la interfase acetato-óxido. La coincidencia hallada en los valores de la energía de activación y el factor preexponencial de Arrhenius para esta reacción y la de descomposición catalítica del ácido acético, conducen a la consideración de una misma etapa controlante, si bien el trabajo no contempla la descripción completa del mecanismo de reacción, que exigiría la aportación de otros hechos experimentales.

La coincidencia mencionada no implica, obviamente, que la fase acetato estuviese constituida en ambos procesos estudiados por el mismo número de capas.

B. DELMON : Me sorprende un poco que la etapa limitativa en el ciclo formación-descomposición de acetatos fuese la misma para todos los óxidos, porque la reactividad de los óxidos con el ácido acético y la descomposición de los varios acetatos son muy diferentes. No tiene indicaciones de que haya diferencias de mecanismo entre los varios casos ?

J. CORNEJO : Según se ha expuesto en la respuesta a la pregunta n.º 1, el trabajo no ha sido dirigido a la descripción completa del mecanismo de reacción, sino a poner de manifiesto simplemente la posible intervención del acetato como especie intermedia. Un tema no abordado, por lo tanto, es el de como se produce la descomposición de dicho acetato, si bien es importante su conocimiento.

Sí, en cambio, se ha puesto de manifiesto la influencia del poder polarizante del catión, en un intento de comprobar la aplicabilidad de la correlación hallada por Stern, cita (14) de comunicación, para la descomposición de una serie de oxosales (sulfatos, carbonatos, nitratos y fosfatos). La figura 3 de la comunicación muestra que, efectivamente, se cumple dicha correlación. Si a ello se une el efecto de compensación mencionado en el trabajo, entre los valores de la energía de activación y el factor preexponencial de Arrhenius, no habiéndose incluido la figura correspondiente por razón de extensión, puede admitirse, en principio, un mecanismo único a lo largo de toda la serie de catalizadores, con la interpretación que se indica para la secuencia de la entropía de activación.

El término de reactividad, incluido en la redacción de la pregunta, es de advertir que respecto de su contenido está sometido a la dificultad de interpretación que han indicado los autores presentes en la cita (6) de esta comunicación.

J. M. CRIADO
F. GONZALEZ
C. TORRES

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Sevilla

y

Departamento de Investigaciones Físicas y Químicas
Centro Coordinado del C.S.I.C.
Sevilla — ESPAÑA

DESCOMPOSICION CATALITICA DEL ACIDO FORMICO EN FASE DE VAPOR SOBRE CARBONATOS DE METALES ALCALINOTERREOS

CATALYTIC DECOMPOSITION OF FORMIC ACID ON ALKALINE-EARTH CARBONATES

Se lleva a cabo un estudio comparativo de la actividad catalítica de óxidos y carbonatos de metales alcalinoterreos en la reacción de descomposición del ácido fórmico en fase de vapor y de la descomposición de los formiatos preparados haciendo fluir vapores de dicho ácido sobre los catalizadores. Los resultados obtenidos indican que las muestras anteriormente mencionadas favorecen el craqueo del ácido fórmico con preferencia a la deshidrogenación o deshidratación del mismo. Por otra parte, la citada reacción comienza a observarse a la misma temperatura a que se inicia la descomposición de los respectivos formiatos. Ello sugiere que el craqueo del ácido fórmico tiene lugar a través de un formiato intermedio, proponiéndose un mecanismo para dicha reacción.

1. INTRODUCCION

La descomposición catalítica del ácido fórmico sobre óxidos de metales 3d y óxidos muy ácidos como la sílice y la alúmina han sido objeto de numerosas publicaciones (1-6). Sin embargo, el estudio del comportamiento en la citada reacción de los óxidos básicos de metales del grupo A no ha merecido ninguna atención en la literatura científica, si se exceptúa el OMg (7).

En una publicación reciente (8) en que se compara la actividad catalítica de los óxidos de los lantánidos en la reacción mencionada con la de descomposición de los respectivos formiatos se ha concluido que la descomposición del ácido fórmico sobre los óxidos citados tiene lugar a través de un formiato intermedio cuya descomposición a oxicarbonato con deposición parcial de carbón origina el craqueo del ácido.

En el presente trabajo se trata de determinar si el comportamiento observado en los óxidos de los lantánidos es una característica general de los catalizadores básicos en la reacción mencionada. Para ello se compara la actividad del OMg y de los carbonatos de calcio, estroncio y bario en la reacción de descomposición del ácido fórmico con la de descomposición de los formiatos preparados sobre dichas muestras en condiciones análogas a las empleadas para estudiar la reacción catalítica.

2. MATERIALES Y METODO EXPERIMENTAL

Se han empleado como catalizadores CO_3Mg , CO_3Ca , CO_3Sr , CO_3Ba y OMg. El CO_3Mg fue suministrado por Magnesitas Navarras S. A. Las muestras de CO_3Ca y CO_3Sr fueron D'Hemio r. a. y la de CO_3Ba Schering-Kahlbaum r. a. De MgO se emplearon dos muestras diferentes, una de ellas procedente de la descomposición del CO_3Mg y otra Merck r. a.

El ácido fórmico utilizado fue Riedel para cromatografía del 98-100% de pureza.

Los diagramas de difracción de rayos X de los catalizadores e intermedios de la reacción se han obtenido con un aparato PHILIPS P. W. 1060, equipado con un difractómetro, usando $\text{CuK}\alpha$ y filtro de níquel.

Los diagramas de ATG y DTG de las muestras se han obtenido con una electrobalanza CAHN, modelo RG, equipada con un derivatógrafo CAHN, modelo MARK II. El recipiente que contiene la balanza se halla conectado a un sistema de vacío y a otro de almacenamiento de gases que permite trabajar tanto en vacío como en atmósfera controlada. La velocidad de calentamiento empleada fue en todos los casos de 12 °C/min.

La actividad catalítica se ha medido en un reactor de flujo continuo conectado a un cromatógrafo de gases que permite el análisis del CO y CO_2 producidos en la reacción, según se describe en (8).

3. RESULTADOS

De acuerdo con el procedimiento descrito en publicaciones anteriores (2, 3), los formiatos de los metales alcalinoterreos se han preparado haciendo pasar a través de las mismas muestras empleadas como catalizadores una corriente de ácido fórmico en fase de vapor a temperaturas inferiores a las de descomposición del mismo y dejando enfriar a continuación hasta una temperatura de unos 120 °C sin interrumpir la corriente de ácido.

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras obtenidas por dicho procedimiento revelan que mientras que los carbonatos de calcio, estroncio y bario reaccionan con el ácido fórmico a partir de la temperatura de ebullición de éste, con el de magnesio se requieren temperaturas superiores a los 270 °C. No obstante, la entalpía standard de la reacción :



calculada a partir de los datos termodinámicos tabulados en la referencia (9) es del mismo orden (~ 13 kcal/mol) para todos los carbonatos de metales alcalinoterreos.

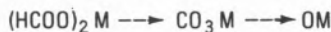
La diferencia de comportamiento del $\text{CO}_3 \text{ Mg}$ con respecto a los demás carbonatos alcalinoterreos en la reacción mencionada podría interpretarse admitiendo que a causa del pequeño radio iónico del Mg^{++} , su interacción electrostática con el ión carbonato es muy superior a la ejercida por los restantes iones alcalinoterreos y, por tanto, a que su velocidad de reacción sea menor.

La reacción del MgO con el ácido fórmico en fase de vapor :



se observa, en cambio a temperaturas del orden de la ebullición del ácido, debido probablemente al caracter fuertemente exotérmico de la misma ($\Delta H = 41$ kcal/mol) (9).

En lo que respecta a la descomposición térmica de dichos formiatos, los análisis termogravimétricos y de difracción de rayos X realizados indican, de acuerdo con lo observado en (10), que, a excepción del $(\text{HCOO})_2 \text{ Mg}$, que se descompone directamente a MgO , la citada reacción se lleva a cabo según :



La descomposición del carbonato intermedio no tiene lugar hasta temperaturas considerablemente superiores a las empleadas para medir la actividad catalítica.

Los diagramas de ATG y DTG correspondientes a la descomposición de los formiatos de calcio, estroncio y bario al correspondiente carbonato y del formiato de magnesio a óxido se incluyen en las figuras 1 a 4. Aún cuando dichos diagramas se han registrado bajo una presión de 150 torr de nitrógeno, con objeto de hacer mínima la componente vertical de la fuerza ejercida sobre la muestra por la atmósfera que le rodea, es importante señalar que no se han observado alteraciones en el intervalo de temperaturas de descomposición de dichas sales al registrar en vacío los diagramas anteriores.

La menor estabilidad térmica del $(\text{HCOO})_2 \text{ Ba}$ con respecto a la de los restantes formiatos alcalinotérreos que se observa comparando las figuras anteriores, esta probablemente relacionada con el hecho de que la fusión de aquella sal ocurre en el intervalo de temperaturas de descomposición de la misma, por lo que esta tiene lugar en estado líquido.

En lo que respecta a la actividad catalítica en la descomposición del ácido fórmico, la del $\text{CO}_3 \text{ Ca}$, $\text{CO}_3 \text{ Sr}$ y $\text{CO}_3 \text{ Ba}$ era inapreciable a temperaturas inferiores a aquellas a las que comienza a observarse la descomposición de los respectivos formiatos. A temperaturas superiores se producía el craqueo del ácido con deposición de grandes cantidades de carbón sobre los catalizadores, dando lugar a un rápido envenenamiento de los mismos. Dicho comportamiento es análogo al observado con los óxidos de los metales de los lantánidos (8).

Es de interés indicar que durante la descomposición del ácido fórmico sobre $\text{CO}_3 \text{ Ba}$ se observó que el catalizador atravesaba la

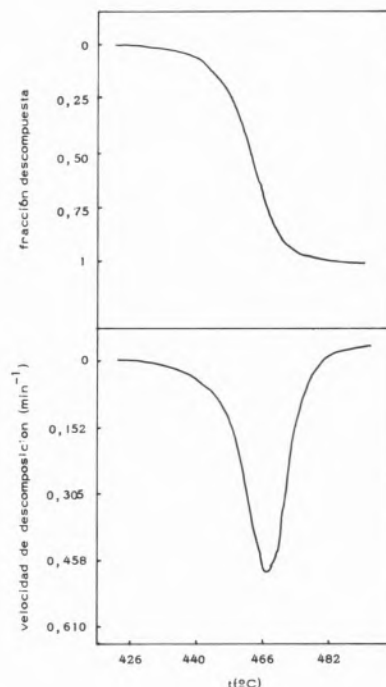


Fig. 1

Diagramas de ATG y DTG de la descomposición térmica del $(\text{HCOO})_2 \text{ Mg}$ a OMg

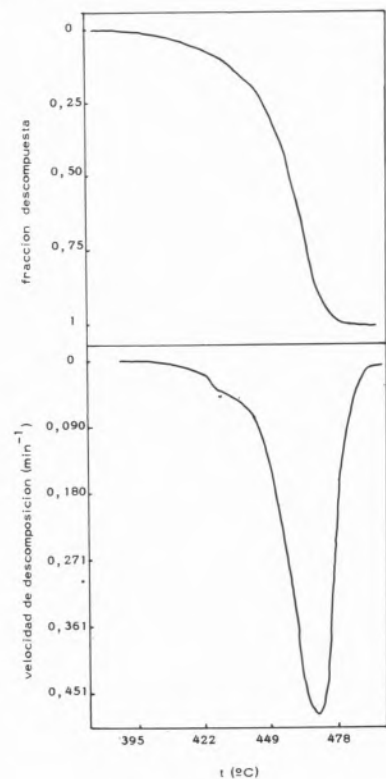


Fig. 2.

Diagramas de ATG y DTG de la descomposición térmica del $(\text{HCOO})_2 \text{ Ca}$ a $\text{Co}_3 \text{ Ca}$

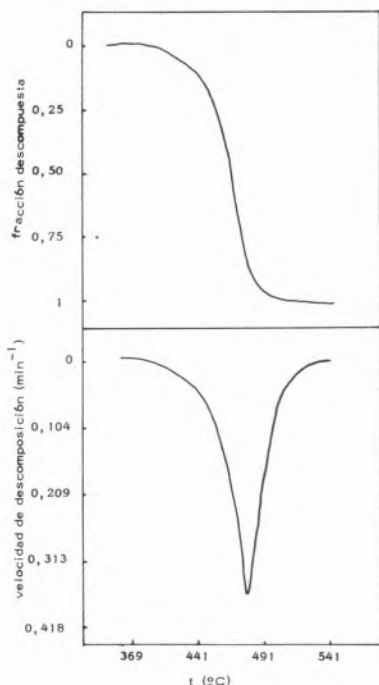


Fig. 3

Diagramas de ATG y DTG de la descomposición térmica del $(\text{HCOO})_2\text{Sr}$ a Co_3Sr

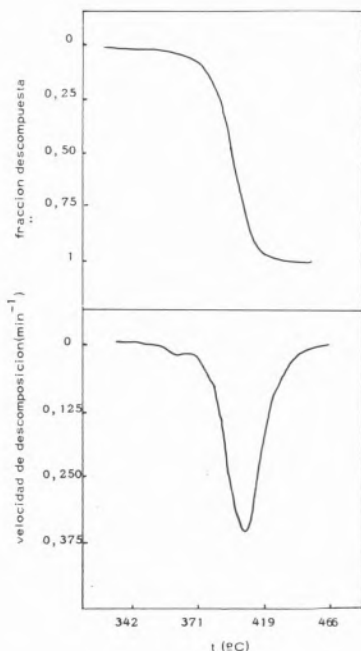


Fig. 4

Diagramas de ATG y DTG de la descomposición térmica del $(\text{HCOO})_2\text{Ba}$ a Co_3Ba

placa porosa sobre la que se hallaba soportado. Dicho comportamiento es fácilmente explicable si se considera que el formiato es el intermedio de la reacción, dado que según se ha indicado

anteriormente este funde dentro del intervalo de temperaturas en que tiene lugar la descomposición.

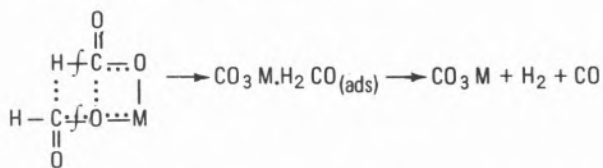
El craqueo del ácido fórmico sobre OMg y CO_3Mg comienza a temperaturas muy superiores a las observadas en las restantes muestras. Por otra parte, al hacer fluir dicho ácido a través de los catalizadores citados en el intervalo de temperaturas 420-470 °C se observó que estos adquieren un color ámbar a la vez que presentan una elevada actividad en la reacción de descomposición del ácido fórmico. En todo el intervalo de temperaturas mencionado la relación CO/CO_2 se mantuvo igual a la unidad y la energía de activación para la evolución de ambos productos fué de 60 kcal/mol. El valor del cociente CO/CO_2 concuerda con el obtenido por Scholten y colab. (7) midiendo la actividad a temperaturas superiores a 350 °C, pero están en desacuerdo con el obtenido por Cremer y colab. (11) que solo observan la producción de CO_2 . La energía de activación en cambio, es muy superior a la de 30 kcal/mol obtenida por Scholten (7).

4. DISCUSION

La coincidencia existente entre la temperatura a que comienza a observarse el craqueo del ácido fórmico y la descomposición térmica de los respectivos formiatos parece indicar que aquella reacción tiene lugar a través de la formación de un formiato intermedio que se descompone posteriormente a carbonato.

Por otra parte, el hecho de que no se observe una alteración apreciable en los diagramas de las figuras anteriores cuando estos se registran en vacío parece indicar que el carbonato es un intermedio formado directamente en la descomposición de los formiatos y no como consecuencia de una reacción secundaria entre el óxido y el CO_2 resultante de la descomposición, según han sugerido Canning y Hughes (10) en una publicación reciente.

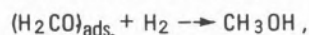
Los resultados obtenidos en el presente trabajo se podrían explicar admitiendo que la descomposición de los formiatos de metales alcalinotérreos tiene lugar a través del mecanismo



análogo al sugerido por Yakerson y colab. (12) para la reacción de cetonización de los correspondientes acetatos y por Hartman y colab. (13) para la descomposición del $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$.

Si la reacción tuviese lugar a través del citado mecanismo, el CO_2 y CO producidos en la misma deberían estar en la relación $\text{CO}_2/\text{CO} = 1$, de acuerdo con lo observado en la descomposición del ácido fórmico sobre MgO .

El craqueo de dicho ácido podría explicarse admitiendo que el H_2CO es parcialmente reducido a metanol (7):



el cual podría disociarse en la superficie del catalizador dando lugar a la formación de radicales $-\text{CH}_3$ de modo análogo al observado por Munuera (14) sobre el TiO_2 . Por otra parte, las muestras de MgO y CO_3Mg que han sido utilizadas como catalizadores en la reacción de descomposición del ácido fórmico a temperaturas inferiores a las que

comienza a observarse el craqueo adquieren el mismo color ámbar observado por Munuera (14) en las muestras de TiO_2 con compuestos metil-titanio superficiales.

De acuerdo con las consideraciones anteriores sería de esperar que el estudio de la reacción de descomposición catalítica del ácido fórmico a temperaturas superiores a las de estabilidad de las especies $M-CH_3$ tenga lugar la evolución de hidrocarburos e hidrógeno y la deposición de carbón sobre el catalizador que conduciría al envenenamiento del mismo. Dicho comportamiento ha sido observado por Munuera al calentar las especies $Ti-CH_3$ formadas sobre la superficie del TiO_2 a $400^\circ C$. En el estudio de la descomposición del ácido fórmico sobre los carbonatos de metales alcalinotérreos, llevado a cabo en el presente trabajo, sólo se ha podido observar el envenenamiento del catalizador como consecuencia de la deposición de carbón, dado que la velocidad de reacción se ha medido después de alcanzar el estado estacionario.

El hecho de que sólo se hayan obtenido valores estables de la actividad catalítica sobre los catalizadores OMg y CO_3Mg puede comprenderse fácilmente teniendo en cuenta las ideas anteriormente expuestas, si se considera que, como es bien conocido, la estabilidad de los compuestos $M-CH_2R$ es muy superior en el caso del magnesio que en el de los restantes metales alcalinotérreos. Ello da lugar a que sobre los catalizadores de MgO y CO_3Mg el craqueo no empiece a observarse hasta temperaturas superiores a $470^\circ C$, mientras que en las restantes muestras esta tenga lugar a temperaturas del orden de los $400^\circ C$, a la que la actividad catalítica es inferior a la sensibilidad del sistema experimental empleado para determinarla.

REFERENCIAS

1. J. M. CRIADO, J. DOMINGUEZ, G. MUNUERA, F. GONZALEZ y J. M. TRILLO, Proc. 4th Intern. Congr. Catal. (Moscú 1968), Vol. 2 (J. W. Hightower ed.), Rice University, Texas, p. 676.
2. J. M. CRIADO, F. GONZALEZ y J. M. TRILLO, Rev. Chim. Min., 1041 (1970).
3. J. M. CRIADO, F. GONZALEZ y J. M. TRILLO, J. Catal., 23, 11 (1971).
4. J. M. CRIADO, G. MUNUERA y J. M. TRILLO, Catal. Rev., 7, 51 (1972).
5. Y. NOTO, K. FAKUDA, T. ONISHI y K. TAMARU, Trans. Faraday Soc., 63, 2300 (1967).

6. J. FAHRENFORT, L. L. VAN REIJEN y W. M. H. SACTHLER, Z. Elektrochem, 63, 1102 (1959).
7. J. J. F. SCHOLTEN, P. MARS, P. G. MENON y R. VAN HARDEVELD, Proc. 3th Intern. Congr. Catal. (Amsterdam 1964), Vol. 2 (W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schuit y P. Zwietering eds.) Interscience, p. 881 (1965).
8. S. BERNAL y J. M. CRIADO, Rev. I.M.P., 8, 2 (1976).
9. R. C. WEAST y S. M. SELBY, «Handbook of Chemistry and Physics», 47 ed., Chemical Rubber (1967).
10. R. CANNING y M. A. HUGHES, Thermochim., Acta 6, 399 (1973).
11. E. CREMER y E. KULLICH, Radex Randschau, 176 (1950).
12. Y. I. YAKERSON y A. M. RUBINSTEIN, Kinetika i Kataliz, 2, 159 (1961).
13. K. O. HARTMAN y I. C. HISATSUME, J. Phys. Chem., 69, 442 (1965).
14. G. MUNUERA, Anal. Quim., 71, 840 (1975).

ABSTRACT

The catalytic activity of the oxides and carbonates of alkaline-earth metals in the decomposition of formic acid in vapour phase is compared with that of the thermal decomposition of the formates prepared flowing vapours of formic acid through the same samples used as catalysts.

The results obtained show that the above mentioned samples favour the cracking of the formic acid instead of its dehydrogenation or dehydration. On the other hand, it is observed that on every particular sample both the cracking of the formic acid and the thermal decomposition of the formate begin to be observed at very closed temperatures. This suggest that the cracking of the formic acid takes place through an intermediate formate. A mechanism for this reaction is proposed.

J. OROZCO
C. LUGO
M. IZAGUIRRE
E. CARDONA
L. KATAN
T. DE PITTALUGA
O. ABRAMS

Escuela de Química
Facultad de Ciencias — Universidad Central de Venezuela
Caracas — VENEZUELA

ESTUDIO SISTEMÁTICO DE LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE REFORMACION DE NAFTAS

I — Catalizadores monometálicos

SYSTEMATIC STUDY FOR THE PREPARATION OF NAPHTHA REFORMING CATALYSTS

I — Monometallic catalysts

1. INTRODUCCION

La motivación de esta serie de trabajos es el estudio sistemático de los parámetros que influyen en la preparación de catalizadores para la reformación de naftas.

Para el fin propuesto, se considerará en este trabajo solamente los catalizadores monometálicos a base de platino, halógeno y alúmina; estudiándose la influencia del porcentaje de cloro en la acidez y su correlación con la reformación del n-heptano, así como la influencia del porcentaje de platino sobre la actividad y selectividad en la reformación del n-heptano. Por último, se llevarán a cabo pruebas con cargas reales en condiciones similares a las industriales.

Numerosas investigaciones industriales se han orientado hacia la selección de un promotor estructural (1) capaz de modificar la acidez del sólido, y se ha encontrado al fluor y al cloro como los más activos.

Las medidas de acidez por neutralización con n-butilamina en presencia de indicadores de Hammett o de arilmetanoles ha conducido a resultados contradictorios, Ballou (2) no constata efectos importantes en la fluoración sino una mayor sensibilidad del sólido al vapor de agua como veneno. Al contrario Hirschler (3) utilizando los arilmetanoles, constata como Webb (4), un aumento de la fuerza de los sitios ácidos, mientras que su número permanece sin cambiar. Para Antipina (5) el tratamiento de una alúmina con HF ó BF₃, no aumenta sensiblemente la fuerza de los sitios ácidos pero produce centros relativamente débiles, activos respecto a reacciones de craqueo y de isomerización. Holm y Clark (6) constatan, midiendo los calores isotéricos de adsorción con amoníaco, que el fluor atenua la fuerza de los sitios ácidos.

En este trabajo trataremos de dislucidar la influencia del porcentaje de halógeno sobre la acidez creada sobre un soporte de γ -alúmina, y a su vez correlacionar la acidez con la actividad y selectividad en la reformación del n-heptano.

Varios autores (7, 8), sostienen que la función principal del metal es catalizar la deshidrogenación de los hidrocarburos saturados a olefinas. La olefina migra entonces a los sitios ácidos donde son convertidas a ión carbónico y son isomerizadas, la olefina vuelve al metal donde se rehidrogena o puede ser aún más deshidrogenada de acuerdo a la termodinámica del sistema. Las funciones no deben estar obligatoriamente cerca (9, 10). Sinfelt (11) considera que la función hidrogenante-deshidrogenante no es obligatoriamente el paso limitante, considerándose que el paso de la isomerización si lo es (11, 12). Hettinger (13) demuestra que la velocidad de deshidrogenación de las cicloparafinas es mayor que la de ciclización, considerándose este paso determinante en la formación de aromáticos. Grey y colaboradores (14) en un estudio sobre la influencia de los metales sobre las reacciones de isomerización e hidrocrqueo de parafinas, ha establecido la siguiente secuencia para la isomerización:



obteniéndose la secuencia inversa respecto al craqueo. Se investigará en este trabajo la función del metal a través del estudio de la influencia de la concentración de platino sobre la actividad y selectividad en la reformación del n-heptano a diferentes temperaturas.

En este trabajo se estudian los diferentes parámetros que influyen en la actividad de un catalizador de reformación de nafta. Utilizando un microreactor catalítico de flujo continuo y a alta presión se estudia la influencia de los porcentajes de halógeno y platino en la reformación del n-heptano. Se estudia la distribución de los sitios ácidos utilizando el método de Hammett.

En escala de banco y trabajando en condiciones similares a las industriales se prueban los catalizadores preparados en el laboratorio y catalizadores industriales utilizando n-heptano y una nafta mediana de Barinas (Venezuela).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARACION DEL CATALIZADOR

La introducción de las sales precursoras de los agentes activos sobre la superficie, fué por el método de la impregnación de soluciones de las mismas sobre el soporte, cuyas características son las siguientes :

- Alúmina -c.
- Densidad de grano : 1,12
- Densidad estructural : 3,14
- Volumen poroso : 57
- Superficie m²/g : 270
- Granulometría de 2 mm diámetro.

El catalizador así preparado es secado y tratado termicamente a 500 °C pasando un flujo de aire de 6 l/h por cada 100 g de catalizador, luego es reducido en una corriente de hidrógeno durante seis horas a 500 °C, a una presión de 20 atm. con un flujo de 2,18 l t/h.g de catalizador.

2.2. SISTEMAS Y CONDICIONES PARA LAS MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD CATALITICA

Se trabajó en un sistema integral con flujo continuo de los reactivos a alta presión, en un microreactor de aproximadamente 5 ml de capacidad y en una unidad de banco de pruebas de catalizadores, cuyo reactor tiene una capacidad de aproximadamente 120 cc, siendo ambos reactores de acero inoxidable 316.

Las condiciones generales de las experiencias en ambos equipos fueron las siguientes :

- P. P. H.: 2
- H₂ / Hc : 4,5 molar
- Peso del catalizador : 40 g (Unidad de banco)
- Peso del catalizador : 0,85 g (Microreactor)
- Presión : 10 a 50 atm.
- T : 460 °C a 510 °C.

Los productos resultantes cuando se utiliza n-heptano se analizaron por cromatografía de gases en una columna U.C.W. 98 al 10 % sobre Cromasorb W, y la temperatura fué programada desde 25 °C hasta 200 °C.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

3.1. ACIDEZ DE LAS ALUMINAS CLORADAS

El cloro fué introducido sobre la alúmina al ser impregnada esta con una solución de NH₄ Cl.

Al calcinar a 500 °C, esta sal se descompone térmicamente (16) de acuerdo a la siguiente reacción :



Según Basset (17), el HCl reacciona sobre la superficie de la siguiente forma :



siendo el agua arrastrada junto con el amoníaco por el gas de calcinación. El mismo autor, basándose en estudios de infrarrojo de la adsorción de piridina sobre la superficie de alúminas cloradas

sostiene que los sitios ácidos promovidos son del tipo Lewis. Para caracterizar la acidez se utilizó el método de indicadores coloreados de Hammett (18), el cual permite conocer la acidez total, y la repartición de la fuerza de la acidez. En la figura 1 se muestran

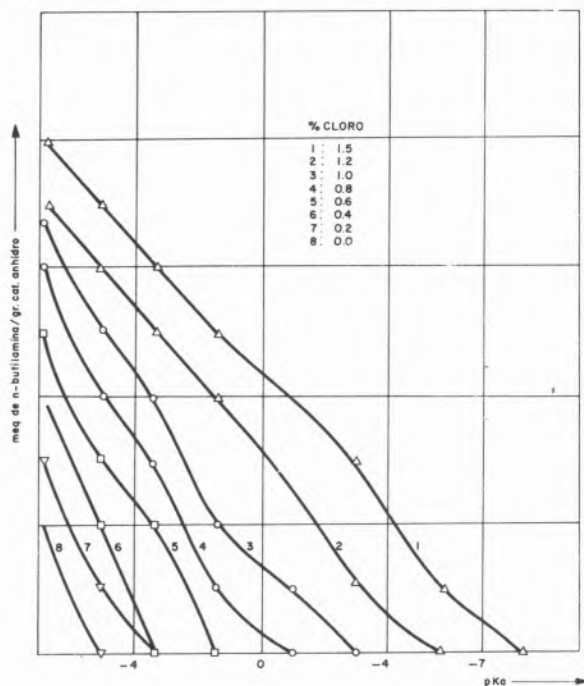


Fig. 1

los resultados obtenidos, observándose lo siguiente :

En cuanto al número total de sitios ácidos se puede concluir que los mismos aumentan con el porcentaje de cloro añadido. Hasta un porcentaje de 0,4 % de cloro solo se observan sitios de acidez débiles, por encima de este porcentaje se observa la aparición de sitios ácidos intermedios hasta 1 % de cloro, observándose que el incremento del número total de sitios no llega a cubrir el número de sitios ácidos intermedios, lo que trae como consecuencia que algunos de ellos aparezcan como transformación de los sitios ácidos débiles por influencia del cloro añadido. Para porcentajes de cloro de 1,2 a 1,5 % el incremento en el número total de sitios ácidos permite en parte cubrir la aparición de sitios ácido fuertes.

En resumen podemos clasificar a los catalizadores estudiados en tres categorías, según el tipo de sitios ácidos que posean :

- a) Acidez débil (0 % a 0,4 % de cloro)
- b) Acidez débil e intermedia (0,5 % a 1 % de cloro)
- c) Acidez débil, intermedia y fuerte (1,2 % a 1,5 % de cloro).

3.2. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ Y DEL PORCENTAJE DE PLATINO EN LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REFORMACION DE n-HEPTANO

Si bien se han hecho pruebas de actividad en el intervalo de temperaturas anteriormente indicadas, mostraremos aquí los resultados que indican el comportamiento de los catalizadores a altas y bajas temperaturas para los diferentes porcentajes de cloro añadido.

Estos catalizadores fueron preparados con un porcentaje de platino constante. La presión utilizada en estas pruebas fué de 25 atm. Para bajas temperaturas se ha tomado resultados a 460 °C como representativos de las mismas. En la figura 2 se representa la

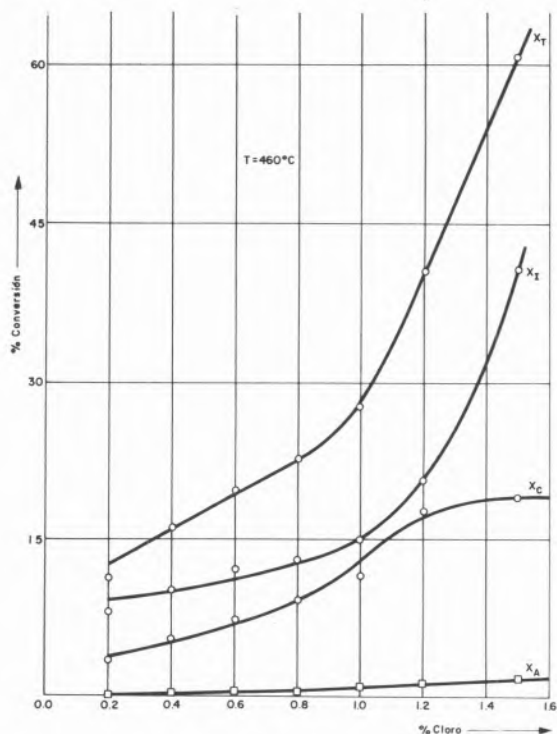


Fig. 2

conversión del n-heptano, correspondiente a las tres reacciones de la reformación catalítica; isomerización (X_I), craqueo (X_C) y aromatización (X_A), siendo X_I , X_C y X_A los porcentajes de n-heptano convertido en sus isómeros, en productos mas ligeros y en aromáticos respectivamente. El porcentaje total de n-heptano convertido viene representado por X_T .

En esta figura puede observarse incrementos moderados en las conversiones a medida que el porcentaje de cloro aumenta de 0,2 a 1,0 %, a partir de este valor el incremento del craqueo es algo mayor, pero la isomerización se incrementa mas rapidamente; la conversión total con 1,5 % de cloro es del orden del 62 %, y está determinada sobre todo por la isomerización. A esta temperatura, a medida que se aumenta el porcentaje de cloro hasta 1,5 %, se observa que la relación de isómeros se aproxima a la del equilibrio termodinámico. Como un resultado representativo de altas temperaturas se ha tomado las conversiones obtenidas a 490 °C, cuyos resultados se muestran en la figura 3. Se puede observar que la conversión total alcanza un valor del 90 %, mientras que la isomerización pasa por un máximo el cual se encuentra para porcentajes de cloro entre 0,2 % y 1 %; por encima del 1 % de cloro el craqueo se incrementa hasta un valor del 65 % y la isomerización cae a un 21 % encontrándose que la relación de isómeros respecto al n-heptano sobrepasa el equilibrio termodinámico, de lo cual se puede concluir que el craqueo en este caso se comporta como una reacción competitiva de la isomerización. La aromatización se incrementa con el porcentaje de cloro, pero permaneciendo sus valores a niveles bajos. A 500 °C se observa

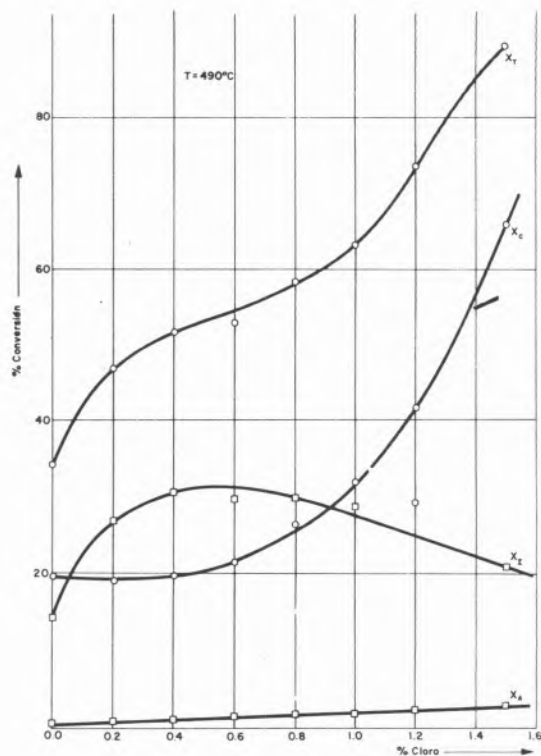


Fig. 3

el mismo comportamiento anterior pero los valores de conversión aumentan a excepción de la isomerización que cae a 10,6 %.

Así, a temperaturas elevadas (490 °C - 500 °C), que es el intervalo de temperaturas promedio en el cual se realiza comunmente el proceso de reformación catalítica en escala industrial, se puede observar que de acuerdo a los resultados de acidez para los catalizadores estudiados, los sitios ácidos con pKa menor que cero promueven el craqueo, mientras que a bajas temperaturas estos mismos sitios promueven la isomerización.

De estos resultados, se tomó un porcentaje de cloro el cual se mantuvo constante, variando el porcentaje de platino para observar su influencia en la actividad y selectividad en la reformación del n-heptano. Las unidades de concentración de platino representadas son proporcionales a la concentración real del mismo.

A la temperatura de 460 °C (figura 4) se puede observar que las conversiones de isomerización, craqueo y aromatización se incrementan hasta una concentración de platino de 3,5, a partir de la cual las conversiones permanecen practicamente constantes. En este último intervalo la relación de isómeros respecto al n-heptano, alcanza los valores del equilibrio termodinámico. Se puede observar que las conversiones de isomerización son mayores que las del craqueo, y que los porcentajes de aromatización son muy bajos.

A la temperatura de 490 °C (figura 5) se observa que la isomerización pasa por un máximo que se encuentra en un intervalo de concentración de platino entre 1,25 y 2, después del cual el craqueo se incrementa y la isomerización descendiéndose niveles de constancia para ambas reacciones a partir de concentraciones de platino de 3,5. En este último intervalo la relación de isómeros respecto al n-heptano sobrepasa también el equilibrio termodinámico, considerándose el craqueo catalítico como compe-

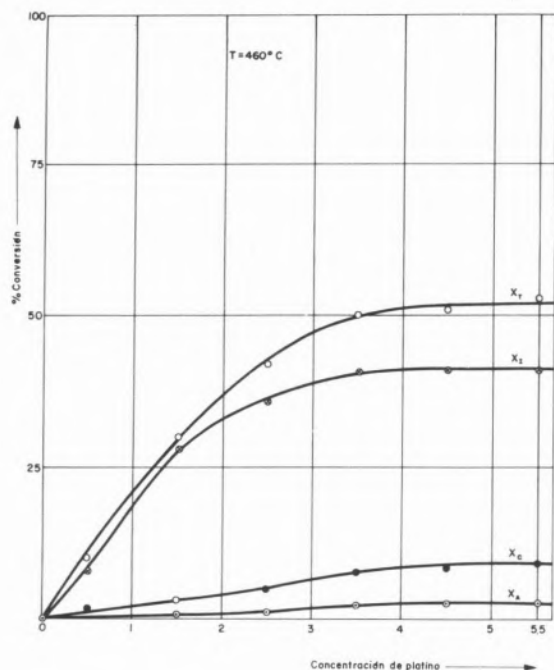


Fig. 4

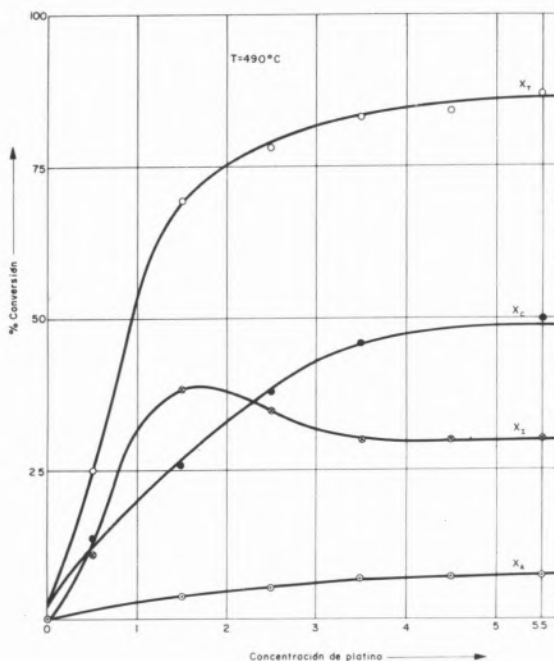


Fig. 5

tivo de la isomerización. La aromatización se incrementa hasta un valor del 7%, el cual permanece constante desde 3,5 de platino. A 500 °C se observa que tanto la conversión total como el craqueo se incrementan teniendo un comportamiento similar que a 490 °C. Con respecto a la isomerización, se observa que ésta también pasa por un máximo pero a un valor mas bajo de conversión, permaneciendo

constante a partir de una concentración de platino igual que la obtenida a 490 °C.

3.3. PRUEBAS DE BANCO CON CARGAS REALES

Las condiciones de operación fueron las indicadas anteriormente para los valores de velocidad espacial, relación molar y peso del catalizador; la temperatura fué de 480 °C y la presión de 35 atmósferas.

Las pruebas se llevaron con un catalizador industrial (CI), y con catalizadores preparados en el laboratorio tomando en cuenta las experiencias descritas en este trabajo.

La nafta utilizada, es una del tipo mediana derivada de un crudo procedente de Barinas, cuyas características se muestran en la tabla 1. Esta nafta se hace pasar a través de los catalizadores durante 100

Tabla 1

Análisis	Nafta mediana	Nafta reformada			Métodos	
		Catalizador laboratorio				Catal. ind.
		L ₁	L ₂	L ₃	C.I.	
Octanaje (clear)	50	97	94	91	87	ASTM D2699
Rendimiento %		77	79	84	88	
Gravedad API	55,9	50,0	52,3	52,4	52,7	ASTM D287
R.V.P. (p.s.i.)	0,9	12,2	11,8	10,2	8,7	ASTM D323
Destilación						ASTM D86
P. I. °F	206	94	92	96	100	
10 %	232	152	155	165	176	
30 %	248	216		222	228	
50 %	262	262	252	256	254	
90 %	308	336	332	329	324	
P. F.	350	389	378	375	376	
Aromáticos % V	6,82					
Olefinas % V	0,55					ASTM D1319
Saturados % V	92,63					

horas, manteniéndose los resultados de octanaje y de rendimiento en volumen aproximadamente constante, con una variación de $\pm 2\%$. En la tabla 1 se presentan los resultados para tres catalizadores preparados en el laboratorio de manera diferente y un catalizador industrial. Puede observarse que con el catalizador L₃ se obtienen resultados muy parecidos a los que se obtienen con el catalizador industrial, debido a que con el catalizador L₃ se logra aumentar el octanaje de la nafta utilizada de 50 a 91 octanos y con el catalizador (CI) se logra aumentar el octanaje de la nafta hasta 90 octanos, siendo los rendimientos en volumen 85% y 87% respectivamente, encontrándose la diferencia de estos valores dentro del error experimental.

El aumento en la presión de vapor Reid (R.V.P.), así como la variación en los puntos de destilación, muestran que la cantidad de compuestos ligeros ha sido incrementada así como el porcentaje de compuestos aromáticos en la nafta reformada. Esta conclusión se ve confirmada al interpolar en la figura 6 los resultados de octanaje y de rendimiento para los catalizadores estudiados; en la misma se nota que el aumento de octanaje en general, se logra principalmente con

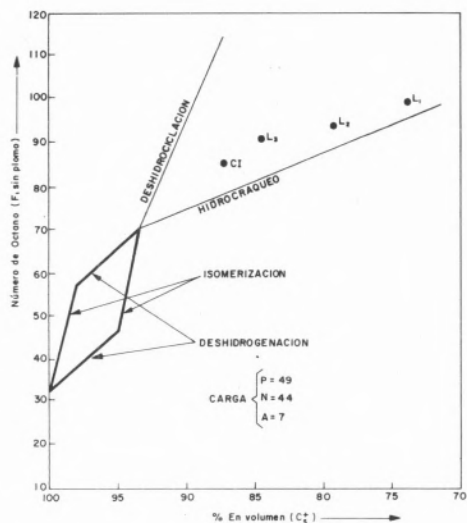


Fig. 6

las reacciones de deshidrociclización e hidrocrackeo y que para los catalizadores estudiados este aumento se debe mas a las reacciones de hidrocrackeo que a las de deshidrociclización, lo cual fué señalado anteriormente cuando se llevaron a cabo las pruebas con n-heptano.

Estos resultados iniciales que son bastante favorables, se intentarán reproducir preparando cargas mayores de catalizadores estudiándose los parámetros que influyen en los cambios de escala para la preparación de los mismos.

BIBLIOGRAFIA

1. M. PRETTRE, *Catalyse et catalyseurs*, P. U. F. pag. 66 (1961).
2. E. V. BALLOU y R. T. BARTH; *J. Phys. Chem.* 65, 1639 (1961).
3. A. E. HIRSCHLER; *J. Catalysis*, 2, 248 (1963).
4. A. N. WEBB; *Ind. Eng. Chem.*, 49, 261 (1957).
5. V. A. CHENOV y T. V. ANTIPINA, *Kinetika Kat.*, 7, 4739 (1966).

6. V. C. F. HOLM y A. CLARK, *Ind. Eng. Chem.*, 2, 38 (1963).
7. F.-G. CIAPETTA y J. B. HUNTER, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 147 (1953).
8. G. A. MILLS, H. HEINEMANN, T. H. MILLIKEN y A. G. OBLAD, *Ind. Eng. Chem.* 45, 134 (1953).
9. S. G. HINDIN, S. W. WELLER y G. A. MILLS, *J. Phys. Chem.*, 62, 244 (1958).
10. P. B. WEISZ, *Proc. 2nd. International Congress on Catalysis, París (1961) Editions Technip*, 1, 937.
11. H. J. SINFELT, H. HURWITZ y J. A. ROHER, *J. Phys. Chem.*, 64, 893 (1960).
12. A. I. M. KEULEMANS, *J. Phys. Chem.*, 63, 476 (1959).
13. W. P. HETTINGER Jr., C. D. KEITH, J. L. CRING y J. W. TETER, *Ind. Eng. Chem.* 47, 720 (1955).
14. T. J. GREY, N. G. MASSE y H. C. OSWIN, *Proc. 2nd. International Congress on Catalysis, Paris (1961), Editions Technip*, 2 (1967).
15. H. PINES y P. STEIGAZNER, *J. Catalysis* 5, 356 (1966).
16. W. R. RODEBUSH y J. C. MICHALECK, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 748 (1929).
17. BASSET, *Contribution a l'étude de la préparation et des propriétés des alumines chlores*. Tesis doctoral, Lyon (1969), pag. 13.

ABSTRACT

During this work different parameters influencing the activity of naphtha reformation catalysts were studied. The influence of the amount of halogen and platinum on the catalysts in the n-heptane reformation was studied using a flow-microreactor designed for high pressure work. The acid sites distribution was found using the Hammett method. The catalysts prepared in the laboratory and two industrial catalysts were tested in a bench scale in conditions similar to those used in industry using n-heptane and naphtha from Barinas (Venezuela).

L. TOURNAYAN*
H. CHARCOSSET*
R. FRET*
G. LECLERQ**

*Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S.
79, bd. du 11 Novembre 1918
69626 Villeurbanne — FRANCE

**Laboratoire de Chimie IV — Catalyse Organique
Faculté des Sciences — Université de Poitiers
Av. du Recteur Pineau
86022 Poitiers — FRANCE

STUDY OF SUPPORTED BIMETALLIC Pt-Ir CATALYSTS. DISPERSION AND CATALYTIC ACTIVITY IN N-HEPTANE CONVERSION

ESTUDO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS Pt-Ir SUPORTADOS SOBRE ALUMINA. MEDIDA DA DISPERSÃO E DA ACTIVIDADE CATALÍTICA PARA A CONVERSÃO DO N-HEPTANO

Bimetallic catalysts containing Pt and Ir supported on alumina have been prepared with or without calcination before reduction by hydrogen at 500°C.

The dispersion of total metallic area has been measured by H₂-O₂ titrations in a thermogravimetric apparatus. An adsorption of 1 H or 1 O per surface metallic atom is in good agreement with our results, for all the catalysts. The dispersion increases with Ir content in the metallic phase on non calcined samples and decreases with Ir content on calcined ones.

The selectivities in isomerization, aromatization, cyclization and hydrogenolysis have been measured in the conversion of n-heptane. The comparison of the catalytic results obtained on both catalysts series, together with the dispersion measurements allowed us to show different kinds of interaction between Pt and Ir.

1. INTRODUCTION

Les catalyseurs utilisés il y a quelques années dans le réformage catalytique étaient constitués de platine-chlore et alumine; ils sont actuellement progressivement remplacés par des masses de contact plus complexes dans lesquelles le platine est associé à un ou plusieurs autres éléments. En se limitant au cas des catalyseurs «bimétalliques», un examen des nombreux brevets déposés montre que les éléments ajoutés au platine appartiennent principalement aux groupes IV_B (Sn, Ge, Pb), VII_A (Re, Tc) et VIII (Ir, Pd ...).

Ces divers ajouts ont des propriétés physicochimiques suffisamment différentes pour pouvoir modifier de plusieurs manières le comportement des catalyseurs classiques et une étude approfondie des diverses familles de catalyseurs bimétalliques semble nécessaire pour comprendre les raisons du succès actuel de ces nouveaux solides au plan industriel.

Les recherches fondamentales sur ce sujet ont d'abord été consacrées principalement à l'étude des systèmes Pt-Re-Al₂O₃ et Pt-Sn-Al₂O₃ (1) à (5). Elles tendent actuellement à s'orienter sur les catalyseurs dans lesquels le platine est associé à un autre élément du groupe VIII. C'est dans cette optique que nous avons entrepris une étude sur des catalyseurs Pt-Ir-Al₂O₃. Nous présentons ici les premiers résultats obtenus sur ce couple métallique déposé sur une alumine de type α .

2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. PREPARATION DES CATALYSEURS

2.1.1. CHOIX DU SUPPORT

Il a été utilisé une alumine SCS 9 (RHONE-PROGIL) bien cristallisée, principalement sous forme α , de surface spécifique 24 m²/g⁻¹, exempte de porosité.

L'alumine, présentée sous forme de billes de 5 mm de diamètre, est tout d'abord broyée, tamisée et lavée à l'eau distillée pour éliminer les fines. Elle est ensuite séchée par évaporation à sec puis tamisée à nouveau et seules sont conservées les particules de diamètres compris entre 0,08 et 0,125 mm.

Le choix de cette alumine, assez éloignée des supports classiques, a été fait pour deux raisons principales :

- elle ne contient que des traces de SO₄⁻ qui apparemment ne sont pas réduites en S, poison des réactions d'hydrogénation, dans nos conditions opératoires ;
- elle permet aux composés d'imprégnation, H₂PtCl₆ et H₂IrCl₆, de garder leur ion métallique à l'état IV lors de l'imprégnation et du séchage et d'être totalement réduits à l'état 0 dans l'hydrogène, bien avant 500°C.

On évite donc, pour une étude préliminaire, la transformation des sels lors de l'imprégnation ou la difficulté à réduire complètement en métal les composés déposés (7) (8).

2.1.2. LES CATALYSEURS

Les catalyseurs ont été préparés par coimprégnation du support par des solutions aqueuses d'acides hexachloroplatinique et hexachloroiridique. La boue obtenue est séchée lentement en agitant constam-

ment; le séchage est terminé en laissant la pâte obtenue une nuit à l'étuve à 110 °C. Les solides séchés sont séparés en deux fractions; la première est stockée telle quelle; la seconde est calcinée dans l'air à 500 °C pendant 15 h puis stockée. Les catalyseurs contiennent $6,2 \cdot 10^{19}$ atomes de (Pt + Ir) par gramme de catalyseur, ce qui correspond approximativement à une teneur en poids de 2 %.

Dans la suite, les divers catalyseurs seront notés PIx ou PICx, P = platine, I = iridium, x indique le pourcentage atomique d'iridium dans la phase métallique et C rappelle que l'échantillon a subi la calcination décrite plus haut.

2.2. METHODES DE MESURE

2.2.1. DETERMINATION DE L'AIRES METALLIQUE

L'appareil utilisé est une microbalance SARTORIUS 4433 de sensibilité voisine de 1 µg et de portée maximale 2 g. Les prises d'essai d'environ 300 mg sont déposées dans une nacelle de quartz. Dans un premier temps, l'ensemble nacelle-catalyseur est placé dans une cellule d'activation où il est balayé sous courant de H₂ purifié (DEOXO + tamis moléculaires) de 3,6 l.h⁻¹ pendant 1/2 h. La réduction est réalisée en montée linéaire de température de 8 °C.mn⁻¹, jusqu'à 500 °C, température qui est maintenue pendant 1 h. L'échantillon, toujours sous courant de H₂, est alors refroidi jusqu'à température ambiante. Il est enfin purgé par N₂ sec (D = 3,6 l.h⁻¹) pendant 1/2 h. Après remise à l'air, la nacelle est immédiatement chargée dans la balance, mise sous vide ($p = 10^{-5}$ torr) puis en contact avec une pression de 100 torr d'hydrogène. Le catalyseur est alors réactivé 1 h à 500 °C, dégazé 15 h (10^{-6} torr) à la même température puis trempé.

Après retour à la température du laboratoire, on procède successivement aux mesures de chimisorption de H₂ (HC) et de titrage de l'hydrogène adsorbé par O₂ gazeux (OT₁) et de l'oxygène adsorbé par H₂ gazeux (HT₁). Les cycles de titrage sont éventuellement répétés (OT_n, HT_n). Lorsque le support est saturé de H₂, on procède à une nouvelle réactivation suivant le protocole indiqué plus haut; après une nouvelle trempe, on mesure l'adsorption de CO (COC).

Dans tous ces essais, les pressions gazeuses sont de 100 torr, les durées d'adsorption et de désorption de 1/4 h et seules sont prises en considération les quantités de gaz chimisorbées irréversiblement.

2.2.2. ACTIVITE CATALYTIQUE

L'activité catalytique dans la conversion du n-heptane est mesurée par chromatographie en phase gazeuse. Le catalyseur (10 mg) est déposé sur le verre fritté d'un microréacteur différentiel. Il est tout d'abord activé dans un courant de H₂ (3,6 l.h⁻¹) à 500 °C pendant 1 h, puis ramené à la température de l'expérience, soit 400 °C. Le mélange réactionnel obtenu par barbotage de H₂ dans un saturateur (T = 0 °C) contenant le n-heptane est alors envoyé sur le catalyseur. La pression partielle de n-heptane est voisine de 10 torr dans ces conditions de travail. Un système d'injection, constitué d'une vanne automatique à 6 voies commandée par un ordinateur-intégrateur AUTOLAB SYSTEM 4, permet l'analyse des produits de réaction. Outre la commande de l'injection, l'intégrateur assure la mesure de l'aire et du temps de rétention des divers produits formés et calcule les pourcentages respectifs de chacun des pics. La durée des essais est de 15 à 20 h, les temps d'analyse voisins de 40 mn.

L'analyse est effectuée par un chromatographe INTERSMAT 16 C 120 FB à ionisation de flamme. Les produits sont séparés par une colonne capillaire à phase stationnaire de squalane (longueur = 50 m, $\phi = 0,25$ mm, gaz vecteur = azote, D = 2 cm³.mn⁻¹). Les chromatogrammes obtenus sont très complexes et peuvent présenter plus de 20 pics. La séparation totale des produits, en particulier de ceux à nombre de C ≤ 5 n'est pas réalisée. C'est la raison pour laquelle les produits sont regroupés en quatre classes :

- les produits d'hydrogénolyse (H) (nC ≤ 6)
- les produits d'isomérisation (I) (C₇ ramifiés)
- les produits de cyclisation (C) (cyclo C₅ et C₆)
- le produit d'aromatization (A) (toluène).

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. MESURE DE L'AIRES METALLIQUE

3.1.1. ETALONNAGES

Dans un premier temps, des catalyseurs monométalliques Pt ou Ir déposés sur alumine α (PI 0, PIC 0, PI 100, PIC 100) ou sur alumine γ (PID 0, PID 100) ont été préparés. Leur dispersion a été mesurée par chimisorption de H₂, par titrage H₂ - O₂ et par chimisorption de CO. La dispersion de quelques solides a aussi été déterminée à partir de clichés de microscopie électronique (appareil JEM 100 B). Les échantillons réduits et broyés sont dispersés aux ultra-sons, en milieu aqueux. Ils sont observés directement après dépôt sur une grille de cuivre couverte de collodion renforcé au carbone (série PIx) ou indirectement par une technique de réplique extractive (série PIDx). Le nombre de particules métalliques comptées est de l'ordre de 1 000.

Les mesures réalisées sur les catalyseurs PI 0 et PI 100 ne sont qu'une première approximation puisqu'il existe sur le support alumine α un grand nombre de zones opaques sur lesquelles le comptage des particules ne peut être réalisé.

Le tableau 1 résume quelques résultats obtenus; la dispersion est calculée en admettant 1 H, 1 O et 1 CO adsorbé par site métallique de surface, hypothèse souvent vérifiée dans le cas de Pt (9) (10) et qui paraît l'être aussi dans le cas de Ir (6) (11) (12).

Tableau 1

Catalyseur	Dispersion en % obtenue à partir de différentes mesures				
	D(HC)	D(OT ₁)	D(HT ₁)	D(COC)	D(micr.)
PI 0 (Al ₂ O ₃ α)	21	23,5	24,5	21,5	28
PIC 0	30	29	28	24	-
PI 100	65	52	dés.	42	-
PI 100	40	53	45+dés.	-	40
PIC 100	12	22	22	22	-
PID 0 (Al ₂ O ₃ γ)	48	51	52	43	48
PID 100	95	74	66	61	-
PID 100	100	78	74	-	77

Ce tableau indique en particulier qu'il existe un bon accord entre les valeurs de D(OT₁) et D(HT₁) et un accord raisonnable entre D(OT₁) et les valeurs de dispersion mesurées par microscopie électronique (D micr.). Les valeurs de D(COC) sont en général plus

faibles que celles de D (OT₁) ou D (HT₁) et l'écart semble être plus grand si la dispersion du métal augmente.

3.1.2. DISPERSION DES CATALYSEURS PI_x ET PIC_x

La figure 1 montre les valeurs de la dispersion de la totalité de la phase métallique (Pt + Ir) calculées à partir des valeurs de OT₁ pour les deux séries de catalyseurs PI_x et PIC_x. L'augmentation de la teneur en Ir (série PI_x) entraîne un accroissement régulier de la dispersion de la phase métallique. La calcination avant réduction inverse le phénomène puisque la dispersion tend à diminuer avec l'accroissement de la teneur en Ir. Toutefois, la calcination semble entraîner une légère augmentation de l'aire métallique pour les catalyseurs les plus riches en Pt.

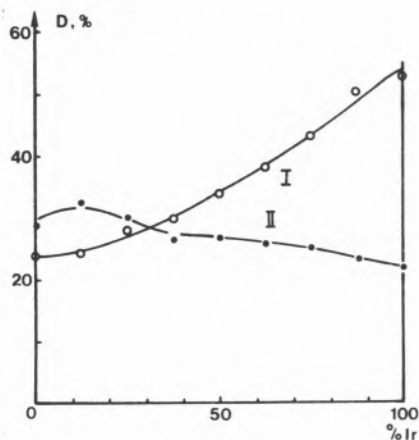


Fig. 1

Variation de la dispersion de la phase métallique pour les séries PI_x (courbe I) et PIC_x (courbe II) en fonction de la teneur en Ir.

3.2. ACTIVITE CATALYTIQUE

La vitesse initiale de réaction à 400 °C, quantité de réactif transformé par unité de temps et de masse de catalyseur, est définie à partir des courbes de vieillissement, par extrapolation de leur partie quasi linéaire au temps zéro.

La figure 2 présente de telles courbes de vieillissement pour quatre catalyseurs, PI 25, PIC 25, PI 75 et PIC 75. Il faut noter, en particulier que les catalyseurs non calcinés vieillissent initialement d'autant plus que la teneur en Ir est grande. Les courbes de vieillissement des solides calcinés sont pratiquement superposées jusqu'à une teneur en Ir voisine de 62,5 % et proches de celles des catalyseurs non calcinés jusqu'à une teneur en Ir de 25-37,5 %.

La figure 3 représente l'évolution des vitesses initiales de réaction, pour les deux séries de catalyseurs. Jusqu'à environ 50 % Ir il n'y a que peu d'écart entre les solides calcinés et non calcinés. Au-delà de cette teneur, les catalyseurs non calcinés sont de plus en plus actifs à mesure que la teneur en Ir augmente.

Si les activités des divers catalyseurs décroissent constamment au cours du temps, les sélectivités dans les quatre classes de réaction, hydrogénolyse (S_H), isomérisation (S_I), cyclisation (S_C) et aromatisation (S_A) sont stables à partir de 2 ou 3 heures de fonctionnement.

Les courbes des figures 4 et 5 montrent les sélectivités respectives des catalyseurs des séries PI_x et PIC_x, pour les quatre classes de

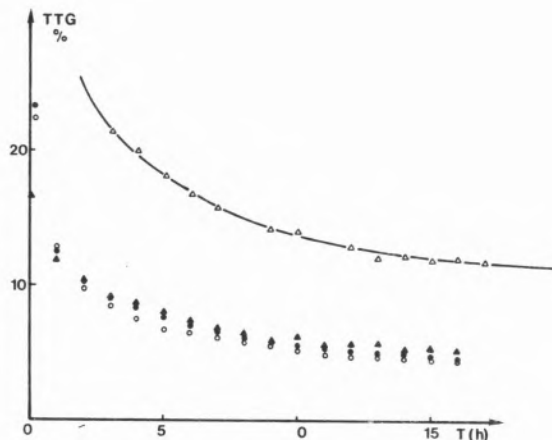


Fig. 2

Variation du taux global de transformation dans la conversion du n-heptane en fonction du temps pour quatre catalyseurs: PI 25 (○), PIC 25 (●), PI 75 (△) et PIC 75 (▲).

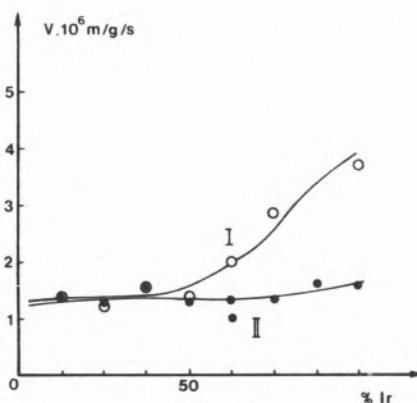


Fig. 3

Variation des vitesses de réaction dans la conversion du n-heptane en fonction de la teneur en Ir pour les séries PI_x (courbe I) et PIC_x (courbe II).

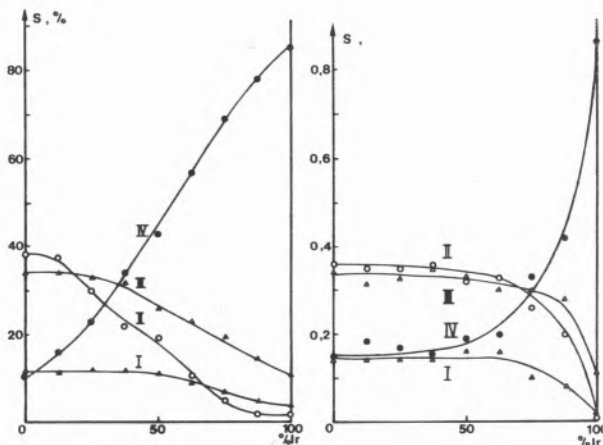


Fig. 4

Variation des sélectivités en isomérisation (courbe I), cyclisation (courbe II), aromatisation (courbe III) et hydrogénolyse (courbe IV) en fonction de la teneur en iridium dans les séries PI_x (fig. 4) et PIC_x (fig. 5).

Fig. 5

transformation du n-heptane une fois le régime stationnaire atteint. Un premier point remarquable est l'augmentation de S_H au détriment principalement de S_C pour la série PIx, aux faibles teneurs en Ir, puis au détriment des 3 autres classes au-delà de 50-62,5 % de Ir dans la phase métallique. Un second point intéressant à noter est le fait que la calcination maintient au niveau de Pt les valeurs de S_C et S_A jusqu'à des teneurs élevées en Ir.

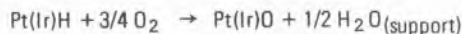
4. DISCUSSION

4.1. COMPARAISON DES DIVERSES MESURES PERMETTANT LE CALCUL DE LA DISPERSION

Les valeurs de D mesurées à partir de (HC) et consignées dans le tableau 1 sont assez peu reproductibles du fait que les variations de poids enregistrées sont en général très faibles. Les valeurs de D (COC) ne sont pas non plus très sûres puisque CO ne s'adsorbe pas totalement de manière linéaire sur Pt ou Ir, mais peut donner lieu à des adsorptions sous forme pontée (13) (14).

Les mesures de microscopie électronique peuvent, elles aussi, être perturbées et deux articles récents (15) (16) discutent les difficultés de la technique. Dans ce travail il a été signalé que le support $Al_2O_3 \alpha$ utilisé présentait de nombreuses particules épaisses sur lesquelles il n'est pas possible de «voir» le contraste apporté par la présence de particules métalliques. Il s'avère donc délicat d'obtenir une véritable image statistique de l'échantillon.

Les deux mesures conduisant aux résultats les plus reproductibles et a priori les plus fiables sont les réactions de titrage de H adsorbé par O_2 (OT_N) et de O adsorbé par H_2 (HT_N). La précision de ces mesures est en général augmentée lorsque le support est une alumine de transition car il est possible de réaliser plusieurs cycles de titrage successifs avant que le support soit saturé d'eau. Dans notre cas, il existe un bon accord entre les valeurs de D (OT_1) et D (HT_1) tant que la dispersion, sur support d'alumine α , ne dépasse pas 30, 35%. Au-delà de cette valeur, le résultat de la réaction de H_2 gazeux avec l'oxygène chimisorbé est perturbé et une fraction de l'eau formée est désorbée du support, lors de la remise sous vide. Ces différentes remarques expliquent la raison du choix de OT_1 pour la mesure de la dispersion de la phase métallique totale, dans les deux séries de catalyseurs, en utilisant la réaction superficielle :



4.2. EVOLUTION DES AIRES METALLIQUES

La courbe I de la figure 1 montre que l'adjonction d'Ir à Pt (série PIx) entraîne une augmentation continue de la dispersion de la phase métallique. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus par ENGELS et coll. (6) pour deux séries différentes de solides Pt-Ir. Dans des échantillons bimétalliques non supportés, préparés par réduction de mélanges mécaniques de $(NH_4)_2PtCl_6$ et $(NH_4)_2IrCl_6$, ces auteurs trouvent, soit par mesure B.E.T., soit par chimisorption de CO, que l'addition de Ir dans la phase métallique augmente régulièrement la dispersion de cette dernière. L'analyse X de ces échantillons réduits montre que l'on a affaire à un mélange de grosses particules riches en Pt ($\bar{d} > 500 \text{ \AA}$) et de plus petits cristaux d'Ir ($\bar{d} \approx 150-230 \text{ \AA}$). Dans tous les bimétalliques il est noté aussi la présence de particules de composition voisine de $Pt_{90}Ir_{10}$: ce dernier point est en accord avec le diagramme de phase du système

Pt-Ir à l'état massif, qui indique, à l'équilibre, une solubilité de quelques % d'Ir dans le platine et pratiquement nulle de Pt dans Ir (17).

Dans une série de catalyseurs déposés sur alumine η à 0,6% en métal, les mêmes auteurs montrent aussi un relatif accroissement de l'aire métallique totale (déterminée par chimisorption de CO) lorsque la teneur en Ir augmente.

La comparaison de nos résultats avec ces données permet tout d'abord de confirmer que Ir est obtenu plus facilement que Pt dans un état bien dispersé. Il y a lieu de remarquer aussi que la préparation des bimétalliques Pt-Ir- Al_2O_3 par réduction directe des sels déposés semble engendrer principalement des particules de chacun des deux métaux en interaction assez limitée et qu'en aucun cas il ne peut être fait état d'alliage homogène, dans tout le domaine de composition.

Pour la série PICx, la seule conclusion nette issue des mesures de chimisorption est que la calcination conduit à une baisse très prononcée de la dispersion de Ir dans PIC 100, alors qu'elle ne modifie que faiblement la dispersion de Pt dans PIC 0.

La comparaison par analyse X de deux échantillons PI 50 et PIC 50, non supportés, préparés à partir de mélanges de $(NH_4)_2PtCl_6$ et $(NH_4)_2IrCl_6$ nous a permis de montrer que la calcination conduit à un recouvrement très prononcé des raies de Pt et Ir, ce qui implique, à côté des métaux purs, l'existence d'une série d'alliages de composition variable. Dans le cas de PI 50, non calciné correspondant, les raies de Pt et Ir apparaissent, au contraire, bien séparées.

La calcination doit donc entraîner la formation d'une phase composite $PtO_x - IrO_y$ qui engendre, par réduction, toute une série d'alliages, moins bien dispersés que Pt seul. Les alliages Pt - Ir peuvent très bien exister à l'état métastable entre la température du laboratoire et 500°C, car la démixtion dans ce système est très lente en-dessous de 700°C (17).

Les variations de l'activité catalytique en fonction de la composition permettent de préciser le degré d'interaction des deux métaux.

4.3. ACTIVITE CATALYTIQUE

La réaction test de conversion du n-heptane n'a pas été utilisée en vue de faire une étude cinétique détaillée mais dans le but de mieux comprendre l'état des catalyseurs bimétalliques Pt - Ir - Al_2O_3 . La discussion sera donc concentrée sur ce dernier aspect.

L'activité globale varie peu avec le pourcentage de Ir pour les solides calcinés et augmente sensiblement pour les solides non calcinés. Il y a donc une nette corrélation entre les variations de la dispersion de la phase métallique, mesurée à partir de (OT_1) (fig. 1) et celles de l'activité (fig. 3).

L'examen des courbes de sélectivité pour la série PIx montre que lorsque la teneur en Ir augmente, S_H croît régulièrement alors que S_C diminue. Si l'on tient compte du fait que Ir est principalement hydrogénolysant (18) et le platine dans une large mesure cyclisant (19), cela signifie que dans les catalyseurs PIx tout se passe comme si l'on avait en première approximation affaire à un mélange de particules de Pt et de particules de Ir conservant leurs propriétés fondamentales et, donc, en faible interaction.

Lorsque, par contre, on examine S_H et S_C pour les catalyseurs calcinés, il est remarquable de constater que jusque vers 50, 62,5 % d'iridium la phase (Pt - Ir) a très sensiblement les mêmes propriétés que Pt seul. Au-delà de cette concentration, les caractéristiques spécifiques de Ir réapparaissent. Il y a lieu de noter aussi que les sélectivités de PI 100 et PIC 100 pour les diverses classes de produits

sont identiques, bien que les tailles moyennes des particules de métal soient respectivement de 20 et 47 Å.

L'examen de S₁ et S_A (fig. 4 et 5) donne à penser que Pt et Ir ne sont pas dépourvus de toute interaction dans la série Pt_x Ir_{1-x} puisque jusqu'à 37,5 – 50 % de Ir les sélectivités restent sensiblement constantes. Dans le même ordre d'idées on peut noter l'analogie de comportement des solides Pt_x Ir_{1-x} et Pt_x Ir_{1-x} à faible teneur en Ir pour ce qui concerne l'évolution de la dispersion et les propriétés catalytiques. Il se pourrait donc que de l'alliage Pt – Ir de composition proche de celle indiquée par ENGELS (6) se forme dans la série Pt_x Ir_{1-x} d'où un certain écart par rapport à l'additivité des propriétés de Pt et Ir étudiées séparément. Le processus de calcination avant réduction aurait pour effet de rendre possible la formation d'alliage dans un domaine beaucoup plus grand de concentration en Ir.

5. CONCLUSIONS

La comparaison des mesures de dispersion de la phase métallique dans des catalyseurs Pt – Ir déposés sur alumine α et des sélectivités dans la réaction de conversion du n-heptane montre :

- que l'iridium peut être obtenu dans un état sensiblement mieux dispersé que le platine ;
- qu'il n'y a pas d'alliage homogène dans tout le domaine de composition des solides ;
- que platine et iridium sont en «interaction forte» dans les solides calcinés avant réduction, ceci résultant de la formation de particules composites (Pt-Ir) hétérogènes; les deux métaux sont en interaction beaucoup plus faible dans les solides non calcinés ;
- que les interactions faibles ou fortes entre les deux métaux n'existent que dans des domaines de concentration définis.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. G. MENON, J. SIEDERS, F. J. STREEFKERK et G. J. M. VAN KEULEN; J. Catal., 29, 188 (1973).
2. C. BOLIVAR, H. CHARCOSSET, R. FRETU, M. PRIMET, L. TOURNAYAN, C. BETIZEAU, G. LECLERCQ et R. MAUREL; J. Catal., 39, 249 (1975).
3. C. BOLIVAR, H. CHARCOSSET, R. FRETU, L. TOURNAYAN et Y. TRAMBOUZE; Actes du 4ème Symposium Ibero-américain de Catalyse, Papier 1-7, Mexico (1974).
4. R. BACAUD et F. FIGUERAS; Actes du 4ème Symposium Ibero-américain de Catalyse, Papier A-8, Mexico (1974).
5. R. BACAUD, P. BUSSIERE, F. FIGUERAS et J. P. MATHIEU; Scientifique Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Paper E-7, Brussels (1975).
6. S. ENGELS, TRAN-KIM-THANH et M. WILDE; Chem. Tech., 27, 459 (1975).
7. J. ESCARD, C. LECLERE et J. P. CONTOUR; J. Catal., 29, 31 (1973).
8. C. LECLERE, J. P. CONTOUR et G. PANNETIER; Ann. Chim., 9, 221 (1974).
9. J. E. BENSON et M. BOUDART; J. Catal., 4, 704 (1965).
10. Y. BARBAUX, B. ROGER, J. P. BEAUFILS et J. E. GERMAIN; J. Chim. Phys., 67, 1035 (1970).
11. J. H. SINFELT et D. J. C. YATES; J. Catal., 8, 82 (1967).
12. C. S. BROOKS; J. Coll. Interface Sci., 34, 3, 419 (1970).

13. R. P. EISCHENS et W. A. PLISKIN; Advances in Catalysis, X, p. 1 (1958).
14. F. BOZON-VERDURAZ; Ann. Chim., 9, 77 (1974). Séminaires Chim. Etat Sol., t. 7 (éd. J. P. SUCHET), Masson et Cie S. A., édit. Paris (1974).
15. P. C. FLYNN, S. E. WANKE et P. J. TURNER; J. Catal., 33, 233 (1974).
16. J. W. SPRYS, L. BARTOSIEWICZ, R. McCUNE et H. K. PLUMMER; J. Catal., 39, 91 (1975).
17. PASCAL; tome XX, Deuxième Fascicule, Masson et Cie Ed., p. 1633 (1963).
18. J. L. CARTER, J. A. CUSUMANO et J. H. SINFELT; J. Catal., 20, 223 (1971).
19. W. L. CALLENDER, S. G. BRANDENBERGER et W. K. MEERBOOT; Proc. 5th International Congress Catal., Miami Beach, Vol. 2, p. 1265 (1972). J. W. HIGHTOWER Ed. North-Holland-American-Elsevier.

RESUMO

Prepararam-se catalisadores bimetálicos contendo Pt e Ir em suporte de alumina com ou sem calcinação antes de serem reduzidos por hidrogénio a 500 °C.

Determinou-se a dispersão da área metálica total com titulações de H₂ – O₂ por termogravimetria.

Os nossos resultados concordam bem com uma adsorção de 1 H ou 1 O por átomo de metal da superfície, para todos os catalisadores. A dispersão aumenta com o teor em Ir na fase metálica para amostras não calcinadas e diminui com o teor em Ir para as amostras calcinadas. Determinaram-se as selectividades de isomerização, aromatização, ciclização e hidrogenólise na conversão do n-heptano. A comparação dos resultados catalíticos obtidos para as duas séries de catalisadores conjuntamente com os valores de dispersão permitiram-nos pôr em evidência espécies diferentes de interação entre Pt e Ir.

DISCUSSION

R. MONTARNAL: You have presented the variation of selectivities towards hydrogenolysis or cyclisation, versus Ir percentage for bimetallic Pt-Ir catalysts. You observe that the cyclisation selectivity drastically decreases when going from Pt to Ir. Can you give the variation of the partial conversions themselves for each way of evolution; these partial conversions been the product of total conversion by selectivity.

R. FRETU: We have not, at that time, calculated the partial conversions. But as the total conversion of n-heptane varies in an almost monotoneous manner, as vary both selectivities, the partial conversions must not be very different from the curves of selectivities. Nevertheless, as asked by Dr. Montarnal, the curves showing the partial conversions versus Ir percentage are given below.

Fig. 1a: Partial conversion (P.C) of n-heptane in hydrogenolysis products

PIX serie
PICX serie

Fig. 1b: Partial conversion (P.C) of n-heptane in cyclisation products

PIX serie
PICX serie

C. BOLIVAR*
H. CHARCOSSET**
R. FRETU**
L. TOURNAYAN**

*Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias — Escuela de Química
Caracas — VENEZUELA

**Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S.
FRANCE

ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt-Re/Al₂O₃. LA CONVERSION DE n-HEPTANO

THE CATALYTIC ACTIVITY OF Pt-Re/Al₂O₃ CATALYSTS. THE n-HEPTANE CONVERSION

RESUMEN

Los estudios de conversión del n-heptano han sido hechos para dos series de catalizadores soportados, preparados mediante co-impregnación de α o γ -Al₂O₃ con soluciones acuosas de Re₂O₇ y H₂PtCl₆ y reducidos bajo hidrógeno a 500 °C.

Los resultados muestran que la adición de Re al Pt, que conduce a la obtención de catalizadores con una actividad por área (Pt + Re) superior a la del Pt en la reacción de hidrogenación del benceno medida a 50 °C, no tiene prácticamente influencia sobre la actividad intrínseca de estos catalizadores hasta altos porcentajes de Re/Pt + Re, pero sí conduce a un aumento de la selectividad en aromatización para la conversión del n-heptano medida a 400 °C y 1 atm de presión.

1. INTRODUCCION

Los catalizadores bi y polimetálicos a base de Pt sobre soporte de alúmina han adquirido una gran importancia en la industria petrolera, sin que la función de los elementos en combinación con el Pt haya sido explicada.

El presente trabajo trata sobre el sistema Pt-Re. Estudios anteriores demuestran que el renio se reduce completamente al estado metálico por acción del hidrógeno a 500 °C (1, 2) si esta reducción se lleva a cabo en presencia de platino la reducción conduce aparentemente a la obtención de una aleación Pt-Re (3).

Nuestros trabajos anteriores (1) igualmente demuestran que la actividad por unidad de área (Pt-Re) en la hidrogenación de benceno se incrementa con la adición de renio al platino. Los resultados preliminares sobre la dehidrociclización del n-heptano nos conducen a pensar que la actividad global de la conversión reportada por unidad de área varía poco en un gran dominio de $\% \frac{Re}{Pt + Re}$ (4).

En este trabajo se presentan resultados más completos concernientes a esta última reacción. Varias series de catalizadores preparados a partir de diferentes compuestos de renio (Re₂O₇, NH₄ReO₄), depositado sobre soportes de alúmina calcinados o no al aire antes de reducción por el hidrógeno fueron estudiados. También se compararon las selectividades en aromatización, ciclización, isomerización y hidrogenólisis.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. LOS CATALIZADORES

2.1.1. PREPARACION

Los soportes utilizados en este estudio son α -Al₂O₃ (S = 24 m²/g); γ -Al₂O₃ (S = 180 m²/g) precedentemente descritos (2) y η -Al₂O₃ (S = 210 m²/g). Los reactivos de impregnación lo constituyeron H₂PtCl₆ y Re₂O₇ (en algunos casos también fue utilizado NH₄ReO₄). Después de coimpregnación del soporte por una solución acuosa de dos de los reactivos, los sólidos fueron secados a 110 °C bajo aire. La reducción se realizó por el hidrógeno a 500 °C. En ciertos casos a la etapa de reducción precede una calcinación al aire a 500 °C. El porcentaje en peso de (Pt + Re), con relación al peso de Al₂O₃ fue en todos los casos cercano al 2%. Designaremos por % Re (0 ≤ % Re ≤ 100) al porcentaje de renio con relación a (Pt + Re).

2.1.2. ACIDEZ

Tomando en cuenta que la casi totalidad de la acidez de los catalizadores antes descritos está relacionada con el % de Cl este elemento fue determinado en algunos sólidos. También se estudió en otros casos la señal del ión (Perileno)⁺ mediante R.P.E.

a) Dosificación del cloro

El porcentaje de cloro en todos los sólidos cuyo soporte era α -Al₂O₃ es ≤ 0,1% y aparentemente no depende del %Re o del modo de activación de los catalizadores (reducción o con calcinación previa a la reducción).

La tabla 1 muestra que el porcentaje de cloro, en los catalizadores sobre soporte γ -Al₂O₃, es mayor; posiblemente debido al

porcentaje de cloro inicial sobre el mismo soporte (0,5 %). El % Cl en esta serie varía poco para $0 \leq \% \text{Re} \leq 80$, pero disminuye fuertemente cuando se calcinan antes de reducción.

Tabla 1
Catalizadores (Pt + Re) / γ - Al_2O_3 . Porcentajes en cloro e intensidad de la señal (Perileno)⁺

% Re	Calcinación antes reduc.	% Cl	Señal (Perileno) ⁺ en n.º de spin/g x 10 ¹⁵
0	no	0,99	2,4
10	no	0,93	2,1
30	no	0,81	3,0
60	no	0,73	6,8
80	no	0,76	12
100	no		
0	si	0,15	—
20	si	0,35	—
60	si	0,27	—
100	si	0,15	—

b) Intensidad de la señal del ión (Perileno)⁺

En el caso de catalizadores con soporte α - Al_2O_3 no se observó ninguna señal. Para la serie de γ - Al_2O_3 la intensidad de la señal es más o menos constante si $\% \text{Re} \leq 30$, también lo es para los catalizadores monometálicos, esta intensidad alcanza un valor máximo para $\% \text{Re} = 80$. La reoxidación parcial de $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por tratamiento con oxígeno a 500 °C conduce a una exaltación considerable de la señal (Perileno)⁺; es posible entonces que pueda haber un aumento en la señal si la reducción de los catalizadores es incompleta.

2.1.3. AREAS METALICAS

El porcentaje de dispersión (% D) global de la fase metálica (Pt + Re) es definido por la cantidad de átomos de (Pt + Re) accesibles a los gases con relación a la cantidad total de metales depositados. Este valor fué medido mediante ciclos de titulación H_2 - O_2 , mediante el método termogravimétrico a la temperatura ambiente después de reducción y posterior desorción de los catalizadores a 500 °C. El área metálica de (Pt + Re) fué deducida a partir de los valores de porcentajes de dispersión de (Pt + Re). Los resultados obtenidos para algunos catalizadores se dan en la tabla 2.

El área metálica de la serie cuyo soporte lo constituye γ - Al_2O_3 es mayor que la serie de catalizadores a base de α - Al_2O_3 . La calcinación previa a la reducción conduce a un aumento del área metálica cuando $\% \text{Re} = 25 - 30$. El efecto de este tratamiento previo es despreciable si $\% \text{Re} = 60$.

El área metálica de los catalizadores con soporte η - Al_2O_3 es cercana al área de catalizadores con soporte γ - Al_2O_3 . La utilización de NH_4ReO_4 en lugar de Re_2O_7 para preparar los catalizadores sobre γ - Al_2O_3 parece conducir a la obtención de áreas metálicas más débiles.

Tabla 2
Áreas metálicas y actividades globales de conversión del n-heptano

Soporte	% Re	Calcinación antes reduc.	Área metálica (Pt + Re) m ² /g cat.	Milimoles n-heptano
α - Al_2O_3	0	no	1,2	5,6
γ - Al_2O_3	0	no	2,5	10,8
η - Al_2O_3	0	si	3,4	16,4
α - Al_2O_3	25	no	1,4	8,0
α - Al_2O_3	25	si	2,0	9,8
γ - Al_2O_3	30	no	2,6	12,4
γ - Al_2O_3	30	si	3,6	17,2
γ - Al_2O_3	30	si	3,2	14,1
η - Al_2O_3	30	si	3,3	18,0
γ - Al_2O_3	60	no	3,2	13,9
γ - Al_2O_3	60	si	3,0	13,8
γ - Al_2O_3	60	si	2,4	9,6
η - Al_2O_3	60	si	2,8	8,5
γ - Al_2O_3	100	no	1,2	0,65
γ - Al_2O_3	100	si	1,1	0,15

2.2. ACTIVIDAD EN LA CONVERSION DEL n-HEPTANO

2.2.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES

La reacción se efectuó en un micro-reactor diferencial en presencia de hidrógeno. Reactivo y productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases. El sistema de inyección lo constituye una válvula automática gobernada por un integrador computador, AUTOLAB SYSTEME 4.

El hidrógeno (flujo = 1,2 l/h) pasa a través de un saturador, el cual permitía fijar la presión del n-heptano a 10. torr. La masa de catalizador fué en todos los casos de 0,010 g y la temperatura de reacción 400 °C.

Previamente al test, el catalizador se reduce in situ, en el micro-reactor a 500 °C (velocidad de calentamiento: 15 °C/min) durante 1 h, luego se enfría bajo hidrógeno a la temperatura de reacción.

Las actividades (v_i = milimoles de n-heptano transformado/n./g de catalizador) de los catalizadores se obtuvieron por extrapolación a tiempo cero de la curva de actividad en función del tiempo.

Los numerosos productos de reacción son clasificados en:

- i) productos de aromatización (tolueno);
- ii) de ciclización (dimetil y etil ciclo pentanos);
- iii) de isomerización (metil hexanos y dimetil pentanos) y productos de hidrogenólisis (hidrocarburos con número de átomos de carbono iguales o inferiores a seis).

2.2.2. COMPARACION DE CATALIZADORES

La actividad de los soportes α y γ - Al_2O_3 , en ausencia de metal es nula. En todos los casos la selectividad de los catalizadores

permanece constante hasta para tiempos de reacción de 18 h.; los valores de v_i dados en la última columna de la tabla 2, demuestran que la actividad del catalizador $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es muy pequeña comparada al de los catalizadores restantes: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ó $(\text{Pt} + \text{Re})/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los valores de las selectividades son dadas en la tabla 3 y figuras 1 a y 1 b. De una manera general, la selectividad en aromatización es mayor para los catalizadores bimetalicos, cuyo porcentaje de Renio en la fase metálica esté comprendido entre 25 y 30. La selectividad

Tabla 3

Conversión del n-heptano. Selectividades en aromatización, ciclización, isomerización e hidrogenólisis

Selectividades ($0 \leq S \leq 1$)

Soporte	% Re	Calcinación antes reduc.	Aromatización	Ciclización	Isomerización	Hidrogenólisis
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	0	no	0,32	0,37	0,18	0,10
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	0	no	0,25	0,14	0,23	0,35
$\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$	0	si	0,22	0,05	0,19	0,52
<hr/>						
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	25	no	0,35	0,34	0,18	0,13
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	25	si	0,40	0,24	0,22	0,13
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	30	no	0,43	0,17	0,22	0,17
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	30	si	0,45	0,15	0,23	0,15
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	30	si	0,50	0,12	0,20	0,18
(NH_4ReO_4)						
$\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$		si	0,47	0,11	0,29	0,18
<hr/>						
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	60	no	0,28	0,18	0,23	0,32
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	60	si	0,34	0,14	0,25	0,26
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	60	si	0,35	0,13	0,20	0,25
(NH_4ReO_4)						
$\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$	60	si	0,33	0,16	0,26	0,22
<hr/>						
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	100	si	0,08	0,05	0,48	0,40
(NH_4ReO_4)						

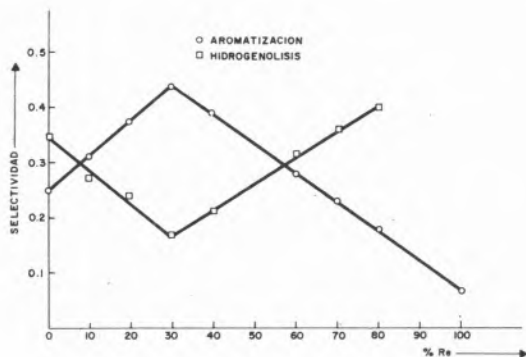


Fig. 1 a

Selectividad y hidrogenólisis en aromatización en función de la composición de la fase metálica (soporte $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, sólidos no calcinados antes de la reducción)

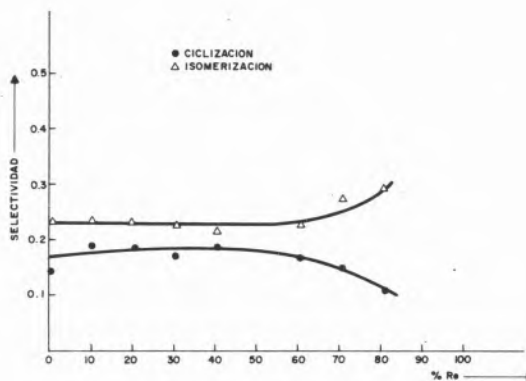


Fig. 1 b

Selectividad, ciclización, isomerización, en función de la composición de la fase metálica (soporte $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$; sólidos no calcinados antes de la reducción)

en ciclización no varía considerablemente para la serie de los catalizadores, cuando estos no son previamente calcinados, una calcinación previa conduce a la obtención de valores menores de selectividad en ciclización. Las selectividades en isomerización son prácticamente constantes en 0 y 60% de Re. La selectividad en hidrogenólisis de los diferentes catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ varía a expensas de la ciclización. Estudios completos sobre las variaciones de actividad y selectividad en función del % de Re. concernientes a este tipo de catalizadores ($\text{Pt} + \text{Re}$), soportados sobre α ó $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, calcinados o no al aire (4), demuestran que la selectividad en aromatización es máxima para un catalizador cuyo porcentaje de Renio en la fase metálica esté comprendida entre 25 y 30.

3. DISCUSION

La figura 2 muestra que la actividad inicial de la conversión global del n-heptano es sensiblemente proporcional al área metálica, S ($\text{Pt} + \text{Re}$), independientemente del soporte y del modo de activación. Igualmente se encuentra, que la actividad en isomerización y en aromatización son proporcionales a S ($\text{Pt} + \text{Re}$) (fig. 3, fig. 4). En este último caso los puntos experimentales se agrupan visiblemente sobre rectas. Aquella cuya pendiente es mayor corresponde a los catalizadores bimetalicos (25-30% Re), la otra a los catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y bimetalicos 60% Re. la relación de las pendientes indican que la actividad intrínseca en aromatización de los catalizadores bimetalicos de 25-30% Re. es aproximadamente 1,6 veces mayor que la de los catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y bimetalicos 60% Re. La actividad en hidrogenólisis observa igualmente una variación lineal con S($\text{Pt} + \text{Re}$) (fig. 5). Ningún diagrama coherente se obtuvo para la actividad en isomerización en función de S($\text{Pt} + \text{Re}$), esto puede resultar en parte en la imprecisión en el análisis de estos productos.

Las figuras 3 y 4 conducen a pensar que la reacción de conversión del n-heptano tiene lugar preponderantemente sobre la fase metálica, al menos hasta 60% Re. Estos resultados coinciden con los trabajos de Callender (7), Bacaud y Figueras (8). Estos últimos demuestran que para la actividad de dehidrociclización del n-heptano para catalizadores $\text{Pt}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ la contribución del soporte es despre-

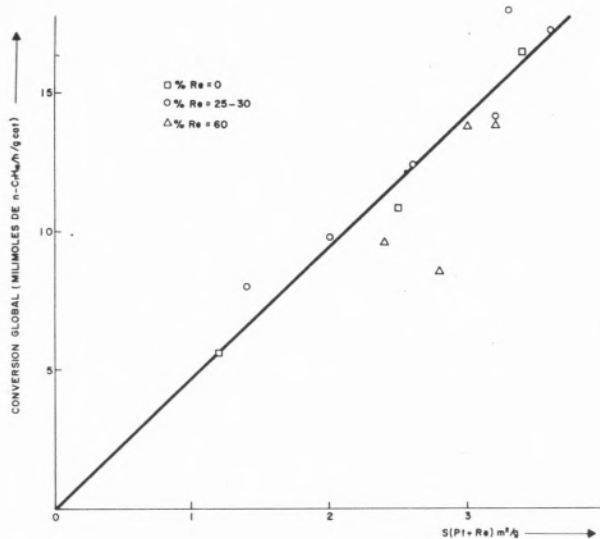


Fig. 2

Conversión del n-heptano en función de la superficie metálica $S(Pt + Re)$

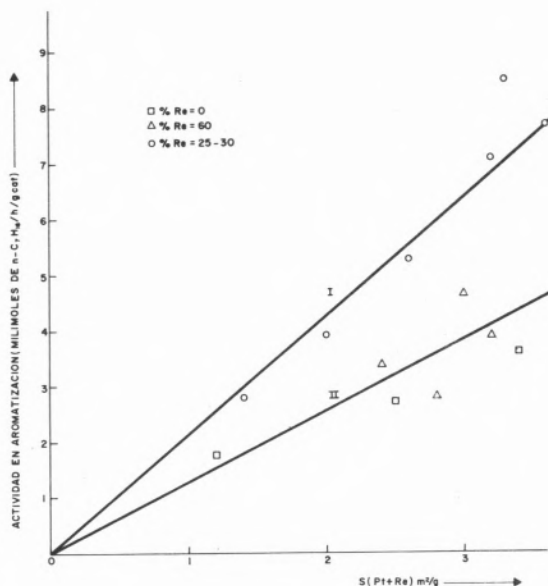


Fig. 4

Actividad en aromatización en función de la superficie metálica $S(Pt + Re)$ I: % Re = 25-30; II: % Re = 0 ó 60.

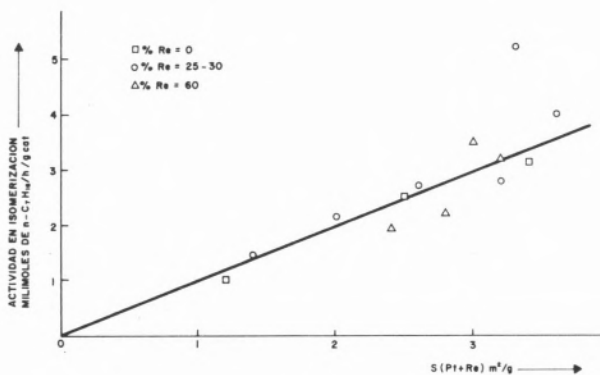


Fig. 3

Actividad de isomerización en función de la superficie metálica $S(Pt + Re)$

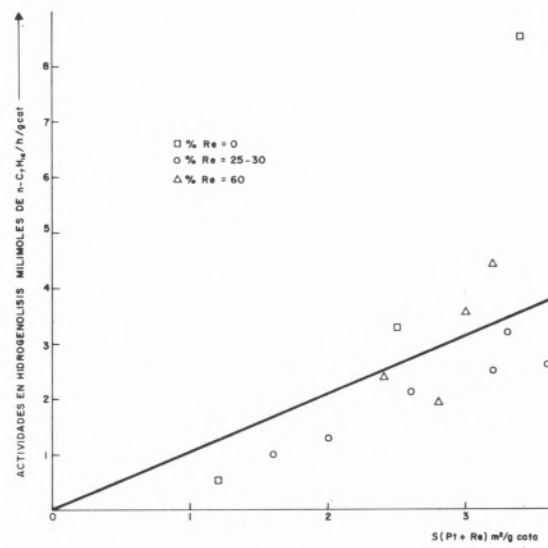


Fig. 5

Actividad en hidrogenólisis en función de la superficie metálica $S(Pt + Re)$

cial para porcentajes de platino soportado superiores a 1. El considerable aumento de la actividad intrínseca en aromatización del n-heptano por incorporación de 25-30 % Re, en la fase metálica se atribuye a la existencia de una aleación (Pt + Re), sin que por ello sea posible precisar con exactitud si el efecto preponderante es del tipo electrónico o geométrico. Experiencias mediante espectroscopía infrarroja (3) muestran una débil transferencia de electrones del Re, al Pt. Mediante el mismo método también ha sido posible mostrar una débil transferencia de electrones del Sn al Pt, en los catalizadores (Pt + Sn) / Al_2O_3 (9). La adición de Sn al Pt, no conduce sin embargo a un aumento notable de la actividad intrínseca para la formación de tolueno. Aunque las propiedades electrónica del Pt, se modifican por la adición de Re, los dos tipos de átomos conserva en gran parte sus individualidades con relación a la interacción con hidrógeno, como lo demuestran estudios de termodesorción (10).

Van Schaik y Col. (12), estudiando la conversión del n-pentano y de n-hexano sobre aleaciones (Pt + Au) / SiO_2 , consideran que la dehidrociclización exige el conjunto de varios átomos de Pt, teniendo el Au el papel de diluyente. En las aleaciones (Pt + Re) / Al_2O_3 el conjunto de átomos activos para la aromatización podrían estar constituidos de átomos de las dos especies. La constancia de la actividad intrínseca en isomerización entre 0 y 60 % Re sugiere una actividad idéntica de conjuntos de átomos Pt y (Pt + Re) asociados a la formación de estos productos.

El conjunto de los resultados anteriores, sugieren la hipótesis de una aleación (Pt + Re), relativamente homogénea para valores moderados de % Re como fase metálica. En efecto, el máximo de selectividad en aromatización se observa para porcentajes de Re comprendido entre 25-30 % (fase metálica) esta composición óptima coincide con la encontrada por Pavlov y Levinter (12). Los catalizadores estudiados por estos autores contienen 0,6 % (Pt + Re) soportado por alúmina, preparadas mediante impregnaciones sucesivas de H_2PtCl_6 (en medio acético) y de $HReO_4$. Dificilmente se podrá suponer una analogía entre estas 2 series de catalizadores si la fase aleación (Pt + Re) presentará diferencias importantes de composición de una partícula a otra. La relativamente fácil formación de aleaciones (Pt + Re) al menos para concentraciones moderadas de Re/(Re + Pt) debe estar relacionada con la gran movilidad del óxido de Renio en el lecho catalítico (12, 13), movilidad que debe favorecer la asociación de Pt y Re metálicos durante la reducción.

En conclusión, la adición de Re al Pt conduce sin lugar a dudas a pequeñas modificaciones del soporte en los catalizadores (Pt + Re)/ Al_2O_3 . El efecto preponderante tiende hacia la formación de aleaciones, en donde la actividad intrínseca en hidro-dehidrogenación es superior a la del Pt/ Al_2O_3 (1, 14) e igualmente, la selectividad en aromatización se exalta para % de Re 60.

También se pueden considerar otras modificaciones como lo son un considerable aumento de la resistencia al sinterizado de las partículas metálicas, demostrados mediante medidas de quimisorción y microscopía electrónica (15).

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a M. Dufaux, por las experiencias de R. P. E. Este estudio es llevado a cabo en colaboración con el Laboratorio del Profesor R. Maurel de la Universidad de Poitiers - Francia.

BIBLIOGRAFIA

1. BOLIVAR C., CHARCOSSET H., FRETY R., TOURNAYAN L. y TRAMBOUZE Y., IV Simposio Iberoamericano de Catálisis, México (1974).
2. BOLIVAR, C., CHARCOSSET H., FRETY R., PRIMET M., TOURNAYAN L., BETIZEAU C., LECLERCQ G. y MAUREL R., J. Catal., 39, 249 (1975).
3. BOLIVAR C., CHARCOSSET H., FRETY R., PRIMET M., TOURNAYAN L., BETIZEAU C., LECLERCQ G. y MAUREL R., J. Catal., sometido a publicación.
4. BETIZEAU C., BOLIVAR C., CHARCOSSET H., FRETY R., LECLERCQ G., MAUREL R. y TOURNAYAN L., Intern. Symp. on Scientif. Bases for prepar. of Heterogen. Catalysts Bruxelles (14-17 Oct.) 1975 E₈.

5. BENSON J. E. et BOUDART M., J. Catal., 4, 704 (1965).
6. KUBICKA H., J. Catal., 20, 163 (1971).
7. CALENDER W. L., BRANDENBERGER S. G. et MEERBOTT W. K., Actas del IV Congreso Intern. de Catálisis, Miami, Hightower Ed. 1972 p. 1265.
8. BACAUD R. y FIGUERAS F., IV Simposio Iberoamericano de Catálisis - México (1974).
BACAUD R., BUSSIERE P., FIGUERAS F. y MATHIEU J. P., Intern. Symp. on Scientif. Bases for prep. of Heterogen. Catalyst, Bruxelles (14-17 Oct.) 1975 E₇.
9. BACAUD R., Tesis, Lyon (1976).
10. BOLIVAR, C., Tesis, Lyon (1975).
11. VAN SCHAİK J., R., H., DESSNIG R., P., y PONEC V., J. Catal., 38, 273 (1975).
12. PAVLOV A. I. y LEVINTER M. E., Neftekhimiya, 12, 845 (1972).
13. BETIZEAU C., Tesis, Poitiers (1975).
14. ENGELS S., TRAN-KIM-THANH y WILDE M. Z., Chem., 14, 492 (1974).
15. El presente equipo, resultados a publicar.

ABSTRACT

The conversion of n-heptane has been studied over two series of supported catalysts, prepared by co-impregnating α or γ - Al_2O_3 with aqueous solutions of Re_2O_7 and H_2PtCl_6 and subsequent reduction under hydrogen at 500 °C.

It is shown that the addition of Re to Platinum, which has been found to enhance the activity per surface area of Platinum Catalysts for the hydrogenation reaction of benzene at 50 °C, has not essentially any influence on the intrinsic activity of these catalysts for the decomposition of n-heptane even at high values of the ratio Re/Pt + Re. However these is an increase of the selectivity of aromatization of the n-heptane at 400 °C and 1 atmosphere.

J. GONZALEZ SALAS

F. LOPEZ LOPEZ

Facultad de Ingeniería
Universidad de Carabobo
Centro Experimental de Materiales
Valencia Edo.
Carabobo
VENEZUELA

TRANSFORMACION DEL n-HEPTANO SOBRE CATALIZADORES Ni-Mo/Al₂O₃

REACTION OF n-HEPTANE OVER Ni-Mo/Al₂O₃ CATALYSTS

Se muestran resultados obtenidos en el estudio de la transformación del n-heptano sobre catalizadores de níquel-molibdeno. Los catalizadores fueron preparados por impregnación de un soporte comercial con soluciones de diferentes contenidos de níquel y molibdeno, posteriormente secados a 110 °C y calcinados a 525 °C en corriente de aire seco. De esta manera se obtuvieron cuatro catalizadores caracterizados haciendo uso de técnicas de difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y adsorción de nitrógeno a 77 K. Todos los catalizadores resultaron ser amorfos a los rayos X; los análisis texturales mostraron que la cantidad de metales incorporados tenían poco ó ningún efecto sobre la estructura porosa del soporte. Los resultados obtenidos por la técnica de ATD entre 100 y 1000 °C mostraron que la calcinación en una atmósfera inerte no tiene ninguna influencia sobre el comportamiento térmico de los catalizadores, siendo en general muy similares. Para el estudio de la reacción catalítica se utilizó un reactor dinámico de flujo continuo, de lecho fijo y 140 cm³ de capacidad.

1. INTRODUCCION

Actualmente, se conoce la importancia excepcional que tienen los catalizadores de doble función en la industria petrolera. La mayoría de los procesos de refinación moderna utilizan estos catalizadores que presentan una función ácida aportada por un ácido amorfo y/o cristalino, y una función hidrogenante-deshidrogenante aportada por un metal (óxido o sulfuro).

Si consideramos las moléculas parafínicas contenidas en las fracciones petroleras, estos catalizadores de doble función pueden producirles un cierto número de transformaciones: hidrocrqueo, isomerización y deshidrociclización. Según el proceso de refinación que se considere: reformación (1), hidrocrqueo (2), e isomerización (3), las transformaciones que se buscan favorecer selectivamente a partir de estas moléculas es diferente: en reformación se busca transformar las parafinas en aromáticos o en isoparafinas (mejorando el NO) y obtener buen rendimiento en líquido e hidrógeno. En el hidrocrqueo (para obtener gasolinas) se busca craquear el hidrocarburo sin degradación, o bien producir butanos para los procesos de alquilación. En los procesos de isomerización (gasolinas ligeras), se busca sobre todo isomerizar evitando el craqueo y formación de coque.

En el presente trabajo hemos intentado hacer un estudio de las reacciones precitadas y el comportamiento de los catalizadores de Ni-Mo sobre alúmina — comparandolos con un catalizador de platino/alúmina a través de la transformación del heptano normal.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CATALIZADORES

Los catalizadores fueron preparados por impregnación de un soporte de alúmina, FILTROL 10,368-B de la casa Davison, con soluciones que contenían concentraciones deseadas de Ni²⁺ y Mo⁶⁺. Las suspensiones fueron evaporadas a presión reducida en un evaporador rotatorio; los sólidos resultantes fueron secados a 110 °C en una estufa y finalmente calcinados en un horno tubular durante 2-3 horas a 525 °C en corriente de aire seco (100 l/h).

2.2. ANALISIS QUIMICO

Los catalizadores cuya preparación ha sido descrita previamente fueron analizados para determinar las correspondientes concentraciones de níquel y molibdeno, las cuales fueron determinadas por absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 303.

2.3. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (ATD)

Con este fin fué utilizado un analizador térmico diferencial Du Pont modelo 990 conjuntamente con una celda de alta temperatura (1200 °C); se utilizó como referencia α -Al₂O₃ y las condiciones de las experiencias fueron las siguientes: barrido de temperatura: 25-1000 °C; programa: 10 °C/min; sensibilidad: 0.2 mV/in; nitrógeno o aire secos, flujo en ambos casos: 60 ml/min.

2.4. DIFRACCION DE RAYOS X

Se utilizó un difractómetro Philips; la radiación utilizada fué la Cu K α ($\lambda = 1.5440 \text{ \AA}$).

2.5. MEDIDAS DE SUPERFICIE

Las superficies específicas de los catalizadores fueron determinadas en un sorbómetro Perkin-Elmer 212-C utilizando nitrógeno como adsorbato a 77 K. Las muestras fueron desgasificadas en corriente en helio a 400 °C, previo a las correspondientes medidas.

2.6. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALITICA

Las medidas de actividad de los catalizadores para la conversión del n-heptano fueron realizadas en sistema dinámico en una unidad CATATEST de alta presión fabricada por la firma Geomecanique. El volumen del reactor era de 140 cm³, longitud: 59 cm., diámetro interno 19 mm. La temperatura del reactor fué leída en tres zonas por medio de tres termopares colocados en un pozo coaxial con el reactor, y la alimentación eléctrica del horno, controlada por medio de controles proporcionales de temperatura construídos en los talleres de la Universidad Central de Venezuela. Se obtuvieron registros contínuos de la temperatura del horno por medio de un registrador Honey Well multipunto. Las condiciones en que fueron realizadas las experiencias se reportan a continuación :

2.6.1. PRETRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES

Temperatura : 450 °C
Flujo de H₂ : 20 l/h
Presión : 20 kg/cm²
Tiempo : 3 horas

2.6.2. CONDICIONES DE OPERACION

Las condiciones de operación durante las experiencias catalíticas se resumen a continuación :

Temperaturas : 350 - 475 °C
Flujo de H₂ : 60 l/h
Presiones : 20 - 40 kg/cm²
Volumen de catalizador : 50 ml
Alimentación : n-heptano
V. V. H. : 1
H₂/HC : 7

Los productos líquidos y gaseosos recogidos fueron analizados por cromatografía de gases en un cromatógrafo Varian, modelo 1740, provisto de detector de ionización a la llama y de un integrador Varian modelo 485.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

3.1. ANALISIS QUIMICO

Los datos obtenidos por la técnica ya descrita se hallan recogidos en la tabla 1, así mismo se reportan las relaciones NiO (NiO + MoO₃) y las relaciones atómicas Ni/Ni + Mo derivadas de estos datos.

3.2. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Los termogramas obtenidos no presentan ninguna diferencia en cuanto a la influencia de la atmósfera en que se realizan. Todos presentan las mismas características.

Tabla 1

Composición de catalizadores

Cata.	MoO ₃ %	NiO %	H ₂ O %	$\frac{\text{NiO}}{\text{NiO} + \text{MoO}_3}$ %	$\frac{\text{NiO}}{\text{MoO}_3}$	Peso Total %
A	13,0	4,0	11,0	26,1	0,4	17,6
B	16,0	4,0	12,0	20,4	0,25	20,0
C	8,0	3,0	10,0	28,0	0,4	11,1
D	16,0	2,1	10,5	13,0	0,14	17,0

Dentro de la zona de temperaturas de interés catalítico, no se pudo apreciar ningún fenómeno de importancia, excepto la endoterma correspondiente a la deshidratación. Sólo se aprecian fenómenos térmicos en la región de T: 800; en la cual se pudieron apreciar las siguientes características :

- Los catalizadores A y C, los de menor contenido de Mo⁶⁺ presentan un solo pico exotérmico a T: 865 °C (NM-A) y T: 937 °C (NM-C).
- Los catalizadores B y D (MoO₃ = 16 %) presentan además un pequeño fenómeno endotérmico, alrededor de T: 814 °C y 827 °C (NM-B) y T: 816 °C y 824 °C (NM-D). Este último fenómeno puede ser debido a la transformación de la alúmina del soporte en otra variedad de alta temperatura.

Debemos mencionar que los fenómenos exotérmicos observados en estos catalizadores pueden ser debido a la ocurrencia de fenómenos de recristalización y/o a la formación de un compuesto entre molibdeno y la alúmina del soporte. También debemos mencionar que los termogramas obtenidos son bastante similares a los publicados por Ratsnawamp y Colab. (4) como resultado de una investigación sobre un sistema similar, el CoO - MoO₃ / γ -Al₂O₃. Actualmente se sigue investigando en nuestros laboratorios el origen de estos fenómenos.

3.3. DIFRACCION DE RAYOS X

Todos los catalizadores sometidos a los análisis por rayos X resultaron ser amorfos, no siendo posible extraer ningún tipo de información adicional referente a estos sólidos.

3.4. SUPERFICIES ESPECIFICAS Y POROSIDADES

Las áreas específicas y los datos correspondientes a volumen de poros se presentan en la tabla 2, los resultados nos muestran que las áreas de los cuatro catalizadores son muy similares entre sí, independientemente del contenido total de metales presentes. Lo mismo se puede decir del volumen de poro; aunque si se observa una diferencia notable respecto al soporte sin impregnar.

En la figura 1 en la cual se representa la conversión en función de la temperatura para los catalizadores A, B, C y D, a la presión de 40 kg/cm², se observa que los catalizadores A y B son más activos en la transformación del n-heptano que los respectivos D y C. De acuerdo

Tabla 2
Características texturales

Cata.	Area m ² /g	d _R g/cc	d _A g/cc	V _p cc/g	ρ
M _A	182	4.30	1.13	0.65	0.74
M _B	177	5.71	1.22	0.64	0.79
M _C	164	3.62	1.07	0.66	0.70
M _D	173	5.46	1.15	0.69	0.79

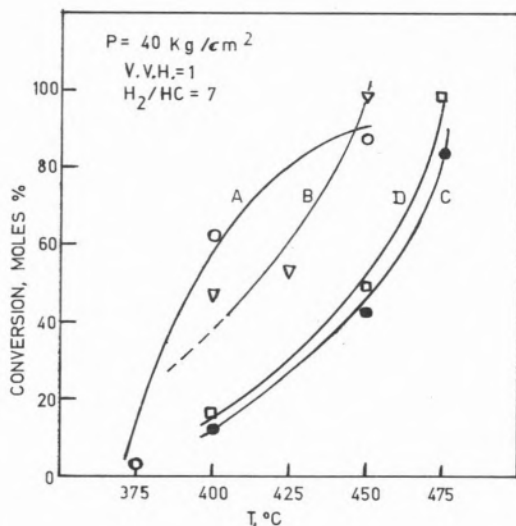


Fig. 1

a esta actividad, se pueden clasificar de la manera siguiente :

$$A > B > D > C$$

En la figura 2 se representa la selectividad a la producción de productos no degradados (isomerización + ciclización) versus la temperatura de reacción en las mismas condiciones anteriores. Aquí se observa que la mayor selectividad corresponde al catalizador A a una temperatura entre 375 °C - 450 °C. Sorpresivamente se observa que el catalizador B, bastante activo en ese mismo rango de temperatura, presenta una selectividad isomerizante casi nula. El catalizador D es bastante selectivo a 450 °C, ligeramente superior al catalizador A. El catalizador C, menos activo, presenta una selectividad aceptable. De acuerdo a la selectividad podemos clasificar los catalizadores de la forma siguiente :

$$A > D > C > B.$$

Es necesario indicar que la forma de la curva de estos catalizadores que representa la actividad y selectividad en función de la relación atómica Ni/Ni + Mo es aproximada a la que relaciona la actividad hidrogenante del tolueno cuando se modifica la relación Ni/Ni + Mo. El máximo de actividad que se obtuvo fué aproximado para la misma relación de 0.25 (5).

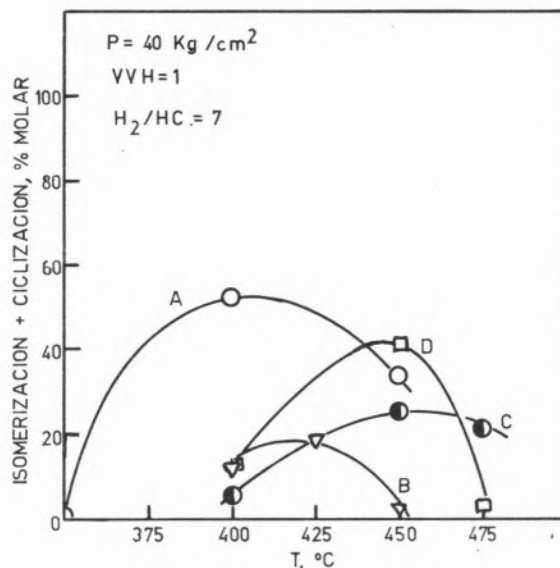


Fig. 2

En las figuras 3 y 4 se representa la relación conversión versus temperatura a 20 y 40 kg/cm² del catalizador A comparado con un catalizador de Platino/Alúmina que se utiliza en los procesos de reformación (Platforming). Tal como se observa en ambas figuras el catalizador A es mucho más activo y selectivo a temperatura por debajo de 450 °C. Por encima de esta temperatura los dos catalizadores tienen la misma actividad y selectividad. En la figura 5 donde se representa la relación selectividad versus la temperatura se comparan los dos catalizadores más idóneos de la serie Ni Mo con el catalizador de platino; se observa el siguiente

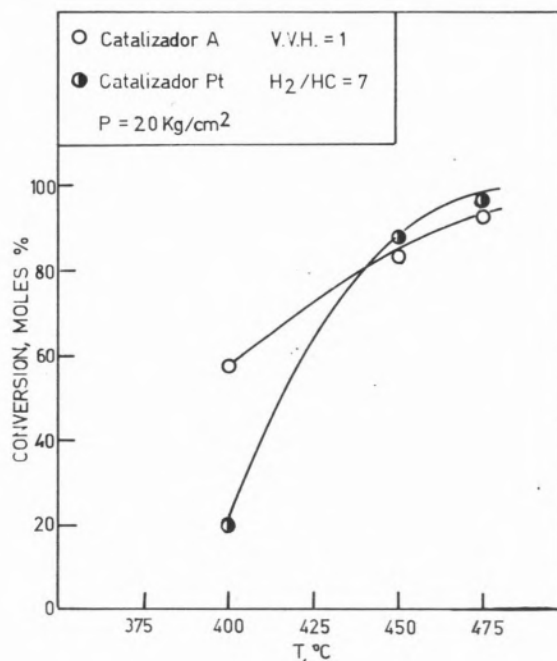


Fig. 3

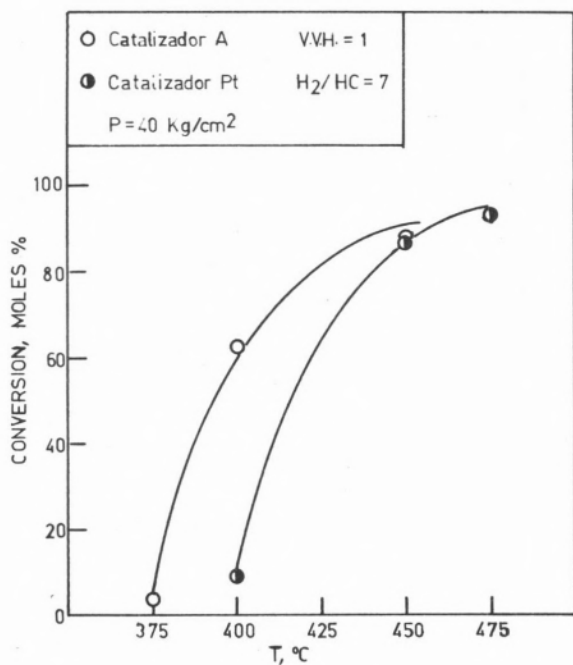


Fig. 4

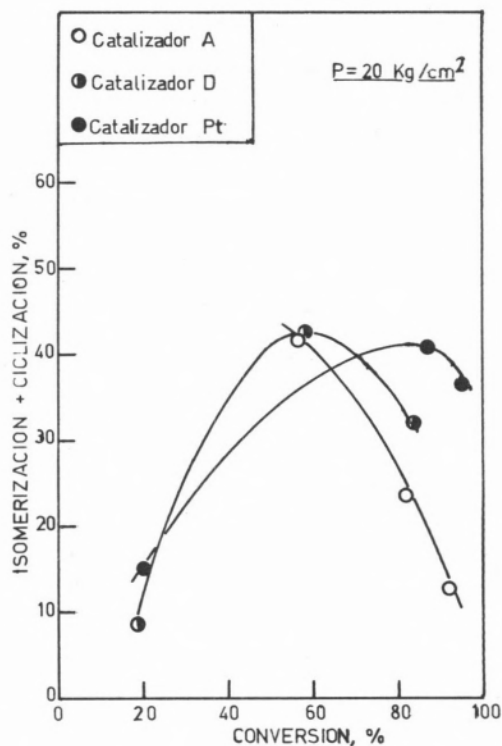


Fig. 6

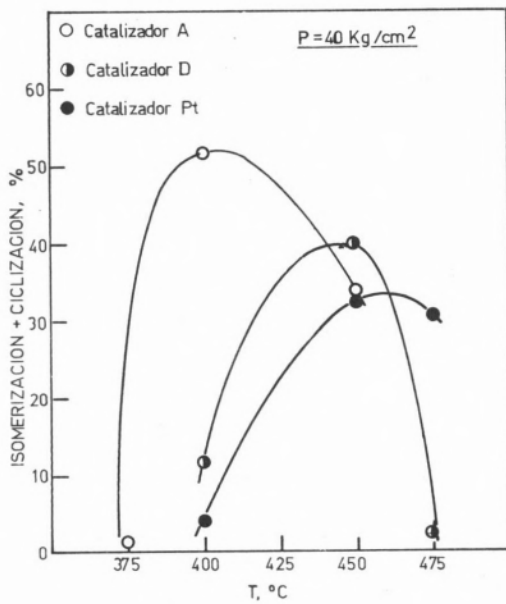


Fig. 5

En la figura 7 se representa la misma relación a 40 kg/cm² y para la misma conversión de 80%, se observa la secuencia siguiente: A > Pt > D.

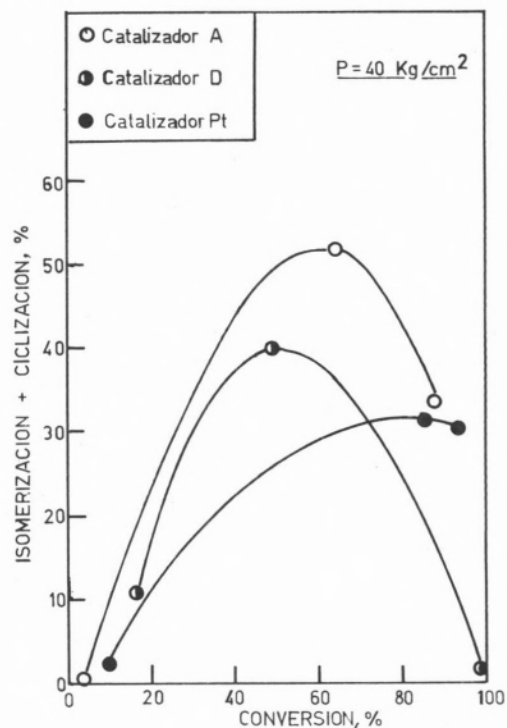


Fig. 7

orden decreciente de selectividad: A > D > Pt a temperaturas por debajo de 450 °C; por encima de esta temperatura la selectividad de los dos primeros (Ni Mo) disminuye violentamente, mientras que el catalizador de platino se mantiene estable.

En la figura 6 en la que se representa la selectividad versus la conversión a 20 kg/cm² para una conversión de 80% se observa la secuencia siguiente : Pt > D > A.

A mayor severidad, para 40 kg/cm², la selectividad de A se hace prácticamente igual a la del platino, mientras que la del D se hace casi nula.

De los resultados anteriores podemos deducir que los catalizadores A y Platino tienen, en ciertas condiciones, un comportamiento similar, de allí que nos inclinemos por comparar estos dos.

En la figura 8 donde se relaciona la selectividad en cuanto al tolueno

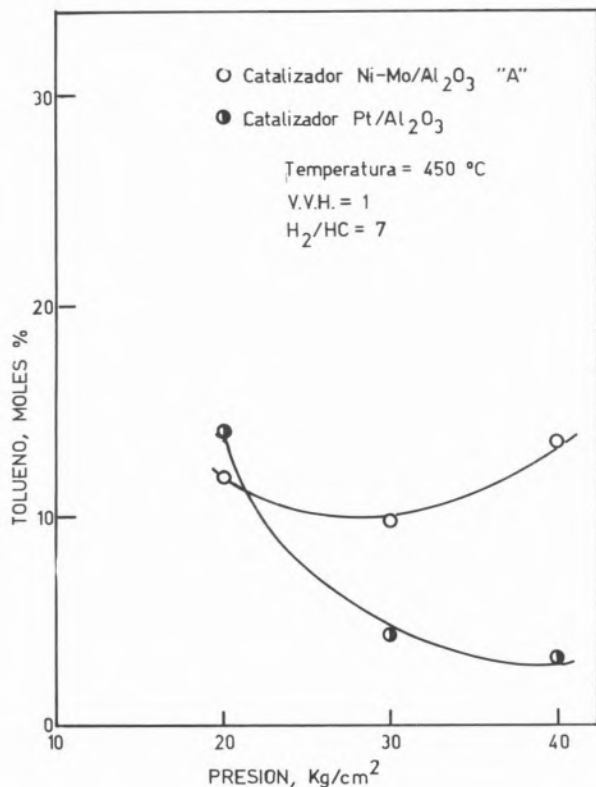


Fig. 8

versus la variación de presión, se puede observar que la selectividad del catalizador de platino disminuye con el aumento de la presión mientras que el catalizador A, la producción de tolueno se mantiene prácticamente constante. Este resultado es algo inesperado desde el

Tabla 3

Catalizador	«A» Ni-Mo/Al ₂ O ₃		Pt/Al ₂ O ₃	
	400 °C 40 kg/cm ²	400 °C 40 kg/cm ²	400 °C 40 kg/cm ²	400 °C 40 kg/cm ²
Temperatura	400 °C	400 °C	400 °C	400 °C
Presión	40 kg/cm ²	40 kg/cm ²	40 kg/cm ²	40 kg/cm ²
V. V. H.	1	1	1	1
H ₂ /HC	7	7	7	7
Conversión	62.3	87.9	9.6	85.4
Isomerización	31.4	19.2	4.2	28.1
Tolueno	5.8	13.6	—	3.3
Benceno	0.4	5.0	—	1.4
M. C. H.	15.2	1.5	—	1.8
Craqueo	10.2	53.6	5.5	52.2

punto de vista termodinámico, no teniendo al momento suficientes evidencias como para ofrecer una explicación plausible a este fenómeno. En la tabla 3 se representa una distribución comparativa de los productos obtenidos con los catalizadores A y Platino; se puede notar que la actividad ciclizante (aromáticos + MCH) es mayor para el catalizador A que para el catalizador de platino; aunque la actividad isomerizante de este último es superior (28.1 % versus 19.2 % para el catalizador A).

En la figura 9 se representan los resultados de todos los catalizadores ensayados en una gráfica tipo Watermann, en la cual se observa que la actividad y selectividad del catalizador de platino es comparable a la actividad y selectividad del catalizador A. La secuencia en el orden de selectividad obtenida es el siguiente :

$$PT \geq A > D > C > B$$

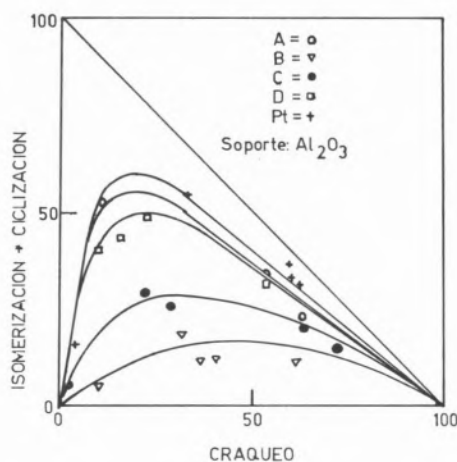


Fig. 9

4. CONCLUSION

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede indicar lo siguiente sobre el catalizador A, se obtuvo un rendimiento apreciable de aromáticos (tolueno) y de productos de isomerización, comparándose favorablemente con un catalizador normalmente utilizado en reformación, bajo las mismas condiciones de operación. También se observa que a igualdad de concentración de níquel, el aumento de concentración de molibdeno produce un aumento de la conversión, pero en detrimento de la actividad isomerizante y ciclizante (a 450 °C) fig. 1. Por otra parte, a igualdad de concentraciones de molibdeno (16% MoO₃, catalizadores B y D), el incremento de la concentración de níquel produce mayor conversión a igualdad de isomerización (400 °C) fig. 1 y 2. Para la misma relación Ni/Mo (catalizadores A y C), la conversión es mayor a medida que aumenta la concentración total de componentes metálicos, observándose a su vez una mayor selectividad hacia la isomerización y ciclización.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean hacer patente su gratitud a las siguientes instituciones y personas : al FONINVES, por su apoyo financiero al

presente trabajo y por su permiso para realizar esta publicación, a los Dres. P. Andréu, J. Krasuk, P. Salvador y J. Lubkowitz del Centro de Petróleo y Química del IVIC, por permitirnos el uso de las facilidades de dicha institución y por sus valiosas discusiones y sugerencias en el transcurso de la realización del presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. L. M. LOVELL, T. M. MOORE and R. D. PETERSEN, ACS Petroleum Chemistry Div. Symposium, Preprint 335 (1972).
2. N. CHOUDHARY and D. N. SARAF, I, & E. C. Rod. Res. Develop., 14, 74 (1975).
3. J. P. GRANNETTI and R. T. SEBULAKY, I., & E. C. Rod. Res. Develop., 8, 356 (1969).
4. P. RATNASAMY, R. P. MEHROTRA and A. V. RAMASWAMY, J. Catal., 32, 63 (1974).
5. S. P. AHRIJA, Tesis, Paris (1967).

G. DELVAUX
A. LEONARD
M. GENET
P. GRANGE
B. DELMON

Université Catholique de Louvain
Groupe de Physico-Chimie Minérale et de Catalyse
Place Croix du Sud, 1
1348 Louvain-la-Neuve - BELGICA

ESTUDIO DE LA FASE ACTIVA DE LOS CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION NO SOPORTADOS MEDIANTE EL METODO DE DISTRIBUCION RADIAL DE ELECTRONES

STUDY OF THE ACTIVE PHASE OF UNSUPPORTED HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS BY RADIAL ELECTRON DISTRIBUTION METHOD

En este trabajo presentamos los últimos datos obtenidos con el método de distribución radial de electrones «RED» aplicado al estudio de la estructura de los catalizadores constituidos de mezclas de sulfuros de cobalto y de molibdeno amorfos y su relación con las actividades catalíticas. En todo el rango de concentración $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$, no se observó ninguna anomalía, es decir todos los espectros corresponden a lo que se puede esperar cuando se suman independientemente los efectos parciales MoS_2 y del Co_9S_8 . Tampoco se pudo poner en evidencia algún indicio de la existencia de la única fase mixta conocida, es decir la del CoMo_2S_4 . Estos resultados sugieren que la sinergia observada, en el rango $0,15 < r < 0,45$, no es debida a la formación de compuestos mixtos.

1. INTRODUCCION

Esta comunicación entra en la línea general de trabajos realizados en nuestro laboratorio desde hace varios años. Estas investigaciones tienen que ver con la identificación de la naturaleza de la fase activa en los catalizadores de hidrotratamiento a base de cobalto y de molibdeno. Se intenta ponderar la contribución que puede dar el método de distribución radial de densidad electrónica en el estudio de catalizadores Co-Mo no soportados preparados por el método de comaceración.

Hemos estudiado, por este método, el sulfuro de molibdeno puro y las asociaciones de sulfuro de cobalto y sulfuro de molibdeno en un amplio rango de concentración. Nuestra tarea no era la de descubrir si eventuales compuestos mixtos de tres elementos preparados por comaceración, calcinados a 1000°C , es decir, bien cristalizados, contienen solamente fases simples (MoS_2 y Co_9S_8) en el rango donde se encuentra la sinergia. Era de interés estudiar catalizadores menos cristalizados, preparados a más baja temperatura, 400°C , que muestran una fuerte sinergia catalítica y de tratar de verificar si pueden ocurrir posibles fenómenos.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

2.1. SINTESIS DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores han sido preparados por el método de comaceración anteriormente descrito (1), el que consiste en la maceración de una mezcla de óxidos Co_3O_4 y MoO_3 en sulfuro de amonio y someter enseguida el producto obtenido a un tratamiento complementario en atmósfera sulfurante. Hemos preparado, de esta manera, una serie de catalizadores cuya concentración $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ varía entre 0 y 1.

2.2. DISTRIBUCION RADIAL DE ELECTRONES

Al contrario de lo que se observa en las clásicas medidas por difracción de rayos X en sólidos bien cristalizados, los compuestos amorfos dan un espectro de difusión muy difuso cuando estos son sometidos a radiaciones X monocromáticas. No hay reflexión de Bragg bien determinada. La distribución radial de electrones (RED) registra el espectro de difusión. Cuando se ha substraído los efectos parásitos, el espectro residual proviene de las interferencias estadísticas de los fotones del rayo X incidente con las distintas asociaciones atómicas del sólido amorfo. Mediante la utilización de la función de Patterson, que considera las intensidades de los rayos difundidos como coeficientes de la integral de Fourier, es posible obtener informaciones sobre la coordinación de los átomos y las distancias entre los mismos.

Los detalles de este método han sido dados en otras publicaciones (2, 3, 4). No es posible obtener, por este método, informaciones a cerca de la posición relativa de distintos átomos unos respecto de otros. El método «RED» conduce finalmente a una distribución radial estadística que resulta de la superposición de los efectos debidos a cada pareja de átomos vecinos en la unidad estequiométrica. La densidad electrónica medida, a una distancia interatómica dada, corresponde al producto del número de átomos vecinos a dicha distancia (multiplicidad), por el número de electrones que pertenecen al enlace entre el átomo tomado como origen de estos átomos vecinos. La intensidad difundida resulta de la superposición de los

efectos debidos a cada átomo de la unidad estequiométrica, tomando sucesivamente todos los átomos como origen del sistema de coordenadas. La suma ponderada de estas intensidades difundidas corresponde a la curva «RED» experimental. Los datos calculados por computadoras a partir de las intensidades experimentales corregidas dan los valores de la densidad electrónica experimental ($e^2 \text{Å}^{-1}$) en función de la distancia $d(\text{Å})$ a la cual aparece esta densidad.

Los espectros de difusión son analizados por un difractómetro Philips, provisto de un anticátodo de Molibdeno, de una potencia de 800 W. La línea monocromática $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0,709 \text{ Å}$) es obtenida con un monocristal de cuarzo curvo tallado asimétricamente. Las muestras, que son pastillas de 3 cm. de diámetro y 6 mm. de espesor, obtenidas por una compresión de $2,10^3 \text{ kg. cm}^{-2}$, son fijadas sobre el eje de un goniómetro. Las medidas fueron efectuadas desde $2\theta = 2^\circ$ a $2\theta = 162^\circ$ y registradas por un contador de cintilación que se desplaza paso a paso. El tiempo necesario para contar un número determinado de impulsión es registrado sobre una cinta. Este tiempo es inversamente proporcional a la intensidad del rayo difundido. Hemos elegido pasos de $0,5^\circ$ y un número de 100.000 impulsos. Los datos son elaborados por una computadora IBM 360.

2.3. ENSAYOS CATALITICOS

Los ensayos catalíticos han sido realizados a una presión de 30 kg. cm^{-2} y a 305°C . El «catalizador» usado es comercializado por «Géomécanique». La carga sintética usada es constituida por ciclohexano (70 % peso), ciclohexeno (30 % peso) y tiofeno (5000 p.p.m.) (5). La relación H_2 /hidrocarburos (CNTP) es de 600, el V. V. H. de 18.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. DISTRIBUCION RADIAL DE ELECTRONES

La figura 1 (curva 1) muestra la curva global de distribución radial obtenida con el sulfuro de molibdeno puro. El espectro muestra diez picos entre 2 y 7 Å. Estos picos corresponden a las distancias interatómicas Mo-Mo, Mo-S y S-S que son indicadas sobre la figura. En la figura 2 se puede observar los espectros de distribución radial de la serie de muestras de concentración en cobalto variable. El espectro correspondiente a la muestra que contiene solamente cobalto no ha sido representado porque en las condiciones elegidas de síntesis, esta muestra da lugar a la formación de varios compuestos distintos al del Co_9S_8 .

3.2. ENSAYOS CATALITICOS

La tasa de conversión en la hidrogenólisis del tiofeno está representada en la figura 3. Se observa una disminución de la actividad a bajas concentraciones de cobalto ($r = 0,02$). La sinergia catalítica es muy notable entre $0,15 < r < 0,45$ y la actividad catalítica tiene un valor máximo para $r = 0,30$.

4. DISCUSION

En una primera etapa, hemos asegurado que los datos experimentales

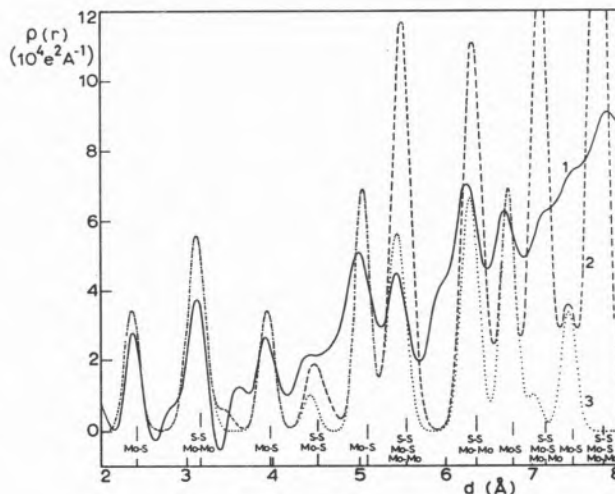


Fig. 1
«RED»: MoS_2

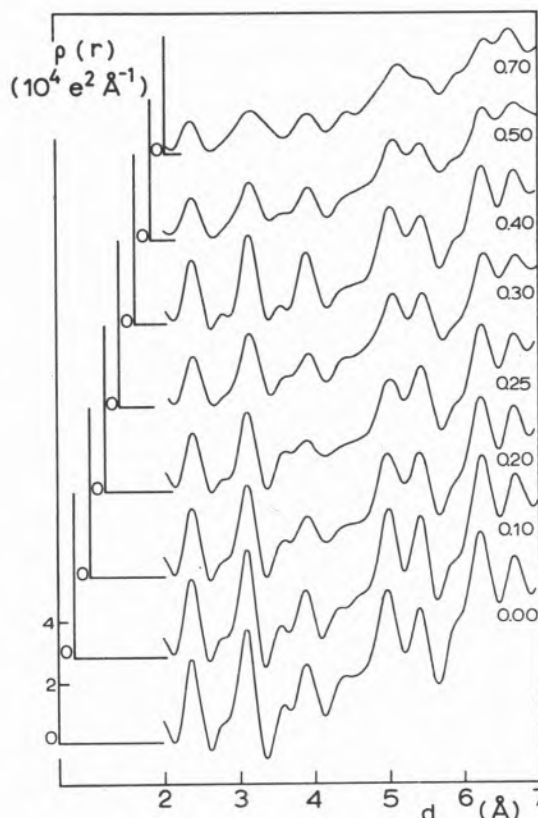


Fig. 2
«RED»: $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ variable

obtenidos con MoS_2 puro están de acuerdo con los datos teóricos calculados así como los datos de la literatura. La tabla 1 resume los distintos valores de las distancias interatómicas de los enlaces Mo-Mo, Mo-S, S-S.

La primera columna da los valores experimentales obtenidos por difracción convencional de los rayos X. La segunda columna da los valores experimentales obtenidos por «RED» en este trabajo.

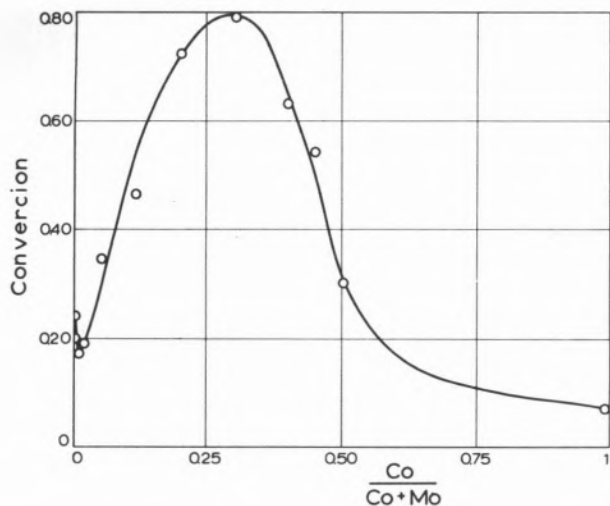


Fig. 3
Hidrogenólisis del tiofeno

Tabla 1

Tipo de enlace	Distancias interatómicas	
	Dickinson y Pauling (8)	Presente trabajo «RED»
Mo-S	2,41	2,37
Mo-Mo	3,15	3,10
(S-S)		
S-S	3,49	3,60
Mo-S	4,12	3,91
S-S	4,46	4,48
Mo-S	5,02	5,00
Mo-Mo		
(S-S)		
Mo-S	—	5,92
Mo-Mo	6,30	6,24
Mo-S	6,66	6,71

Hemos comparado la curva experimental con los datos que pueden ser obtenidos teóricamente a partir de dos estructuras ideales: la estructura monofoliar perfecta en las dos direcciones perpendiculares al eje *c* y la red cristalina del MoS₂ perfectamente cristalizada, es decir correspondiente a la superposición regular de los folios. La parte del espectro correspondiente a distancias superiores a 7 Å muestra una línea de base continua (fig. 1 curva 1). Si se compara los picos de la estructura monofoliar teórica (curva 2), la estructura perfecta del MoS₂ (curva 3), con los picos experimentales se puede ver que la organización del sólido es afectada tanto en las capas como en la dirección del eje *c* a partir de la distancia 7 Å.

La comparación de los espectros de distribución radial de electrones de muestras de concentración de cobalto variable (fig. 2) indica que

existe una evolución continua sin presentar ninguna anomalía. Si se lleva a un mismo gráfico el área de los picos correspondientes a la misma distancia interatómica en función de la concentración en cobalto se observa que la superficie de los picos varía de manera lineal con la concentración de Co. Por otra parte, la posición del máximo de cada pico no es modificada cuando la concentración en cobalto varía. Hemos calculado el espectro teórico que se obtendría del compuesto de CoMo₂S₄ (fig. 4 curva 1) y el espectro teórico que se obtendría con una mezcla de sulfuros conteniendo 70 % atómico de Mo en MoS₂ y 30 % atómico de Co en Co₉S₈ a partir de los espectros teóricos de estos dos compuestos (fig. 4 curva 2). Si se comparan estas dos curvas teóricas y la curva experimental *r* = 0,3 (fig. 4 curva 3), es evidente que no hay indicio de la presencia de CoMo₂S₄ en el espectro experimental. Al contrario se puede fácilmente explicar este último espectro por la presencia de dos fases distintas MoS₂ y Co₉S₈.

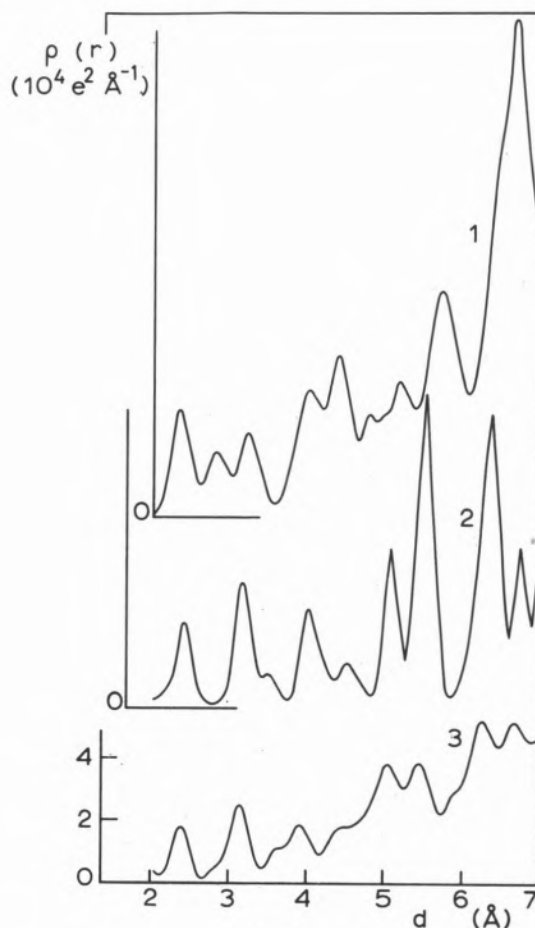


Fig. 4

- «RED» 1) CoMo₂S₄
 2) MoS₂ + Co₉S₈ *r* = 0,3 teórico
 3) MoS₂ + Co₉S₈ *r* = 0,3 experimental

La distribución radial no es una técnica muy precisa. Se puede estimar que una variación de las distancias de 0,05 Å sería observable y que un pico correspondiente a una fase cuya concentración es de 5 % sería detectable. Por esta razón, la «RED» no excluye la presencia de Co en solución sólida en el sulfuro de molibdeno como es el caso a muy baja concentración en Co (*r* = 0,02) en

catalizadores amorfos (6) o cristalizados (7) o de molibdeno en solución sólida en el sulfuro de cobalto. Pero se puede decir que no hay evidencia de la presencia de fases mixtas de otra clase en el rango entero de composición y, particularmente, cercana a la composición de actividad catalítica máxima. Así se llega a la misma conclusión que con los catalizadores cristalizados (1).

BIBLIOGRAFIA

1. G. HAGENBACH, PH. COURTY, B. DELMON, J. Catal., 31, 264, (1973).
2. R. RATNASAMY, A. J. LEONARD, Catal. Reviews, 6, 293, (1972).
3. R. RATNASAMY, A. J. LEONARD, J. Catal. 26, 352, (1972).
4. R. RATNASAMY, L. RODRIQUE, A. J. LEONARD, J. Phys. Chem. 77, 2242, (1973).
5. P. CANESSON, B. DELMON, G. DELVAUX, P. GRANGE, J. M. ZABALA, 6th Int. Cong. on Catalysis, London, (1976), aceptado.
6. V. PERRICHON, J. VIALLE, P. TURLIER, G. DELVAUX, P. GRANGE, B. DELMON, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 282, 85, (1976).
7. G. HANGENBACH, B. DELMON, C. R. Acad. Sci., Ser. C., 273, 1489, (1971).
8. R. G. DICKINSON, L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc., 45, 1465, (1923).

ABSTRACT

In this work, we present the latest results which we have obtained using the radial electron distribution method «RED» applied to the study of mixed sulfided catalyst structures of cobalt or molybdenum. In the whole concentration range $r = Co/(Co + Mo)$ studied we have not observed any anomaly i. e. all the «RED» patterns corresponded to those which can be expected when we add separately the partial effects due to MoS_2 and Co_9S_8 . There is no indication of the presence of the only well known phase $CoMo_2S_4$. These results suggest that the synergy, in the range $0,15 < r < 0,45$, is not due to the formation of mixed compounds.

R. GOLDING*
E. MOLNAR
O. ABRAMS
L. KATAN
B. ARENAS

Escuela de Química — Facultad de Ciencias
Universidad Central de Venezuela
CARACAS

ESTUDIO SISTEMÁTICO DE LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE DESULFURACION

I — Catalizadores a base de cobalto-molibdeno sobre zeolita Y

SYSTEMATIC STUDY OF HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS PREPARATION

I — Catalysts based on cobalt- molybdena on zeolite Y

Se estudia la actividad hidrodesulfurante de una serie de catalizadores preparados intercambiando iones cobalto II en zeolita Y con impregnación posterior de MoO₃ en su superficie. La reacción escogida para el estudio fué la hidrogenólisis del tiofeno a una presión de 34 atmósferas y 250 °C. Se propone un esquema de reacción en estas condiciones considerando al tiofeno como un intermediario hidrogenado ya que fué detectada su presencia como producto de reacción. Se determina la distribución de los productos sulfurados en función de la composición del catalizador y se encuentra una relación atómica metálica óptima para una actividad hidrodesulfurante máxima. Es posible también que la alta acidez de los catalizadores tengan influencia en las características de la reacción.

1. INTRODUCCION

Este es un trabajo exploratorio donde se estudia la posibilidad de aplicación de las zeolitas intercambiadas en la hidrodesulfuración, operación ésta que hoy en día reviste una importancia fundamental en la industria petrolera.

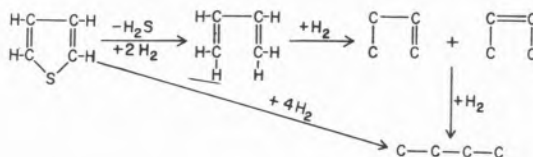
Básicamente una reacción de hidrodesulfuración puede ser resumida en:



Las zeolitas intercambiadas presentan una estructura altamente cristalina y naturaleza iónica, gran superficie y un diámetro de poro constante. La distribución de los metales en su superficie es perfectamente homogénea y los sitios ácidos creados por el intercambio son muy activos, capaces de catalizar reacciones de hidrogenólisis.

Se considera el tiofeno como un compuesto de azufre difícil de remover de los cortes y es de uso frecuente utilizarlo como representante de las especies sulfuradas en los estudios experimentales de desulfuración (1). Es conocido el hecho de que el par metálico Co-Mo depositado en un soporte ácido con una relación atómica apropiada, presenta las mayores ventajas como catalizador práctico de hidrodesulfuración, sin embargo no está perfectamente entendida cual es la participación del catalizador en la reacción, ni cual es el efecto promotor del cobalto (2, 3).

Según los resultados obtenidos por Owens, Desikan y Amberg (4, 5), el tiofeno puede ser hidrogenolizado por dos vías diferentes: Una primera ruta, considerada por ellos la de mayor importancia, en la cual el tiofeno pierde H₂S resultando butadieno seguida de hidrogenación del butadieno a butenos y luego n-butano. La segunda ruta consiste en hidrogenaciones sucesivas del tiofeno hasta llegar a butano y H₂S. También concluyen en sus trabajos que las hidrogenaciones se llevan a cabo en sitios fuertemente acídicos y la mayor parte de la ruptura de los enlaces C-S en otros de acidez débil.

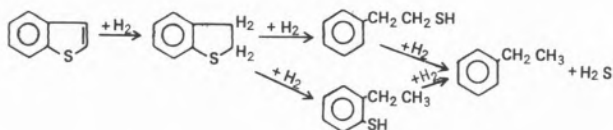


Lipsch difiere algo en la interpretación de la reacción atribuyendo la actividad desulfurante al MoO₃ depositado. No utiliza el concepto de los dos tipos de sitios activos y no considera la ruta de la hidrogenaciones consecutivas (6).

Ninguno considera al tiofeno como un producto intermedio en la hidrodesulfuración del tiofeno (7).

Givens y Venuto reportan para la hidrodesulfuración del benzotiofeno a presión atmosférica un mecanismo con formación de dihidrobenzotiofeno en el primer paso. Luego ruptura del enlace C-S en el anillo tiofénico con formación del arilmercaptano y después eliminación del H₂S y saturación con hidrógeno dando un hidrocarburo aromático (8). Este mecanismo contrasta apreciablemente con los anteriores.

* Departamento de Química, Universidad Metropolitana, Caracas



Todos los esquemas de reacción precedentes presentan en común una deficiencia importante, su dificultad para correlacionarlos con el proceso comercial. Fueron realizados a baja presión y utilizando el tiofeno puro inyectado al reactor en forma de pulsos aislados. En cambio, la hidrodesulfuración a escala industrial se lleva a cabo a elevadas presiones y flujo continuo, en presencia de grandes cantidades de hidrógeno e hidrocarburos, contribuyendo todos con su reactividad y potencial de adsorción.

Schuit y Gates proponen estudiar las reacciones de hidrodesulfuración a altas presiones y utilizando alimentaciones industriales reales (7). Anterior a la publicación de los trabajos de Givens y Venuto, Cawley sugirió que el dihidrobenzotiofeno era un intermediario en la hidrodesulfuración del benzotiofeno a presión elevada sobre catalizadores de Molibdato de Cobalto (9).

Luego Ahuja realizó un estudio de hidrogenólisis de tiofeno suponiendo que el esquema de reacción a alta presión es similar al de Cawley, pero no determina la presencia de los intermediarios. Ahuja utiliza mezclas Co-Mo, Ni-Mo, Co-W y Ni-W sobre alúmina ácida (10).

Es el propósito de este trabajo colaborar con la dilucidación del mecanismo de hidrogenólisis del tiofeno en condiciones industriales utilizando catalizadores con sitios ácidos fuertes que promueven la hidrogenación y con metales que han probado su efectividad en reacciones de hidrodesulfuración.

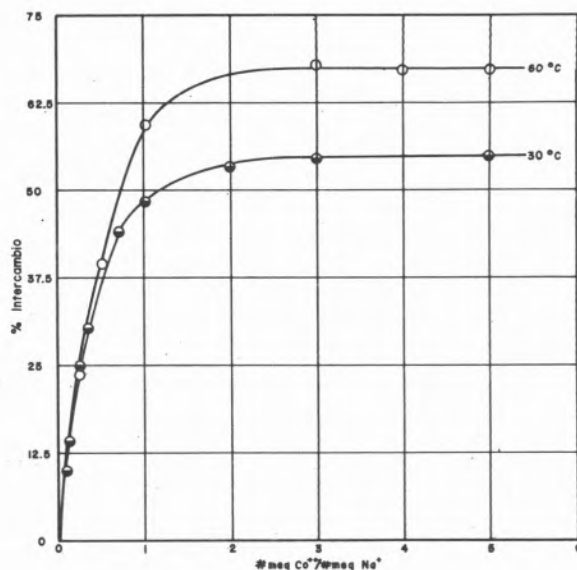
2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CATALIZADORES

2.1.1. PREPARACION

Se probó en este estudio una serie de ocho catalizadores preparados introduciendo cobalto y molibdeno en zeolita sódica tipo Y suministrada en forma de polvo fino por la División Linde como Y-SK40. El número total de átomo-gramos metálicos en la serie de catalizadores se mantuvo siempre constante, pero la relación atómica Co/Co + Mo se varió desde 0 hasta 1. El cobalto fué introducido en la zeolita por intercambio catiónico semiestático, poniéndola en suspensión en una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración apropiada para obtener el nivel de intercambio deseado (11, 12). En el gráfico 1 se encuentran los resultados experimentales del estudio de intercambio.

El molibdeno fué depositado por impregnación sin exceso de solución de paramolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ después de efectuado el intercambio y luego de calcinación previa en corriente de aire (11, 12).



CURVAS DE INTERCAMBIO DE Na⁺ POR Co²⁺ EN ZEOLITA Y

Gráfico 1

La tabla 1 designa la serie de catalizadores preparados.

Tabla 1

Relación atómica Co Co + Mo	Identificación
1.000	Co-10
0.798	Co- 7
0.658	Co- 6
0.451	Co- 4
0.371	Co- 3
0.211	Co- 2
0.147	Co- 1
0.000	Co- 0

2.1.2. ACONDICIONAMIENTO

Antes de la utilización del catalizador éste debe ser calcinado, reducido y presulfurado.

La calcinación se realiza en corriente de aire a presión atmosférica y 500 °C. Este proceso elimina el agua residual de la superficie, lleva al cobalto a la forma de ión anhidro y descompone el paramolibdato hasta MoO_3 (13, 14).

Las operaciones de reducción y presulfuración promueven los metales a sus formas activas y son realizadas en el propio reactor experimental, con el catalizador ya montado y preparado para su uso, antes de la reacción de desulfuración.

a) **Reducción con hidrógeno (9)**

Temperatura : 350 °C
 Presión : 34 at
 Tiempo : 3 horas
 Flujo de H₂ : 103 ml/min x gr de cat.

b) **Presulfuración con disulfuro de carbono (15)**

Alimentación : 1.805% en peso de CS₂ diluido en n-heptano
 Temperatura : 350 °C
 Presión : 34 at
 PPH : 5.2 gr/gr hora
 H₂/HC : 2 molar
 Tiempo : 5 horas

2.2. MEDIDAS DE ACTIVIDAD

La actividad catalítica fué seguida estudiando una reacción típica de hidrodesulfuración, la hidrogenólisis del tiofeno a alta presión. Se trabajó en un sistema integral con flujo continuo de los reactivos. El reactor y su equipo auxiliar fué construido totalmente en acero inoxidable 316. Un esquema del aparato utilizado se muestra en la figura 1.

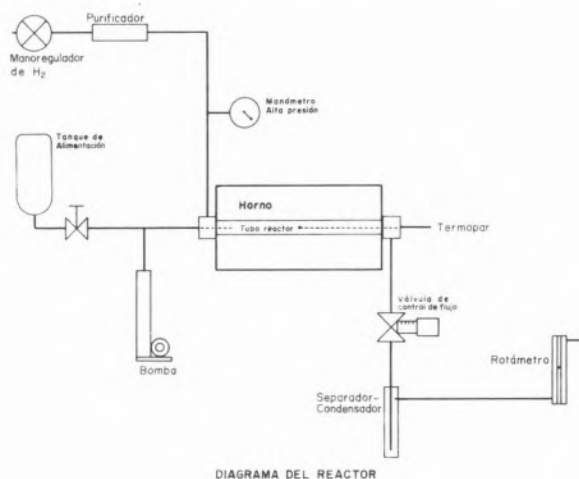


Fig. 1

La reacción de hidrodesulfuración se llevó a cabo sobre una carga preparada de 1,31 % en peso de tiofeno diluido en heptano normal. Esta concentración corresponde a 0,5 % en peso de azufre elemental. Las condiciones de operación fueron :

Peso del catalizador : 0,80 gramos
 Temperatura de reacción : 250 °C
 Presión : 34 at
 PPH : 3,87 gr/gr x hora correspondiente a un VVH aproximado de 3 ml/ml x hora
 H₂/HC : 2 molar

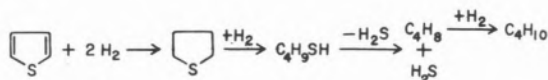
Después de alcanzadas condiciones estacionarias de presión, temperatura y flujo de reactivos en el equipo experimental, se procedió a recolectar muestras del producto de reacción cada hora por un lapso

de seis horas. Las muestras fueron analizadas cualitativamente por espectrometría de masas y cuantitativamente por cromatografía de gases. Se utilizó el acoplamiento cromatógrafo-espectrómetro descrito por Banner, Elliot y Kelly (16).

El resultado de los análisis mostró en el producto la presencia de n-heptano, tiofeno residual, tiofano y productos de craqueo e isomerización del heptano. No aparecieron dihidrotiofeno, mercaptanos, disulfuros, butenos ni butadieno.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La aparición de tiofano en el producto de la reacción sugiere la siguiente secuencia para la hidrogenólisis de tiofeno sobre catalizadores zeolíticos a presión elevada :



El esquema supone la formación de n-butil mercaptano y butenos, pero motivado a la mayor reactividad de estos compuestos y a las condiciones de operación utilizadas no aparecen en el producto de reacción. La eliminación de H₂S en el mercaptano y la hidrogenación de los butenos son reacciones mucho más rápidas que la ruptura del enlace C-S en el anillo tiofánico (5, 6).

El gráfico 2 representa el comportamiento de los catalizadores en

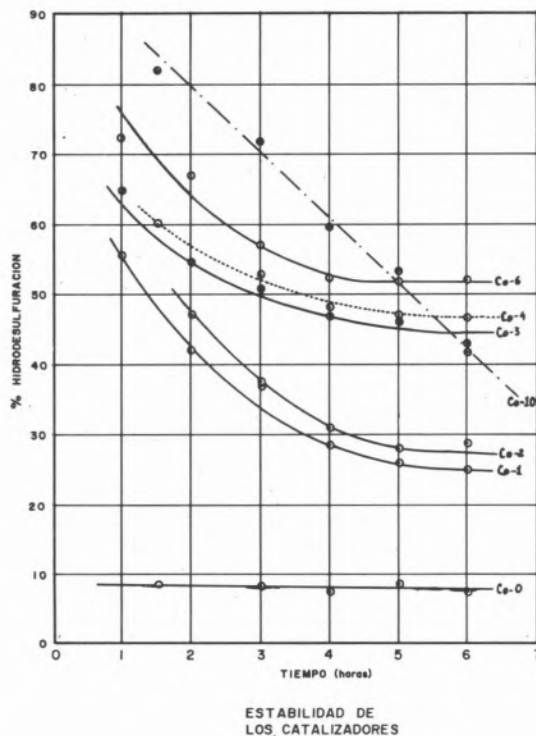


Gráfico 2

función del tiempo. Se nota que el % de hidrodesulfuración tiende a ser constante a partir de la cuarta hora de reacción. Existe una

excepción para el catalizador Co-10 el cual contiene solamente cobalto intercambiado, si bien presenta la máxima actividad inicial, no llega a estabilizarse en el rango de tiempo en que se estudió la reacción. La actividad inicial es muy alta pero decae rápidamente. El gráfico 3 muestra la distribución de los productos de la reacción al

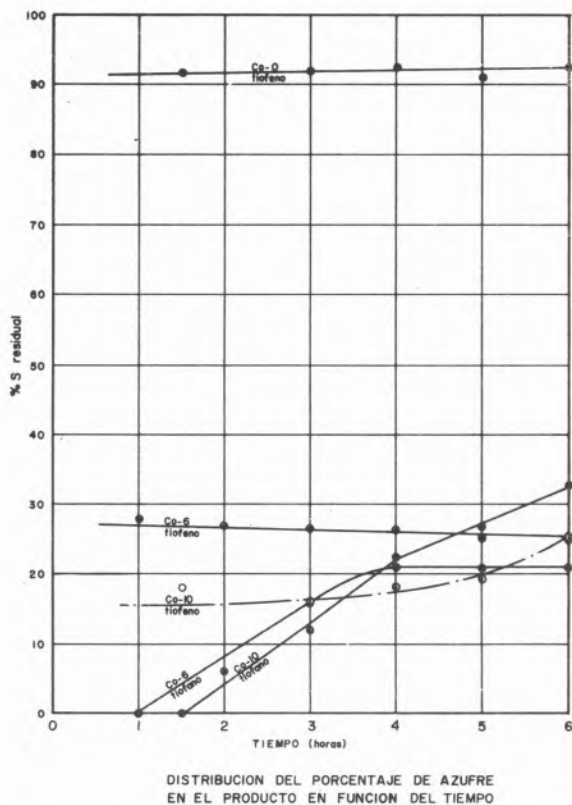


Gráfico 3

transcurrir el tiempo para el Co-10, Co-6 y Co-0. Para el Co-10 la formación de tiofano aumenta rápidamente y el tiofeno residual disminuye gradualmente con un gradiente menor sin lograrse un porcentaje estable de ninguno de los dos compuestos.

En el catalizador Co-0 no se detecta en ningún momento formación de tiofano y desde el comienzo de la reacción presenta gran estabilidad.

El Co-6 presenta el comportamiento general de todos los demás catalizadores. El % de tiofano aumenta hasta un valor máximo que permanece estable y el % de tiofeno residual es casi constante en el transcurso del tiempo. Apparently la pérdida de actividad en función del tiempo se debe mayormente a la disminución de la capacidad de desulfurar el tiofano.

El gráfico 4 presenta los resultados obtenidos para toda la serie de catalizadores estudiados. Representa la información de actividad hidrodesulfurante y de distribución de productos variando la composición metálica del catalizador. Los datos graficados corresponden a la sexta hora de reacción.

Se observa que en catalizadores con baja relación atómica el contenido de tiofano en el producto es bajo. Al incrementarse la proporción de cobalto en el catalizador aumenta rápidamente la

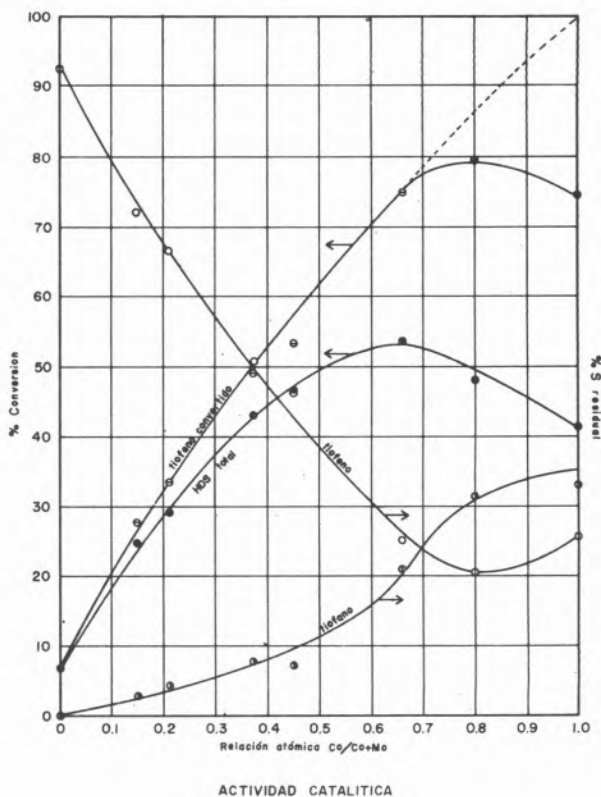


Gráfico 4

cantidad de tiofano convertido, pero también aumenta el contenido de tiofano residual en el producto.

El catalizador Co-0 (conteniendo solo Mo impregnado) presenta una desulfuración total baja y una ausencia absoluta de tiofano residual. Este hecho sugiere una rápida conversión del tiofano formado, pero unido a una pequeña formación de tiofano por hidrogenación del tiofeno. Es posible también que el tiofeno haya sido desulfurado por una ruta directa sin pasar por formación de tiofano, pero en pequeña proporción.

Aparentemente el comportamiento anterior indica que los iones cobalto intercambiados promueven la reacción de hidrodesulfuración catalizando la hidrogenación de los dobles enlaces en el tiofeno y el molibdeno impregnado interviene en la ruptura de los enlaces C-S del tiofano.

El catalizador Co-10 produce una conversión de tiofano alta, lo que indica que también posee sitios desulfurantes. No es posible sin embargo atribuir este efecto hidrogenante a los iones cobalto solamente, ya que simultáneamente al incrementar el intercambio se crean en el catalizador sitios ácidos muy fuertes capaces de catalizar hidrogenaciones e hidrogenólisis.

Si la hipótesis de que el cobalto es el responsable de la hidrogenación debería esperarse la mayor conversión de tiofeno a una relación atómica de 1.0 o sea en el catalizador Co-10, pero la evidencia experimental muestra que no es así, el máximo se obtiene a una relación de 0.8. Este hecho puede ser atribuido al efecto inhibitor producido por el tiofeno, ya que no habiendo molibdeno en el catalizador que descomponga el tiofano retirándolo de la superficie, impide la adsorción y posterior hidrogenación del tiofeno.

La alta capacidad de adsorción del tiofano fué corroborada con un

experimento cualitativo sobre el catalizador Co-10. Después de seis horas de reacción de hidrodesulfuración se suspendió la inyección de alimentación y se dejó pasar solamente H_2 a 34 at y 250 °C por dos horas. Luego se inyectó n-heptano puro al reactor y después de una hora se analizaron muestras del producto encontrándose aún presencia de tiofano. No se detectó tiofeno en este producto de reacción.

Se observa en el gráfico 4 que la máxima actividad hidrodesulfurante se logra a una relación atómica entre 0,6 y 0,7. Este valor debe corresponder a una situación de compromiso entre las reacciones de hidrogenación y desulfuración.

Se realizó también una prueba con un catalizador preparado impregnando cobalto en la superficie de la zeolita en igual cantidad que la correspondiente al catalizador Co-10 intercambiado.

Este catalizador mostró una actividad hidrodesulfurante baja, aproximadamente la mitad del Co-10 y produjo una pequeña cantidad de tiofano. Su comportamiento concuerda con la hipótesis del efecto promotor del cobalto, a baja concentración de sitios ácidos.

La selectividad de la reacción de hidrodesulfuración fué prácticamente del 100% ya que la conversión del n-heptano en productos de craqueo y isomerización en ningún caso alcanzó el 0,15%.

4. CONCLUSIONES

Es muy probable que el esquema de reacción propuesto, con formación de tiofano como intermediario hidrogenado, sea el más apropiado para la hidrodesulfuración del tiofeno a alta presión sobre catalizadores zeolíticos. Aparentemente los iones cobalto intercambiados sobre la zeolita promueven la reacción hidrogenando el anillo tiofénico y el molibdeno es el responsable de la hidrogenólisis del enlace C-S.

Este tipo de catalizadores de hidrodesulfuración es altamente selectivo en las condiciones de operación utilizadas.

La relación atómica Co/Co + Mo óptima para actividad máxima está situada entre los valores 0,6 y 0,7.

BIBLIOGRAFIA

1. SATTERFIELD, C. N., ROBERTS, G. W., J. Am. Inst. Chem. Eng., 14, 159 (1968).
2. MITCHELL, P. C. H., The chemistry of some hydrodesulphurisation catalysts containing molybdenum, Climax Molybdenum Co. (1967).
3. SCHUMAN, S. C., SHALIT, H., Catalysis Review, 4 (1970).
4. OWENS, P. J., AMBERG, C. H., Canad. J. Chem., 40, 941 (1962).
5. DESIKAN, P., AMBERG, C. H., Canad. J. Chem., 42, 843 (1964).
6. LIPSCH, J. M., Doctoral Thesis, Technological University, Eindhoven, The Netherlands, June (1968).

7. SCHUIT, G. C. A., GATES, B. C., AIChE Journal, Vol. 19, n.º 3, May (1973).
8. GIVENS, E. N., VENUTO, P. B., Hydrogenolysis of Benzo-thiophenes and related intermediates over Cobalt-Molibdena Catalyst, ACS. Div. Petrol. Chem. Preprints, 15 (4), A 183 (1970).
9. CAWLEY, C. M., Third World Petroleum Congress, Sec. IV, p. 294, The Hague (1951).
10. AHUJA, P. S., Etude des catalyseurs d'hydrotraitement, L'Université de Paris (1967).
11. BRAVO, F. O., Tesis de Grado, Universidad Central de Venezuela, Diciembre (1971).
12. KATAN, L., Isomerización catalítica del n-pentano, Universidad Central de Venezuela (1970).
13. MIKHEIKIN, I. D., BROTIKOVSKI, O. I., Kinetics and Catalysis, Russian original Vol. 12, n.º 6, Part 1, Nov-Dec. (1971).
14. FOOTE, H. W., BRADLEY, W. M., J. Am. Chem. Soc., 58, 930 (1936).
15. THOMAS, C. L., Catalytic Processes and Proven Catalysts, Chap. 16, Academic Press, London (1970).
16. BANNER, A. E., ELLIOT, R. M., KELLY, W., Institute of Petroleum, ASTM Mass Spectrometry Simposium, Paris (1964).

ABSTRACT

The hydrodesulfurization activity of a catalysts serie prepared by interchange of cobalt II ions on zeolite Y and with posterior impregnation of MoO_3 on their surface was studied. The hydrogenolysis of thiophene at 34 atmospheres of pressure and 250 °C was the reaction chosen for the study. A reaction scheme under the selected conditions is proposed where thiophene is considered a hydrogenated intermediary because it was detected as a reaction product. The distribution of sulfur products related with the catalyst composition was determined and an optimum atomic ratio of metals for maximum hydrodesulfurization activity was found. It is also possible that the high catalysts acidity has had a great influence on the characteristics of the reaction.

F. OLIVARES

O. ABRAMS

L. KATAN

Escuela de Química

Facultad de Ciencias

Universidad Central de Venezuela

Caracas - VENEZUELA

ESTUDIO SISTEMÁTICO DE LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE DESULFURACION

II - Catalizadores a base de cobalto-molibdeno sobre alúmina γ -c*

SYSTEMATIC STUDY OF HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS PREPARATION

II - Catalysts based on cobalt-molybdenum on γ -alumina

En este trabajo se estudia la desulfuración del tiofeno sobre catalizadores $\text{CoO-MoO}_3 - \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ y la influencia de la relación cobalto/molibdeno. Los resultados de actividad muestran que la relación $\text{Co/Co} + \text{Mo}$ para máxima hidrodesulfuración está alrededor de 0,2-0,4. El tiofano es uno de los productos de reacción por lo cual se propone como un intermediario en la reacción. Se propone un esquema general de reacción tanto a alta como a baja presión.

1. INTRODUCCION

Los mecanismos de reacción propuestos para los procesos de desulfuración (1, 2) están basados primordialmente sobre los estudios de la reacción del tiofeno a presión atmosférica sobre catalizadores de $\text{CoO-MoO}_3 - \gamma$ -alúmina. Bajo estas condiciones no se ha observado la presencia de tiofano en los productos y este ha sido descartado como un intermediario en la hidrogenólisis del tiofeno (2). Los procesos industriales de hidrodesulfuración se llevan a cabo a altas presiones (de 20 a 60 atmósferas), por lo que las reacciones que toman lugar bajo las condiciones industriales no tienen que ser las mismas que aparecen a bajas presiones.

En el trabajo n.º 1 de esta serie (3) ha sido reportado que el tiofano es uno de los productos cuando se somete a reacción el tiofeno diluido en n-heptano, sobre catalizadores de $\text{CoO-MoO}_3 - \text{zeolita } \gamma$, a alta presión y por lo cual se propone al tiofano como un intermediario bajo las condiciones de reacción usadas. En el presente trabajo se estudió la hidrodesulfuración del tiofeno diluido en n-heptano a alta presión, sobre catalizadores de $\text{CoO-MoO}_3 - \gamma$ -alúmina, con el fin de obtener información sobre las reacciones que toman lugar bajo estas condiciones y si el tiofano es un intermediario cuando se utilizan catalizadores de cobalto y molibdeno soportados sobre γ -alúmina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CATALIZADORES UTILIZADOS

Se utilizó un catalizador industrial de cobalto-molibdeno soportado sobre alúmina γ -cúbica, el cual será identificado en adelante como Cl. Se prepararon una serie de catalizadores con diferentes proporciones cobalto-molibdeno manteniendo constante la cantidad total de átomos-gramos de metal. La relación $\text{Co/Co} + \text{Mo}$ para los catalizadores preparados conjuntamente con su identificación aparecen en la siguiente tabla:

Tabla 1

Relación atómica $\text{Co/Mo} + \text{Co}$	Identificación
1	Co-IV
0,73	Co-III
0,49	Co-II
0,26	Co-I
0	Co-0

2.2. MEDIDAS DE ACTIVIDAD

La actividad catalítica fue seguida estudiando la hidrogenólisis del tiofeno diluido en n-heptano a alta presión.

2.3. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

Se trabajó en un sistema integral con flujo continuo de los reactivos. El reactor y su equipo auxiliar fue construido totalmente en acero

*Este trabajo ha sido subvencionado por CONICIT.

inoxidable 316 y en forma tal que fué posible trabajar a altas temperaturas y altas presiones. Un esquema del aparato se muestra en el primer trabajo de esta serie (3).

2.4. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

2.4.1. SOPORTE UTILIZADO

El soporte utilizado para preparar los catalizadores fué alúmina γ - c de Pechiney-Saint-Gobain E4277, con una superficie de 270 m^2/g .

2.4.2. DISPERSION DE LOS AGENTES METALICOS

Las soluciones de impregnación se prepararon mezclando diferentes volúmenes de soluciones acuosas de paramolibdato de amonio y nitrato de cobalto de modo a obtener la relación deseada de Co/Mo. Después de impregnada la alúmina se seca en estufa al vacío a 150 °C por 12 horas. Luego del secado se calcina por seis horas a 500 °C en corriente de aire con un flujo de 100 ml/gr de catalizador por minuto.

2.4.3. REDUCCION Y SULFURACION DEL CATALIZADOR

Antes de efectuar la reacción, el catalizador es activado por reducción con hidrógeno y posterior sulfuración. Las reacciones de reducción y sulfuración se realizan en el mismo reactor.

Las condiciones utilizadas para efectuar la reducción fueron :

- Temperatura : 350 °C.
- Presión : 34 atmósferas (500 psig.).
- Tiempo de reducción : 3 horas después de alcanzada la temperatura de reducción.
- Flujo del hidrógeno : 103 ml/min x gramo de catalizador.

Las condiciones de sulfuración fueron :

- Alimentación : 1,805 % de disulfuro de carbono disuelto en normal heptano.
- Temperatura : 350 °C.
- Presión : 34 atmósferas.
- PPH : 5,20.
- Relación H_2/HC : 2 molar.

2.5. REACCION DE HIDRODESULFURACION

La reacción de hidrodesulfuración se llevó a cabo sobre una carga preparada de 1,31 % en peso de tiofeno diluido en n-heptano. Este porcentaje de tiofeno corresponde a una concentración de 0,5 % en peso de azufre elemental.

Una vez que el catalizador está activado (reducido y sulfurado) y después de alcanzar las condiciones de operación se inyecta la carga en el reactor. Al llegar a las condiciones estacionarias se recoge la primera muestra, tomándose muestras cada hora por un tiempo total de seis horas.

Las condiciones de operación fueron las siguientes :

- Peso del catalizador : 0,8 gr.
- Temperaturas de reacción : 250 °C y 200 °C.

Presión : 34 atmósferas.

PPH : 3,87.

Relación H_2/HC : 2 molar.

Los productos se analizaron por cromatografía de gases (3).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se presentan los valores encontrados para el porcentaje de hidrodesulfuración del tiofeno a 250 °C con respecto al tiempo para los catalizadores preparados, así como para el de un catalizador industrial de hidrodesulfuración. Como puede observarse, para tres de estos catalizadores después de la segunda hora de reacción, la conversión es muy alta (98 %), por lo cual para poder comparar su actividad hidrodesulfurante, se trabajó a una temperatura de 200 °C.

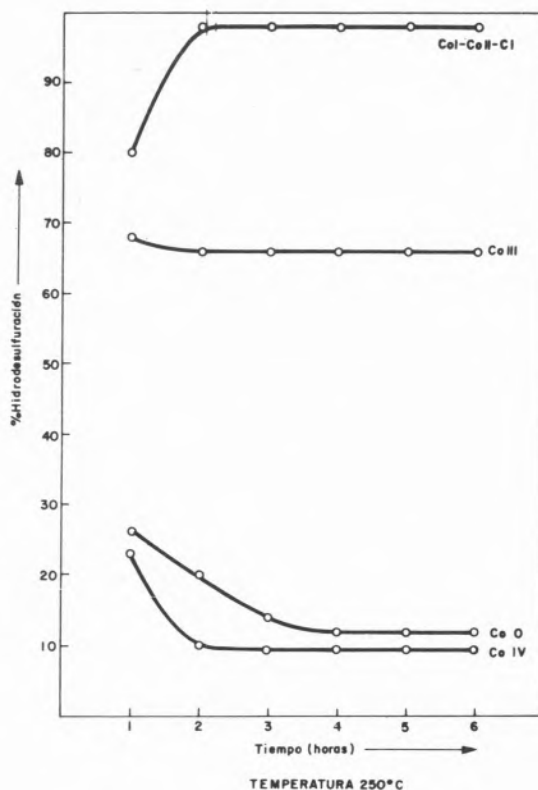


Fig. 1

Las curvas correspondientes se encuentran en la figura 2. Dado que la conversión varía con el tiempo hasta que los valores se estabilizan a aproximadamente la cuarta hora de reacción, se toma como actividad de los catalizadores los valores de conversión en condiciones de estabilidad. Estas conversiones para las diferentes relaciones Co/Co + Mo se representan en la figura 3 para las dos temperaturas utilizadas. La mayor actividad hidrodesulfurante se encuentra para una relación Co/Co + Mo de 0,2 a 0,3; este valor coincide con los encontrados a presión atmosférica (1) para catalizadores de CoO-MoO₃- γ -alúmina, pero no coincide con el valor encontrado para catalizadores de cobalto-molibdeno soporta-

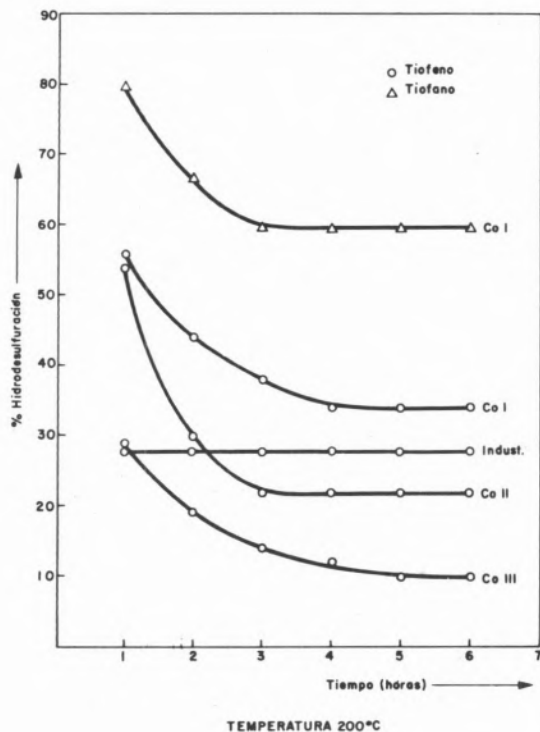


Fig. 2

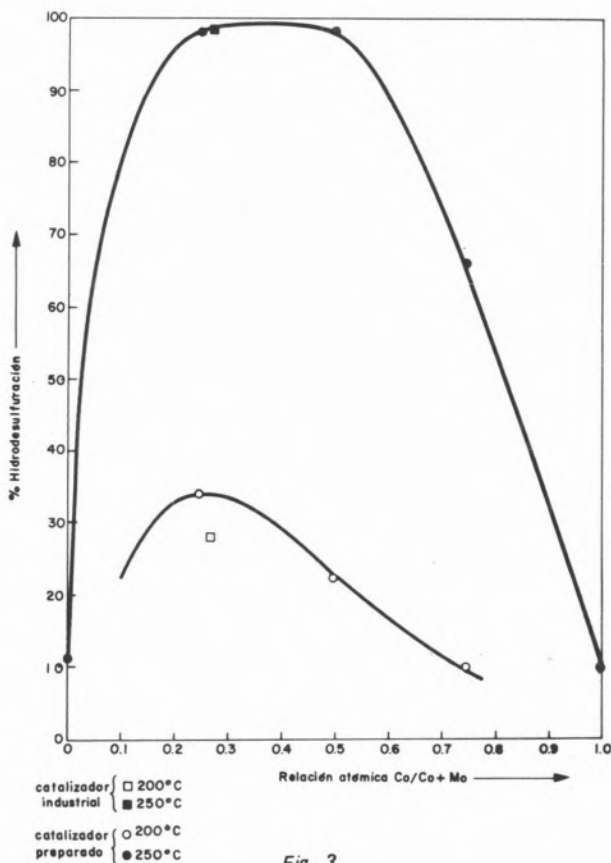


Fig. 3

dos sobre zeolita «Y» (0,6 - 0,7) (3).

El tiofano fué encontrado entre los productos de la reacción para algunos de los catalizadores utilizados. En la tabla 2 aparecen los porcentajes de azufre como tiofano en los productos para los diferentes catalizadores a las dos temperaturas de reacción. Este porcentaje es aproximadamente el mismo desde la segunda a la sexta hora de reacción.

Tabla 2

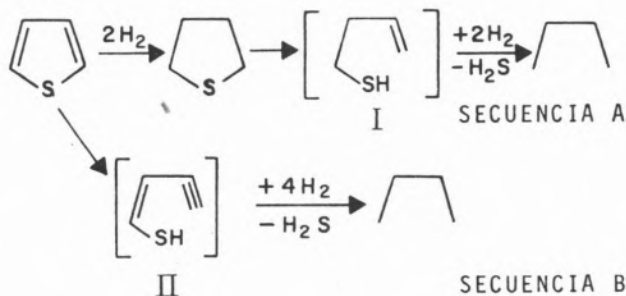
% de azufre como tiofano en los productos

Catalizador	200 °C	250 °C
Co-0	—	0,14
Co-I	ND	ND
Co-II	0,06	ND
Co-III	0,08	ND
Co-IV	—	0,04
C-I	0,10	ND

ND = no se detectó.

Estos valores encontrados son bajos comparados con los hallados para catalizadores usando zeolita «Y» como soporte (3). Sin embargo la presencia de tiofano en los productos indica que éste es un probable intermediario en la hidrosulfuración del tiofeno. Para el mas activo de los catalizadores utilizados (Co I) no se detectó tiofano bajo ninguna de las condiciones de reacción usadas, mientras que para Co II, Co III y C I, solo se observó tiofano para la reacción a 200 °C. La reacción llevada a cabo utilizando una carga de tiofano diluído en n-heptano con Co (I) como catalizador (figura 2) muestra que el tiofano es desulfurado en mayor proporción que el tiofeno, lo cual explica la ausencia de tiofano en los productos cuando se somete el tiofeno a hidrogenólisis con este catalizador y muestran que el tiofano es más rápidamente desulfurado sobre catalizadores soportados sobre γ -alúmina que sobre zeolita «Y».

Estos resultados sugieren que al menos parte de la reacción de hidrosulfuración del tiofeno a alta presión sobre catalizadores de cobalto-molibdeno sobre γ -alúmina ocurre con el tiofano como intermediario tal como ha sido propuesto por Ahuja (4) y ha sido propuesto para catalizadores soportados sobre zeolita «Y» (3). Se puede proponer el siguiente esquema general para la desulfuración del tiofeno :



Donde la secuencia A y B son competitivas, los intermediarios I y II se proponen sobre la base de los resultados obtenidos por Kolboe (5), Mikosky, Silavstry y Heinemman (6) aunque existe la posibilidad de que sean otros los intermediarios cuando se trabaja a

alta presión de hidrógeno.

A baja presión la secuencia mas importante es la secuencia B, así Desikan y Amberg (7) han mostrado que a presión atmosférica el tiofeno desulfura sin el tiofano como intermediario. Los resultados de esta serie de trabajos a alta presión de hidrógeno muestran que la secuencia A toma importancia cuando se trabaja a alta presión de hidrógeno, lo cual es esperable dado que la mayor presión de hidrógeno debe favorecer la hidrogenación del tiofeno.

De acuerdo a los resultados de Givens y Venuto (8) los sustituyentes en el anillo tiofénico también determinan la secuencia mas importante. Estos autores han mostrado que a presión atmosférica el benzotiofeno desulfura con el benzotiofano como intermediario.

La mayor actividad de los catalizadores Co I y Co II respecto al catalizador Co III puede ser explicada si parte del tiofeno desulfura directamente sin pasar por el tiofano como intermediario y si asumimos que el molibdeno proporciona los sitios para el rompimiento del enlace carbono-azufre.

Podemos resumir que la reacción sigue la secuencia A ó B dependiendo de la presión de hidrógeno, soporte catalítico, de la relación cobalto a molibdeno y de los sustituyentes del anillo tiofénico.

BIBLIOGRAFIA

1. SCHUIT, G. C. A., GATES, B. C., A. I. Ch. E. Journal, 19, 417 (1973).
2. SCHUMAN, S. C., SHALIT, H., Catalysis Review, 4, 245 (1970).
3. GOLDING, R., MOLNAR, E., ABRAMS, O., KATAN, L. ARENAS, B., V Congreso Iberoamericano de Catálisis, Lisboa Portugal (1976).

4. AHUJA, P. S., Tesis Doctoral, Universidad de Paris (1967).
5. KOLBOE, S., Canadian J. Chem., 47, 352 (1969).
6. MIKOVSKY, R. J., SILVASTRY, A. J., HEINEMANN, H., Journal of Catalysis, 34, 324 (1974).
7. AMBERG, C. H., DESIKAN, P., Canadian J. Chem., 42, 843 (1964).
8. GIVENS, E. N., VENUTO, P. B., A. C. S. Div. Petrol. Chem. Preprints, 15 (4) A 183 (1970).

ABSTRACT

The hydrodesulfurization of thiophene on CoO-MoO₃- γ -Al₂O₃ is studied related to the cobalt/molybdenum ratio. Maximum hydrodesulfurization activity was found when the Co/Co + Mo ratio was between 0.2-0.4. Thiolane is one of the reaction products, and therefore it is proposed as a reaction intermediate. A general scheme for the hydrodesulfurization at high and low pressure of thiophene is proposed.

J. D. HARGROVE

G. C. STEVENS

The British Petroleum Company Limited
BP Research Centre
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames
Middlesex
ENGLAND

CONTROL OF THE PORE SIZE DISTRIBUTION OF RESIDUE TREATMENT CATALYSTS

EL CONTROL DE LA DIMENSION Y DISTRIBUCION DE LOS POROS EN CATALISTAS PARA EL TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS

We have developed a technique for controlling the pore size distribution of CoMo- γ -Al₂O₃ extrudates and show how this can be exploited in residue desulphurisation. Water treatment lowers the volume in pores with diameters above 300 Å and increases micropore volume particularly in the range 50-150 Å. Autoclave tests below reaction temperature show that this change limits the diffusion of asphaltenes into the internal pore volume of the treated catalysts. Under desulphurisation conditions this results in decreased demetallation and asphaltenes removal for a given level of desulphurisation.

1. INTRODUCTION

For many years, work in both industrial and university laboratories has sought a better understanding of the behaviour of CoMo-alumina desulphurisation catalysts. Effort has been devoted to optimising the relative cobalt and molybdenum contents of these catalysts and also to studying the use of third metals as promoters in certain applications. As part of a study of third metal promotion we examined the physical as well as the chemical changes which accompany the impregnation of the third component. We found that significant physical changes could occur and in this paper concentrate on the consequences of these changes on the performance of the catalyst for residue desulphurisation. Changes in physical properties, particularly in pore size distribution, were obtained simply by water treatment of extruded catalysts.

2. EXPERIMENTAL

Water-treatments were carried out by contacting extrudates with deionised water for between one and seven days at temperatures in the range 25-100 °C. Excess water was removed by filtration and the extrudates were dried at 120 °C for 16 hours then calcined at 500 °C in flowing dry air for two hours. Surface areas, pore volumes and pore size distributions were determined by liquid nitrogen adsorption. Chemical properties were determined by x-ray fluorescence and by ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Residue desulphurisation performances were determined by processing Kuwait atmospheric residue at conditions resembling those used in commercial operation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. CHANGES IN CATALYST PORE SIZE DISTRIBUTION

Table 1 shows analytical data for the CoMo-alumina catalyst used in

Table 1
Properties of water-treated catalysts

Details of Water-Treatment						
Time	days	-	1	7	1	3
Temperature	°C	-	25	25	100	100
CoO (stable at 550°C)	% wt	4.1	3.8	3.9	3.9	3.9
MoO ₃ (stable at 550°C)	% wt	13.5	13.5	13.5	13.9	13.9
BET surface area	m ² /g	334	336	311	363	360
Total pore volume	ml/g	0.629	0.584	0.598	0.597	0.593
Distribution of Pore Volume						
0 - 100 Å diameter	ml/g	0.404	0.422	0.414	0.453	0.458
100 - 300 Å diameter	ml/g	0.122	0.138	0.160	0.135	0.124
> 300 Å diameter	ml/g	0.103	0.024	0.024	0.009	0.011
Reactor charging density	g/ml	0.60	0.61	0.61	0.68	0.71
Average pellet diameter	mm	1.52	1.49	1.49	1.47	1.45
ESCA Spectra						
Mo (3d 5/2) binding energy	ev	232.9	-	-	233.0	232.9
Co (2p 3/2) binding energy	ev	781.0	-	-	780.7	781.1
Al (2p) binding energy	ev	74.5	-	-	74.5	74.5

this work and the effect of different severity water-treatments on the properties of the catalyst. The most noticeable effect is a reduction in macropore volume, that is in pores above 300 Å diameter. Temperature of treatment is clearly important in determining the reduction in macropore volume, for example 77 per cent of the macropores are removed at 25 °C and 90 per cent are removed at 100 °C. This reduction in macropore volume is accompanied by an increase in the pore volume in pores below 300 Å diameter. At 25 °C, the largest increase is in the 0-100 Å range.

3.2. CHEMICAL CHANGES FOLLOWING WATER-TREATMENT

The water-treated catalysts were examined by ESCA to see if any changes in signals from the active components could be detected. Samples were examined as extrudates so that any changes taking place on the pellet exterior would be observed. Table 1 shows that binding energies for the base and water-treated catalysts are very similar. This suggests that no major change in valence state or ligand co-ordination of cobalt or molybdenum has occurred. Chemical analyses for concentrations of cobalt and molybdenum on bulk samples are given in table 1 and show that no loss of active components has occurred. The chemical properties of the catalysts do not appear therefore to have been altered by water-treatment.

3.3. DIFFUSION LIMITATIONS WITH ATMOSPHERIC RESIDUE

An autoclave test, operating below reaction temperatures (100-200 °C) was devised to study diffusion limitations associated with asphaltene and metal components of atmospheric residue. In these experiments, the catalyst was contacted with a volume of atmospheric residue equal to approximately three times the internal pore volume of the catalyst. The residue became distributed between the inside and the outside of the catalyst pellets. External oil was recovered by filtration and internal oil by solvent extraction of the pellets.

Table 2 summarizes the distributions of nickel and vanadium

Table 2
Autoclave test results

	Temperature	% of Residue Recovered as Internal Oil	% of Metals from Residue Appearing in Internal Oil		Metals Recovery (Internal + External)	
			Ni	V	Ni (% wt)	V (% wt)
Base Catalyst	100°C	36.0	27.7	21.5	95.4	95.8
	200°C	34.0	30.1	24.8	98.1	94.4
Water-Treated (80°C/3 days)	100°C	32.0	18.0	18.1	95.0	96.2
	200°C	30.0	14.2	13.9	104.6	98.1

obtained from autoclave tests of base catalyst A and a sample of A water-treated at 80 °C for three days. The test procedure appears satisfactory as the recovery of metals originally charged in the residue was always close to 100 per cent. In each case, the recovered internal oil was 32-36 per cent of the residue originally charged. For

the base catalyst A at 100 °C, there is less vanadium in the internal oil but at 200 °C, the metals are evenly distributed between the internal and external oils, suggesting that there are few diffusion limitations. However, the water-treated catalyst consistently shows less nickel and vanadium in the internal oil than would be expected. The metals are prevented from entering the internal pores of the catalyst, probably because of diffusion limitations.

3.4. PILOT PLANT PROCESSING OF ATMOSPHERIC RESIDUES

The performance of treated and base catalysts are compared in figure 1 in which desulphurisation is plotted as a function of time on

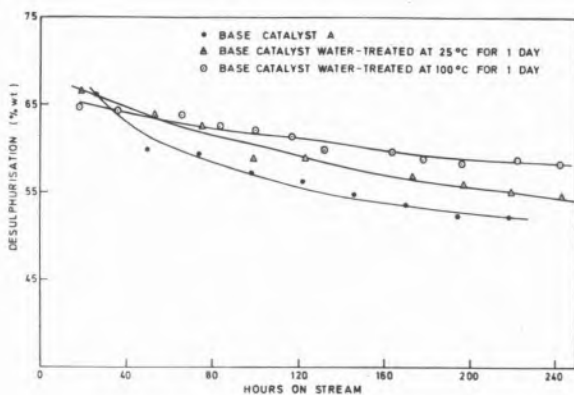


Fig. 1

Desulphurisation of Kuwait atmospheric residue

stream at constant temperature. At the start of the run the activities of the catalysts are fairly similar, if anything the base catalyst is most active and the water refluxed catalyst has the lowest initial desulphurisation activity. As the atmospheric residue runs proceed, the relative activity levels change. The base catalyst A decays faster than the water-treated catalysts so that after 250 hours on stream the activity order has been reversed. The catalyst prepared by water-treatment at 100 °C, which has the lowest macropore volume, has become the most active of the three.

During the course of these pilot plant runs, we measured removal of nickel and vanadium from the residue feedstock at a variety of desulphurisation levels. These measurements were made under identical operating conditions and after similar periods of processing duty. Figure 2 shows plots of desulphurisation against demetallation for the three catalysts. At any given level of desulphurisation, the water-treated catalysts show lower demetallation levels than base catalyst A. Water-treatment has, therefore, produced catalysts which are more selective for the desired desulphurisation reaction. This selectivity increases as the severity of water-treatment increases. At 65 per cent desulphurisation, for example, base catalyst A gives 48 per cent demetallation whereas this is reduced to 35 per cent by water-treatment at 100 °C.

3.5. ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS OF SPENT CATALYSTS

We have argued that removal of macropores from CoMo-alumina

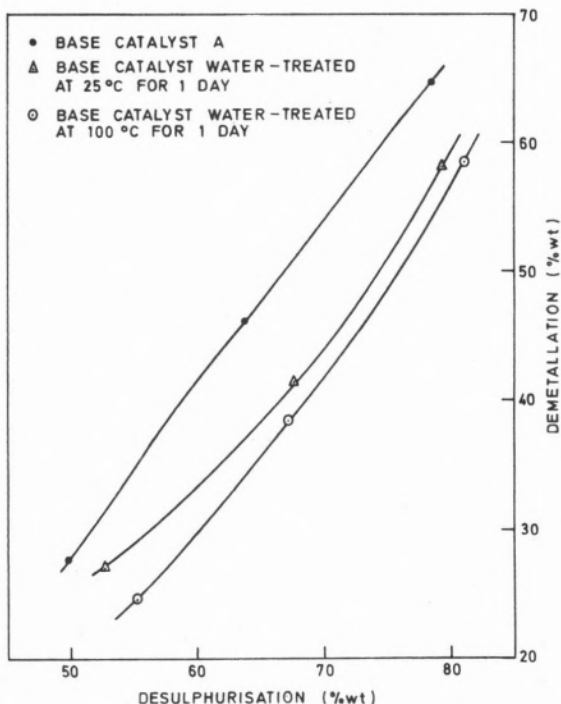


Fig. 2

Selectivity for desulphurisation relative to demetallation

catalysts increases the diffusional resistance of residue desulphurisation catalysts to nickel and vanadium poisons. If this is correct, the distribution of nickel and vanadium deposits across pellets of spent catalysts should be different. Macroporous catalysts should have metals deposited throughout the pellet whereas the water-treated catalyst should have deposited metals restricted to an exterior shell. Figure 3 compares the distribution of vanadium on a base catalyst and a water-treated catalyst used for processing atmospheric residue under identical conditions. The base catalyst shows much greater penetration of vanadium than the water-treated sample. In the latter case, vanadium is restricted almost entirely to the outer edge of the pellet. These results are further evidence for the existence of diffusional limitations in the case of the water-treated catalyst.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Directors of the British Petroleum Company Limited for permission to publish this paper.

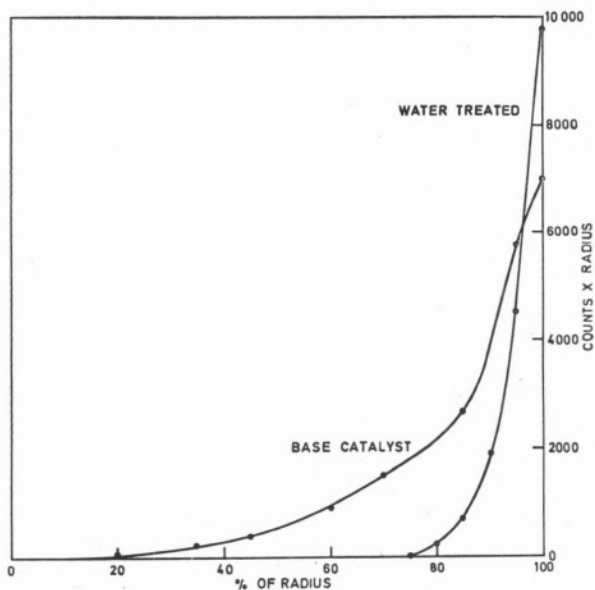


Fig. 3

Distribution of vanadium on used CoMo catalyst pellets

RESUMEN

Nosotros hemos perfeccionado una técnica para gobernar la distribución y dimensión de los poros en bolitas de $\text{CoMo} - \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ y podemos demostrar como es posible explotar esta técnica por el desazufamiento de los residuos. Tratamiento con agua reduce el volumen de poros con diámetros más grande de 300 Å y aumenta el volumen de microporos, particularmente en la selección 50 - 150 Å. Pruebas a temperaturas más bajo que por reacción indica que esta variación pone una limitación sobre la difusión de los asfaltos adentro los poros de las catalistas tratadas. Debajo las condiciones de desazufamiento esto resulta en una reducción en el demetalización y retiro de asfaltos para una cantidad particular de desazufamiento.

ROBERTO E. GALIASO

Y. P. F.

Departamento Investigación y Desarrollo
Avenida Calchaquí km 23,5
Florencio Varela
Provincia de Buenos Aires
ARGENTINA

PREPARACION Y OPTIMIZACION DE CATALIZADORES $\text{MoNiO}_x\text{S}_y / \text{Al}_2\text{O}_3$ POR EL METODO DE IMPREGNACION

PREPARATION AND OPTIMIZATION OF THE $\text{NiMoO}_x\text{S}_y / \text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYST BY IMPREGNATION METHODS

Se ha estudiado la preparación de catalizadores a base de Mo y Ni depositados sobre dos tipos diferentes de alúminas. Para ello se ha utilizado el método de impregnación y se hicieron variar las condiciones de preparación. Las variables fueron: temperatura, tiempo de contacto, secuencia de impregnación y tipo de agente estabilizante. Además se estudió la actividad de dichos catalizadores para la reacción de desulfuración con diferentes modelos de reactivos.

Se demostró que el tenor óptimo de Ni y Mo variaba con el tipo de soporte. Además que existirían dos tipos de centros de adsorción: uno reversible y otro irreversible. El primero adsorbería al compuesto de Mo según una ley del tipo Tempkin. El Ni no interaccionaría con el soporte. También se comprobó que la relación óptima de Ni/Mo varía con el tipo de compuesto de azufre estudiado en la reacción de desulfuración.

1. INTRODUCCION

La hidrodesulfuración de cortes intermedios de hidrocarburos del petróleo no ha sido extensivamente estudiada, en especial cuando posee elevadas concentraciones de olefinas y diolefinas (efluente de la unidad de obtención de coke).

Con el uso de los catalizadores convencionales, grupo VIII y VIB de la tabla periódica, se producen en este proceso dos tipos de reacciones diferentes: la hidrodesulfuración propiamente dicha y la hidrogenación de compuestos insaturados y poliaromáticos. Ambas funciones pueden ser variadas en alguna extensión mediante el empleo de diferentes fórmulas catalíticas. De esta manera la selectividad puede solucionarse cuando se diseña el catalizador. En nuestro caso tenemos interés en disminuir el consumo de hidrógeno y la transformación del corte hidrocarburo, por lo que debemos hidrogenar las olefinas y no los poliaromáticos.

Existen numerosos trabajos sobre la preparación de catalizadores del tipo MoCo y $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3$ (1, 2, 3). En ellos se describen diferentes compuestos encontrados en este tipo de catalizadores y se postula que el elemento activo sería una solución sólida de Co y/o Ni en Mo (4, 5). La preparación de ese compuesto es por el momento muy difícil. En su lugar se prefirió estudiar diferentes formas de depositar el metal sobre el soporte, y así buscar un máximo para la actividad y la selectividad. Además se consideró la influencia del soporte y el precursor empleado.

Otro elemento de juicio fué el compuesto utilizado para medir la actividad. En algunos casos se ha estudiado dicho parámetro con modelos químicos simplificados, del tipo tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno. Como el corte hidrocarburo posee una gran variedad de estos compuestos, además de tenerlos en diferentes proporciones, para elegir el catalizador óptimo no se puede emplear a aquellos individualmente. En este trabajo se utilizó una mezcla sintética y el propio gas oil de coke.

Para la preparación del catalizador se empleó la técnica de impregnación húmeda.

2. SECCION EXPERIMENTAL

2.1. ACTIVIDAD CATALITICA

El equipo empleado (fig. 1, ref. B) consiste en una autoclave discontinua donde se coloca el catalizador presulfurado y la carga a tratar. Se calienta a temperatura de reacción y se agrega el hidrógeno. La reacción es seguida por el análisis de las muestras tomadas en función del tiempo. Como aquella es exotérmica (20 kcal/mol) cuando existe una elevada cantidad de olefinas y diolefinas se requiere un control muy preciso de la temperatura y así asegurar una isoterma en el reactor que permite la determinación sencilla de los parámetros cinéticos. Además se estudiaron previamente (7) los efectos de las variables agitación y tamaño de partículas de manera de seleccionar condiciones de operación tales que no exista control difusional y se pueda determinar la cinética química.

Rango de variables: Temperatura: 310-390 °C
Agitación: 200 oscilaciones/minuto
Tamaño de partícula: 150 mesh
Presión total: 50-90 kg/cm²
H₂/HC: 100 lt/1 lt.

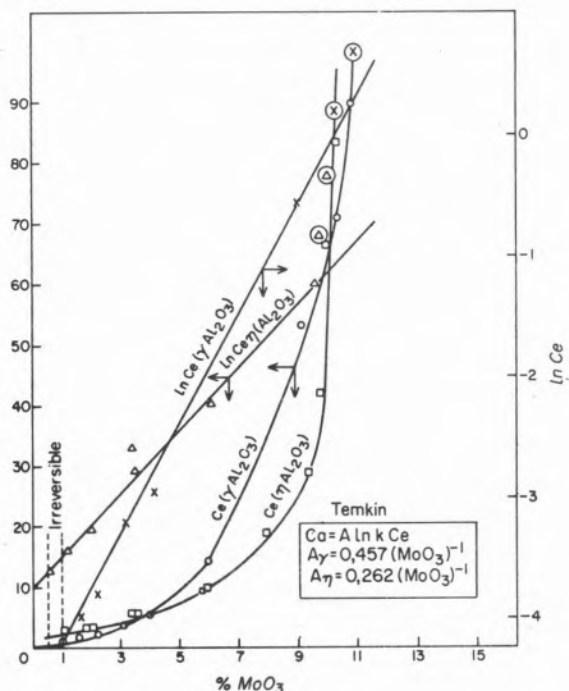


Fig. 1

Isoterma de adsorción de Mo sobre Al_2O_3 polvo, $d = +0.076-0.064$, $T = 25^\circ C$, 20 g soporte
 ⊙ ⊗ datos no utilizados para el cálculo de A

2.2. MATERIALES

Se empleó H_2 de pureza técnica (99,5) «La Oxígeno», que se trató de manera de eliminar el O_2 y H_2O ; el SH_2 fué preparado con una pureza 99,9, secado y mezclado con el hidrógeno. Las cargas utilizadas fueron:

- A) Modelo sintético (% en peso)
- 0,3 % de Dibenzothiopheno en
 - 0,2 % de Benzothiopheno
 - 2,0 % de Thiopheno
 - 8 % de Naftaleno
 - 2 % de Benceno
 - 1 % de alfa 2,3 olefina

- B) Gasoil Liviano. 200-350 °C (% en peso)
- Crudo: Medanitos
 - Azufre: 0,39 %
 - Nitrógeno: 250 ppm
 - Olefinas: (No BR): 10 %
 - Diolefinas: 0,2 % (Anh Maleico)
 - Estabilidad: (YPF 202-ASTM 2274)

Se emplearon dos tipos de alúminas

	Alúmina I	Alúmina II
Caract. cristalográfica		
(RX - muestras tratadas en N_2 24 hrs. $500^\circ C$)	η (mal cristalizada)	η (mal cristalizada)
Diámetro de partícula	2-4 mm	1,7-4,0 mm
Superficie m^2/g	187	250
Radio medio macroporo Å	390	540
Radio medio microporo Å	70	50
Volumen de poros cm^3/g	0,7	0,55
Resistencia mecánica	1	
Tortuosidad (H_2/N_2)	2,7	1,8
Acidez (NH_3)		
IR bandas obt. para film de 0,1 mm	3,790 cm^{-1}	3,780
	3,720	3,748

Las drogas utilizadas para la impregnación son Heptamolybdato de Amonio (Merck) pureza 99,95, nitrato de Ni (99,90), acetato de Ni, oxalato de Ni (Merck) y estabilizantes $A_1 A_2 A_3 A_4 A_5$ técnicos.

2.3. ANALISIS

La estructura cristalográfica fué estudiada con un aparato Philips de RX. La distribución de metales del interior de la partícula se analizó con una Microsonda de Castaing ($1 \mu^2$) según la técnica descrita por (8). Con un aparato Carlo Erba (sorpomatic) modelo 1810 se determinó la superficie y la distribución de poros, a partir de las curvas de adsorción-desorción de N_2 . La tortuosidad ha sido medida a partir de la difusividad del N_2 en H_2 con una celda del tipo Wicke Kallembach (9). La resistencia mecánica se determinó por compresión en un lecho de partículas a diferentes presiones y midiendo la cantidad de finos formados. La acidez fué determinada en un aparato de medición de superficie (sorpomatic Carlo Erba) modificado. Los espectros de IR fueron realizados en un equipo Perkin Elmer modelo 621, utilizando film metálicos, obtenidos por compresión y tratados térmicamente a diferentes temperaturas. El análisis de azufre total fué hecho por un equipo Leco (ASTM D 15) y por el método de Ni-Raney (UOP 357/59). Los compuestos de azufre fueron analizados por Cromatografía Gaseosa con una columna Poropak P y SE50, aparato Carlo Erba (detector catarométrico). El nitrógeno total se realizó según el método convencional Kjeldahl. Las olefinas se determinaron por el número de Bromo (UOP 304-59). La estabilidad fué determinada por un método ASTM 2274 modificado (YPF 202) (10). Se realizó además la medida de la relación C/H por el método de Dooley modificado (11) (Equipo RMN Varian).

2.4. DETERMINACIONES AUXILIARES

Se realizaron en paralelo los estudios cinéticos para determinar la sensibilidad paramétrica de la reacción de hidrogenación y de desulfuración con las variables del sistema.

Esto nos ha permitido obtener los valores de las constantes de velocidad de reacción para cada compuesto separadamente y en conjunto, y así poder estudiar la energía de activación de las diferentes reacciones con cada catalizador preparado (10). Para el test de actividad comparativo se considerará solo la conversión a un valor fijo de tiempo reacción.

Por otro lado los catalizadores fueron activados y presulfurados en un equipo auxiliar que constaba de un programador mecánico de temperatura. Así las muestras se calentaron a 120 °C durante 2 horas, luego se las llevaron a la temperatura de descomposición de la sal; la temperatura se mantuvo constante hasta que se obtuvo una constancia de peso. El tiempo requerido se determinó por estudio en una termobalanza (7). Luego se lleva a la temperatura de activación final 450 °C. La sulfuración se realizó con otro programa que consiste en un calentamiento a 200 °C durante 2 horas en corriente de H₂ (10 lt/h), luego, en 2 horas se lleva la temperatura a 400 °C en corriente de H₂ + SH₂ (10 lt/h) + 1 lt/h respectivamente) y se mantuvo por 4 horas).

3. TECNICA OPERATIVA

Se ha investigado primero la interacción entre las sales individuales de Mo y Ni para los dos tipos de soportes. Como se conoce, numerosos autores han demostrado que existen interacciones entre los precursores de los metales a impregnar y el sólido empleado (12, 13, 14); esto nos obliga a estudiar dicha interacción de manera a obtener una distribución adecuada dentro de la partícula, a lo largo del radio de la misma y en un tiempo industrialmente interesante. Nosotros nos hemos fijado el objetivo de obtener una concentración constante de metales y la mayor dispersión posible, compatible con una adecuada estabilidad.

Un estudio preliminar realizado por cromatografía de placa circular, demostró que existía una fuerte interacción entre el heptamolibdato de amonio y ambas alúminas estudiadas, mientras que existía una adsorción de fuerza media entre el Nitrato de Niquel y aquellas. Por otro lado se encontró que dichas interacciones dependían de la temperatura de activación.

Para poder conocer la importancia de los fenómenos mencionados se realizaron isotermas de adsorción colocando juntos soluciones de concentraciones crecientes de Mo y el catalizador; este se humedeció previamente con el solvente. La mezcla se agita durante un tiempo dado y se toman muestras; cuando el análisis de la solución demuestra que se ha llegado al equilibrio, se filtra el catalizador y se vuelve a colocar en presencia del solvente solo, para estudiar la desorción. Las muestras son secadas y calcinadas. El heptamolibdato de amonio penetra por difusión y no por capilaridad. La concentración externa varía solo en cantidades menores al 10%. El análisis del catalizador permite conocer la concentración punto a punto y el promedio en la partícula. Para la medida de las isotermas se emplearon partículas esféricas de 2-4 mm de diámetro. Se comprobó además con diferentes velocidades de agitación la ausencia de control difusional en película.

Las medidas de la velocidad de penetración fueron hechas para diferentes tiempos y su análisis matemático se realizó según el método de Collazos (12) y Vincent (15). Se determinó el valor del coeficiente de difusión.

Los resultados de las isotermas de adsorción del Mo fueron realizados a 25 °C y se presentan en la fig. 1. Se puede observar que para ambas alúminas hay interacción irreversible. Esto se comprueba

con las medidas de desorción donde a tiempos muy grandes de lavado, siempre queda una concentración promedio de 1% de MoO₃ para la gamma y de 0,5 para la eta alúmina.

También se ve que a partir de ese valor hay una interacción reversible. Si se reemplaza la solución impregnante por el solvente solo, se observa que es posible obtener otro punto de equilibrio donde la concentración fuera de la partícula es mayor que en el interior y corresponde a un punto de la isoterma. Esa adsorción reversible tiene un valor máximo de 11% para gamma y 10% para eta alúmina. Cuando se trabajó con valores de concentración superiores al mencionado no se encontró interacción.

En la gráfica 1 se representaron los valores de concentración de la solución, versus los de la superficie promedio del catalizador. Los datos fueron correlacionados con una isoterma del tipo Temkin que permite un mayor ajuste a los datos que la del tipo Langmuir.

En la figura 2 A se graficaron los valores de concentración,

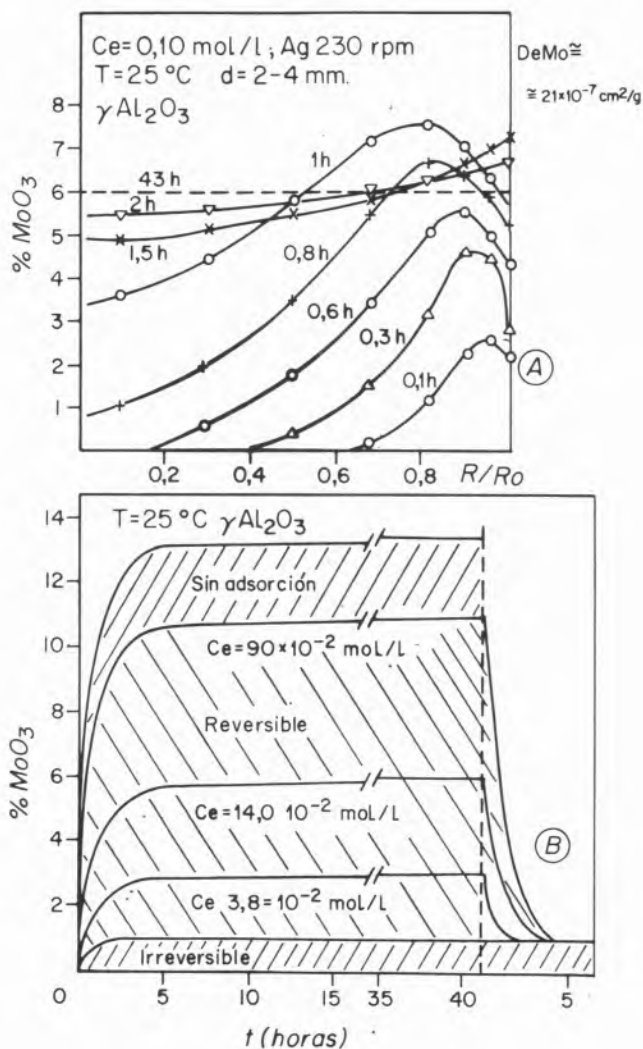


Fig. 2

- A) Perfiles de concentraciones de Mo al interior de la película.
 B) Concentración promedio en función del tiempo de contacto. Adsorción - desorción

determinados punto a punto, en función del radio adimensional y del tiempo de contacto. La concentración de la solución empleada fué de 0.10 mol/l. Se encontró que el perfil de MoO_3 en el interior del soporte era uniforme, solo cuando se han empleado tiempos tan grandes como 43 hrs. Para valores menores la heterogeneidad es muy marcada.

En la gráfica 2 B se observa que se tiene practicamente todo el Mo promedio dentro de la partícula para tiempos de contacto inferiores a 5 hrs. Por arriba de ese valor, la concentración no variará pero la distribución sí.

Cuando se trabaja a mayores concentraciones se obtiene una mayor velocidad de penetración de materia y mayor concentración promedio dentro del soporte, a tiempo fijo. Para tiempos pequeños y concentraciones altas, el metal se adsorbe en la boca del poro, luego migrará al interior para adsorberse en los sitios vecinos. Esto provoca una variación de concentración en la entrada del poro que será realimentada por la solución externa. Los perfiles están condicionados a la relación entre la velocidad de difusión y la velocidad de adsorción.

Se varió la velocidad de secado utilizando dos programas. En uno se obtuvo constancia de peso al cabo de 30 minutos, en cambio con el otro se evaporó el solvente en 3 horas. No se observaron diferencias significativas en los perfiles de concentración al interior de los poros. Esto significa que no existe un aumento radial de concentración por evaporación desde el exterior de la solución que llena el poro. Este hecho haría que el catalizador fuera recorriendo la isoterma de adsorción en el sentido de concentraciones crecientes, a medida que el secado progresa hacia el centro de la partícula.

Para conocer si existía difusión en fase adsorbida, se colocaron juntos un soporte parcialmente humedecido y el catalizador que contiene Mo, parcialmente secado, y se dejaron durante 12 hrs. En la tabla 2 se describen los resultados. También se secó durante el mismo período el catalizador solo.

Tabla 1
Difusión en fase adsorbida

Temp.: 25 °C — Tiempo: 12 horas, Partícula I 5% MoO_3 original		
Partícula II gamma alúmina.		
(I + II)	I C_a : 4,1%	II - C_a : 0,82%
(I)	I C_a : 4,82%	—

Se puede comprobar que existe una transferencia de Mo desde la partícula que lo contiene hacia aquella que no. Sin embargo, este proceso es tan lento que puede despreciarse para este estudio.

En las figuras 3 y 4 se transcriben los datos obtenidos para la adsorción de Nitrato de Niquel en presencia y en ausencia de Mo. Se observa que existe una pequeña interacción irreversible que modifica la forma de la curva de adsorción y que cambia el valor máximo retenido. Así, para esta alúmina este valor es de 4% en NiO sin Mo y de 3,75 con él. La presencia del primer metal sobre la superficie influencia la deposición del segundo metal, en especial en la zona de bajas concentraciones. Para esta alúmina aquellos valores son 4,9 y 4,1%, respectivamente.

Por encima de los valores mencionados no se encuentra interacción. Los datos de la figura 3 se correlacionaron utilizando una isoterma del tipo Langmuir, ya que se ajusta mejor que una del tipo Temkin. Sin embargo para ambas alúminas se comprobó que en ausencia de Mo la expresión empleada era más precisa para bajas concentra-

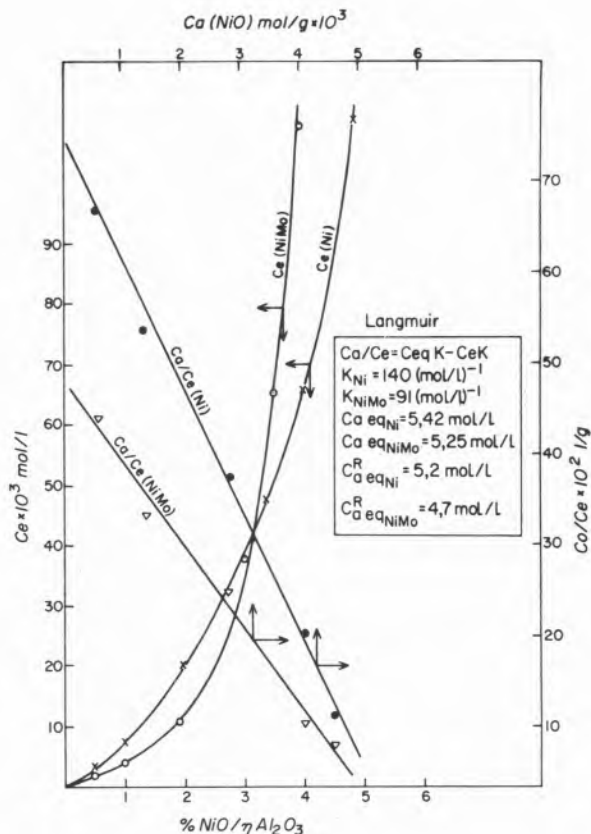


Fig. 3

• X Isoterma de adsorción de Ni sobre $\eta \text{Al}_2\text{O}_3$
 Δ Δ Isoterma de adsorción de Ni sobre Mo $\eta \text{Al}_2\text{O}_3$
 T = 25 °C, 20 g soporte concentración de MoO_3 = 12% (peso)

ciones, mientras que con Mo lo es para la zona de mayores recubrimientos.

El tiempo necesario para realizar la impregnación en presencia de Mo y en su ausencia, está descrito en la figura 5. En la gráfica 5 A se muestra la variación de los perfiles de concentración en función del tiempo de contacto. Al cabo de 23 horas se obtuvo perfiles homogéneos. Estas curvas son practicamente las mismas en presencia o no de Mo. Esto indicaría que no existe una variación importante de la velocidad de adsorción debida a la presencia de aquél.

En la gráfica 5 B se muestra la variación de la concentración promedio en función del tiempo durante el proceso de adsorción y de desorción. Se obtiene casi todo el Ni dentro del poro, a tiempos inferiores a 3 horas. Cuanto mayor es la concentración de la solución, mayor es la heterogeneidad a tiempos cortos y mayor la concentración de metal dentro del poro.

Se verificó la distribución de metales para los dos programas de secado mencionados y se determinó que para el más lento hay una modificación del perfil de concentración hacia el interior del catalizador. Esto prueba un aumento de concentración de la solución, por secado, hacia el centro de la partícula. Se optó por la velocidad más rápida para la preparación del catalizador.

Se estudió la influencia de la temperatura de impregnación y no se observaron modificaciones en los resultados expresados anterior-

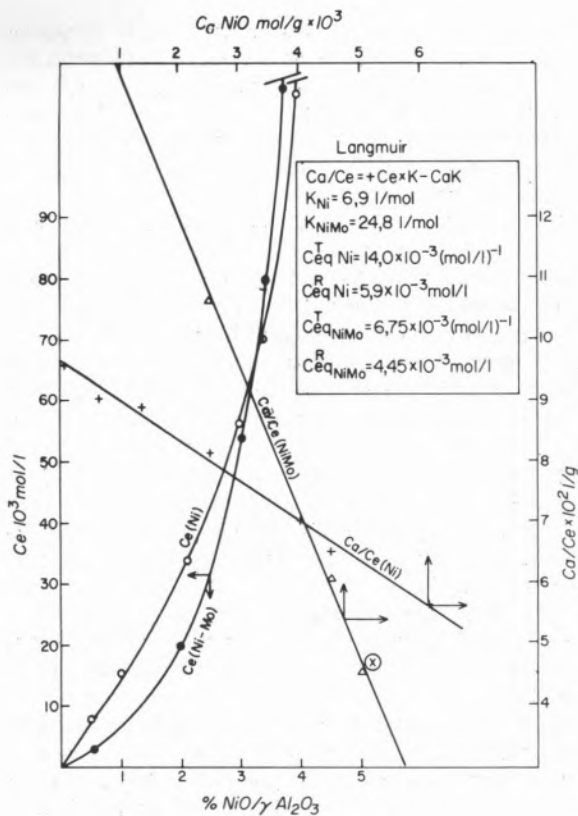


Fig. 4

- +○ Isotherma de adsorción de Ni sobre $\gamma Al_2 O_3$
 - Isotherma de adsorción de Ni sobre $MoAl_2 O_3$
- $T = 25^\circ C$ 20 g soporte, concentración 12% MoO_3

mente. La precisión de los datos obtenidos no permite determinar la energía de adsorción a partir de esa información (25 y 60 °C). Se determinó la influencia de la temperatura de activación del soporte, y se encontró que la temperatura de activación modifica la cantidad retenida irreversiblemente para el Mo y el Ni con Mo sobre gamma alúmina. Este valor pasa por un máximo a 480 °C y luego disminuye.

Estos datos confirman la influencia del Mo adsorbido irreversiblemente sobre la adsorción de Ni.

Por otro lado se midió la acidez por adsorción de NH_3 a una presión parcial de 30 mm Hg y las temperaturas mencionadas. Se determinó que la cantidad retenida disminuye del valor 10,7 para 450 °C a 3,3 g NH_3 /g cat para 530 °C, de manera casi lineal. La cantidad retenida irreversiblemente varía muy poco: 1,5 a 0,7 g NH_3 /g cat. Se puede descartar que la acidez, según se determina por este método, no se correlaciona con los cambios de adsorción de Mo y Ni.

Se realizó una prueba para determinar la importancia de la actividad de la cantidad retenida de manera irreversible de los metales.

Se emplearon dos tipos de estabilizantes A_1 y A_3 , que tienen por misión eliminar la interacción metal-soporte. Se reducen también los tiempos de impregnación necesarios para obtener una homogeneidad de concentración al interior de los poros (1 hora).

Al eliminar el efecto de adsorción de Mo también se elimina el del

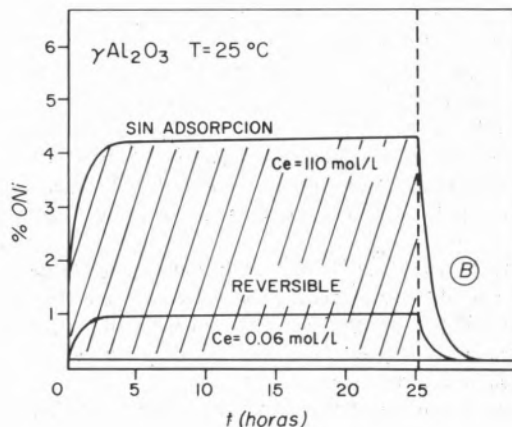
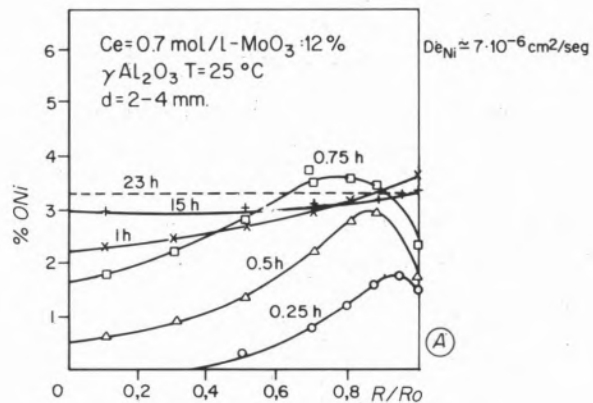


Fig. 5

- A) Perfiles de concentración de Ni, interior de la partícula.
- B) Concentración de Ni en función del tiempo de contacto. Adsorción - desorción

Ni. Es como si la superficie que ha recibido el Mo sin adsorciones intensas, luego de activar el catalizador y descomponer el estabilizante, quedará inhibida para adsorber Ni.

Tabla 2

Adsorción de heptamolibdato de NH_4 y nitrato de Ni ($\gamma Al_2 O_3$)

	Concent. de la sol. mol/g. 10^2	Adsorp. g% MoO_3	Desorp. g% MoO_3
Estabilizante A_1	3,5	7	0,3
Estabilizante A_3	3,5	7,8	-
Ni sobre Mo			
Estabilizante A_1	0,5	2	-

Se midió la actividad del catalizador con el corte hidrocarburo (carga A) con el catalizador impregnado sin estabilizante (catalizador de equilibrio), aquél preparado con el estabilizante A_3 y otro en el que se ha colocado un 1% de manera irreversible y luego el resto del Mo con estabilizante. Los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 3
Actividad catalítica

Temp.: 350 °C, $\theta = 0,33h$, $P_t: 60 \text{ atm.}$, $P_{H_2}: 48 \text{ atm.}$, $H_2/HC: 100/1$

	$\Delta S\%$	$\Delta N_{Br}\%$	$\Delta \text{Poliar.}\%$
Soporte + A ₁ + 12% MoO ₃	41	25	43
Soporte + 12% MoO ₃ al eq.	49	32	50
Soporte + 1% equil., luego A ₁ + 11% MoO ₃	47	27	51

Se observa que el catalizador de «equilibrio» es el más activo de los tres. Luego le sigue el que tiene 1% de MoO₃ irreversiblemente adsorbido y el resto con estabilizante. La menor actividad se encuentra en aquel catalizador que no tiene adsorción durante la preparación. Este ejemplo demuestra que es importante conservar la interacción soluto-sólido, en la etapa de impregnación.

Por otro lado, se realizó un estudio cinético con las dos cargas mencionadas, pero se discriminó en el caso de la solución A la transformación para cada compuesto. Para la solución B se analizó la desaparición de los poliaromáticos y de las olefinas y diolefinas (N_{Br}).

Primero se consideró la influencia de la cantidad de Mo en la actividad. Los valores mencionados en % se refieren a la cantidad de MoO₃ por 100 g de gamma alúmina. Los resultados obtenidos con esta alúmina no son presentados aquí por ser similares a los mencionados para la otra alúmina.

En la figura 6 se representaron los resultados para la reacción de

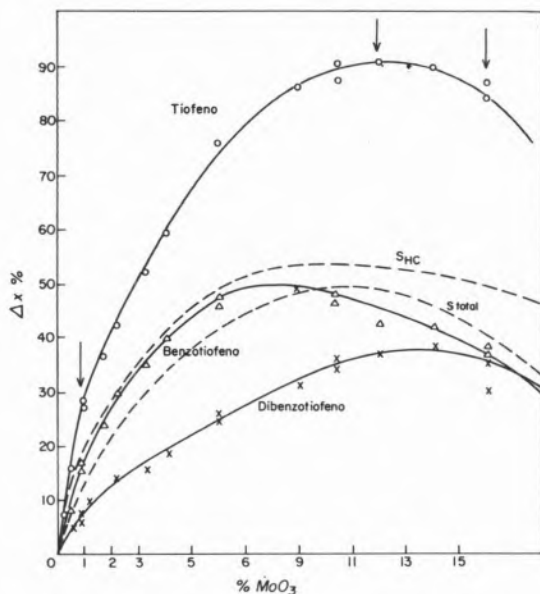


Fig. 6

Hidrodesulfuración en función de la cantidad de MoO₃ sobre $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$, $P_t = 50 \text{ atm.}$, $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\theta = 0,23 \text{ h}$, $P_{H_2} = 48 \text{ atm.}$, $H_2/HC = 100/1$

hidrodesulfuración, y se encuentra que para todos los compuestos estudiados la actividad pasa por un valor máximo. Este cambia para cada uno de aquellos: (11-13) % para tiofeno, (8,5 - 9,5) para Benzotiofeno, (11-14) para Dibenzotiofeno, (7,5 - 12,5) para la suma de los tres (S_T) y (9-12) para el azufre en el corte hidrocarburo (S_{HC}). El máximo es agudo para el DBT. Para los otros compuestos la variación es menos pronunciada alrededor de aquél.

Se estudió la influencia de la concentración en el orden aparente de reacción y en la energía de activación. Se comprobó que el orden no variaba pero esta sí. En la figura 8 se muestra que para concentraciones variables de 1 - 12 - 15 % la energía (E) decrecía. La variación es más importante para el DBT y menos para el Tiofeno. Este dato fué obtenido representando el logaritmo del valor de la Cte. de velocidad de reacción por gramo de MoO₃ en función de 1/T. Los valores se ajustan a una recta. Estos datos confirman la importancia del Mo a bajos grados de recubrimientos. El máximo podría explicarse como debido a la deposición de MoO₃ sin adsorción sobre aquel que está promovido por el soporte.

Cuando se le agrega Ni con una relación Mo/Ni igual a 3 (relación atómica) se observa que existe una ligera modificación en el valor de los máximos (fig. 7).

Para los tres compuestos de azufre derivados del tiofeno, se observa un aumento de la actividad en la zona de bajas concentraciones de Mo. Para el corte hidrocarburo solo cambia la posición del máximo (12-14 %).

El mismo estudio para la reacción de hidrogenación (fig. 9) muestra que también se obtiene un valor máximo para todos los compuestos. Este es agudo para la 2-olefina (10-11 %), el N_{Br} (5-6 %). Los poliaromáticos (9-14 %), el naftaleno (7,5-13 %) y el benceno (11,5 - 14,5 %). La variación de la actividad es menos pronunciada alrededor del valor máximo. Observe la diferencia entre 2-olefina y el N_{Br} y la similitud entre el Naftaleno y los poliaromáticos.

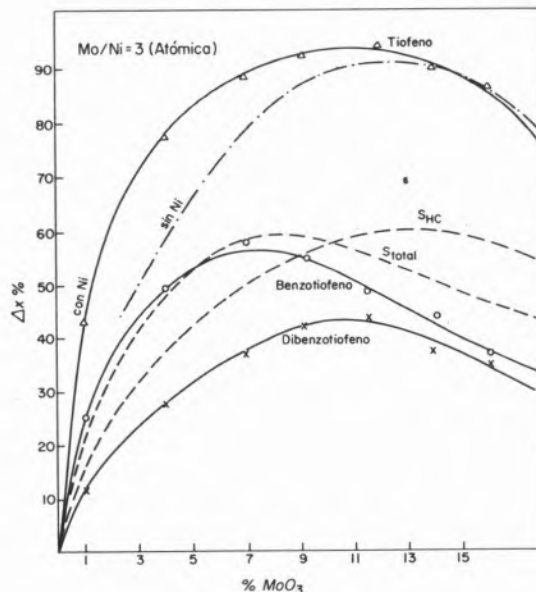


Fig. 7

Hidrodesulfuración en función de la cantidad de MoO₃ sobre $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$ - $P_t = 60 \text{ atm.}$, $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\theta = 0,23 \text{ h}$, $P_{H_2} = 48 \text{ atm.}$, $H_2/HC = 100/1$

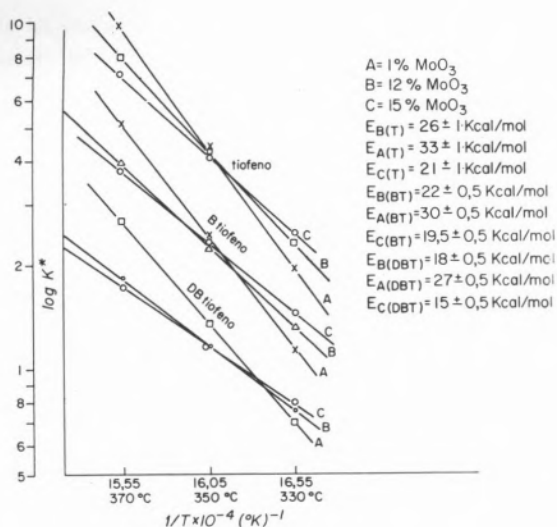


Fig. 8

Influencia de la temperatura y de la cantidad de MoO₃
 K* constante aparente de velocidad de reacción (h⁻¹ / g Mo₃)

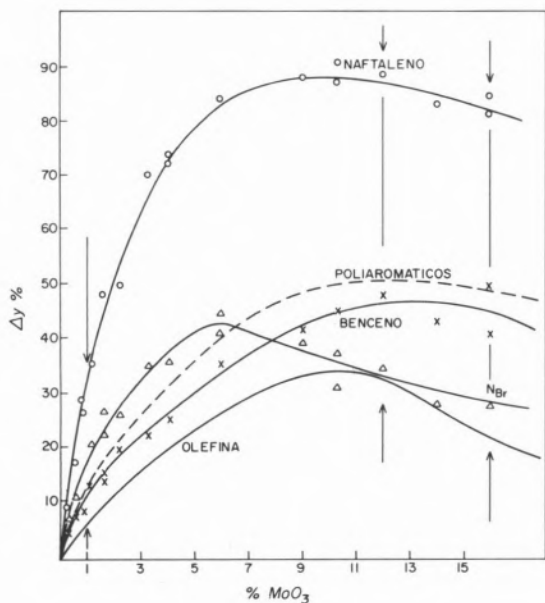


Fig. 9

Hidrogenación en función de la cantidad de MoO₃ sobre γ Al₂O₃,
 P = 60 atm., T = 350 °C, θ = 0.23 h, p_{H₂} = 4 atm.,
 H₂ / HC = 100/1

Cuando se agrega NiO al catalizador en una relación atómica constante (fig. 10) se comprueba que la actividad aumenta para todos los compuestos hasta concentraciones de MoO₃ del 12%. El valor del máximo varía mucho para la 2-olefina (6-10%), el N_{BR} (7-12%) y los poliaromáticos (12-14%). Por el contrario, para el benceno y el naftaleno no cambia. Aquí se comprueba que el comportamiento con NiO + MoO₃ es diferente para el naftaleno y los poliaromáticos, y similar para la olefina y el N_{BR}.

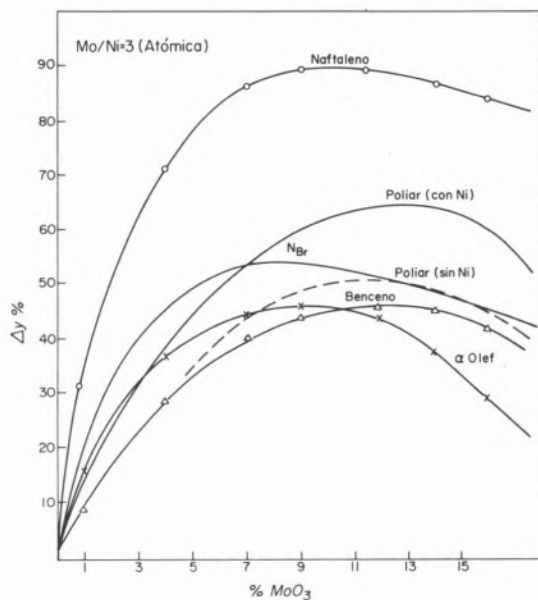


Fig. 10

Hidrogenación en función de la cantidad de MoO₃ sobre γ Al₂O₃
 - Pt = 60 atm., T = 350 °C, θ = 0.23 h, p_{H₂} = 48 atm.,
 H₂ / HC = 100/1

Se estudió además la importancia de la variación de la relación Mo/Ni a % atómico constante sobre γ Al₂O₃. Se prepararon nuevos catalizadores con valores de τ = Ni/Ni + Mo que van de 0 a 100%. En este caso varía simultáneamente la superficie metálica debido al diferente tamaño de la molécula de Mo de la de Ni. Aquí el dato mencionado como % se refiere a la relación τ.

Para todas las reacciones la actividad pasa por un máximo (figs. 11 y 12) y luego disminuye para altos % de τ, a valores menores que los

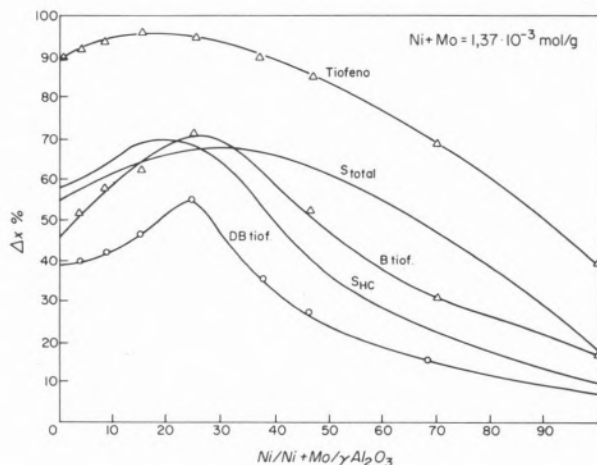


Fig. 11

Desulfuración en función de la relación Ni/Ni + Mo
 Pt = 60 atm., T = 350 °C, θ = 0.23 h, p_{H₂} = 48 atm.,
 H₂ / HC = 100/1

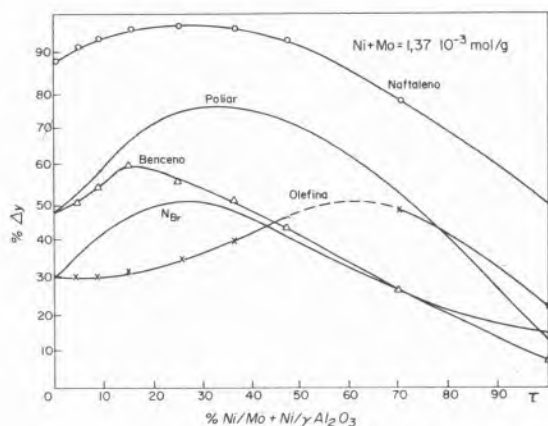


Fig. 12

Hidrogenación en función de la relación Ni (Mo + Ni) / γ -Al₂O₃
 Pt = 60 atm., T = 350 °C, θ = 0.23 h, P_{H₂} = 48 atm.,
 H₂/HC = 100/1

obtenidos con MoO₃ solo. Es decir, se comprueba que el NiO es menos activo que el MoO₃; mucho más para la desulfuración de moléculas de alto peso molecular, y la hidrogenación de Benceno, poliaromáticos e insaturados de los Hidrocarburos (N_{Br}). En cambio la variación es mucho menor para el Naftaleno y el Tiofeno. El valor óptimo de τ cambia para cada compuesto: 10-30 % Tiofeno, 22-32 % BT, 27 % DBT, 20-40 % S_{HC}, 15-40 % Naftaleno, 12-16 % Benceno, 30-40 % Poliaromáticos, 22-33 % N_{Br}, 58-62 % 2-Olefina. Ahuja (16) obtuvo para la hidrogenación y la desulfuración el mismo valor de τ .

Para seleccionar el catalizador más activo y selectivo, se define como reacción indeseable la hidrogenación de poliaromáticos y como necesarias la desulfuración y la eliminación de los insaturados (N_{Br}). Con el gráfico 7 y 10 se obtiene que para una cantidad de 10% de MoO₃ y relación de Mo/Ni igual a 3, la máxima actividad compatible con la mayor selectividad. Del gráfico 11 y 12 no se puede obtener la información deseada ya que el óptimo valor de τ debe ser determinado tomando como base 10% de MoO₃ y no 13%. Para este último caso los máximos de actividad son coincidentes en 35%, con lo que la selectividad es pobre.

4. DISCUSION

Se ha comprobado que existían dos tipos de centros activos en la superficie del catalizador a base de Mo y Ni sobre γ alúmina, de acuerdo a lo mencionado por Mitchell (17). Uno sería responsable de la hidrogenación y otro de la desulfuración. Esta última también tiene lugar en ausencia de olefinas y aromáticos por un segundo mecanismo que pasa por la hidrogenación de las dobles ligaduras de la molécula y luego la eliminación del heteroátomo. Para la realización de la reacción es necesario una adsorción en términos apropiados para lograr la necesaria activación de la molécula. Se han propuesto para el tiofeno diferentes configuraciones en base de la distancia metal-metal y al plano expuesto, considerados óptimos para la absorción, Mitchell, Nicholson (17, 18). En nuestro caso el Mo y el Ni están depositados sobre el soporte como oxisulfuros y las moléculas consideradas son mucho más complejas, (en especial su

configuración espacial y electrónica) por lo que es muy difícil predecir cuál sería el modelo de superficie necesario para explicar los máximos de actividad.

Sin embargo se conoce que existe una efectiva interacción entre el Mo y las aluminas. Estas se consideran como sendo espinelas y pueden imaginarse como láminas tetragonales seguidas de octogonales y así sucesivamente (Ippens 19). La proporción de (Al)_T (Al)_O es mayor para la η -Al₂O₃ que para la γ . Además la cantidad de (Al)_T expuesto también lo sería y el plano preferido sería (111) para la primera y el 110 para la segunda.

Cuando se deposita Mo sobre ambas aluminas se ha comprobado una fuerte interacción entre el soluto y el sólido, Dufaux (20) ha determinado a partir de medidas de ESR que existe una señal debida a 1 Mo⁺⁵ (paramagnético) para η y concentraciones menores al 10%, mientras que no la hay para la γ -Al₂O₃. Ashley y Mitchell (21), Asmolov y Krylov (22) y Lipsch and Schuit (23) estudiaron la influencia del soporte por medidas espectroscópicas. Los resultados son contradictorios. Los primeros mencionan la influencia del soporte, que daría una coordinación tetragonal al Mo⁺⁶, mientras que los últimos no la encuentran salvo en el grado de dispersión.

Los resultados expuestos demuestran que a medida que aumenta el grado de recubrimiento en Mo disminuye la actividad por gramo de metal depositado y cambia la selectividad. El hecho de que se pase de una adsorción intensa a una media y luego a una ausencia de la misma, indicaría que se han ido agotando los centros del soporte capaces de influenciar al metal. Los centros más activos generados por adsorción irreversible influencian también la posterior adsorción de NiO. Sin embargo aunque la adsorción es diferente para γ y η -Al₂O₃ su comportamiento catalítico no difiere en lo que respecta a la selectividad y actividad. Sería de esperar que si fuesen los centros activos creados a partir de la influencia tetragonal de la alumina, la actividad fuera mayor para la η alúmina, que posee mayor número de sitios. Esta diferencia se puede también ver contrarrestada por la influencia del tipo de fase expuesta.

La adsorción de níquel se realiza lo mismo que el Co, fuertemente influenciada por estos sitios con configuración tetragonal del soporte. Lo Jacono (24) demostró que esta capacidad de interacción con los sitios mencionados es menor para la γ que para la η -Al₂O₃ y no alcanza ni al 25% del total disponible.

Este metal tiene gran importancia ya que modifica la velocidad de reducción del Mo⁺⁶ en la sulfuración - reducción del catalizador antes y durante su uso, R. Galiasso (25). Además se comprueba que la cantidad óptima de NiO depende de la reacción considerada. Las estructuras propuestas para catalizadores que contienen Mo, Co o Ni al estado de oxisulfuros sobre soportes de alúmina, pueden explicar el hecho de que solo una cierta cantidad de moléculas de S y de Ni pueden ser admitidas por la red del Mo. Habría un tipo de compuesto en superficie que contendría el Mo en una estructura octahédrica y otro en una tetrahédrica (Capa C o D) y una capa (Capping Layer) que contendría el oxígeno, el sulfuro y el Ni, de manera diferentes según sea tetrahédrica u octahédrica respectivamente. Es decir, solo hay posibilidad, por razones de estabilidad, de alojar en la red un número limitado de moléculas de Ni; las demás irían sobre el soporte sin interacción. También parte del Ni reemplazaría al Al sobre la superficie.

Muy probablemente la influencia de la temperatura de activación se deba a la creación o destrucción de estos sitios del Al³⁺.

Obsérvese que las medidas de acidez no se correlacionan con la variación de actividad.

R. Monte y L. Moscou (27) estudiaron por adsorción de piridina la desaparición de unas bandas del espectro IR de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ con el agregado de Ni. Estas bandas corresponden a sitios Brønsted. Ellos demostraron que el cambio en la temperatura de activación producía una transferencia de sitios Brønsted a Lewis. Estos sitios además reaparecen a temperaturas de calcinación más altas por inclusión del Ni en la red cristalina de la alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_4\text{Ni}$). Las bandas Lewis permanecen inalterables y son ellas las que representan la interacción Ni-Mo.

5. CONCLUSION

Existe una adsorción irreversible y otra reversible del heptamolibdato de amonio sobre η y γ Al_2O_3 . Esta última sigue una ley del tipo Temkin.

El nitrato de níquel se adsorbe reversiblemente en ausencia de Mo según una ley del tipo Langmuir, sobre ambas aluminas. La presencia de Mo varía las constantes pero no modifica la ecuación de la isoterma; aparece una pequeña irreversibilidad. Casi todo el Mo y el Ni han penetrado dentro del catalizador para un tiempo inferior a cinco horas y las concentraciones estudiadas. Los perfiles en el interior de la pastilla son inhomogéneos, encontrándose mayor cantidad de metal en la parte exterior de la partícula a tiempos pequeños. Al cabo de 43 hrs. para el Mo y 23 horas para el Ni se obtienen distribuciones homogéneas a lo largo del radio. Con estabilizantes se obtiene el mismo resultado al cabo de 1 1/2 hr., pero se pierde actividad.

$$D_{\text{Ni}} = 7.10^{-6} \quad \text{y} \quad D_{\text{Mo}} = 21.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

La actividad y selectividad dependen del grado de recubrimiento, de la relación Mo/Ni, del pretratamiento del soporte y de la cantidad total de metal empleado. Aquellas no dependen del tipo de alúmina empleado.

El orden de reacción no cambia pero la energía de activación si, con los parámetros mencionados.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración del Ing. A. Dapra, los técnicos de la CONEA (Arge.), Irside (Francia), del DID YPF en la parte experimental y analítica y los aportes en la discusión del Dr. S. Bercovich.

BIBLIOGRAFIA

1. B. H. DANSIGER, Ind. Eng. Chem., 1955, 47 (1942).
2. H. KAY, Petroleum Refiner, 35, N° 9, 306 (1956).
3. J. B. MAC KINLEY, Catalysis, ed. PH Emmet, Vol. 5, p. 405, Reinhold (1957).
4. J. T. RICHARDSON, Ind. and Eng. Chem. Fundamentals, 3, 154 (1964).
5. A. L. FARRAGHER, P. COSSEE, Proc. Fifth Intern. Congr. on Cat., Palm Beach, p. 301 (1973).
6. R. GALIASSO, Tesis 3 Ciclo, Fac. Sciences de l'Université de Paris (1970).

7. S. BERCOVICH, G. GREDELLE, R. GALIASSO, resultados a publicarse.
8. HONG CHIN CHEM y ROBERT B. ANDERSON, Ind. Eng. Chem. Prod. Rev., Vol. 12, N° 2, 122 (1973).
9. MOTOYUKI SUSUKI y J. M. SMITH, Aiche J., Vol. 118, N° 2, 326 (1972).
10. S. BERCOVICH, G. GREDELLE, R. GALIASSO, J. C. RENHARD, Petrotecnia N° 5, 30 (1975).
11. J. E. DOOLEY, C. J. THOMPSON, D. E. HIRSCH, Hydro. Proc. 93, April (1974).
12. JOSE C. COLLAZOS, Tesis Dr. C. Quim., Universidad de Madrid (1973).
13. R. W. MAATMAN y C. PROTER, Ind. Eng. Chem., Vol. 49, 253, N° 2 (1957).
14. HILLIS O. FOLKINS y ELMER MILLER, Ind. Eng. Chem., Vol. 49, N° 2, 241 (1957).
15. R. C. VINCENT, R. P. MERRILL, J. of Cat. 35, 206-217 (1974).
16. S. P. AHUJA, These Doc-Ing. Fac. Sciences de L'Université de Paris (1967).
17. P. C. H. MITCHELL, «Chemistry of some hydrodesulfuration catalysts containing Mo Climax Molybdenum report» (1967).
18. D. E. NICHOLSON, Anal. Chem. 34, 370 (1962).
19. B. C. LIPPENS, Tesis PhD Technical Univ. Delft The Netherlands (1961).
20. M. DUFAUX, M. CHE, C. NACCACHE, J. Chim. Phys. 67, 527 (1970).
21. J. H. ASHLEY, P. C. MITCHELL, J. Chem. Soc. A, 2821 (1968).
22. G. N. ASMOLOV, O. V. KRYLOV, Kinet. Kat. (Eng.) 11, 847 (1970).
23. J. M. LIPSCH, Journal of Cat. 15, 174 (1969).
24. M. LO JACONO, M. SCHIAVELLO y A. CIMINO, J. Phys. Chem. 75, 1044 (1971).
25. R. GALIASSO, P. MENGUY, Bull. Soc. Chim. de France.
26. G. C. A. SHUIT y B. C. GATES, Aiche J., Vol. 19, N° 3, 417 (1973).
27. R. MONTE y L. MOSCOU, Symp. on Hydroc. and Hydrot., Philadelphia Meet., April 6 (1975).

ABSTRACT

During the preparation of the $\text{NiMoO}_x/\text{S}_\gamma/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst by impregnation techniques the effects of several variables affecting metal distribution and activity were studied. Eta and gamma alumina were used as supports.

The initial concentration of metal salts was varied and the reversible, irreversible and non-adsorption between these and the supports were observed; the reversible interaction has been found in agreement with the Temkin isotherm.

Stabilizers were used to change metal distribution. Activated catalyst was also treated with an acid and ammonia solution.

Hydrodesulfuration was studied using three types of chemical models. The optimum total metals and ratio Mo/Ni changes with the compounds considered. The maximum activity was also measured in function of metal distribution.

A. AYERBE DE S.

P. ANDREU

N. BARROETA

Centro de Petróleo y Química

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas

Apartado 1827

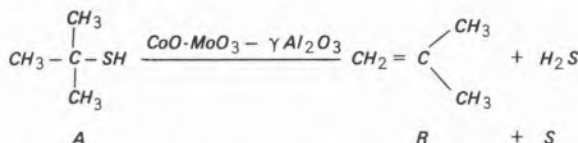
Caracas

VENEZUELA

ESTUDIO CINETICO DE LA DESULFURACION DEL ter-BUTIL MERCAPTANO SOBRE OXIDOS DE COBALTO Y MOLIBDENO SOPORTADOS SOBRE ALUMINA

KINETICS OF THE DESULFURIZATION OF ter-BUTYL MERCAPTANE ON ALUMINA SUPPORTED OXIDES OF COBALT AND MOLYBDENUM

El presente trabajo está dedicado al estudio cinético de la desulfuración del tert-butil mercaptano sobre un catalizador de óxidos de cobalto y molibdeno soportados sobre alúmina. A partir de los valores de las velocidades iniciales obtenidas a 205 °C y varias presiones parciales de reactivo, se analiza el mecanismo cinético utilizando los modelos de Langmuir-Hinshelwood, con ayuda de un programa de ajuste de rectas por el método de regresión lineal-no lineal.

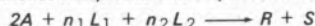


Las experiencias se llevaron a cabo en un sistema dinámico de flujo continuo, midiéndose los porcentajes de conversión a) en función del tiempo de contacto, b) en función de la temperatura, c) en función de la presión parcial de reactivo. Los tiempos de contacto se variaron entre 0,3 y 1,5 horas, las temperaturas entre 205 °C y 306 °C y las presiones parciales de reactivo entre 0,07 y 0,69 atmósferas.

Los resultados obtenidos indican que :

1) El paso lento determinante de la velocidad del proceso es la reacción superficial.

2) El mecanismo cinético más probable corresponde al modelo general :



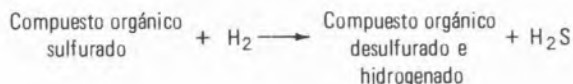
no pudiéndose discernir el número de centros activos que requiere el reactivo para adsorberse ni si estos son de igual o de diferente naturaleza.

3) La energía de activación aparente de la reacción es de 27 kcal/mol.

4) El estudio cinético se realizó fuera del rango de influencia de los fenómenos de difusión externa e interna.

1. INTRODUCCION

Existe una multitud de trabajos recientes dedicados al estudio de la desulfuración de destilados de petróleo, en virtud del incremento de las regulaciones de control ambiental. El método más utilizado, por ser el más efectivo, es el de HIDRODESULFURACION (HDS), según el cual :



Entre estos trabajos, caben ser destacados los de Griffith y colaboradores (1), así como los de Satterfield y Roberts (2) en los que se discuten los posibles modelos mecanísticos de la hidrosulfuración de tiofeno, la cual se considera representativa de las reacciones que tienen lugar en la hidrosulfuración comercial de destilados de petróleo.

En una serie de publicaciones, Amberg y colaboradores (3) estudian el curso de la reacción antes citada, a presión atmosférica, sobre catalizadores de cromia-alúmina y óxidos de cobalto y molibdeno soportados sobre alúmina, utilizando el método de pulso y el continuo. Sus resultados indican que los productos primarios de la reacción son butanos, butenos y butadieno, no observándose la formación de mercaptanos ni tiofano, y que el paso más lento determinante de la velocidad del proceso es la hidrogenación de las olefinas resultantes.

Frye y Mosby (4) estudian a su vez la cinética de la hidrosulfuración de los compuestos sulfurados contenidos en un crudo de base aromática, es decir benzotiofeno y dibenzotiofeno, utilizando para ello un reactor de escurrimiento (trickle-bed) y un catalizador comercial de CoO-MoO₃-Al₂O₃. Los resultados obtenidos concuerdan con una cinética de orden uno tanto con respecto a los compuestos sulfurados como con respecto al hidrógeno.

Metcalfe (5) y Phillipson (6) ponen de manifiesto el efecto inhibitor del H₂S en la hidrosulfuración de destilados de petróleo, factor este muy importante en la HDS comercial ya que al aumentar la concentración de H₂S en el medio de 2% a 5% la velocidad del proceso decae entre un 30% y un 50%.

Por su parte Kemball y colaboradores (7, 8) han estudiado la cinética y el mecanismo de las reacciones de desproporciónación, dehidrosulfuración e hidrogenólisis de etil y metil mercaptanos, en presencia de hidrógeno, sobre disulfuros de tungsteno y molibdeno. Sus resultados permiten solamente concluir que estos catalizadores activan los enlaces S-H más rápidamente que los C-H.

De lo anterior se deduce que no existen estudios fundamentales que aclaren la cinética y el mecanismo de la desulfuración catalítica de compuestos sulfurados sobre catalizadores industriales. En consecuencia, hemos creído conveniente dedicar el presente trabajo a estudiar el modelo cinético que corresponde a la desulfuración de mercaptanos, compuestos estos que han sido encontrados en los destilados más volátiles del petróleo. Con este fin se ha escogido el ter-butil mercaptano como compuesto modelo, dada su gran reactividad y la simplicidad de sus productos de reacción y un catalizador industrial del tipo cobalto-molibdeno, soportado sobre alúmina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. TECNICA Y METODO

El estudio cinético se llevó a cabo en un microreactor de flujo, del tipo descrito en (9). El reactivo, terbutil mercaptano, diluido en un solvente adecuado, heptano en este caso, se inyecta continuamente al evaporador, mediante un perfusor, donde pasa a la fase gaseosa. Una vez establecida la presión parcial de reactivo deseada, ajustando convenientemente la concentración de reactivo en el solvente y diluyendo seguidamente la mezcla gaseosa en un gas inerte, esta se hace pasar sobre un catalizador a la velocidad de flujo deseada. La mezcla de reacción efluyente se inyecta periódicamente a un cromatógrafo de gases mediante una válvula de inyección calentable. La evaluación cuantitativa de los resultados se hace con ayuda de un integrador digital. Las medidas experimentales comprenden la determinación del porcentaje de conversión en base a la formación de uno de los productos:

- a) en función del tiempo de contacto sobre el catalizador,
- b) en función de la presión parcial de reactivo y
- c) en función de la temperatura.

2.2. EQUIPO DE TRABAJO

El sistema experimental utilizado, cuyo esquema se representa en la figura 1, consta de las siguientes partes:

- Un flujómetro diferencial,
- Un perfusor o bomba de inyección continua Sage, modelo 355.
- Un evaporador, termostatzado a la temperatura deseada por medio de un reóstato Variac.
- Un reactor, consistente de un tubo de vidrio Pyrex de 6 mm de diámetro externo y 30 cm de longitud, en cuyo interior se coloca el catalizador.

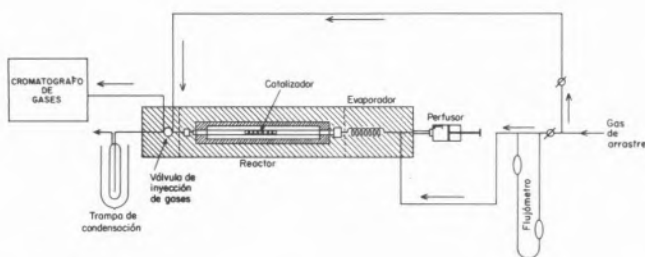


Fig. 1

Esquema del aparato utilizado

El volumen restante se rellena con cuarzo molido, a fin de asegurar un flujo uniforme. La temperatura del reactor se regula por medio de un control proporcional de temperatura Hewlett-Packard, modelo 220.

- Una válvula de inyección de gases calentable Valco, de doble lazo, de 300 μ l cada uno.
- Un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard, modelo 700, con

detector de conductividad térmica.

- Un integrador digital Hewlett-Packard, modelo 2373 B.

2.3. CATALIZADOR

Se utilizó un catalizador comercial de cobalto-molibdeno soportado sobre alúmina, cuya composición y características se indican en la tabla 1. Dicha caracterización ha sido realizada en nuestros laboratorios.

Tabla 1

Caracterización del catalizador Ketjen 124 - 1 1/2 E (HD)

Característica	Valor
Contenido MoO_3	12.30%* (12.83%)**
Contenido CoO	4.15%* (3.63%)**
Volumen de poros	0.59 cc/g
Area superficial	264 m^2/g
Densidad real	3.34 g/cc
Densidad aparente	1.12 g/cc
Densidad de lecho	0.78 kg/l
Resistencia mecánica	6.98 kg-f
Porosidad	0.66

* Valor indicado por el fabricante

** Valor promedio determinado por los siguientes métodos:

Fluorescencia de rayos X

Absorción atómica

Prompt-Gamma y

Activación neutrónica.

2.4. CONDICIONES DE TRABAJO

Inicialmente se preparó una mezcla de ter-butil mercaptano y heptano con un contenido del 7% en azufre elemental, con la cual se midió la estabilidad del catalizador. Para ello se hizo pasar sobre éste un flujo determinado de mezcla de reacción y se midió la magnitud de ésta a 205 °C, en función del tiempo, obteniéndose la curva de estabilidad representada en la figura 2.

Una vez estabilizado el catalizador, la temperatura de reacción se ajustó a fin de obtener un 8 ó 9% de conversión al máximo tiempo de contacto, con objeto de medir las velocidades iniciales de la reacción. Cuando el catalizador perdía actividad, se procedía a regenerarlo en corriente de aire durante unas 8 horas, a la temperatura de trabajo, estabilizándolo seguidamente con la carga hasta obtener de nuevo el nivel de actividad inicial.

2.5. EVALUACION DE RESULTADOS

2.5.1. CALCULO DE LA FRACCION MOLAR

La fracción molar de reactivo transformado se calcula por medio de

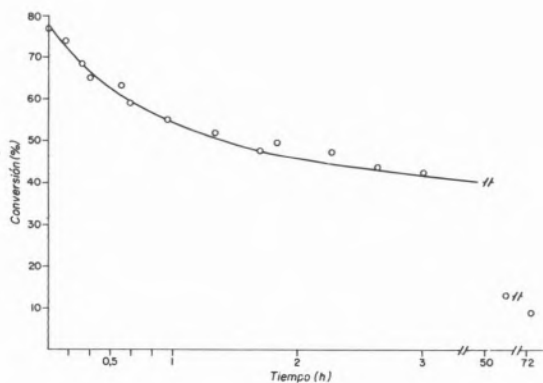


Fig. 2

Estabilidad del catalizador en función del tiempo. Temperatura: 205 °C; catalizador: 0.53 g; presión parcial de reactivo: 0.12 atm.; tiempo de contacto: 0.76 h

la siguiente expresión :

$$\text{fracción molar, \%} = \frac{A_p \times f_m(p)}{\sum A_i f_{mi}} \times 100$$

donde A_i representa el área del cromatograma correspondiente a los diferentes componentes de la mezcla de reacción y f_{mi} el factor de respuesta molar del detector para cada uno de ellos. En nuestro caso los factores molares usados fueron los siguientes :

$$f_m \text{ isobutileno : } 0.82$$

$$f_m \text{ ter-butil mercaptano : } 1.04.$$

2.5.2. CALCULO DEL TIEMPO DE CONTACTO

El tiempo de contacto viene dado por la relación W/F donde W es el peso del catalizador, expresado en gramos, y F el flujo de reactivo, expresado en gramos/hora.

2.5.3. CALCULO DE LA PRESION PARCIAL DE REACTIVO

La presión parcial del ter-butil mercaptano viene dada por la relación :

$$P_{p C_4 H_{10} S} = X_{C_4 H_{10} S} \cdot P_T$$

donde $X_{C_4 H_{10} S}$ representa la fracción molar del ter-butil mercaptano y P_T la presión total del sistema.

Para una mezcla dada de ter-butil mercaptano y heptano, la fracción molar de reactivo vendrá expresada a su vez, por :

$$X_{C_4 H_{10} S} = \frac{N_{C_4 H_{10} S}}{N_{C_4 H_{10} S} + N_{C_7 H_{16}} + N_{He}}$$

donde N representa el número de moles de cada componente.

2.6. ANALISIS CINETICO

El análisis cinético se llevó a cabo utilizando los modelos de Langmür-Hinshelwood (10) simplificados para las condiciones iniciales de reacción. Las velocidades iniciales de reacción, a diferentes presiones parciales de reactivo, se midieron calculando el gradiente de presión del isobutileno formado en función del tiempo de contacto, al inicio de la reacción. Este método, sin embargo, presenta el inconveniente de que no permite analizar la influencia de los productos de la reacción sobre la velocidad de esta.

3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

3.1. EFECTOS DIFUSIONALES

Con el fin de asegurarnos que los fenómenos de transferencia de masa no influyen en las medidas cinéticas, se llevó a cabo un estudio previo de la posible influencia de la difusión externa e interna.

Si no hay difusión externa, al variar el flujo de reactivo y la masa de catalizador de tal modo que la relación W/F , o sea el tiempo de contacto, permanezca constante, el grado de conversión no debe ser afectado. En la figura 3 se representan los porcentajes de conversión

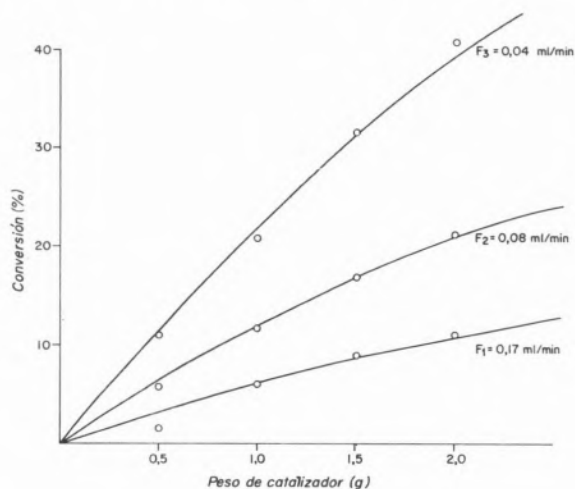


Fig. 3

Influencia de la difusión externa. Temperatura: 205 °C; presión parcial de reactivo: 0.55 atm

obtenidos a varias velocidades de flujo de reactivo y diferentes masas de catalizador. Como puede apreciarse, la difusión comienza a influir en la constante de velocidad a partir de 2.5 gramos de catalizador y 0.042 ml/min de flujo de reactivo.

Por otra parte, si no hay influencia de la difusión interna la conversión debe permanecer constante al variar el tamaño de partícula del catalizador. En la figura 4 se representa el grado de conversión obtenido a un tiempo de contacto dado, en función del tamaño de las partículas del catalizador. Como puede observarse, el porcentaje de conversión permanece constante en el rango de tamaño de partículas considerado.

Como quiera que las medidas cinéticas han sido realizadas en el

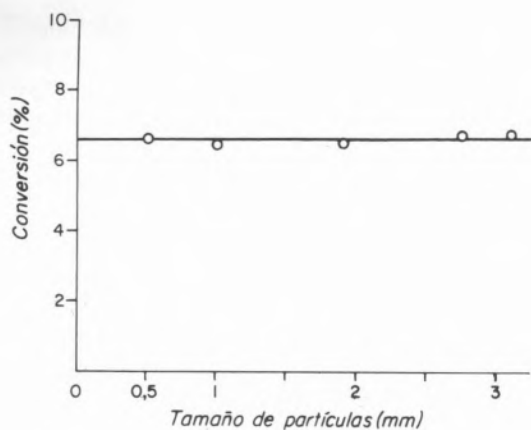


Fig. 4

Influencia de la difusión interna. Temperatura 205 °C; presión parcial de reactivo: 0.55 atm,

rango de 0,1 a 0,6 horas de tiempo de contacto y con partículas de 1.9 mm de diámetro, podemos concluir que las medidas cinéticas han sido realizadas fuera del rango de influencia de los fenómenos de difusión.

3.2. CINÉTICA Y MECANISMO

En la figura 5 se representan los porcentajes de conversión del

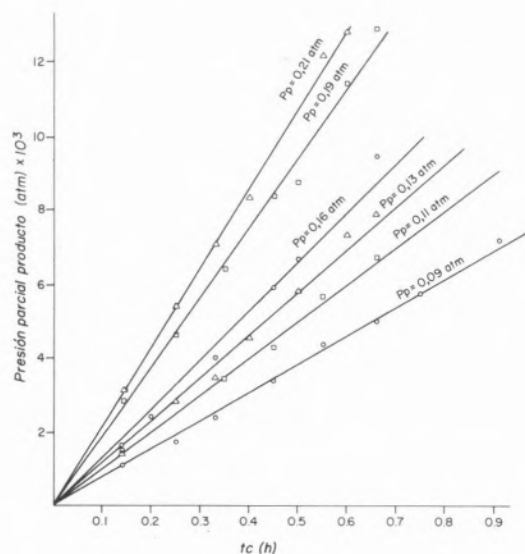


Fig. 5

Presión parcial de isobutileno en función del tiempo de contacto a diversas presiones parciales de reactivo

ter-butil mercaptano en función del tiempo de contacto a diferentes presiones parciales de reactivo. Como puede observarse, al inicio de la reacción la conversión es función lineal del tiempo de contacto, incrementándose, además, con la presión parcial de reactivo. Las

velocidades iniciales vienen dadas por las pendientes de dichas rectas, las cuales se calculan con ayuda de un programa de regresión lineal. En la figura 6 se representa el curso de la velocidad inicial de

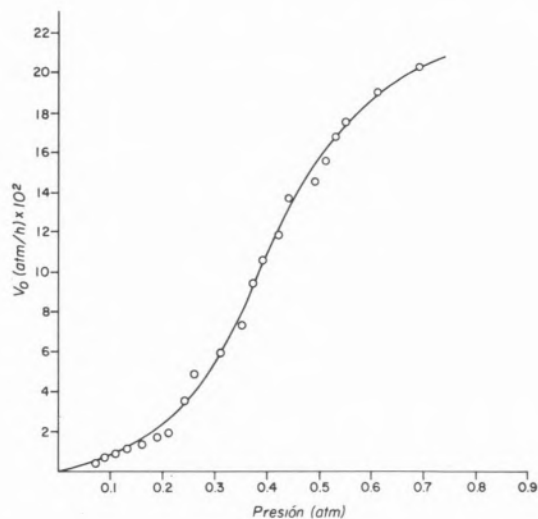


Fig. 6

Velocidades iniciales en función de las presiones parciales de reactivo

reacción en función de la presión parcial de reactivo. Según la teoría de Langmüir-Hinshelwood, en el caso de reacciones unimoleculares, cuyo esquema general es :



se pueden postular 19 modelos mecanísticos posibles, los cuales se indican en la tabla 2, junto con las correspondientes expresiones cinéticas simplificadas para las condiciones iniciales de reacción. Como puede observarse, las expresiones de velocidad más simples corresponden al caso de que la velocidad del proceso sea controlada por la adsorción de reactivo o por la desorción de alguno de los productos. En el primer caso, la velocidad debe variar linealmente con la presión parcial de reactivo, es decir debe ser de orden uno (modelo n.º 18), mientras que en el segundo debe ser independiente de aquella, es decir, de orden cero (modelo N.º 19).

Una simple observación de la figura 6, en la que se representa el curso de la velocidad inicial de reacción en función de la presión parcial de reactivo, nos indica que la velocidad de la misma no está controlada por procesos de adsorción del reactivo y desorción de los productos, al menos en condiciones iniciales, estando en consecuencia la reacción regida por un proceso superficial.

Los diferentes valores de velocidades iniciales obtenidos experimentalmente, se compararon con los valores óptimos calculados con las ecuaciones cinéticas que se muestran en la tabla 2, aplicando el método de ajuste por regresión lineal y no lineal. Los mecanismos más probables corresponden a los modelos que presentan los valores mínimos de la sumatoria de las desviaciones cuadráticas, es decir :

$$Q(K,KA) = \sum [V_{ex}^0(K,Ka) - V_{cal}^0(K,Ka)]^2$$

donde V_{ex}^0 representa las velocidades iniciales experimentales y V_{cal}^0 las calculadas por el programa.

En la tabla 2 se dan los valores mínimos de la sumatoria de las desviaciones cuadráticas, obtenidos para cada modelo mecánico. Como puede observarse, los valores mínimos obtenidos corresponden a los modelos mecánicos N.ºs 14, 15 y 16, todos los cuales involucran dos moléculas de reactivo, diferenciándose en el número y naturaleza de los centros activos requeridos por la reacción. Ahora bien, considerando que los valores obtenidos para estos modelos no difieren sensiblemente, resulta difícil discernir sobre el número de sitios activos requeridos por la reacción, así como dilucidar si estos son de igual o de diferente naturaleza.

El orden de la reacción con respecto a la concentración se determinó con el mismo programa, en el cual se encuentra incluida la expresión respectiva como función potencia, correspondiendo al modelo N.º 17 de la tabla 2. El orden de reacción encontrado es 1.5. La constante

de velocidad aparente obtenida en este caso es $0.40 \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1/2}$. Comparando los valores de velocidades iniciales obtenidos por los mecanismos cinéticos más probables (tabla 2), es decir, los modelos 14, 15 y 16 y especialmente el del modelo 14 por ser el más simple, con los obtenidos para el modelo N.º 17, se observa que estos se diferencian muy poco a partir de una presión parcial de reactivo de 0.15 atm. Por otra parte, en el rango de presiones estudiadas, es decir de 0.07 a 0.69 atm., el término $\sqrt{K_A} P_A$ correspondiente al modelo mecánico más probable, puede ser despreciado frente a la unidad, por lo que la reacción tiende a comportarse como de orden dos. La energía de activación de la reacción, se determinó entre 205 °C y 306 °C calculándose las constantes de velocidad con la expresión integral de orden dos, por las razones indicadas anteriormente. El valor encontrado para la energía de activación es de 27 kcal/mol.

Tabla 2
Modelos mecánicos de Langmuir-Hinshelwood y parámetros característicos de la desulfuración de *ter-butil mercaptano*

Nº	Mecanismo	Ecuación cinética	Constante de velocidad (K)	Coefficiente de adsorción (K _A)	Sumatoria de desviaciones cuadráticas.
1	A+L — A.L ——— Productos	$v^o = kK_A P_A^o / (1 + K_A P_A^o)$	2.42×10^6	1.13×10^{-7}	0.0103
2	A+L — A.L — ^{+L} Productos	$v^o = kK_A P_A^o / (1 + K_A P_A^o)^2$	2.42×10^6	1.13×10^{-7}	0.0103
3	A+L — A.L — ^{+2L} Productos	$v^o = kK_A P_A^o / (1 + K_A P_A^o)^3$	2.42×10^6	1.13×10^{-7}	0.0103
4	A+L — A.L — ^{+3L} Productos	$v^o = kK_A P_A^o / (1 + K_A P_A^o)^4$	2.42×10^6	1.13×10^{-7}	0.0103
5	A+2L — A ₁ .L+A ₂ .L ——— Productos	$v^o = kK_A P_A^o / (1 + 2\sqrt{K_A P_A^o})^2$	1.26×10^4	2.20×10^{-5}	0.0104
6	A+2L — A ₁ .L+A ₂ .L — ^{+L} Productos	$v^o = kK_A P_A^o / (1 + 2\sqrt{K_A P_A^o})^3$	4.39×10^4	5.61×10^{-6}	0.0104
7	A+2L — A ₁ .L+A ₂ .L — ^{+2L} Productos	$v^o = kK_A P_A^o / (1 + 2\sqrt{K_A P_A^o})^4$	1.66×10^4	1.68×10^{-5}	0.0105
8	A+2L — A ₁ .L+(A ₂ .L) ——— Productos	$v^o = k\sqrt{K_A P_A^o} / (1 + \sqrt{K_A P_A^o})$	1.81×10^1	9.02×10^{-5}	0.0374
9	A+2L — A ₁ .L+(A ₂ .L) — ^{+L} Productos	$v^o = k\sqrt{K_A P_A^o} / (1 + \sqrt{K_A P_A^o})^2$	3.27×10^1	2.72×10^{-5}	0.0374
10	A+2L — A ₁ .L+(A ₂ .L) — ^{+2L} Productos	$v^o = k\sqrt{K_A P_A^o} / (1 + \sqrt{K_A P_A^o})^3$	3.85×10^1	1.98×10^{-5}	0.0374
11	A+2L — A.2L ——— Productos	$v^o = k(\sqrt{1+8K_A P_A^o} - 1)^2 / 16K_A P_A^o$	4.91×10^3	5.58×10^{-5}	0.0102
12	A+2L — A.2L — ^{+L} Productos	$v^o = k(\sqrt{1+8K_A P_A^o} - 1)^3 / 64K_A^2 P_A^o$	5.27×10^3	5.16×10^{-5}	0.0103
13	A+2L — A.2L — ^{+2L} Productos	$v^o = k(\sqrt{1+8K_A P_A^o} - 1)^4 / 256K_A^3 P_A^o$	5.71×10^2	4.81×10^{-4}	0.0103
14	2A+L ₁ +L ₂ — A.L ₁ +A.L ₂ ——— Productos	$v^o = kK_A P_A^o / (1+p_A^o \sqrt{K_A})^2$	1.74×10^0	0.64×10^0	0.0022
15	2A+L ₁ +L ₂ — A.L ₁ +A.L ₂ — ^{+L₁} productos	$v^o = kK_A P_A^o / (1+p_A^o \sqrt{K_A})^3$	4.73×10^0	0.23×10^0	0.0021
16	2A+L ₁ +L ₂ — A.L ₁ +A.L ₂ — ^{+2L₁} productos	$v^o = kK_A P_A^o / (1+p_A^o \sqrt{K_A})^4$	9.15×10^0	0.12×10^0	0.0021
17		$v^o = k p_A^n$	0.40×10^0	1.53×10^0	0.0031
18		$v^o = k p_A^o$	0.27×10^0	1.49×10^1	0.0102
19		$r^o = k$	0.84×10^{-1}	1.49×10^1	0.0934

AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su gratitud al Fondo de Investigación Petrolera (FONINVES) por el financiamiento del presente trabajo; así como a las Sras. Julia de D'Hers y Ana de García por su colaboración en la preparación del manuscrito. Por último, desean expresar su agradecimiento al Dr. R. Galiasso por sus valiosas observaciones de carácter técnico.

BIBLIOGRAFIA

1. GRIFFITH, R. H., MARSH, J. D. F. y NEWLING, W. B. S., Proc. Roy. Soc. (London), A197, 194 (1949).
2. SATTERFIELD, C. N. y ROBERTS, G. W., Aiche J., 14, 159 (1968).
3. OWENS, P. J., y AMBERG, C. H., Adv. Chem. Ser., 33, 182 (1961); Can. J. Chem., 40, 941 (1962); 40, 947 (1962).

4. FRYE, C. G. y MOSBY, J. P., Chem. Eng. Progress, 63, 66 (1967).
5. METCALFE, T. B., Chim. Ind. Gen. Chim., 102, 1300 (1969).
6. PHILLIPSON, J. J., Am. Inst. Chem., Engrs. Meeting, Houston (1971).
7. WILSON, R. L. y KEMBALL, J. Catal., 3, 426 (1964).
8. KIERAN, P. y KEMBALL, C., J. Catal., 4, 380 (1965).
9. SCHWAB, G. M. y KNOZINGER, H., Z. Physik. Chem. N. F., 37, 230 (1963).
10. HOUGEN, D. A. and WATSON, K. M., «Chemical Process Principles», John Wiley and Sons, N. Y. (1974).

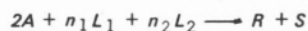
ABSTRACT

This paper deals with a kinetic study of the sulphur removal from tert-butyl mercaptane on a cobalt-molybdenum catalyst. A Langmüir-Hinshelwood treatment has been applied for the analysis of experimental data obtained at 205 °C using a non-linear regression programme.

The experiments have been carried out in a continuous flow system, and the conversion measured as a function of contact time, reactant partial pressure and temperature. Contact time was varied between 0.3-1.5 hours, reactant partial pressures between 0.07 and 0.69 atm., and the temperature range was 205° - 306 °C.

The experimental results suggest that :

- 1) *The rate determining step is the surface reaction.*
- 2) *The most likely mechanism may be of the general type :*



but a definitive statement cannot be made in relation to the number and nature of active sites.

- 3) *The apparent activation energy of the process is 27 kcal/mole.*
- 4) *Diffusion phenomena do not have any influence under the experimental conditions.*

DISCUSSION

M. BOUDART : In trying to decide between alternative Langmüir-Hinshelwood mechanisms on the basis of data fitting, it is important to inquire into the physical meaning of kinetic and equilibrium parameters. Have you done so by calculating not only activation energies but also pre-exponential factors, standard entropies of adsorption and enthalpies of adsorption ?

A. AYERBE DE S.: With regard to your question, we have indeed calculated the kinetic and equilibrium parameters: $\Delta E_{A_C} = 27 \pm$ /kcal/mol. I hope you have recall that the equilibrium results was shown in slide of table 2. Due to the fact that there was a limited time I wasn't able to add the parameters you are asking for. For your information the pre-exponential factor is 10^9 .

G. TREMARIAS

B. ARENAS

O. ABRAMS

L. KATAN

A. SOMAROO

F. PIRELA

Escuela de Química
Facultad de Ciencias
Universidad Central de Venezuela
Caracas
VENEZUELA

SOBRE LA REACCION DE DESULFURACION EN CATALIZADORES SOPORTADOS

ON THE REACTION OF DESULPHURIZATION ON SUPPORTED CATALYSTS

Se estudió la reacción de desulfuración de mercaptanos, tiofano, tiofeno y benzotiofeno sobre catalizadores como Al_2O_3 , Co/Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 , $Co-Mo/Al_2O_3$, zeolita «Y» intercambiada y zeolita «Y» sin intercambiar a objeto de obtener información acerca del mecanismo operante en cada caso.

Se identificaron los productos de reacción por medio de la técnica cromatográfica y se calculó su distribución relativa.

Los resultados muestran que :

- 1) En el caso de la reacción de mercaptanos sobre Al_2O_3 el mecanismo operante es semejante al de la deshidratación de un alcohol, y así mismo se comprueba que la Al_2O_3 no es activa para desulfurar tiofeno ni tiofano.*
- 2) Para el caso de la reacción del benzotiofeno sobre Co/Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 y $Co-Mo/Al_2O_3$ donde se observan los mismos productos de reacción y en la misma proporción, se puede pensar en un intermediario común que podría ser el estireno.*
- 3) Para el caso del tiofeno y tiofano sobre el catalizador de Co/Al_2O_3 se obtienen productos de craqueo, lo cual nos hace pensar en un mecanismo teniendo como intermediario el n-butil mercaptano.*

1. EXPERIMENTAL

La técnica utilizada para el estudio fué la microcatalítica o de pulsos. Los catalizadores utilizados fueron $\gamma-Al_2O_3$, E-4277 superficie 270 m²/g, Zeolita «Y» SK-40, 60% seca (63,4% S_1O_2 , 23,5% M_2O_3 13,0% Na_2O) 40% agua. Zeolita «Y» intercambiada con amonio por impregnación, el grado de intercambio resultó ser 70%. Catalizador comercial MoO_3-CoO soportado sobre Al_2O_3 con una relación atómica 3/1 Mo/Co . Este catalizador fué reducido y sulfurado en un sistema de flujo continuo. Catalizadores Mo/Al_2O_3 y Co/Al_2O_3 , preparados por impregnación con soluciones molibdato de amonio y nitrato de cobalto respectivamente. Estos catalizadores fueron igualmente reducidos y sulfurados como se mencionó antes.

Los productos de reacción fueron analizados por vía cromatográfica, usando cromatógrafo con detector de ionización a la llama y catarómetro (en este caso se utilizó H_2 como gas portador).

El estudio se dividió en dos partes :

- 1) Estudio de la reacción de desulfuración a partir de una serie de mercaptanos sobre $\gamma-Al_2O_3$, Zeolita «Y» y Zeolita «Y» intercambiada con amonio.
- 2) Estudio de la reacción sobre los catalizadores soportados : $Mo-Co/Al_2O_3$, Co/Al_2O_3 y Mo/Al_2O_3 usando como reactivos: tiofeno, tiofano, n-butil-mercaptano y benzotiofeno.

2. RESULTADOS Y DISCUSION

Trabajando con la $\gamma-Al_2O_3$ como catalizador, se observaron los siguientes resultados :

A partir del n-butil mercaptano se obtienen como productos: 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno en proporciones que corresponden al equilibrio termodinámico. Se comprobó además en este caso que las condiciones de reacción son favorables a la isomerización, ya que inyectando 1-buteno se obtienen el cis y trans-2-buteno en proporciones similares a las obtenidas a partir del n-butil mercaptano.

De la reacción a partir del n-propil, isobutil y ter-butil mercaptano se obtiene siempre un solo producto de reacción en todos los casos y que coincide con la olefina correspondiente.

El n-amil mercaptano forma 2 productos que resultaron ser 1-penteno y una mezcla de cis y trans 2-penteno.

La reacción a partir del tiofano y tiofeno no se pudo analizar, ya que son adsorbidos fuertemente por el catalizador.

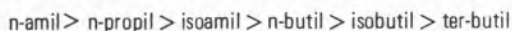
Sobre el catalizador Zeolita «Y» y utilizando el n-amil mercaptano se obtienen los mismos productos que sobre la Al_2O_3 , aunque la conversión en el mismo rango de temperatura resultó ser mucho menor. La reacción con este mismo sustrato sobre el catalizador Zeolita «Y» intercambiada con amonio no pudo ser medida ya que el sustrato queda adsorbido sobre el catalizador. Este comportamiento es similar al observado con el catalizador $\gamma-Al_2O_3$ al ser trabajado en presencia de hidrógeno como gas portador, donde se observó una pérdida de actividad acompañada de un cambio de apariencia del catalizador, el cual se ennegrecía rápidamente. Este hecho podría tener explicación si se considera la posibilidad de que sobre la superficie del catalizador y por efecto de su acidez, puedan tener lugar reacciones de polimerización, quedando los posibles polímeros adsorbidos sobre la superficie, inhibiendo por tanto su actividad catalítica.

Se observa además que la γ - Al_2O_3 bajo las condiciones de reacción no es activa para desulfurar tiofano y tiofeno. Se calcularon las energías de activación aparentes (tabla 1) para la

Tabla 1

Catalizador	Reactante	Rango de reacción	% Conversión alcanzado	Distribución de productos	Ea kcal/mol	Gas portador	
γ - Al_2O_3	n-propil mercaptano	260-360	100	propeno	28	N_2	
	n-butil mercaptano	200-367	100	1-buteno 23 % cis-2-buteno 33 % trans-2-buteno 44 %	26	N_2	
	iso-butil mercaptano	200-360	100	isobutileno	24	N_2	
	ter-butil mercaptano	133-250	99	isobutileno	22	N_2	
	n-amil mercaptano	236-380	100	1-penteno 61 % cis-trans-2-penteno 39 %	29	N_2	
	iso-amil mercaptano	210-321	100	isopenteno	27	N_2	
	n-butil mercaptano	300		1-buteno 27 % cis-2-buteno 33 % trans-2-buteno 40 %		H_2	
	tiofano	(no se observa reacción)					
	tiofeno	(los reactivos quedan adsorbidos)					N_2
	Zeolita «Y»	n-amil mercaptano	300-487	44-49	1-penteno cis y trans 2-penteno		N_2
Zeolita «Y» intercambiada	n-amil mercaptano	200-500	(No se puede medir la reacción, Los reactivos se quedan adsorbidos).			N_2	

reacción de la serie de mercaptanos sobre Al_2O_3 , observándose que sus valores se mantienen en el mismo rango, dentro del error experimental y muestran la siguiente secuencia :



Este hecho, por una parte sugiere que el mecanismo predominante debería ser fundamentalmente E_2 , en este caso las diferencias estructurales de los reactivos no tendrían un efecto dominante sobre los valores de energías de activación.

En el caso de la reacción del n-butil mercaptano, donde se obtienen los tres isómeros 1-buteno, cis y trans-2-buteno se comprobó además que las condiciones de reacción son favorables a la isomerización, como se mencionó antes, en este caso podemos pensar entonces que la primera olefina formada debería ser el 1-buteno, el cual se isomeriza a cis y trans 2-buteno en estas condiciones de reacción. Este resultado estaría de acuerdo con lo propuesto por Kolboe y Amberg (1) quienes sugieren que la desulfuración del n-butil mercaptano es semejante a la reacción de deshidratación de un alcohol, produciéndose 1-buteno el cual se isomeriza a los butenos correspondientes y formándose además n-butano.

También se intentaron establecer correlaciones entre la reactividad de la serie de mercaptanos y su estructura, en base de los postulados de Taft (2). Se observa que la linealidad a bajas temperaturas no es buena y a temperaturas más altas la dispersión de los puntos es mayor, contrario a lo que debería ocurrir si existiese predominancia de mecanismo tipo E_1 , este hecho podría nuevamente sugerir la predominancia de un mecanismo E_2 (3).

Se puede sugerir para este tipo de reacción un estado de transición donde el protón del grupo -SH de la molécula de mercaptano

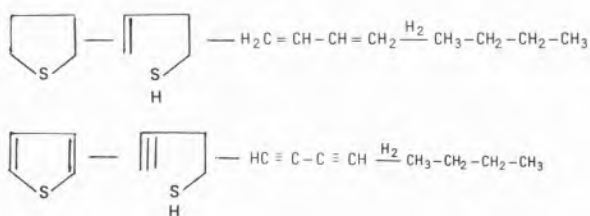
adsorbida debe estar formando enlaces de hidrógeno con el oxígeno superficial de la Al_2O_3 y el protón del -OH superficial de la Al_2O_3 con el par de electrones del átomo de S. De esta manera se produciría una polarización del enlace C-S, que dependería de los sustituyentes en el átomo de C_α . Esta polarización induciría a la vez una carga sobre el átomo de C_β , cuya magnitud dependería de los sustituyentes en el C_β . La hibridización de los carbonos α y β tiende entonces a Sp^2 , se formarían orbitales p y con ello se favorece la formación del doble enlace entre el C_β y C_α . Los resultados de esta primera parte se resumen en la tabla 1.

Los resultados obtenidos del estudio de la reacción a partir del n-butil mercaptano, tiofano, tiofeno y benzotiofeno sobre los catalizadores soportados $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ se pueden resumir de la siguiente manera :

Para el caso de la reacción del n-butil mercaptano sobre los catalizadores $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ se observa que hay conversión completa a bajas temperaturas del reactor, también se encuentra que los catalizadores de $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$ producen rompimiento del enlace C-C, obteniéndose además de n-butano alrededor de un 15% de productos de peso molecular más bajo, lo cual no ocurre sobre el catalizador de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ donde el único producto observado es el n-butano. De acuerdo a los productos obtenidos a partir de este sustrato sobre los tres catalizadores mencionados, se puede sugerir que el mecanismo operante en los tres casos debe ser el mismo y correspondería como en el caso de la Al_2O_3 una secuencia mecanística similar a la deshidratación de un alcohol (1) produciéndose 1-buteno, el cual en este caso como es producido en presencia de hidrógeno es reducido a n-butano antes de ser desorbido de la superficie del catalizador.

En el caso de la reacción de tiofeno y tiofano sobre el catalizador de $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$, no se observan productos de craqueo. El producto obtenido fué n-butano en ambos casos.

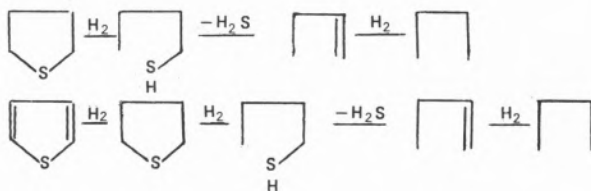
Es interesante señalar que con el n-butil mercaptano sobre el catalizador $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$ se obtuvieron además del n-butano, productos de peso molecular más bajo, productos estos que deben provenir de la molécula de mercaptano, ya que al introducir al sistema n-butano en las mismas condiciones de reacción no se observa la producción de compuestos de peso molecular más bajo, este hecho nos induce a descartar al n-butil mercaptano como intermediario en las reacciones de tiofeno y tiofano sobre $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$ en las condiciones de reacción estudiadas. Estos resultados estarían más de acuerdo con una secuencia mecanística similar a la propuesta por Kolboe y Amberg (4) en su estudio acerca de la hidrosulfuración de tiofeno, tiofano y n-butil mercaptano sobre catalizadores de $\text{Mo-Co/Al}_2\text{O}_3$, según el cual la reacción sigue la siguiente secuencia mecanística :



En esta secuencia, el primer paso sería una dehidrosulfuración intramolecular. El hidrógeno que forma la molécula de H_2S proviene de las posiciones β al azufre de la molécula original. Las olefinas producidas diacetileno para el tiofeno y butadieno para el

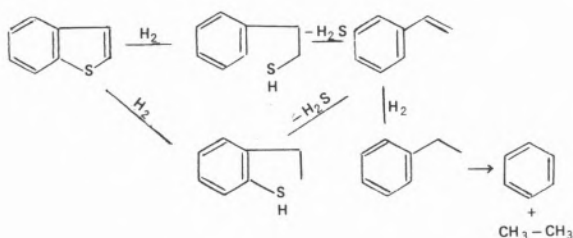
tiofano son hidrogenativamente desorbidas en forma de butano en ambas reacciones.

Sobre el catalizador de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la reacción a partir de tiofano y tiofeno conduce a la formación de propano, etano y metano además del n-butano. Esta situación contraria al caso anterior abre la posibilidad de un mecanismo para tiofeno y tiofano sobre este catalizador, con n-butil mercaptano como intermediario de la reacción, lo que estaría de acuerdo con lo propuesto por Desikan y Amberg (5) en su trabajo sobre la hidrodesulfuración catalítica de tiofenos y hidrotiofenos sobre catalizadores $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se propone entonces para la reacción del tiofeno y tiofano sobre $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ el siguiente esquema de reacción :



Partiendo de benzotiofeno, la reacción sobre los tres catalizadores mencionados produce etano y benceno en proporciones iguales. Se puede pensar entonces en la existencia de un mecanismo similar sobre los tres catalizadores con un intermediario común, que en este caso puede ser el estireno, el cual es transformado completamente a etilbenceno en las condiciones de reacción (gas portador H_2).

Esta posibilidad esta apoyada por el hecho de que al introducir al sistema estireno y etilbenceno por separado y en las mismas condiciones, se obtienen los mismos productos y en igual proporción, por lo que se supone en el estado intermedio un equilibrio entre estireno y etilbenceno y que el estireno puede ser rapidamente hidrogenado a etilbenceno en las condiciones de reacción. La secuencia mecanística sería la siguiente :



Finalmente, la reacción de tiofeno y tiofano sobre el catalizador de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se lleva a cabo con la formación de n-butano como único producto.

La falta de otras evidencias experimentales no permite deducir ninguna secuencia mecanística particular en este caso.

Los resultados del estudio sobre estos catalizadores son resumidos en la tabla 2.

Tabla 2

Catalizador	Reactante	Rango de reacción	% Conversión alcanzado	Distribución productos	E_a kcal/mol
$\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	n-butil mercaptano	200	100	n-butano en mayor proporción propano, etano, metano	-
	tiofano	200	100	n-butano	-
	tiofeno	208-397	97	n-butano	11
	benzotiofeno	434-560	48	etano benceno etilbenceno	26
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	n-butil mercaptano	200	100	n-butano en mayor proporción propano, etano, metano	-
	tiofano	282-341	100	n-butano en mayor proporción propano, etano, metano	7
	tiofeno	275-517	92	n-butano en mayor proporción propano, etano, metano	11
	benzotiofeno	436-560	33	etano benceno etilbenceno	18
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	n-butil mercaptano	200	100	n-butano	-
	tiofano	200	100	n-butano	-
	tiofeno	223-320	96	n-butano	18
	benzotiofeno	420-560	65	etano benceno etilbenceno	26

BIBLIOGRAFIA

1. S. KOLBOE y C. H. AMBERG, *Can. J. of Chem.*, 44 (1963).
2. PALM V. A., *Russ Chem. Rev.*, 30, 471 (1961).
3. H. KNOZINGER, H. BUHL, K. KOCHLOEPL, *J. of Cat.*, 24, 57-68 (1972).
4. S. KOLBOE y C. H. AMBERG, *Can. J. of Chem.*, 44 (1966).
5. P. DESIKAN y C. H. AMBERG, *Can. J. Chem.*, 42, 843 (1964).

ABSTRACT

In order to obtain information about the mechanism of reaction, a variety of sulfur compounds (Mercaptans, Thiophane, Thiolane and Benzothiophene) were studied on catalysts such as γ - Al_2O_3 , Co/Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 , $Co-Mo/Al_2O_3$, unchanged and exchanged «Y» zeolites.

The products were separated and identified by G. C. The results suggests that on Al_2O_3 the mercaptans reacts by a mechanistic path similar to that of the alcohols in a dehydration. The Al_2O_3 was inactive to desulfurize Thiophene and Thiolane.

When Thiophene and Thiolane reacted on Co/Al_2O_3 some cracking products were obtained, suggesting that n-butyl Mercaptan would be a intermediate on the reaction. Benzothiophene reacts on Co/Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 , and $Co-Mo/Al_2O_3$ yielding the same products and in the same ratio. That could be interpreted as Styrene being the intermediate on the reaction.

DISCUSSION

H. HEINEMANN: The mechanism for hydrodesulfurization of thiophene which you have proposed is in conflict with one we proposed two years ago (Mikowsky, Silvestri and Heinemann, J. Catal.). There has been evidence that different mechanisms prevail at atmospheric and at high pressure. Since any meaningful desulfurization must be carried out at elevated H_2 partial pressure to keep the catalyst alive, what purpose is served in investigating the reaction mechanism at atmospheric pressure. Academic research should permit meaningful extrapolation and speculation. Yet the catalyst surface oxidation state will likely be very different at 1 atm and 100 atm.

G. TREMARIAS: Me parece muy acertada su observación y aunque señalamos en el manuscrito la diferencia esperable en cuanto a mecanismo a altas presiones, no por eso creemos menos importante los esfuerzos hacia la elucidación del mecanismo en las condiciones aquí expuestas, aunque esto no tenga una aplicación directa en el plano industrial.

D. R. ARMSTRONG*

O. NOVARO

Instituto de Física
Universidad Nacional Autónoma de México
Apdo. 20-364 — MEXICO, D. F.
and

Instituto Mexicano del Petróleo

M. E. RUIZ-VIZCAYA

R. LINARTE

Instituto Mexicano del Petróleo
Av. Cien Metros 152 — MEXICO 14, D.F.

ON THE HYDROGENATION OF OLEFINS WITH TETRACHLORO PALLADATE CATALYSTS. A MOLECULAR ORBITAL STUDY OF THE REACTION PATHWAY

SOBRE A HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS COM CATALISADORES DE TETRACLORO PALADATO. UM ESTUDO PELA TEORIA DAS ORBITAIS MOLECULARES DO PERCURSO REACCIONAL

The catalytic hydrogenation of styrene in the presence of tetrachloropalladate catalysts has been studied by an all-valence-electron self-consistent-field method. A molecular orbital description of the following reaction sequence is presented: the heterolytic breaking of a hydrogen molecule by the catalyst $[PdCl_4]^{2-}$ complex with a subsequent substitution of a chlorine by a hydrogen, the coordination of the olefin to the planar $[PdCl_3H]^{2-}$ complex, the movement of the coordinated olefin through a collapse mechanism towards the hydrogen, and the final hydrogenation through an acid attack (HCl) on the Pd-alkyl bond liberating the alkane and regenerating the catalytic species. $[PdCl_4]^{2-}$. Each reaction step is justified through the analysis of the energies and charge distributions. A satisfactory theoretical explanation of the proposed reaction mechanism is presented.

1. INTRODUCTION

Palladium (II) compounds are chemically and commercially important due to the versatility of their catalytic properties. Reactions which occur in the presence of these compounds include the hydroesterification, hydrogenation, isomerisation and oxidation of olefins (1). Currently, our understanding of the electronic interactions and the orbital involvement which exist in these processes is very sparse and therefore to amplify our knowledge of this significant area of chemistry we present the results of a molecular orbital study of one of these processes: the hydrogenation of styrene catalysed by the anion $[PdCl_4]^{2-}$. The mechanism of the process was established by an experimental study which led to a kinetic model of reaction rates (2). The model is schematically represented in figure 1 as a series of reaction. Calculation of the electronic

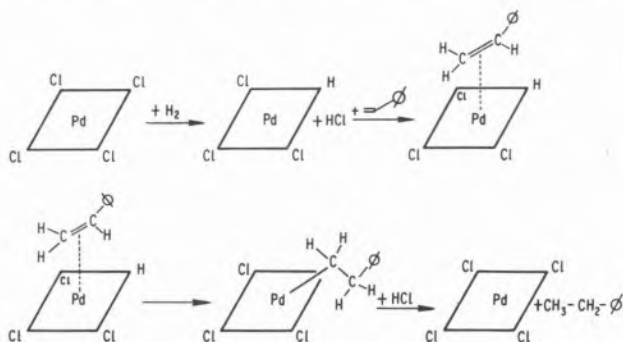


Fig. 1

Reaction mechanism for the catalytic hydrogenation of styrene

structure of the species at points in the paths of the reactions would therefore produce an insight into the reaction mechanism and provide evidence for the validity of the model.

The experimental investigation was actually carried out as a heterogeneous process in which the catalyst was chemically supported $[PdCl_4]^{2-}/A-27(OH^-)$, (3-5). It is not yet possible to attempt a thorough theoretical study of a solid catalyst species. Therefore in this study it was necessary to employ a «soluble» $[PdCl_4]^{2-}$ complex. We feel, however, that for this type of complex, no profound difference exists between the heterogeneous and homogeneous processes (3-5).

2. METHOD

The calculations were performed within a modified CNDO version (6) of the all-valence electron S. C. F.—M.O. approach. The method has been employed in previous successful investigations of catalytic systems using transition metal complexes (7-10). The relevant atomic input parameters were taken from reference 10, while the molecular coordinates of the reactant and product were obtained from the literature (11).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Before analysing the proposed reaction coordinates it is desirable to discuss the electronic structure of $[PdCl_4]^{2-}$. In our calculations we propose to use an isolated complex with a net negative charge. Now

* Permanent address: Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland, United Kingdom.

it is well known that the effects of the solvent and the chemical support in the homogeneous and heterogeneous case respectively, balance this high negative charge. Therefore our first priority was to establish that these effects would merely change the absolute values of the total energy and molecular orbital energies and neither change the order of orbitals nor drastically alter the orbital populations. Trial calculations were accordingly performed on both an isolated $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ species and on $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ in an elementary cell of K_2PdCl_4 solid. The resulting Pd p- and d- orbital populations and Cl p-orbital population for both moieties are presented in table 1. It

Table 1
Charge population of the palladium and chloride atomic orbitals for two cases, the ionic $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ complex and the solid K_2PdCl_4

Atom	Atomic orbital type	Population in $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ complex	Population in K_2PdCl_4 crystal
Pd	p	8.668	8.530
	d	0.556	0.455
Cl	p	5.714	5.609

can be seen that no major changes in the electronic populations are produced by the inclusion of the neighbouring positive charges. Furthermore, inspection of the molecular orbital ordering of the neutral and anionic species reveals that they are identical (figure 2). Hence we are confident that our analysis of the reaction coordinate will be realistic.

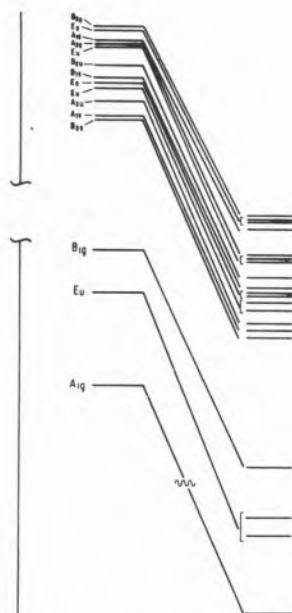


Fig. 2

Molecular orbital energy ordering for the $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ complex (square planar symmetry) and for the K_2PdCl_4 crystal cell.

The hydrogenation process outlined in figure 1 can be conveniently divided into four main sequences, the heterolytic scission of a hydrogen molecule with the subsequent liberation of HCl and formation of a $[\text{PdCl}_3\text{H}]^{2-}$ complex, the coordination of the olefin to this complex, followed by its later movement towards the hydrogen, with the creation of an alkyl group, and finally, the attack by HCl with the ensuing release of the alkane and the manufacture of $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. In the experimental studies of this reaction there is no information to be able to distinguish between two plausible mechanisms for stage III. In the foregoing outline we stated that the coordinated olefin moves towards the hydrogen. It is also possible that the hydrogen advances towards the olefin. Preliminary calculations, however, reveal that a high activation barrier is created during the movement of the hydrogen while the progress of the olefin produces a gain in stability of the system. (We say that this stage involves a collapse mechanism because the complex regains a planar structure).

3.1. REACTION BETWEEN H_2 AND $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

When the H_2 molecule approaches the palladium coordination sphere, there immediately appears a polarisation of the charge distribution of the H-H species as can be seen from inspection of table 2 and figure 3 where the net charges and bond indices (12, 13) respectively, are presented. The charge polarisation and the weakening of the H-H bond appears even before relaxation of the H-H distance is initiated. As the reaction proceeds, H_2 , the atom closer to the Pd, becomes increasingly negatively charged, while H_1 , the atom directed towards a chlorine atom, gradually acquires a positive charge. This is accompanied by a progressive increase in the Pd-H₂ and Cl-H₁ bond strength with a concomitant weakening of the Pd-Cl and H₁-H₂ bonds. Figure 3 represents the bond-description of a heterolytic breaking of molecular hydrogen whereby a positively charged hydrogen (+0.23) combines with a negatively charged chloride ion while the negatively charged hydrogen replaces a chlorine in the planar complex with the formation of $[\text{PdCl}_3\text{H}]^{2-}$. Perhaps the most interesting aspect of this diagram is the materialisation of the transition state as a multiple crossing point between the 7th and 8th step of the reaction sequence. At this situation we find the H-H distance to be between 1.10 Å and 1.15 Å and the H-Cl bond length is between 1.60 Å and 1.62 Å, an increase for both bond measurements of 0.3 - 0.4 Å over the diatomic internuclear distance.

Table 2
Charge polarization of the H_1 - H_2 bond. At each step the distance between H_1 and closest chloride is varied. Also the H_1 - H_2 distance is reported

	1 st Step	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th	9 th	10 th	11 th
H_1 -Cl distance	2.44 Å	2.33	1.75	1.89	1.65	1.62	1.62	1.60	1.51	1.43	1.29
H_1 - H_2 distance	0.74	0.74	0.74	0.79	0.95	0.95	1.1	1.15	1.2	1.2	1.29
a) H_1 Charge	+ .035	+ .028	+ .089	+ .133	+ .139	+ .143	+ .143	+ .160	+ .177	+ .202	+ .229
b) H_2 Charge	+ .025	+ .020	-.044	-.066	-.132	-.133	-.168	-.197	-.235	-.257	-.277

a) H_1 is the hydrogen atom closer to the Chloride
b) H_2 is the hydrogen atom closer to the Palladium

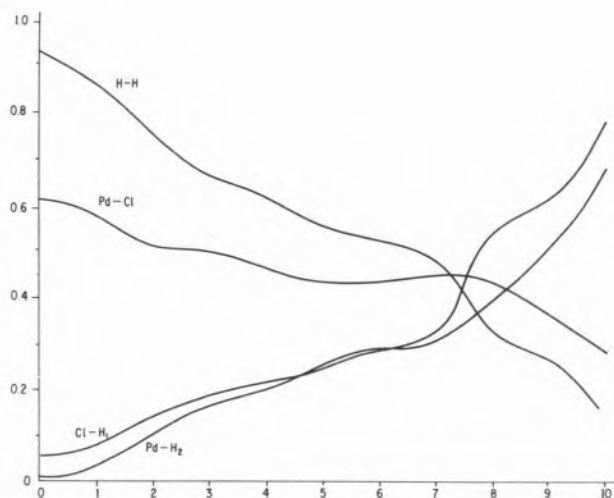


Fig. 3

Changes in the bond orders during the heterolytic breaking of H_2 by the catalytic complex. The eleven steps of table 2 are given by the number 0 to 10 in the abscissa

3.2. STYRENE COORDINATION

In this section we analyse the coordination of the olefin to the $[PdCl_3H]^{2-}$ species. The styrene enters the bonding sphere of the palladium so that the olefinic bond lies along the x-axis and the centre of the bond coincides with the z-axis. (fig. 4). The valencies (12, 13) and net charges of each atom together with the bond indices of this pentacoordinated complex are displayed in fig. 5. It

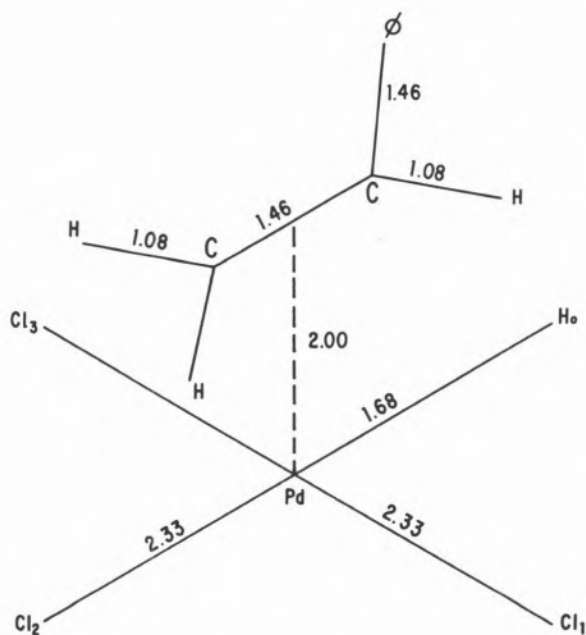


Fig. 4

Interatomic distances in the [olefin $PdCl_3H]^{2-}$ complex

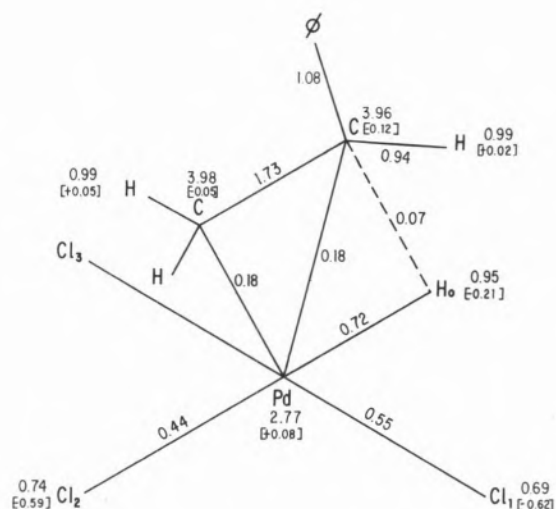


Fig. 5

Charge distribution of $[olefin PdCl_3H]^{2-}$. Bond orders, atomic valencies and net charges (in square brackets) are given.

can be seen that there is a small net transfer of electronic charge to the olefin upon coordination. This is accompanied by the appearance of small palladium-olefinic carbon bond indices and a decrease in the olefinic bond index from the non-coordinated value of 2 to 1.7. The valencies of both the β -carbon atom of the olefinic bond and the hydrogen atom of the $[PdCl_3H]^{2-}$ species are lower than normal (12, 13) indicating that these atoms are relatively unsaturated and hence positions of reactivity. The bond indices of the palladium-ligand bonds are appreciably lower than unity as is usual in these highly ionic complexes. It is of interest to note that the Pd-Cl₂ bond **trans** to hydrogen is weaker than the other Pd-Cl bonds. As there is also a small bond index between C₁ and Cl₂ (not shown in fig. 5), the possibility of an olefin-chlorine interaction or displacement is quite possible and must therefore be considered. A series of computations reveals that movement of the olefin towards the chlorine creates a high energy barrier. The presence of this high activation barrier produces important implications. Firstly the heterolytic breaking of H_2 does not have to precede the coordination of the olefin. This means that if we initially consider an olefin coordinated to $[PdCl_4]^{2-}$ the later entrance of H_2 and the heterolytic scission of the hydrogen bond will not be hindered by the configuration as the olefin cannot move towards the chlorines because of the energy barrier. This energy barrier may also account for the very slow formation of Zeise-type anions with $[PtCl_4]^{2-}$ and $[PdCl_4]^{2-}$ whose formation is actually favoured only when some ligands other than chloride ions are present (14). Finally we can conclude that the only displacement left for the olefin is towards the hydrogen.

The major atomic orbital contributions of the five highest occupied molecular orbitals are reported in table 3. For simplicity the orbital coefficients of the chlorine atoms are not included. Although they are not negligible they remain almost constant over the reaction coordinate of the hydrogenation process and so they do not represent any relevant influence in the chemical mechanisms which are of interest. The lowest lying of these five orbitals, (we shall call ψ_5) and is by far the most important with regard to the olefin-palladium bonding situation.

Table 3

Dominant contributions of the five highest occupied molecular orbitals of the penta-coordinated complex $[PdCl_3H styrene]^{2-}$ (see text). These orbitals are called, in order of decreasing energy $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ and ψ_5

Molecular orbital	Atomic orbital coefficients									
	Palladium					α -Carbon		β -Carbon		Hydride
	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{z^2}	d_{yz}	d_{xy}	p_x	p_z	p_x	p_z	s
ψ_1	-.2	-.10	-.67	-	-	-	-.29	-	-.35	-.14
ψ_2	-	-	-	+.92	+.15	-	-	-	-	-
ψ_3	-.1	+.58	-.14	-	-	+.07	-.06	-.06	+.04	-.36
ψ_4	-	-	-	-.14	+.91	-	-	-	-	-
ψ_5	-.2	-.44	+.34	-	-	-.14	-.19	+.17	+.07	-.38

ψ_5 provides Pd-olefin bonding through the interaction of the Pd d_{z^2} and d_{xz} orbitals with the p_x and p_z orbitals of the olefinic α - and β -carbon atoms. Of particular interest are the opposite signs of the p_z -orbitals of the olefinic carbon atoms. This allows positive overlapping of these orbitals with the corresponding lobes of d_{xz} orbital but negative overlap between the carbon atoms. They are therefore contributing to the π^* -orbital of the ethylene. Here we observe, therefore, an important back-donation effect of the type predicted by Cossee (15) and which explains the aforementioned decrease in the bond index between these carbons.

The next three molecular orbitals ψ_2, ψ_3 , and ψ_4 are essentially non-bonding as regards the Pd-olefin interaction. These three orbitals are basically Pd d_{yz}, d_{xz} and d_{xy} in order of increasing energy although the second one, ψ_3 , has a small contribution from d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ and the hydrogen s orbital thus subscribing also to Pd-H bonding (as do ψ_1 and ψ_5). The form of the highest occupied molecular orbital ψ_1 is quite interesting as it is composed of the Pd d_{z^2} orbital and the p_z orbitals of the olefinic carbon atoms. The signs of these coefficients indicate that this interaction is antibonding with respect to the Pd-olefin bond. We consider this to be an important characteristic of this complex as this molecular orbital effectively labilizes such a bond. In other words the two excess electrons of the dianion go into this orbital facilitating the olefin's possible displacement.

In previous studies (7-9, 16) on several other catalytic processes we have encountered a situation where the molecular orbital which directly contributes to the bonding of the most labile ligand (the one that usually performed a *cis*-migration as the catalysed reaction proceeded) is always the highest occupied one. In this hydrogenation process the dianionic charge is crucial as it means that the two extra electrons go into an antibonding molecular orbital thus labilising the Pd-olefin bond. The absence of these electrons would imply that the highest filled orbitals would be the non-bonding (d_{xy}, d_{xz} and d_{yz}) orbitals. The highest occupied orbital which is concerned with palladium-olefin bonding can therefore be correlated with the preferred movement of the olefin towards the hydrogen. This is in contrast to the Ziegler-Natta process where the highest occupied orbital is localised about the titanium-alkyl bond and is interconnected with the movement of the alkyl species towards the olefin (7, 8).

3.3. COLLAPSE MECHANISM

The «collapse» reaction path was divided into seven successive steps for calculational purposes and these are depicted in figure 6. It wa

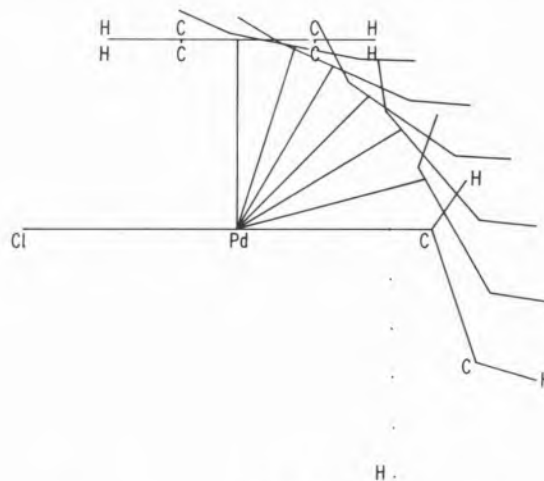


Fig. 6

Collapse reaction. Schematic representation of the movement, in seven steps, of the olefin towards the coordinated hydrogen.

found at each of these steps that the total energy of the system was lowered and so no activation energy barrier to the movement of the olefin is present. The decrease in the total energy of the system during the formation of the alkyl group is the driving force of the reaction. This answers the most crucial question of the hydrogenation process, namely, why this reaction, which in the absence of the catalyst implies a prohibitively high activation barrier, occurs so readily in the presence of $[PdCl_4]^{2-}$. We must remember that the free movement of the olefin is possible only when a hydrogen atom is present on the coordination site and furthermore that the inverse movement of the hydrogen towards the olefin is highly unfavoured. The changes in the relevant bond indices over the reaction path are illustrated in figure 7 while the total electron density contour plots at four points of the reaction coordinate are displayed in figure 8. The Pd-H, and C_2-H_1 bond indices smoothly decrease and increase respectively. The C_1-C_2 bond becomes a single bond at the end of the reaction path although the C_1-C_2 bond index increases as the styrene starts its movement. This augmentation can be readily explained by reference to the back-donation effects on the palladium-olefin bond. As the styrene moves the electron-migration towards the olefin is less important because no d orbital on the Pd atom can play the role that the d_{xz} orbital performed in the initial coordinated intermediate structure. The very conspicuous weakening of the Pd- C_1 bond index at the middle step of the collapse reaction will be discussed further during analysis of the individual molecular orbitals. We also, observe that bond-breaking occurs simultaneously with the formation of new bonds and hence the absence of an energy barrier can be rationalised in terms of the latter processes providing more than sufficient energy for the former reactions to take place. The increasing interaction between H and C_2 over the reaction coordinate is well illustrated by the electron density plots of figure 8.

The changes in the energies of orbitals ψ_1 to ψ_5 over the reaction

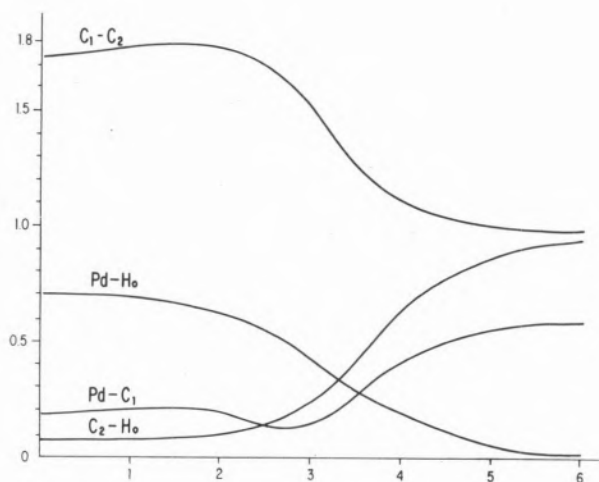


Fig. 7

Changes in the bond orders during the collapse. The seven steps of fig. 6 correspond to the numbers 0 to 6 in the abscissa

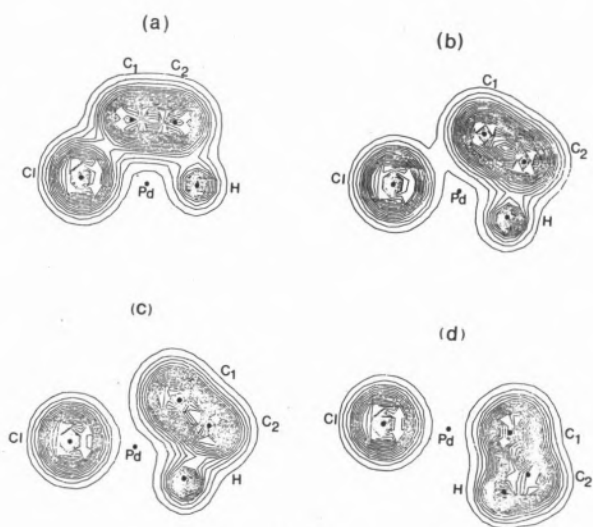


Fig. 8

Total electron density contour plots for four steps (0, 2, 4, 6) of the collapse reaction

path of stage III are presented in figure 9. It can be seen that the energies of ψ_1 and ψ_5 alter quite considerably over the reaction coordinates. The energy of ψ_3 varies slightly while the energy of ψ_2 and ψ_4 decrease slowly and monotonically over the reaction path. Clearly the total energy decrease is related to the lowering of these energy levels, ψ_1 to ψ_5 , especially ψ_1 the highest bonding orbital.

The variations in the major atomic orbital constituents of molecular orbitals ψ_1 , ψ_3 and ψ_5 over the reaction steps are plotted in figure 10. Molecular orbitals ψ_2 and ψ_3 always maintain the same dominant contributions i.e. the d_{yz} and d_{xy} orbitals of palladium respectively. The atomic orbital contributions of ψ_1 , ψ_3 and ψ_5 , on the other hand, change quite significantly. Initially, all these three molecular orbitals possess varying contributions from the

palladium d_{xz} and d_{z^2} orbitals. ψ_3 becomes non-bonding with regard to ethylene-hydrogen interactions as the reaction proceeds. During steps 2-5 the Pd d_{z^2} contribution is dominant, however at the final step the orbital is largely Pd d_{xz} in character. The hydrogen s orbital character of this molecular orbital is not given in figure 10 because it merely decreases over the reaction coordinate. There is a significant contribution from the C2 p_z orbital whose participation reaches a maximum at step 2. With the movement of the ethylene there is interaction with the Pd d_{xz} orbital before bonding with the hydrogen commences. Hence the role of the Pd d_{xz} orbital is to provide a «bonding platform» for the C2 p_z orbital while the ethylene moves from one coordination site to another. Thus, energy is not needed to break the Pd-C2 bond before the ethylene can be transferred.

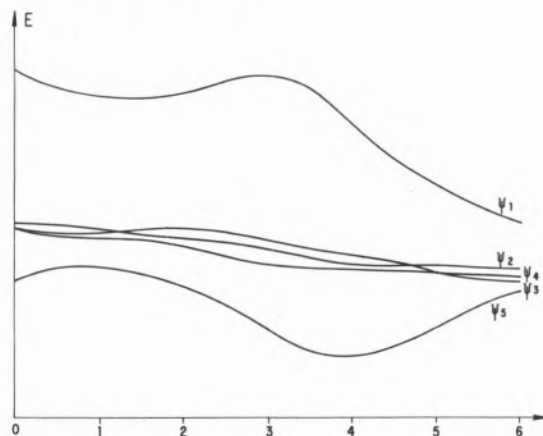
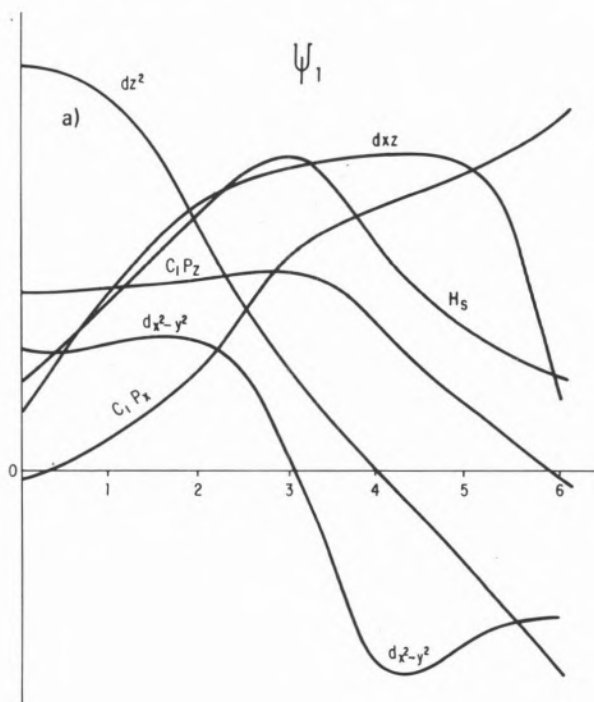


Fig. 9

Orbital energies over the collapse reaction coordinate. Only the five highest occupied molecular orbitals are represented



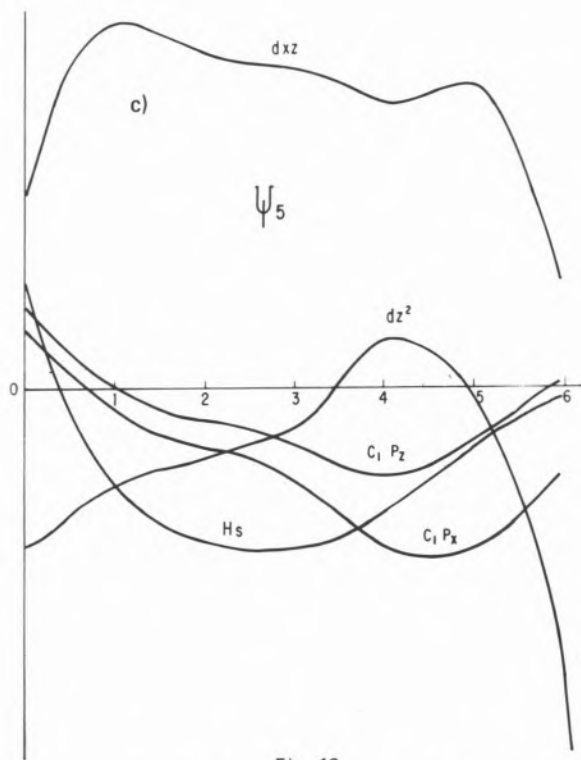
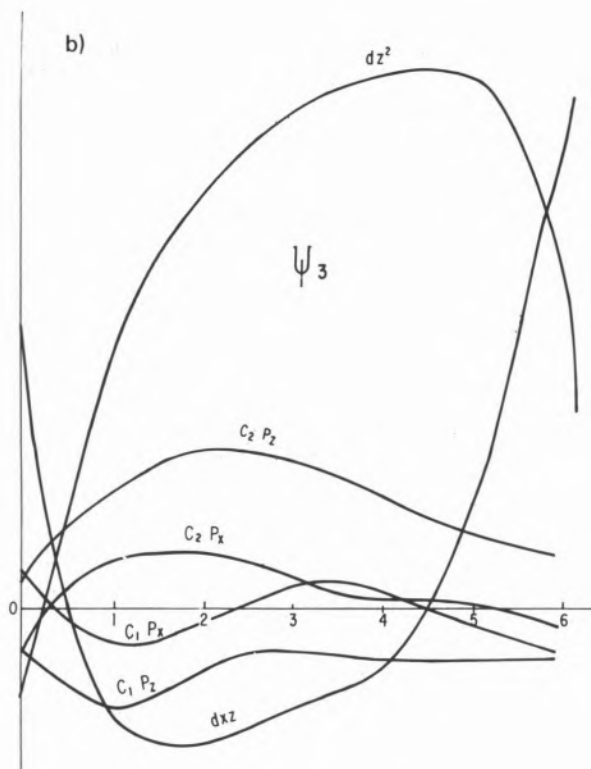


Fig. 10

Dominant atomic orbital contributions to the following molecular orbitals:

- a) ψ_1 b) ψ_3 c) ψ_5

Molecular orbitals ψ_1 and ψ_5 show many similarities, both display an increase in the participation of hydrogen s orbital and Pd d_{xz} orbital over the middle stages of the reaction. Also the p_x and p_z orbitals of C_1 play an increasingly important role in both molecular orbitals as the reaction proceeds. This is especially true of ψ_1 where initially the $C_1 p_z$ orbital is prominent, as the movement of ethylene occurs. The $C_1 p_x$ orbital portion increases until at step 3 the contributions are equal. As the reaction continues the p_x coefficient further increases while the p_z contribution decreases. It would appear therefore that the Pd d_{xz} orbital is acting as a transfer orbital and this is so. The behaviour of the H_s-Pd d_{xz} , C₁ p-Pd d_{xz} and C₂ p-Pd d_{xz} bond indices over the seven reaction steps are recorded in table 4. It can be seen that in the initial stages of the

Table 4

Variation of the bond indices between the palladium d_{xz} orbital and the hydrogen s orbital, the carbon 1 p orbitals, and the carbon 2 p orbitals over the reaction steps of the collapse reaction

Bond	Reaction Step						
	0	1	2	3	4	5	6
H _s - Pd d_{xz}	0.0044	0.0273	0.0262	0.0019	0.0079	0.0017	0.0000
C ₂ p - Pd d_{xz}	0.0827	0.0869	0.0085	0.0058	0.0016	0.0010	0.0004
C ₁ p - Pd d_{xz}	0.0760	0.0670	0.0046	0.0135	0.1075	0.0285	0.0017

reaction all three interactions are important. The H_s-Pd d_{xz} and C₂ p-Pd d_{xz} bond indices show a decline after step 1 when the C₂-H interaction becomes substantial. The C₁ p-Pd d_{xz} bond index reaches a maximum at step 4 after which the C₁ p orbitals bond with the Pd orbitals p and d lying in the xy plane. The role of the Pd d_{xz} orbital is to provide a bonding interaction for the H_s and the C₁ p_z orbitals before they bond with C₂ and Pd respectively. The conduct of the Pd d_{xz-y^2} orbital in ψ_1 over the reaction path is worthy of note. During the initial stages of the ethylene movement, it is bonding with respect to the hydrogen. At step 3, however, it is antibonding with regard to the hydrogen but bonding with respect to the C₁ p_x orbital. At the end of the movement this latter interaction provides the major part of ψ_1 . From figure 9 it is seen that ψ_1 and ψ_5 pass through a energy maximum and energy minimum precisely at the position intermediate between the z and x axis (the trigonal bipyramidal structure). At this point the antibonding contributions of Pd-C₁ present in ψ_1 almost cancel the bonding contributions of Pd-C₁ found in ψ_5 and hence provide an explanation for the low bond index of Pd-C₁ observed in figure 7.

3.4. LIBERATION OF THE PRODUCT AND CATALYST REGENERATION

The last stage of the overall reaction consists simply of the attack of HCl on the final complex of figure 6, ie on the Pd-alkyl bond. The hydrogen reacts with the alkyl moiety to form the alkane while the chlorine enters the coordination sphere of palladium and regenerates the original $[PdCl_4]^{2-}$ complex. As the mechanism implies no

specific catalyst action we did not calculate the reaction coordinate in detail. Figures 11 and 12 portrays the electronic structure of

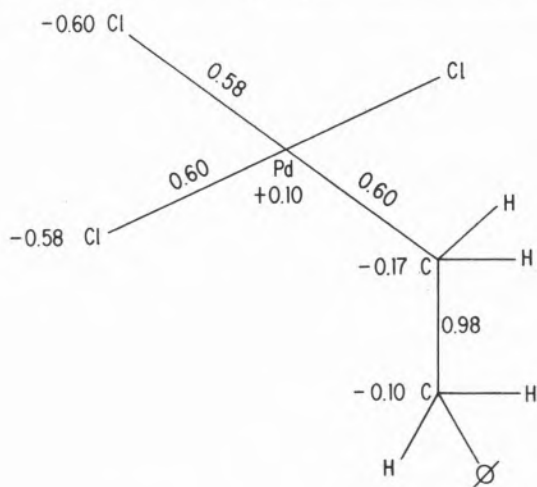


Fig. 11
Charge distribution of $[\text{alkyl PdCl}_3]^{2-}$

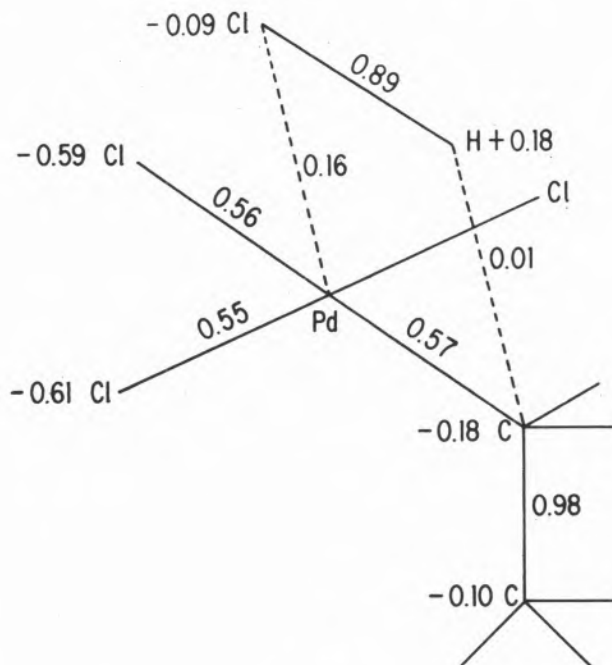


Fig. 12
Charge distribution of $[\text{alkyl PdCl}_3]^{2-} \cdot \text{HCl}$

$[\text{alkyl PdCl}_3]^{2-}$ and $[\text{alkyl PdCl}_3]^{2-} \cdot \text{HCl}$ respectively. In the latter species the HCl was coordinated at a distance of 2Å from the palladium and positioned along the x axis so that the z axis coincided with the midpoint of the H-Cl bond.

In the case of $[\text{alkyl PdCl}_3]^{2-}$ we can see that the α -carbon atom possesses excess charge while the palladium is positively charged. Furthermore, the calculated valencies of Pd and C_1 are 2.62 and

3.69 respectively indicating relative unsaturation at these atoms and readily implying that these atoms are points of attack for the HCl. On addition of HCl, a weakening occurs in the Pd- C_1 and H-Cl bonds while the appearance of the new Pd-Cl and H- C_1 bonds is significant. Hence we envisage this reaction stage to proceed with increased weakening and weakening and strengthening of these aforementioned bonds respectively by the parallel lengthening and shortening of the appropriate bond distances. Indeed we find that as the complex of figure 11 rearranges to a four-centre transition state, a more stable state is obtained.

The charges on the atoms at the seven steps of the previous stage are presented in table 5. A survey of these values reveals that the

Table 5
Variation of atomic charges over the reaction steps of the collapse reaction

Atom	Reaction Step						
	0	1	2	3	4	5	6
Pd	+0.152	+0.144	+0.179	+0.278	+0.173	+0.125	+0.101
H	-0.222	-0.253	-0.290	-0.386	-0.207	-0.077	-0.024
C_1	-0.049	-0.076	-0.092	-0.210	-0.199	-0.185	-0.172
C_2	-0.067	-0.073	-0.048	+0.031	+0.42	-0.013	-0.090

negative charge on the α -carbon atom reaches a maximum at the middle step and remains high to the end. This implies that the above attack by HCl could happen before the olefin has completed its collapse to the x-axis. This possibility is based both on the attainment of a maximum negative charge on the α -carbon atom and of a minimum in the Pd-alkene bond order at the intermediate position of the reaction coordinate of figure 6 (ie the trigonal bipyramidal situation).

4. CONCLUSIONS

The main features of the mechanism discussed above are: the demonstration of the capability of the $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ complex to produce a heterolytic breaking of H_2 , the description of the movement of the coordinated olefin towards the hydrogen (collapse mechanism), and the explanation, through the charge distribution, of the attack of HCl on the coordinated alkyl.

The collapse process merits a more detailed discussion. It has been shown that in catalytic reactions involving *cis*-migration of one of the reactants, the molecular orbital analysis always indicates that the bond between this reactant and the metal is quite labile (7, 8). Furthermore we find that such a bond is generally associated with the highest occupied molecular orbital. In the present calculations a different situation arises. The molecular orbital that gives a bonding contribution to the Pd-styrene bond is rather low (orbital ψ_5 in figure 9). The highest occupied orbital is in fact anti-bonding between palladium and styrene. This apparent difference with previously studied catalysed reactions permits however the establishment of a common description of all these processes. In all cases we have a labile bond which in the present calculations comes from the contributions of a bonding and an anti-bonding molecular orbital.

We here propose that this is a consequence of the very transient nature of the over-coordinated complexes. The involved metals only support the higher coordinated structure (penta-coordination for palladium or platinum and hexa-coordination for titanium) as an unstable situation which soon collapses to a lower coordination (square planar structures for palladium or platinum, and trigonal bipyramidal for titanium). It is our conclusion that the high activity that such catalysts present is a measure of their tendency to reduce their coordination number. The rôle played by *d* orbitals as transfer agents for ligands in order to attain this lower coordination number is therefore very critical.

One interesting characteristic of the $[PdCl_4]^{2-}$ catalyst is the significance attached to the two anionic electrons. We have seen, in fact, that the two extra electrons occupy the anti-bonding orbital, i.e. they effectively labilise the palladium-olefin bond. This situation is not altered by solvent or support effects, as these tend to balance the overall charge but **do not alter** the charge population of the complex itself.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to sincerely thank the IMP Computing Department and especially to Ings. A. Garcia del Busto and J. D. Gonzalez for their collaboration. One of us (D.R.A.) would like to express his gratitude to the National University of Mexico and the Instituto Mexicano del Petroleo for their hospitality.

REFERENCES

- HERBERHOLD, M., «Metal π -Complexes», Elsevier Scientific Publishing Company, London (1974).
- LINARTE, R., PEREZ-VILLAGOMEZ, H., and RUIZ-VIZCAYA, M. E., to be published.
- GERMAIN, G. E., and LINARTE, R., Bull. Soc. Chem. (France), 5, 1869 (1971).
- LINARTE, R., Acta Cient. Venez., 24 Supl. 239 (1973).
- LINARTE, R., VALLE, J., and CUATECONTZI, D. H., «Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous», Elsevier Scientific Publishing Company, London, p. 467-488 (1975).
- ARMSTRONG, D. R., PERKINS, P. G., and STEWART, J. J. P., J. Chem. Soc. (A) 3654 (1971).
- ARMSTRONG, D. R., PERKINS, P. G., and STEWART, J. J. P., J. Chem. Soc. (A) 1972 (1972).
- NOVARO, O., CHOW, S., and MAGNOUAT, P., J. Catalysis, in press and references therein.
- ARMSTRONG, D. R., FORTUNE, R., and PERKINS, P. G., J. Catalysis, in press.
- ARMSTRONG, D. R., FORTUNE, R., and PERKINS, P. G., to be published.
- «Interatomic Distances in molecules and Ions», Chem. Soc. Special Publ. No 11, London (1958).
- ARMSTRONG, D. R., PERKINS, P. G., and STEWART, J. J. P., J. C. S. Dalton 838 (1973).
- ARMSTRONG, D. R., PERKINS, P. G., and STEWART, J. J. P., J. C. S. Dalton 2273 (1973).
- TAQUI KHAN, M. M., and MARTELL, A. E., «Homogeneous Catalysis by Metal Complexes», Academic Press, New York (1974).
- COSSEE, P., J. Catalysis, 3, 80 (1964).
- NOVARO, O., CHOW, S., and MAGNOUAT, P., J. Polymer Sci., in press.

RESUMO

A hidrogenação catalítica do estireno na presença de catalisadores de tetracloropaladato foi estudada pelo método do campo autocorrente aplicado a todos os electrões de valência. Apresenta-se uma descrição pela teoria das orbitais moleculares da seguinte sequência reaccional: Cisão heterolítica da molécula de hidrogénio pelo complexo $[PdCl_4]^{2-}$ com subsequente substituição de um cloro por um hidrogénio, a coordenação da olefina ao complexo quadrangular plano $[PdCl_3H]^{2-}$, o movimento da olefina coordenada em direcção ao hidreto por um «mecanismo de colapso» e finalmente a hidrogenação por um ataque ácido (HCl) na ligação Pd-alcilo com libertação do alceno e regeneração da espécie catalítica $[PdCl_4]^{2-}$. Cada passo reaccional é justificado pela análise das energias e distribuição de carga. Apresenta-se uma explicação teórica satisfatória do mecanismo reaccional proposto.

MARTIN SCHMAL
M. M. FERNANDES
P. R. B. FERREIRA

COPPE/UFRJ — Programa de Engenharia Química
C. P. 1191 ZC 00
Rio de Janeiro/RJ
BRASIL

INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR (H_2/C_2H_4) E DO LÍQUIDO INERTE E O FATOR DE EFETIVIDADE NA HIDROGENAÇÃO DO ETILENO EM REATOR DE LEITO DE LAMA

THE INFLUENCE OF THE MOLAR RATIO (H_2/C_2H_4) AND THE LIQUID, AND THE EFFECTIVENESS FACTOR FOR THE HYDROGENATION OF ETHYLENE IN A SLURRY REACTOR

Na hidrogenação do etileno em reator de leito de lama em presença do catalisador Ni-Raney é estudada a influência dos líquidos inertes e da razão molar H_2/C_2H_4 sobre a conversão a várias temperaturas. Estudou-se também os efeitos difusivos calculando o fator de efetividade. Utilizou-se, ainda, o modelo de Kölbl e Meannig considerando a adsorção química de primeira ordem e a reação química superficial de primeira ordem para determinar a taxa de reação.

Os líquidos polares apresentaram baixas conversões enquanto os líquidos apolares, vaselina e querosene, favoreciam as altas conversões. Os melhores resultados foram obtidos para líquidos constituídos principalmente de hidrocarbonetos saturados de altas cadeias de carbono.

A influência da razão molar sobre a conversão é sensível para diferentes temperaturas. A conversão do etileno cresce com o aumento da razão molar, atingindo um valor máximo próximo de $R_o = 5$, decrescendo posteriormente. Observou-se ainda que a conversão é independente da razão molar para altas temperaturas ($100^\circ C$) e $R_o > 3$. O fator de efetividade foi calculado partindo dos resultados experimentais, determinando o módulo de Thiele. Observou-se que os efeitos difusivos são desprezáveis ($\eta = 1$).

Para temperaturas até $85^\circ C$ verificou-se o modelo de Kölbl. A energia de ativação efetiva é de 15.1 kcal/g-mol e a constante k_o cresce com o aumento da razão molar.

1. INTRODUÇÃO

Nas hidrogenações catalíticas em reator de leito de lama, a natureza do líquido inerte, o catalisador na forma de pequenas partículas em suspensão, bem como as condições de operação do processo, são fatores importantes que influem sobre a taxa global de reação. Kölbl e Meannig (4) estudaram a hidrogenação do etileno em reator de leito de lama, utilizando um líquido inerte «Kogasin» e o catalisador Ni-Raney, sob forma de pequenas partículas em suspensão. Apresentaram uma série de resultados experimentais da conversão do etileno para diferentes temperaturas, cargas de catalisador, velocidades superficiais e razões molares de alimentação H_2/C_2H_4 de 0,76; 1,0 e 1,35. Aumentos de temperatura e cargas de catalisador favorecem o processo enquanto o aumento da velocidade superficial desfavorece. A conversão independe da velocidade superficial para altas temperaturas. Sherwood e Farkas (7) interpretaram os resultados experimentais de Kölbl e Meannig, propondo um modelo cinético de reação superficial de primeira ordem, considerando os efeitos de transporte de massa. Sherwood e Farkas (7) apresentaram também os resultados experimentais da hidrogenação do α -metil estireno em reator de leito de lama utilizando como catalisador o paládio sob forma de pequenas partículas suspensas no líquido reagente, variando a temperatura e a carga do catalisador. Interpretaram os resultados considerando um modelo cinético para a taxa do processo, envolvendo o efeito global da reação química superficial de primeira ordem e de transferência de massa em filme líquido e gasoso. Concluíram que os efeitos de reação química e de transferência de massa, na fase líquida, são relevantes. Sherwood e Farkas (2) estudaram ainda a hidrogenação do ciclohexano, usando partículas de paládio em suspensão aquosa, para diferentes cargas de catalisador, temperaturas e fluxos de alimentação. As conversões obtidas foram bastante baixas. Heck e Smith (2) fizeram a hidrogenação do acetileno em reator de leito de lama utilizando o Ni-Raney como catalisador em suspensão aquosa. A conversão é bastante baixa e foi observada a desativação durante o processo.

Kenney e Sedriks (3) determinaram o fator de efetividade na redução do crotonaldeído sobre o catalisador paládio em reator de leito de lama. Estudaram os efeitos difusivos no poro do catalisador contendo líquido, determinando a taxa de reação global considerando o equilíbrio gás-líquido. O fator de efetividade é pequeno para temperaturas entre 30 e $70^\circ C$.

No presente trabalho pretende-se estudar a influência do líquido inerte e da razão molar dos reagentes bem como calcular o fator de efetividade na hidrogenação do etileno em reator de leito de lama utilizando o Ni-Raney como catalisador em suspensão no líquido inerte. Utilizar-se-ão líquidos inertes polares e não polares. Serão feitas observações relativas à desativação do catalisador durante o processo. Os efeitos difusivos podem ser verificados determinando a efetividade através do módulo de Thiele. A taxa de reação deve ser determinada verificando o modelo cinético proposto por Kölbl e Meannig.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O reator é constituído de um tubo vertical de $4,2 \text{ cm}$ de diâmetro interno e 125 cm de altura. Na parte inferior encontra-se uma placa porosa que permite distribuir homogeneamente os gases reagentes

sob forma de pequenas bolhas. No eixo central do tubo encontram-se 5 termopares fixos de Fe-Constantan espaçados de 20 cm. O reator é aquecido eletricamente com uma resistência de Ni-Cr e isolado térmicamente. A temperatura do sistema é controlada eletronicamente (PID). A figura 1 mostra o fluxograma da

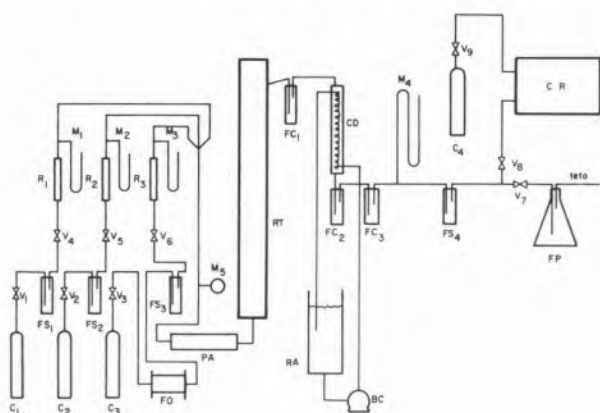


Fig. 1
Esquema da aparelhagem

aparelhagem. Inicialmente passa-se o nitrogênio proveniente de C_3 , que é utilizado como gás inerte para purgar o sistema eliminando o oxigênio residual do sistema. O Nitrogênio passa pelo pré-aquecedor FO contendo limalhas de cobre à temperatura de 400°C permitindo reter o oxigênio do gás para evitar a contaminação do catalisador Ni-Raney. A seguir o líquido inerte é colocado juntamente com o catalisador pela parte superior e mantido em suspensão pelo nitrogênio que entra no reator, sob a forma de pequenas bolhas. Estabelecidas as condições em regime de operação introduzem-se os gases reagentes H_2 e etileno provenientes dos balões C_1 e C_2 , que passaram igualmente pelos frascos FS_1 e FS_4 contendo sílica-gel para reter a umidade. Suas vazões são controladas por V_4 e V_5 e anotadas nos rotômetros R_1 e R_2 mantendo constante a queda de pressão nos manômetros M_1 e M_2 . Estes se juntam passando pelo pré-aquecedor PA.

Os reagentes chegam ao reator a uma temperatura próxima à de operação passando pelo distribuidor e entrando sob forma de pequenas bolhas. O fluxo de reagentes é introduzido a uma velocidade que seja suficiente para manter o catalisador Ni-Raney em suspensão e as bolhas de pequeno diâmetro homogêneas distribuídas no reator além de favorecer o maior tempo de residência. Os produtos saem do reator passando seguidamente pelo condensador CD, pelos frascos de separação FC_2 e FC_3 , por FS_4 contendo sílica-gel, para reter a umidade. Os gases de saída são analisados intermitentemente, pelo cromatógrafo CR constituído de uma coluna Porapak Q de 4 m de comprimento e $1/8''$ de diâmetro. Os gases de saída passam continuamente por FP contendo KMnO_4 para reter o etileno não reagido. Em cada experiência usou-se o mesmo líquido purificado e uma nova carga de catalisador. Nas experiências fixava-se a mesma carga de catalisador (3 g/l) e o mesmo volume de líquido (1 l.). Em cada corrida manteve-se a temperatura central e o fluxo de gases reagentes constantes, registrando-se simultaneamente as temperaturas dos termopares no reator e pré-aquecedor e as conversões, em pequenos intervalos de tempo,

utilizando respectivamente um potenciômetro e cromatógrafo de gás.

2.1. CATALISADOR

O catalisador Ni-Raney foi preparado pelo método (w2), desenvolvido por Mozingo (5), utilizando a liga Ni-Al. As características do catalisador encontram-se na tabela 4.

2.2. LÍQUIDO INERTE

Como meio inerte foram utilizados os seguintes líquidos: Água, Etileno glicol, Óleo mineral, Vaselina e Querosene. Em cada experiência foi utilizado o mesmo líquido purificado. O tratamento era feito hidrogenando o próprio líquido inerte contendo o catalisador Ni-Raney durante várias horas. Foram analisadas as composições iniciais e as de operação após sucessivas hidrogenações, conforme tabela 1.

Tabela 1

	0	0I	0II	0III
Enxofre, % peso	0,043	0,022	traços	traços
Nitrogênio, ppm	20	39	20	20
Saturados	90,3	90,5	91,1	91,69
Olefinas % vol	—	—	—	—
Aromáticos	9,7	7,5	8,9	8,31

onde: 0 : amostra de querosene antes das corridas
0I : amostra de querosene no início das corridas
0II : amostra de querosene intermediárias
0III : amostra de querosene no final das corridas

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi feito um estudo para a escolha de um líquido inerte comum polar e não polar determinando a máxima conversão do reagente. Para uma vazão total de 1000 ml/min de reagentes com uma razão molar Hidrogênio/Etileno de 1,5 foram encontrados os seguintes resultados para a conversão em função da temperatura nos líquidos inertes originais da tabela 2.

Escolheu-se, como líquidos polares, a água, também utilizada por Heck e Smith (2) e Sherwood e Farkas (7) e o etileno glicol [$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$] para verificar a influência da viscosidade. Como líquidos apolares escolheram-se o óleo mineral, a vaselina e o querosene, que também se apresentam com diferentes viscosidades. Com base nesses resultados as experiências seguintes foram feitas usando somente a vaselina e o querosene.

Além da temperatura e razão molar H_2 /etileno na hidrogenação em leito de lama, a vazão de alimentação dos gases reagentes é uma variável importante. Procura-se escolher uma vazão de alimentação que permita obter o maior tempo de residência, e uma velocidade que seja suficiente para manter as partículas do catalisador em suspensão evitando a sua deposição no fundo do reator. Os resultados da tabela 2 permitem observar a influência da vazão sobre a conversão do etileno usando, como líquido inerte, o querosene não

tratado para uma razão molar H_2/C_2H_4 igual a 1 e três diferentes temperaturas.

Tabela 2

Meio inerte	Conversão X_4	
	60 °C	70 °C
Água	0,043	0,094
Etileno glicol	—	0,052
Óleo mineral	0,116	0,192
Vaselina	0,212	0,364
Querosene (Q_4)	0,272	0,450

Com base nesses resultados e nas observações visuais, para que não houvesse deposição de catalisador, escolheu-se, como vazão mínima de alimentação, 628 ml/min. Os tempos espaciais foram calculados levando em consideração a expansão do leito e os tempos de residência considerando ainda a contração de volume da reação. Os valores encontram-se na tabela 4. A contração de volume foi calculada com base na variação linear do volume com a conversão.

Tabela 3

Influência da vazão de alimentação

T (°C)	V_T (ml/min)	X_4
60	644,6	0,350
	859,5	0,308
	1074,4	0,268
70	664	0,461
	885,3	0,406
	1106,7	0,372
80	683	0,453
	910,4	0,426
	1138,4	0,373

A maior influência sobre a hidrogenação do etileno foi observada variando as temperaturas e as razões molares de H_2 /etileno. Esta influência é notada para todos os líquidos. Os resultados experimentais, na tabela 4, foram obtidos usando os líquidos apolares, ou sejam, vaselina, querosene não tratado (Q_2) e querosene tratado (Q_1) e são mostrados nas figuras 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Os resultados mostram que a conversão do etileno no meio inerte de querosene tratado (Q_1), cresce com o aumento da razão molar, atingindo um valor máximo em torno da razão molar $R_0 = 5$, decrescendo posteriormente (figuras 3 e 4). Para altas temperaturas ($T = 100$ °C), a conversão praticamente independe da variação da razão molar para $R_0 > 3$. Observa-se, ainda, que a conversão do etileno é bem menor usando-se como líquido inerte, o querosene não

tratado Q_2 (figura 2), e ainda inferior utilizando a vaselina (figura 3). A explicação pelo fato é que o querosene não tratado contém

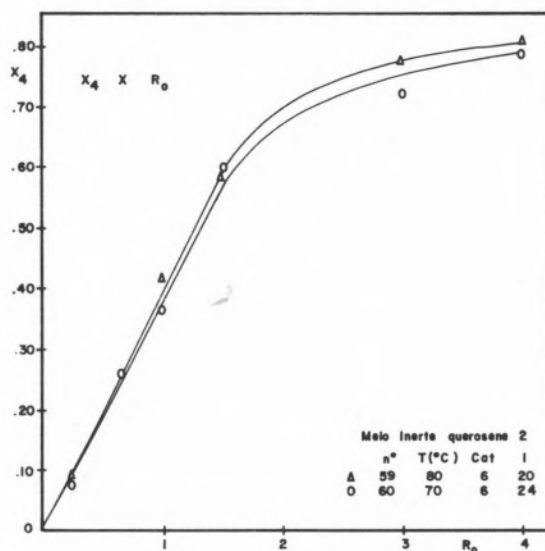


Fig. 2
Influência razão molar

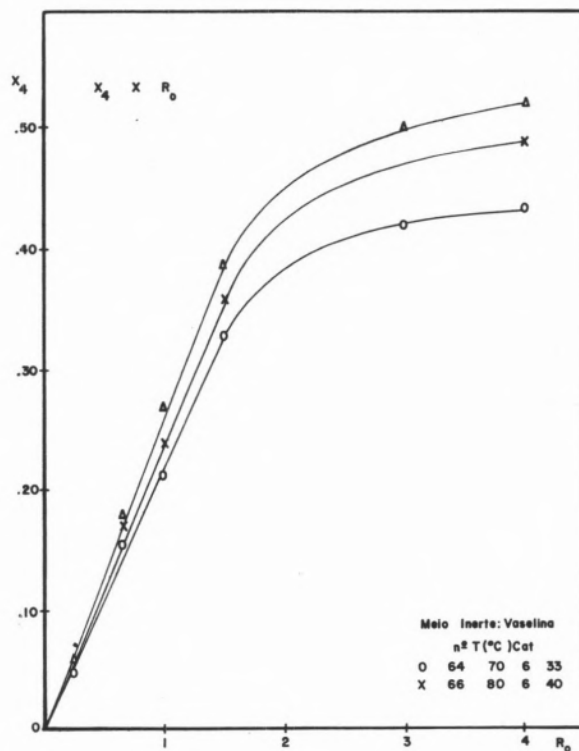


Fig. 3
Influência razão molar

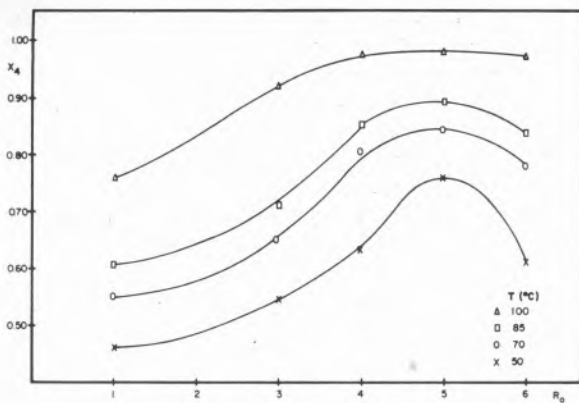


Fig. 4
Influência razão molar

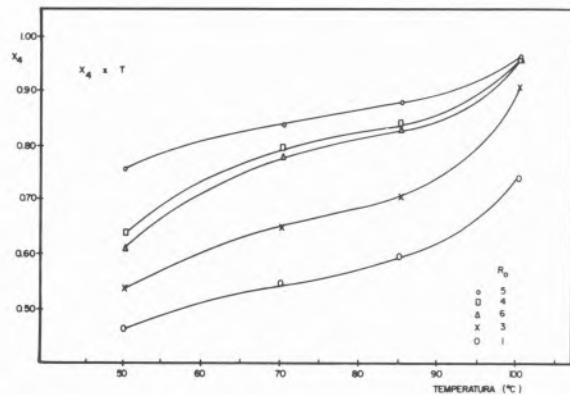


Fig. 5
Influência da temperatura

hidrocarbonetos insaturados e olefinas. Já o querosene previamente tratado por hidrogenação com Ni-Raney só apresenta hidrocarbonetos saturados de alta cadeia de carbono (C7-C16), conforme tabela 5. Kölbl e Meannig usaram como líquido inerte o «Kogasin» de peso molecular 214 de origem parafínica e obtiveram resultados excelentes. Com o querosene tratado, obtém-se para 85 °C os mesmos resultados de Kölbl, porém para uma razão molar $R_0 = 5$. Obtém-se um desvio inferior a 5% em relação aos resultados de Kölbl operando a uma razão molar estequiométrica. Conclui-se que nas hidrogenações em reator de leito de lama a escolha do líquido inerte é importante e deve ser apolar constituída de hidrocarbonetos com altas cadeias de carbono, de elevado peso molecular. A influência da razão molar sobre a conversão é grande podendo ainda compensar o efeito da natureza de líquidos apolares de peso molecular baixo.

A temperaturas moderadas existe uma razão molar de equilíbrio. Utilizando o querosene (Q_1) a razão molar de equilíbrio está em torno de $R_0 = 5$. O efeito da temperatura é observado principalmente para altas temperaturas, onde praticamente a conversão independe da razão molar.

Tabela 4

NO cor- rida	V_T	T	Razão	Tempo	Tempo re-	Conver-	$(-r_4) \times 10^3$	$C_{A5} \times 10^3$	$C_{A5} \times 10^3$	$C_{A5} \times 10^3$	k	Líquido
	cm ³ /seg	°C	R_0	τ (seg)	sidência	são	g-mol cm ³ seg	g-mol cm ³	g-mol cm ³	seg ⁻¹	inerte	
34	11,34	1	5,13	5,68	0,463	5,0	4,72	2,94	0,26	1,13		
66	11,08	3	5,25	8,82	0,54	2,32	2,52	6,01	0,28	2,44		Q_1
37	11,3	50	5,15	10,5	0,637	2,76	1,95	6,38	0,34	3,13		
38	11,3	5	5,15	14,05	0,760	2,73	1,53	6,70	0,43	4,12		Catalisa-
32	11,28	6	5,12	10,73	0,610	1,88	1,44	6,93	0,32	4,25		dor Ni-
46	12,08	1	6,37	9,61	0,550	4,10	4,22	2,48	0,23	3,96		Raney
45	12,04	3	6,39	13,78	0,655	2,44	2,19	5,46	0,26	5,84		Q_2
56	12,04	70	6,99	19,86	0,810	2,42	1,61	5,92	0,35	14,35		$\mu = 21,6$
27	12,04	5	6,99	23,63	0,845	2,11	1,33	6,27	0,37	16,07		$\mu = 0,40$
28	12,00	6	7,02	21,46	0,785	1,67	1,24	6,52	0,32	14,18		$\mu = 1,0$
25	12,65	1	7,71	11,05	0,605	3,32	3,91	2,18	0,23	10,22		$\mu = 3,8$
22	12,61	85	7,71	24,09	0,850	2,19	1,46	5,64	0,35	39,33		$\mu = 3,8$
21	12,57	5	7,73	30,21	0,893	1,93	1,19	5,98	0,37	45,07		$\mu = 628$
20	12,61	6	7,71	27,12	0,835	1,54	1,12	6,21	0,32	39,67		$\mu = 628$
52	13,01	1	7,93	12,74	0,755	4,60	3,37	1,54	0,31	25,99		$C = 3g/l$
60	13,01	3	7,93	25,58	0,920	2,81	1,52	4,88	0,42	111,15		$C = 3g/l$
62	12,96	100	7,96	36,18	0,975	2,38	1,08	5,43	0,50	147,4		$C = 3g/l$
59	13,05	5	7,91	43,16	0,980	1,99	0,89	5,75	0,51	158,36		$C = 3g/l$
61	12,96	6	7,96	47,95	0,973	1,69	0,81	6,02	0,47	154,70		$C = 3g/l$
60 a		70	0,25		0,809							Q_2
b			0,66		0,259							$V_m = 1000$
c			1		0,359							ml/min.
d			1,5		0,536							$C = 3g/l$
e			3		0,719							
f			4		0,785							
59 a		80	0,25		0,814							
b			1		0,417							
c			1,5		0,583							
d			3		0,769							
e			4		0,800							
64 a		70	0,25		0,617							
b			0,66		0,154							
c			1		0,215							
d			1,5		0,329							
e			3		0,421							
f			4		0,432							
66 a		80	0,25		0,654							
b			0,66		0,171							
c			1		0,237							
d			1,5		0,357							
e			3		0,430							
f			4		0,490							

O catalisador Ni-Raney, apesar de ser muito ativo logo após a sua preparação, se desativa facilmente na presença do oxigênio ou de componentes do líquido que se depositam no catalisador. A presença do oxigênio foi evitada ao máximo durante a operação, já a composição do líquido inerte não tratado (querosene e vaselina) contém compostos de enxofre que se depositam sobre o catalisador desativando-o durante o processo. A desativação durante o processo também foi acentuadamente notada no uso de líquidos polares. Por outro lado o querosene tratado por hidrogenações prévias com Ni-Raney apresentou apenas traços de compostos sulfurados e nitrogenados e a desativação durante o processo se manifesta dentro de limites razoáveis conforme figuras 7 e 8.

Os efeitos de transferência de massa no reator de leito de lama são discutidos com base no cálculo do fator de efetividade. O cálculo do fator de efetividade é baseado no cálculo do módulo de Thiele. A partir dos resultados experimentais e considerando que a hidrogenação do etileno é uma reação de primeira ordem obtém-se a seguinte expressão (6) :

$$\phi = \frac{R^2}{D_{eff}} \cdot (-r_4) \frac{1}{C_{AS}} \quad (1)$$

onde

- R — raio do poro
- D_{eff} — coeficiente de difusão
- $(-r_4)$ — taxa de reação
- C_{AS} — concentração na superfície do catalisador

Admitindo a difusão de Knudsen, determina-se o coeficiente de difusão pela seguinte expressão (6) :

$$D_{eff} = \frac{19\,400\,\theta^2}{\sigma\,Sg\,\rho_p} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2)$$

onde θ — porosidade
 σ — tortuosidade
 S_g — área superficial do catalisador
 ρ_p — densidade da partícula do catalisador
 T — temperatura
 M — peso molecular.

Os coeficientes de difusão encontram-se na tabela 5, baseado nas características do catalisador Ni-Raney.

Tabela 5

T	$D_{eff} \times 10^3$	$k_a \times 10^6$	R_0	ϵ
50	4,8	0,33	1	-1/2
70	4,94	1,60	3	-3/4
85	5,05	4,63	4	-4/5
100	5,16	12,30	5	-5/6
			6	-6/7

A taxa de reação é determinada experimentalmente considerando-se o balanço de massa num reator de mistura perfeita. A concentração na superfície do catalisador é calculada segundo o processo de Satterfield (6) considerando que a concentração na superfície é 50 % da concentração da saída do reator. Os resultados encontram-se na tabela 4. Os resultados mostram que o módulo de Thiele calculado é significativamente pequeno. Podemos concluir que certamente o fator de efetividade $\eta = 1$ e os efeitos difusivos nos poros do catalisador são desprezáveis. O controle do processo se dá por reação química sem efeitos de transporte de massa.

Finalmente nos propomos a interpretar os resultados experimentais através de um modelo cinético. Vários trabalhos citam que a reação é de 1ª ordem (1, 7, 8), porém Kölbl e Meannig (4) sugerem um modelo considerando, inclusive, a adsorção sobre a superfície do catalisador. No presente trabalho tentamos verificar ambos os modelos. O 1º caso quando a taxa de reação é de 1ª ordem sem considerar a adsorção o modelo não foi verificado pelos resultados experimentais. Considerando então a adsorção química de 1ª ordem obtém-se a seguinte expressão :

$$(-r_4) = \frac{k C_{4s}}{1 + k_a C_2} \quad (3)$$

onde k_a é a constante de adsorção e, segundo Kölbl, é dada pela seguinte expressão (4):

$$\ln k_a = 39,727 - \frac{8727,4}{T} \quad (4)$$

e C_2 é a concentração do hidrogénio (tabela 5).

Utilizando os resultados experimentais da tabela 4 e a equação 4, determinamos a velocidade específica de reação k a partir da equação 3. Os resultados encontram-se na tabela 4 e são representados graficamente na figura 6, em função da temperatura (T^{-1}) e das razões molares (R_0).

A figura 6 mostra que a temperaturas inferiores a 85 °C a equação de Arrhenius é satisfeita. Obtém-se praticamente a mesma energia de ativação para todas as razões molares. Foi encontrado o valor de

15,1 kcal/g-mol, contudo a constante k_0 da equação de Arrhenius cresce com o aumento da razão molar. Boudart (1) e Wynkoop et al. (8) obtiveram um valor de 13 e 12,8 kcal/g-mol, respectivamente na hidrogenação do etileno em leito fixo com catalisador CuO-MgO. Kölbl e Meannig (4) encontraram 12,9 kcal/g-mol.

Observa-se, ainda, que a energia de ativação não é constante para altas temperaturas, próximas de 100 °C e razões molares superiores a 1. O modelo, portanto, não é plenamente satisfeito variando a razão molar para altas temperaturas.

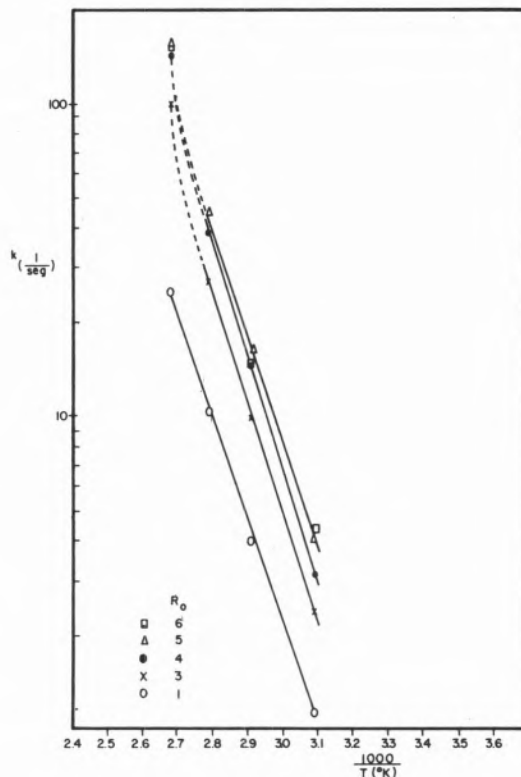


Fig. 6
Gráfico de Arrhenius

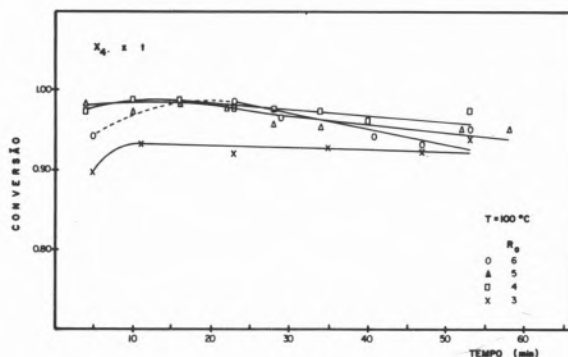


Fig. 7
Desativação

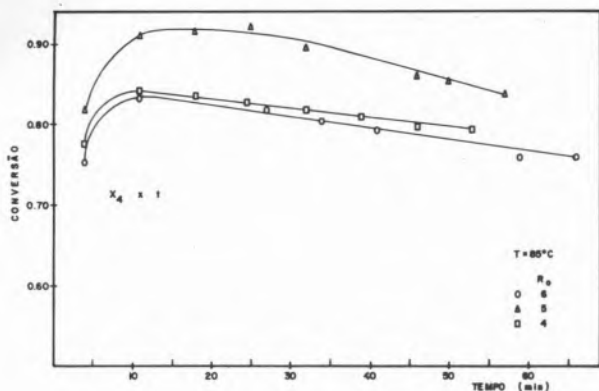


Fig. 8

4. CONCLUSÕES

1. As hidrogenações em leito de lama são altamente favorecidas utilizando líquidos inertes apolares constituído de hidrocarbonetos saturados de altas cadeias de carbono. Uma alternativa para o líquido «Kogasin» é o querosene comum tratado e purificado ($C_7 - C_{16}$).
2. A influência da razão molar sobre a taxa de reação é bastante sensível. A conversão aumenta com o aumento da razão molar atingindo um valor de equilíbrio para $R_0 = 5$ decrescendo posteriormente. Para altas temperaturas a influência da razão molar sobre a reação independe do aumento da razão molar para $R_0 > 3$. O aumento da razão molar pode compensar o efeito da natureza do líquido apolar de peso molecular mais baixo.
3. O catalisador Ni-Raney é muito ativo porém sofre uma desativação praticamente desprezável durante a operação, devido à presença de traços de compostos nitrogenados e sulfurados no líquido inerte.
4. O cálculo do fator de efetividade através do módulo de Thiele mostra que os efeitos difusivos nos poros do catalisador são desprezáveis.
5. Foi verificado o modelo cinético considerando uma reação química superficial de primeira ordem e a adsorção química de primeira ordem. A energia de ativação obtida foi de 15,1 kcal/g-mol e independe da razão molar porém a constante k_0 da equação de Arrhenius cresce com o aumento da razão molar. O modelo cinético proposto é plenamente satisfeito para todas as temperaturas abaixo de 85°C e todas as razões molares, porém falha para temperaturas acima de 100°C e razões molares $R_0 > 3$.

NOMENCLATURA

- C : Carga de catalisador (g/l)
 C_A : Concentração do componente A (g-mol/cm³)
 C_{AS} : Concentração do componente A na superfície externa da partícula do catalisador, sendo a média aritmética entre a concentração da entrada e saída do reator (g-mol/cm³)
 D_{eff} : Coeficiente de difusão efetivo (cm²/seg)
k : Velocidade específica de reação (1/seg)
 k_a : Constante de adsorção (cm³/g-mol)

- M : Peso molecular
 Q_1 : Querosene tratado
 Q_2 : Querosene não tratado
R : Raio médio das partículas do catalisador medido pelo microscópio eletrônico (cm)
 $(-r_A)$: Taxa de reação experimental (g-mol/seg. cm³)
 R_0 : Razão molar dos gases na alimentação (H_2 /etileno)
 S_g : Área superficial do catalisador medido pelo método B.E.T. (cm²/g)
t : Tempo de operação (min)
T : Temperatura de operação ($^\circ\text{K}$)
 V_T : Vazão total de alimentação (ml/min)
 X_i : Valor da conversão obtido experimentalmente.

SÍMBOLOS

- η : fator de efetividade
 θ : porosidade do catalisador
 ρ_p : densidade do catalisador (g/cm³)
 σ : tortuosidade
 τ : tempo espacial (seg)
 τ_R : tempo de residência (seg)
 ϕ : módulo de difusão de Thiele
 Φ : módulo de Thiele adimensional.

BIBLIOGRAFIA

1. BOUDART, M., Ind. Chim. Belg. 23, 383 (1958).
2. HECK, R. M. e SMITH, T. G., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 9, 537 (1970).
3. KENNEY, C. N. e SEDRIKS, W., Eng. Sci., 27, 2040 (1972).
4. KÖLBEL, H. e MEANNIG, H. G., Z. Elektrochem 66, 744 (1962).
5. MOZINGO, R., Org. Synthesis 21, 15 (1941).
6. SATTERFIELD, C. N. e SHERWOOD, T. K., The Role Diffusion in Catalysis, Addison Wesley Publishing Company (1963).
7. SHERWOOD, T. K. e FARKAS, E. J., Chem. Eng. Sci. 21, 573 (1966).
8. WYNKOOP, R. e WILHELM, R. H., Chem. Eng. Progr. 46, 300 (1950).

ABSTRACT

The influence of the liquid and the molar ratio H_2/C_2H_4 on the conversion of ethylene in a slurry reactor were studied for different temperatures. The diffusion effects were determined calculating the effectiveness factor. Using the model proposed by Kölbl and Meannig, considering chemical reaction of first order and adsorption of first order, the reaction rate was determined.

Polar liquids presents small conversion whereas non-polar liquids, vaseline and kerosene favors high conversion. The best results were obtained for liquids composed by saturated hydrocarbons of high chain of carbon. The influence of the molar ratio is very sensitive for different temperatures. The conversion increases by increasing the molar ratio until a maximum value in the neighbourhood of $R_0 = 5$ and then decreases. It was observed also that the conversion is independent of the molar ratio for high temperatures (100°C) and for $R_0 > 3$. The effectiveness factor was calculated using the experimental results, by determining the Thiele modulus. It was observed that the diffusion effects were negligible ($\eta = 1$).

For temperatures until 85°C the model proposed by Kölbl was verified. The effective energy of activation is equal to 15,1 kcal/g-mol and the constant k_0 increases by increasing the molar ratio.

TOYOSABURO TAKEUCHI
YUTAKA TAKADA
MASAO MATSUYAMA
Faculty of Science
Toyama University
Toyama
JAPAN

CATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL BORIDE IRRADIATED WITH NEUTRONS

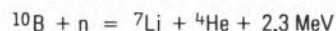
ATIVIDADE CATALÍTICA DO BORETO DE NÍQUEL IRRADIADO COM NEUTRÕES

The effects of the radiation damage caused by the fission products of $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ reaction on the catalytic activity of nickel boride were investigated. The irradiation increased the activation energy of hydrogenation reaction of ethylene. The heat of adsorption of hydrogen at small coverage was markedly increased and the specific magnetization was slightly increased by the irradiation. These results were interpreted in terms of the increase in very strong sites for the bonding with hydrogen and the decrease in the favourable sites for the hydrogenation reaction in the catalyst.

1. INTRODUCTION

In the previous studies (1, 2) of the effect of neutron irradiation on the catalytic hydrogenation reaction of nickel and copper-nickel alloys, it was found that the activity was increased by the irradiation, and the increase was enhanced by doping with lithium which reacts with thermal neutrons as is shown $^{6}\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$, and generates enormous energy. The increase in the activities found in these studies were explained in terms of the formation of fresh lattice imperfections. However, there are many reports in which a decrease in catalytic activity resulted from the irradiation of neutrons or heavy charged particles (3). The discrepancy in these studies suggests that the type of lattice imperfections is affected by the condition of irradiation and the activity is affected by the type of lattice imperfections. More studies would be necessary to clarify the role of lattice imperfections in catalytic reactions.

This report deals with the study of the hydrogenation reaction on nickel boride catalyst irradiated with neutrons. The nickel boride catalyst has been studied because of its noticeable activity in hydrogenation reactions of olefines and nitril compounds, and in isomerization reactions (4, 9). The enormous energy due to the following nuclear reaction with the ^{10}B which is included in nickel boride would produce fresh lattice imperfections, and the catalytic nature of nickel boride would be changed.



In addition, the measurements of heats of adsorption of hydrogen and magnetic moment were carried out.

2. EXPERIMENTAL

The catalytic activity tests were carried out by the static method. Nickel boride catalyst was prepared following the method by Brown (5). That is, 1.3 grams of nickel acetate were dissolved with distilled water in a flask. The air in the flask was replaced with nitrogen, then 20 ml of 1.0 M sodium borohydride was added and the solution was vigorously stirred. The black precipitate obtained from the solution was washed several times with distilled water, then dried in air. 0.01 gram of the dried precipitate of nickel boride was placed in a quartz ampoule with 1 cc in volume, then the ampoule was evacuated to 10^{-6} Torr and 300 Torr of hydrogen was admitted to reduce the precipitate before it was used for the catalyst test. The temperature of the reduction was 350 °C. The ampoule was evacuated again after the reduction under 10^{-6} Torr for 3 hours, then subjected to the irradiation of neutrons. The irradiation with thermal neutrons was performed in the atomic pile, JRR-2, of the Japan Atomic Energy Research Institute. The aluminum capsule which contained the quartz ampoules was cooled with water during the irradiation. The total neutron flux was 3.2×10^{19} nvt. The catalytic activity tests were carried out after one month when the radioactivity produced by the irradiation had decayed to the safety standard. The ampoule was crushed with an iron rod by the aid of a magnet. The reaction vessel is shown in fig. 1; where, A is the ampoule and B is the iron rod covered with glass, C is the U-tube cooled by dry ice bath. The catalyst was contacted with 15 Torr of the mixture of ethylene and hydrogen (1:1). The rate of the reaction was measured by the decrease of pressure. The temperature of the reaction was between 0° and -60 °C. The BET area of each catalyst was measured by the adsorption of krypton at the

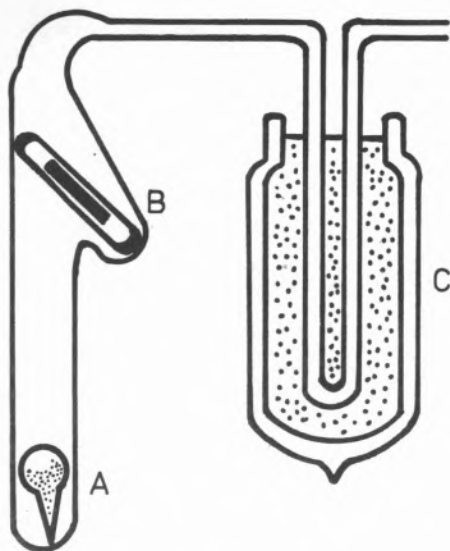


Fig. 1
Reaction vessel

temperature of liquid nitrogen.

The heats of adsorption of hydrogen on both irradiated and unirradiated catalysts were obtained from the adsorption isotherms adopting the Clausius-Clapeyron's equation. The usual static apparatus which has been described elsewhere (10) was used in obtaining the adsorption isotherms. The volume of the reaction vessel used for the adsorption study was 360 cc including a MacLeod gauge and a U-type trap which was placed between the reaction vessel and the pressure gauge. The temperatures of the adsorption were 160, 180, 200 and 220 °C. 0.1 gram of the catalyst was used in every measurement. The reproducibility of adsorption was checked by raising or lowering the temperature of the reaction vessel.

The measurements of the specific magnetization σ of the catalyst using Curie-Chéneveau balance were carried out in order to determine the structural change due to the irradiation. Maximum field was 12000 gauss. The force F acting on the sample in the ampoule was given by $F = m\sigma \frac{\partial H}{\partial x}$, where m is the mass of the sample and H is the field strength, x is the distance. $\frac{\partial H}{\partial x}$ was obtained by calibration with pure nickel, 99.99% in purity. The temperatures of the measurements were 25° and -196 °C.

Nickel acetate used was of extra pure quality. It was furnished by Kanto Chemical Co. Chemically pure grade sodium boron hydride was furnished by Wako Pure Chemical Co. Commercial ethylene and hydrogen were used of the reaction. The former was distilled in vacuum before use. The latter was purified by diffusion through a palladium thimble.

3. RESULTS

The hydrogenation reactions of ethylene on both irradiated and unirradiated catalysts were a first order reaction for hydrogen and a zero order reaction for ethylene irrespective of the temperature of treatment of the catalysts.

Figure 2 shows the relationship between the catalytic activity and

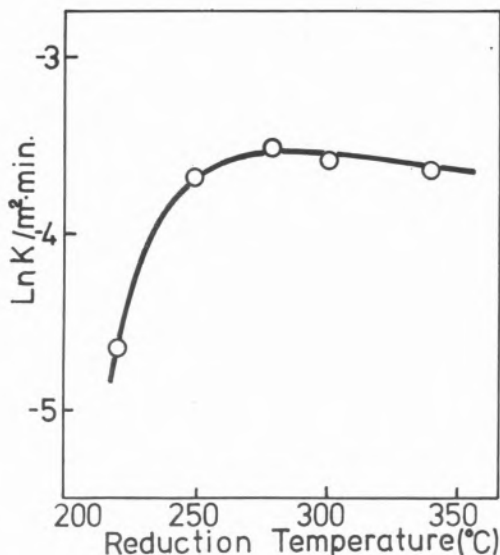


Fig. 2

The dependency of reduction temperature upon the specific activity

the temperature of the reduction of the unirradiated catalyst. The temperature of the reaction in each case was -25 °C. The activity per unit area increased markedly with the increase in the temperature of the reduction up to 250 °C, then became constant in wide region of temperature and decreased with increase in the temperature. Fig. 3 shows the relation between the surface area and the temperature for the unirradiated catalyst. The sintering was carried out for one night under 10^{-6} Torr. The BET area of the irradiated catalyst was $15 \text{ M}^2/\text{g}$ which corresponds to 1/4 that of the unirradiated catalyst.

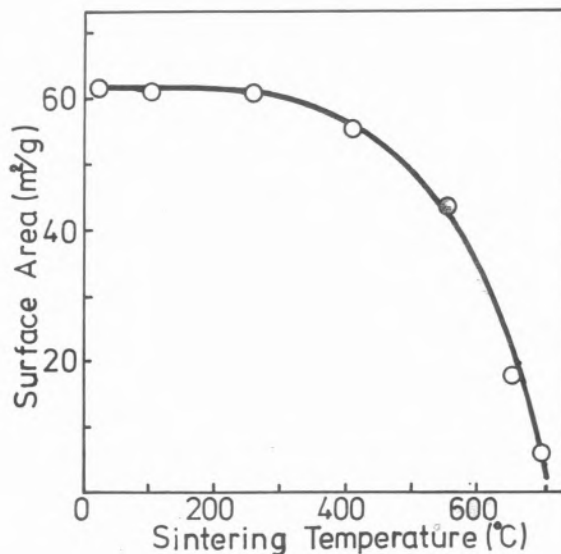


Fig. 3

The dependency of sintering temperature upon the B.E.T. area

Figure 4 shows Arrhenius plots on both unirradiated and irradiated catalysts. The activation energy of the former is 5.7 Kcal and that of the latter is 9.7 Kcal. Unfortunately, no measurement of activity above 0 °C could be made, because the change of pressure due to the reaction became too fast to follow above this temperature. However, these plots indicate that the activity of the irradiated catalyst would become greater than that of the unirradiated catalyst at above 0 °C. Figure 5 shows the Arrhenius plots determined from

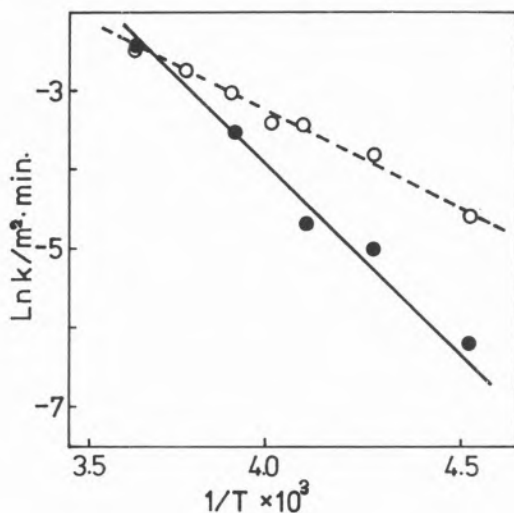


Fig. 4

Arrhenius plots of the hydrogenation reaction on nickel boride catalyst sintered at 350 °C.

—●— irradiation ; ---○--- unirradiation

the unirradiated catalysts which had been sintered at higher temperatures than 350 °C. The aim of this study was to clarify whether the change in the activation energy caused by the irradiation depends upon the structural change due to the momentary temperature rise caused by the nuclear reaction or upon the structural change due to the displacement of the atoms of the catalyst by collision with the energetic fission products. The results indicate that the activity decreased markedly with the increase in the temperature of sintering. However, the activation energy was held constant. Figure 6 shows the activity of the catalyst which had been

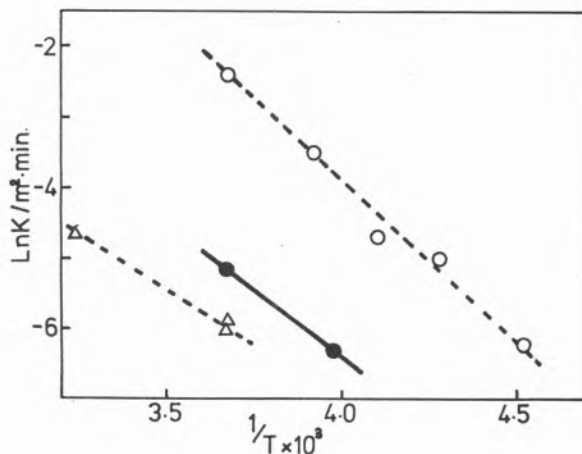


Fig. 6

Arrhenius plots of the hydrogenation reaction on nickel boride catalyst sintered at 650 °C and irradiated with neutrons.

—●— sintered at 650 °C before the irradiation ; ---△--- sintered at 650 °C and unirradiated ; ---○--- sintered at 350 °C and unirradiated

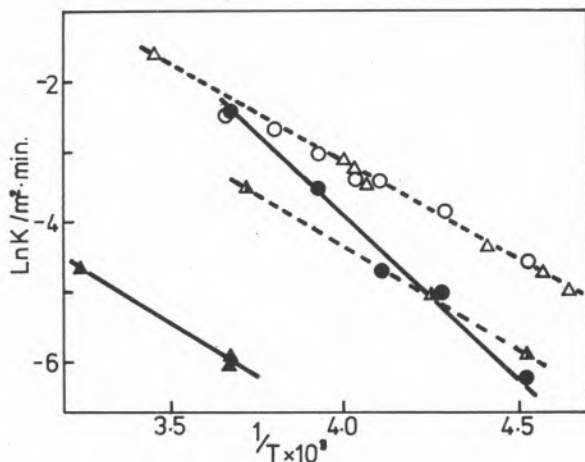


Fig. 5

Arrhenius plots of the hydrogenation reaction on nickel boride catalysts sintered at various temperatures.

○ 350 °C, unirradiation ; △ 400 °C, unirradiation ; ▲ 550 °C, unirradiation ; ▲ 650 °C, unirradiation ; ● 350 °C, irradiation

sintered at 650 °C in the presence of hydrogen for 20 hours, then evacuated and irradiated with neutrons. The activity of this catalyst increased about 3 times that of the unirradiated catalyst, which had been sintered at the same temperature. The activation energy increased and approached that of the irradiated catalyst which had been sintered at 350 °C.

Figure 7 shows the relationship between the molar heat of adsorption of hydrogen and the amount of adsorption. The heat curve became steep with irradiation, especially in the region of small amount of adsorption. The increase in the temperature of sintering for the unirradiated catalyst uniformly lowered the heat curve.

Table 1 shows the specific magnetization of each catalyst. Unexpectedly, all catalysts were ferromagnetic. The specific magnetization was slightly increased by the irradiation. Distinct increase occurred when the temperature of sintering was raised.

The observation of the catalysts by means of X-ray diffraction and electron diffraction did not reveal clearly the lattice constant of nickel boride, neither Ni₂B nor NiB as had been reported by Giner and Rissmann (7). The X-ray diffraction showed that the catalyst was composed of a mixture of nickel and unknown substances with the lattice constant of 1.5 (broad) and 2.56 Å. These lattice constants disappeared with neutron irradiation. The electron diffraction showed that the catalyst was composed of Ni₃B and

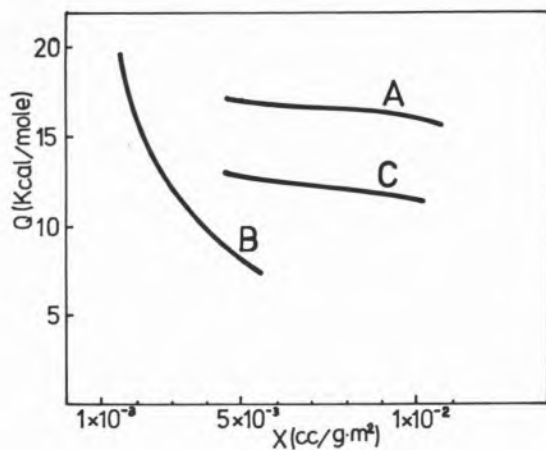


Fig. 7

Heats of adsorption of hydrogen on nickel boride catalysts. A sintered at 350 °C and unirradiated; B sintered at 350 °C and irradiated; C sintered at 400 °C and unirradiated

Table 1
Measurements of specific magnetization (emu)
by Curie-Chéneveau method

Temp. of measurement	Sintered at 350 °C, irradiated	Sintered at 350 °C, unirradiated	sintered at 650 °C, irradiated	Sintered at 650 °C, unirradiated
25 °C	35.5	33.4	37.9	36.3
-196 °C	39.8	37.3	40.1	38.5

H: 120000 e., Range: 100 dyne., $\partial H / \partial X$: 63.2 Oe/cm,
Weight of sample: 0.05 g.

metallic nickel, and the nickel in the catalyst was crystallized more perfectly by the irradiation.

4. DISCUSSION

The irradiation of the thermal neutrons to ^{10}B produces enormous energy, which can cause the scission of about 10^3 times of bondings of nickel, if the calculation is made using the threshold energy of nickel (24 eV), and the cross section of boron (755 barn). Therefore, all nickel atoms in the catalyst have the chance to displace their positions; that is, fresh lattice imperfections would be produced in abundance. The increase in the activation energy of the hydrogenation reaction from 5.7 Kcal to 9.7 Kcal by the irradiation can be attributable to the structural change of the catalyst; that is, the formation of lattice imperfections. In the case of lithium-doped nickel and copper-nickel alloy catalysts, it was found (2) that the catalytic activities were increased by the irradiation, disregarding the

increase in the activation energy. The irradiation of neutrons to the lithium-doped catalysts was made in the capsule cooled by liquid nitrogen. However, the irradiation of the nickel boride catalysts was done by means of water cooling. Therefore, the temperature of nickel boride catalysts would be elevated more than that of the lithium-doped catalysts (1) during the irradiation. The marked decrease in the BET area of nickel boride after the irradiation affords evidence of the temperature rise due to the sintering. The area of the irradiated catalyst corresponds to that of sintered at 600°–650 °C. The catalytic activity of the unirradiated catalyst was changed by the elevation of the temperature of sintering, but the activation energy did not change. However, not only the activation energy but also the catalytic activity approached to those of the irradiated catalyst when the irradiation was carried out after the catalyst was sintered at 650 °C. These findings reveal that the effect of irradiation on structural change is different from that of the heat.

The magnetic property of nickel boride is complicated; that is, Ni_3B is paramagnetic (11), but NiB and Ni_2B are reported as non-magnetic (12). Therefore, the ferromagnetic property of the catalyst should be attributable to nickel which was separated from nickel borides as the results of X-ray diffraction and electron diffraction suggested. Recent study (13) by means of ESCA on nickel boride catalyst showed that the concentration of boron on the surface of the catalyst was very small, less than 1/10 than that of nickel and that the electronic effect of boron to nickel was not recognized. These results suggest that the active sites exist on metallic nickel which disperses in the catalyst, as in the case of the supported and unsupported nickel catalysts. The slight increase in the specific magnetization of nickel boride catalyst caused by the irradiation would depend upon the increase in the amount of metallic nickel and the growth of crystallites of nickel in the catalyst.

The correlation between the heat of adsorption of hydrogen and the amount of adsorption shows that the irradiation caused a marked decrease in the favourable sites for chemisorption; however, it produced strong sites, which are assumed to be fresh lattice imperfections. The heat of adsorption of hydrogen is given as the difference between zero of the potential energy of physical adsorption and the zero point energy of chemical adsorption H_C (14). The intersect of the two potential curves corresponds to the activation energy of the chemical adsorption of hydrogen E_a . The sum of H_C and E_a is the activation energy of desorption E_d .

$$E_d = H_C + E_a$$

In the case of the hydrogenation reaction, the chemisorbed hydrogen transfers to ethylene or half hydrogenated ethylene on the catalyst. If the rate controlling step in the hydrogenation reaction of ethylene is the pulling out of the chemisorbed hydrogen by the adsorbed ethylene, then the greater the H_C , the greater the activation energy of the hydrogenation reaction. If the decrease in favourable sites for the chemisorption of hydrogen is attributable to the rise in temperature due to the nuclear reaction, the Arrhenius plots of the irradiated catalyst would shift upwards if the irradiation were carried out at a lower temperature.

REFERENCES

1. T. TAKEUCHI, D. MIYATANI, K. OKAMOTO, Y. TAKADA, and O. TAKAYASU, «Proc. 5th Intern. Cong. Catalysis», Florida (1972), North Holland, Amsterdam, p. 555.
2. T. TAKEUCHI, D. MIYATANI, Y. TAKADA, and K. OKAMOTO, J. Phys. Chem. 76, 2625 (1972).
3. E. H. TAYLOR, in «Advances in Catalysis» 18, 111 (1968).
4. R. PAUL, P. BUISSON, and N. JOSEPH, Ind. Eng. Chem. 44, 1006 (1952).
5. C. A. BROWN and H. C. BROWN, J. A. C. S., 85, 1003 (1963).
6. C. A. BROWN and H. C. BROWN, *ibid.*, 85, 1005 (1963).
7. J. GINER and E. RISSMANN, J. Catalysis 9, 115 (1967).
8. S. KISHIDA, Y. MURAKAMI, T. IMANAKA and S. TERANISHI, *ibid.*, 12, 97 (1968).
9. T. W. RUSSEL and R. C. HOY, J. Org. Chem. 36, 2018 (1971).
10. T. TAKEUCHI and M. SAKAGUCHI, Bull. Chem. Soc. Japan 30, 182 (1957).
11. R. FRUCHART and A. MICHEL, Compt. Rend. 245, 171 (1957).
12. R. M. BOZORTH, «Ferromagnetism», D. Van Nostrand Co. Inc., New York, p. 305 (1951).
13. Y. OKAMOTO, Y. NITTA, T. IMANAKA and S. TERANISHI, 32nd Japan Chem. Meeting, Preprint 1, 420 (1975).
14. G. C. BOND, «Catalysis by Metals», Acad. Press, London, p. 65 (1962).

DISCUSSION

E. TAYLOR: You attribute the increased activation energy for ethylene hydrogenation to the creation by the radiation of new active sites upon which the reaction occurs. However, you suggest that the original catalytic activity results from small amounts of metallic nickel in the nickel boride. This nickel should still be present after the irradiation, and I would expect it to retain its catalytic activity and its characteristic activation energy for the reaction. I should like to know if I have understood you correctly, and, if so, how this apparent anomaly might be explained.

T. TAKEUCHI: The correlation between the molar heat of adsorption of hydrogen and the coverage (amount of adsorption) became steep with irradiation especially in the region of small coverage. In addition, the increase in the temperature of sintering for the unirradiated catalyst uniformly lowered the correlation. These findings reveal that the irradiation produces strong sites for chemisorption of hydrogen but causes the decrease in the favourable sites which were inherent in the catalyst (surface of nickel). It is also suggested that the destruction of the inherent sites is caused by the heat generated by the nuclear reaction. Resultantly, the activation energy of the hydrogenation reaction is increased by the irradiation, if the rate controlling step in the reaction is the pulling out of the chemisorbed hydrogen by the adsorbed ethylene.

RESUMO

Estudou-se o efeito da irradiação resultante dos produtos de fissão da reacção do $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ sobre a actividade catalítica do boreto de níquel. A irradiação aumentou a energia de activação da reacção de hidrogenação do etileno. O calor de adsorção do hidrogénio para pequenos recobrimentos aumentou grandemente e a magnetização específica subiu levemente com a irradiação. Estes resultados foram interpretados em termos de aumento dos centros de adsorção forte do hidrogénio e diminuição dos centros favoráveis para a reacção catalítica de hidrogenação.

LINERO MANUEL

(Université de Carabobo — VENEZUELA)

JACQUIN YVES

(Institut Français du Pétrole — Rueil — FRANCE)

ETUDE CINÉTIQUE SUR L'HYDROGENATION DU BENZENE ET DU TOLUENE EN PRESENCE D'HYDROCARBURES SULFURES SUR DES CATALYSEURS NICKEL TUNGSTENE ALUMINE

ESTUDO CINÉTICO DA HIDROGENAÇÃO DO BENZENO E DO TOLUENO, NA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS SULFURADOS, SOBRE CATALISADORES DE NÍQUEL TUNGSTÊNIO ALUMINA

L'étude de l'influence de la pression partielle de composé aromatique sur la vitesse d'hydrogénation permet de montrer qu'une équation de vitesse type Langmuir-Hinshelwood, traduisant la saturation de la surface catalytique et la compétition d'adsorption entre le composé aromatique et l'hydrogène sulfuré, rend compte des résultats obtenus en cinétique initiale et en cinétique courante.

1. INTRODUCTION.

Les principaux catalyseurs intervenant dans les opérations de raffinage font appel à l'association des métaux des groupes VIII et VI A (Co, Ni, Mo, W particulièrement); tous sont actifs sous forme sulfurée. Dans cette famille, les catalyseurs nickel-tungstène-alumine occupent une place à part. En effet, cette association particulièrement présente une excellente activité catalytique vis à vis des réactions d'hydrogénation des composés aromatiques. Cette propriété a imposé l'emploi de ces catalyseurs dans les procédés suivants: hydrogénation des kérosènes, production d'huiles blanches et préparation de paraffines alimentaires.

L'étude des propriétés de ces catalyseurs a suscité un certain nombre de travaux parmi lesquels nous citerons ceux de S. Ahuja (2) et plus récemment ceux de R. Voorhoeve et J. Stuver (3-5).

Ahuja a mis en évidence les relations existant entre la composition des catalyseurs et leur activité sur les principales réactions du raffinage: hydrogénation des composés oléfiniques, des composés aromatiques et hydrogénolyse des composés sulfurés. De plus, la cinétique courante des deux premières réactions citées a été précisée. Les résultats ont été interprétés en admettant un ordre courant un par rapport à la pression partielle d'hydrogène d'une part, et par rapport à la pression partielle de l'hydrocarbure réactif d'autre part. Les travaux de Voorhoeve et Stuver (3) ont confirmé ces résultats cinétiques et précisé la nature des sites catalytiques (4) (5). Ceux-ci seraient des atomes de tungstène particuliers possédant un environnement d'atome de soufre incomplet. Dans le sulfure de tungstène WS_2 , chaque atome de tungstène est environné de six atomes de soufre. Pour les sites catalytiques cet environnement serait réduit à 5 ou 4 atomes de soufre. Le rôle des atomes de nickel serait de stabiliser cette configuration. Un modèle élémentaire de cristallites inspiré de la structure cristallographique de WS_2 a permis à Voorhoeve et Stuver de proposer une localisation des sites catalytiques sur les arêtes et les coins des cristallites de sulfure de tungstène. Ces dernières positions seraient particulièrement les sites d'hydrogénation des composés aromatiques alors que tous les sites indistinctement seraient actifs pour l'hydrogénation des composés oléfiniques.

Le travail que nous présentons a été entrepris afin de préciser la cinétique de l'hydrogénation d'hydrocarbures benzéniques sur catalyseurs nickel-tungstène en étudiant, en cinétique initiale, l'influence de la pression partielle du réactif sur la vitesse de réaction. L'objectif plus lointain était d'expliquer les observations de S. Ahuja (2) concernant l'influence de la pression partielle des composés aromatiques en cinétique courante.

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

Deux familles de catalyseurs ont été utilisées dans cette étude, les uns préparés sur support de $8 \text{ m}^2/\text{g}$, les autres sur un support de $62 \text{ m}^2/\text{g}$. Les caractéristiques de ces familles sont rassemblées dans le tableau 1.

Les catalyseurs sont préparés par la technique classique qui consiste en deux imprégnations à sec séparées par une calcination à 350°C . Les sels de départ sont: le métatungstate d'ammonium et le nitrate de nickel de pureté commerciale. Tous les catalyseurs sont calcinés sous air à 550°C pendant 2 heures, puis sulfurés à 350°C par un mélange d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène (3% en volume).

Tous les supports ont été broyés; seule la fraction dont la granulométrie est comprise entre 0,5 et 0,8 mm a été imprégnée. La

Tableau 1

Repere	Surface m ² /g	Volume poreux ml/g	Composition			Utilisés dans les essais relatés Fig n° :
			Ni %	W %	S %	
L 1800	8	0,40	0,17	1,2	0,7	1 2 3 4 5 8 9
L 2600	62	0,35	1,24	14,6	4,4	6 10
HT 865	196	0,47	1,64	15,4	4,7	6
HC 362 Ahuja	197	0,48	1,07	13,4		6

quantité d'oxydes déposés rapportée au mètre carré de surface du support a été maintenue constante dans les différents catalyseurs utilisés, et égale à une valeur courante dans les catalyseurs commerciaux, de manière à obtenir autant que possible le même taux de recouvrement de la surface du support par la phase catalytique.

Les catalyseurs sont testés dans une unité catalytique classique pouvant travailler jusqu'à 60 bars et 400°C. La quantité de catalyseur utilisée était de 10 g dans les essais en cinétique initiale et de 60 g à 80 g pour les essais en cinétique courante. Le schéma de principe de l'unité est analogue à celui déjà décrit (1).

Une étude préliminaire nous a permis de nous assurer que le flux d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré sortant du séparateur atmosphérique n'entraînait pas de perte d'hydrocarbures. Ceux-ci ont donc été dosés par chromatographie en phase gazeuse dans la phase liquide uniquement. Toutes les analyses ont été faites avec introduction d'un étalon interne dans le mélange à doser. Pour définir la conversion d'un hydrocarbure au cours d'un essai nous avons utilisé la définition suivante de la conversion, dans le cas du benzène, par exemple :



$$x = \frac{\text{concentration de : (cyclohexane + méthylcyclopentane formés)}}{\text{concentration de (benzène restant + cyclohexane + méthylcyclopentane)}}$$

Toutes les concentrations sont exprimées en moles par litre.

Cette méthode définit la conversion à partir de l'analyse d'une recette, elle évite surtout d'avoir à faire les corrections dues aux changements de densité entre charge et recette.

Afin de produire dans le réacteur l'hydrogène sulfuré nécessaire à notre étude, on ajoute une quantité de diméthylsulfure constante équivalente à 0,5 % en poids de soufre dans la charge. Un essai préliminaire nous a montré que dans des conditions moins sévères que celles de nos essais tout le diméthylsulfure est décomposé.

Une première série d'essais nous a montré que dans les conditions de travail précisées (fig. 1), la relation

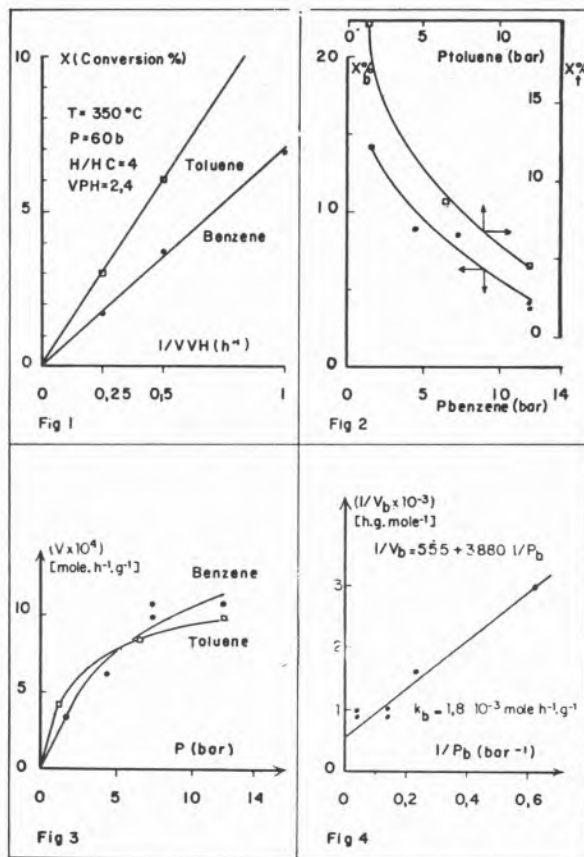
$$x_A = \frac{\partial A}{CA_0} \cdot \frac{1}{VPH}$$

valable pour un réacteur différentiel est bien vérifiée (fig. 1).

∂A — représente la vitesse de réaction du composé A en mole par heure et par gramme de catalyseur ;

CA_0 — représente la concentration du réactif dans la charge en mole par litre ;

VPH — représente le débit de charge en millilitre par heure et par gramme de catalyseur.



3. ESSAIS EN CINETIQUE INITIALE. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DU BENZENE SUR LA VITESSE D'HYDROGENATION; COMPARAISON AVEC L'HYDROGENATION DU TOLUENE

Pour réaliser ces essais on a maintenu constantes les conditions de fonctionnement du réacteur indiquées (fig. 1); la charge de celui-ci était constituée de benzène dilué dans l'heptane dans des proportions qui variaient à chaque essai, afin de faire varier la pression partielle du réactif dans une large gamme: (1,6 à 12 bars). Les résultats obtenus à la suite des essais réalisés avec du benzène, puis avec le toluène sont indiqués (fig. 2). La figure 3 indique l'évolution des vitesses de ces deux réactions en fonction de la pression partielle de réactif.

On observe en-dessous de 3 bars une évolution quasi linéaire de la vitesse avec la pression de réactif, ce qui traduit le fait que la surface catalytique n'est pas saturée par le réactif qui s'adsorbe proportionnellement à sa pression partielle.

Lorsque la pression partielle du composé aromatique devient plus forte la vitesse tend à devenir indépendante de la pression partielle. La vitesse d'hydrogénation du benzène devient alors supérieure à celle du toluène réagissant à la même pression partielle comme l'avait remarqué Lozovoi (6) avec un catalyseur au sulfure de tungstène. Pour rendre compte quantitativement de ces observations nous avons essayé d'appliquer à nos résultats l'équation cinétique de Langmuir-Hinshelwood qui rend compte d'une saturation de la surface par le réactif, et de la compétition d'adsorption entre l'hydrogène sulfuré et l'hydrocarbure aromatique. Dans le cas du benzène la relation

s'écrit :

$$\vartheta B = k_B b_B \frac{P_B}{1 + b_B P_B + P_S b_S} \quad (11)$$

k , b , P , représentent : la constante de vitesse de réaction, le coefficient d'adsorption et la pression partielle. Les indices B, T, S, se rapportent au benzène, toluène et à l'hydrogène sulfuré. L'adsorption des produits de réaction et de l'heptane est négligeable. Les travaux antérieurs (2) ont montré que dans des conditions de température et de pression voisines de celles de ces essais la vitesse était proportionnelle à la pression partielle d'hydrogène. On devrait donc écrire la relation (11) sous la forme :

$$\vartheta B = k_B b_B \frac{P_B P_{H_2}}{(1 + b_B P_B + P_S b_S + P_{H_2} b_{H_2})^2}$$

On devrait alors observer en faisant varier les valeurs de P_B , et P_{H_2} une valeur maximum de la vitesse. Ceci n'a été observé ni pour l'hydrogénation du toluène entre 10 et 60 bars, ni pour celle du naphthalène en phase liquide entre 10 et 80 bars. Tout se passe comme si l'hydrogène n'entrait pas en compétition avec les autres réactifs. On utilisera donc la relation (11) en incluant par convention la fonction rendant compte de l'influence de l'hydrogène dans la constante de vitesse k .

L'équation (11) peut être linéarisée sous la forme classique :

$$\frac{1}{\vartheta B} = \frac{(1 + P_S b_S)}{k_B b_B} \frac{1}{P_B} + \frac{1}{k_B} \quad (12)$$

Les relations entre $1/\vartheta$ et $1/P$ pour le benzène et le toluène apparaissent figures 4 et 5. Les valeurs des pentes et ordonnées à l'origine ont été déterminées après ajustement par la méthode des moindres carrés. L'exploitation de ces valeurs permet la détermination des grandeurs suivantes :

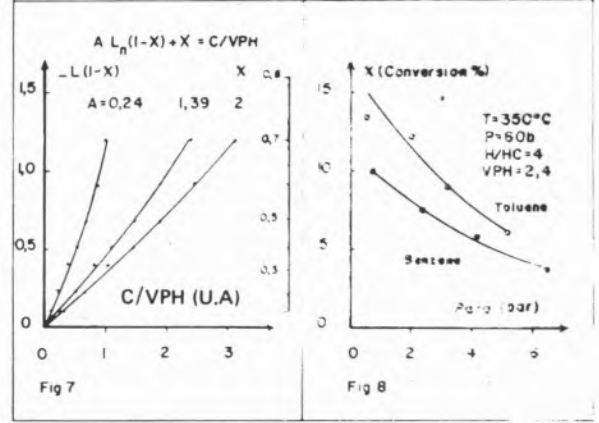
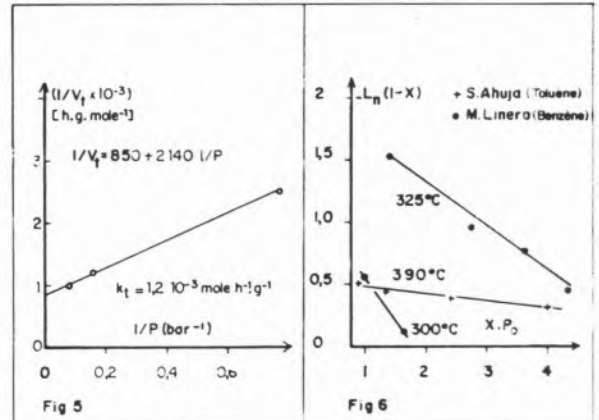
$k_B = 0,0018 \pm 0,0002 \text{ mole h}^{-1}\text{g}^{-1}$	$T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$
$k_T = 0,0012 \pm 0,0002 \text{ mole h}^{-1}\text{g}^{-1}$	$P_{H_2} = 48 \text{ bars}$
$\frac{b_T}{b_B} = 2,8$	$Ni - W - S / Al_2O_3$
$\frac{1 + b_S P_S}{b_B} = \# 7$	$Ni = 0,17\% W = 1,2\% S = 0,7\%$
	$S = 8 \text{ m}^2/\text{g} \quad V_{PT} = 0,4 \text{ ml/g}$

4. ESSAIS D'HYDROGENATION DU BENZENE A FORTE CONVERSION. INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE BENZENE

Des essais à forte conversion ont été réalisés pour vérifier, dans ces conditions, les relations cinétiques établies en vitesse initiale. Le catalyseur utilisé a une surface de $62 \text{ m}^2/\text{g}$ (voir tableau 1). L'intégration de la formule classique $NAO dx_A = \vartheta A dm$ qui exprime la relation entre: NAO le débit de réactif à l'entrée du réacteur (en mole par heure) la conversion X_A , la vitesse ϑA et la masse de catalyseur, conduit à la relation suivante si l'on utilise pour ϑ la relation (11) :

$$\ln \frac{1}{(1 - XB)} + \frac{b_B P_{B0}}{1 + P_S b_S} x_B = \frac{C}{VPH} \quad (13)$$

avec $C = k_B \cdot \frac{b_B}{1 + b_S P_S} \cdot P_T \cdot \frac{M}{d(1 + \alpha)}$



P_T est la pression totale (en bar); M le poids moléculaire moyen de la charge liquide; d la densité de charge; α le rapport hydrogène-hydrocarbure en mole.

Si l'expression de vitesse utilisée en cinétique initiale reste valable à forte conversion on doit observer une relation linéaire entre $\ln(1/(1-XA))$ et $P_{A0} X$. C'est effectivement ce que l'on observe avec le benzène dans les conditions suivantes: ($P = 60$ bars, $H/HC = 4, 0,5\% S$, $VPH = 1,25$), $T = 325 \text{ }^\circ\text{C}$ catalyseur L.2600; $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ catalyseur HT.865. Les résultats sont indiqués dans la figure 6, on y a également représenté les résultats obtenus par S. Ahuja (1) (p. 79, tableau 24) au cours de l'hydrogénation du toluène dans les conditions suivantes (catalyseur HC.362, $P = 60$ bars, $T = 390 \text{ }^\circ\text{C}$, $VPH = 4, 0,19\% S$, $H/HC = 2$). La pente des droites obtenue (figure 6) permet de calculer $\frac{b_B}{1 + P_S b_S}$. On observe

que cette valeur diminue quand la température augmente, ce qui traduit le fait que les composés aromatiques se désorbent plus vite que les composés sulfurés.

Pour mettre en évidence l'influence du temps de contact sur la conversion il est préférable de modifier l'expression (13) qui peut s'écrire dans le cas particulier du benzène non dilué dans l'heptane :

$$\frac{1 + b_S P_S}{P_{B0} b_B} \ln(1/(1-X)) + X = \frac{C'}{VPH} \quad C' = \frac{k_B M}{d}$$

Nous avons calculé à partir des valeurs de $\frac{b_B}{1 + b_S P_S}$ obtenues (figure 6) et pour $P_B = 12$ bars, les valeurs de C'/VPH correspondent à des conversions comprises entre 0,1 et 0,7, puis nous avons

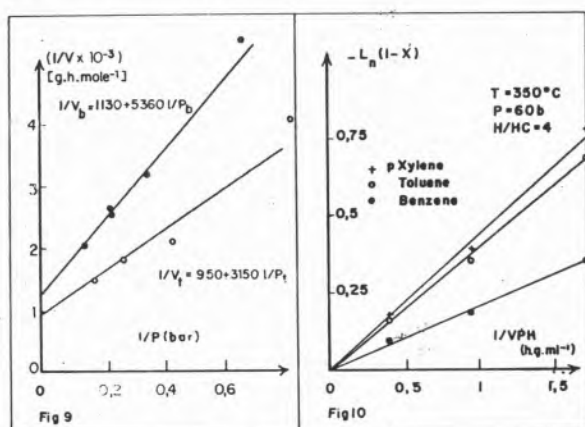
porté (figure 7) $\ln(1/1-X)$ en fonction de C'/VPH . On observe que les courbes obtenues sont assimilables à des segments de droites; et, si l'on se limite à des conversions inférieures à 0,45, les points semblent vérifier la relation $\ln(1/1-X) = \frac{C''}{VPH}$ que l'on aurait obtenue en supposant $\vartheta_B = k_B b_B P_B$ (ordre un). Cette observation montre bien que l'observation expérimentale d'une relation linéaire entre $\ln(1/1-X)$ et le temps de contact ne permet pas de conclure quant à la forme de l'expression de vitesse ou à l'ordre de la réaction. Remarquons enfin que lorsque X devient négligeable devant $\ln(1/1-X)$ la valeur C' de la pente n'est directement comparable à k .

5. REACTIONS DES COMPOSES AROMATIQUES EN COMPETITION

L'étude en cinétique initiale des conversions du benzène et du toluène réagissant en mélange en fonction de la pression partielle de chacun de ces composés (figure 8) a été réalisée sur un catalyseur à faible surface ($8 \text{ m}^2/\text{g}$). La relation III modifiée pour tenir compte de la compétition d'adsorption entre benzène et toluène rend compte des résultats ainsi que l'on peut le voir sur la figure 9 qui représente les résultats de la linéarisation suivant l'expression :

$$\frac{1}{\vartheta_B} = \frac{1 + P_S b_S}{b_B} \cdot \frac{1}{k_B} \cdot \frac{1}{P_B} + \frac{1}{k_B} \left(1 + \frac{k_T b_T}{k_B b_B} \right)$$

La complexité de cette expression rend difficile son exploitation pour obtenir des valeurs numériques de k et b . On peut remarquer cependant que le rapport des valeurs des pentes (fig. 9) permet de calculer la sélectivité définie par $S_{T/B} = k_T b_T / k_B b_B$. On obtient $S_{T/B} = 1,70$. Dans le cas du réacteur différentiel, la valeur de la sélectivité est obtenue par le rapport des conversions $S_{T/B} = x_T / x_B$. L'exploitation des résultats (fig. 1) donne ainsi une valeur identique ($S_{T/B} = 1,7$).



Pour compléter cette étude nous avons réalisé des essais de compétition entre les 3 composés aromatiques: benzène-toluène-p.xylène, à différents temps de contact. Ainsi que le laissent prévoir les valeurs de $(b_B / 1 + P_S b_S)$ déjà déterminées, on observe une relation linéaire expérimentale entre $\ln \frac{1}{1-X}$ et $1/VPH$ (fig.

10). Les résultats obtenus à faible conversion permettent de calculer $S_{T/B} = 1,79$ et $S_{X/T} = 1,01$. L'ordre des réactivités ainsi obtenu est en accord avec celui obtenu par Lozovoi pour le sulfure de tungstène (6). Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse suivant laquelle les sites catalytiques seraient certains atomes de tungstène.

5. CONCLUSION

Nous avons montré que les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'hydrogénation du benzène puis du toluène sur des catalyseurs $\text{Ni-W-Al}_2\text{O}_3$ en atmosphère hydrogène-hydrogène sulfuré peuvent être interprétés par une équation de vitesse type Langmuir-Hinshelwood, traduisant une compétition d'adsorption entre le composé aromatique et l'hydrogène sulfuré. L'hypothèse proposée rend compte des résultats obtenus non seulement en cinétique initiale mais aussi à forte conversion. Le modèle utilisé permet le calcul des constantes de vitesse k et du rapport des coefficients d'adsorption. La forme intégrée de l'équation de vitesse, et les valeurs déterminées pour les différents coefficients, expliquent pourquoi on observe fréquemment une relation linéaire entre $\ln \frac{1}{1-X}$ et temps de contact. L'existence d'une telle relation ne

permet pas de tirer de conclusions concernant l'ordre de réaction et la forme de l'équation de vitesse. Ces informations peuvent être obtenues sans ambiguïté par l'étude de l'influence de la pression partielle du réactif sur la conversion.

La relation proposée pour l'équation de vitesse peut être généralisée au cas de plusieurs aromatiques réagissant en mélange. Il convient alors de tenir compte de la compétition d'adsorption entre les différents composés aromatiques. L'ordre des réactivités est le même que celui observé par Lozovoi sur du sulfure de tungstène.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. LINERO, Thèse 3ème cycle, Paris (1974).
2. S. AHUJA, Thèse, Paris (1968).
S. AHUJA, M. DERRIEN, J. F. LE PAGE, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 9, 272 (1970).
3. R. J. H. VOORHOEVE, J. C. H. STUIVER, J. of Catalysis, 23, 228-235 (1971).
4. R. J. H. VOORHOEVE, J. C. H. STUIVER, J. of Catalysis, 23, 235-242 (1971).
5. R. J. H. VOORHOEVE, J. C. H. STUIVER, J. of Catalysis, 23, 243-52 (1971).
6. A. V. LOZOVOI, S. A. SENYAVIN, A. B. VOL'EPSHTEIN, Zhur. Priklad. Khim., 28, 175-84 (1955).

RESUMO

O estudo da influência da pressão parcial de compostos aromáticos sobre a velocidade de hidrogenação permite mostrar que uma equação de velocidade do tipo Langmuir-Hinshelwood, baseada na saturação da superfície catalítica e na competição de adsorção entre o composto aromático e o hidrogénio sulfurado, correlaciona os resultados obtidos quer em cinética inicial quer em cinética corrente.

DISCUSSION

M. BOUDART : It is always desirable to compare one's own results to those of others. Have you compared your rates to those of Voorhoeve et al. for the same reaction on similar catalysts? Even an order of magnitude estimate would be helpful.

Y. JACQUIN : A direct comparison of the rate constants we have determined with those obtained by other authors, and in particular with those determined by Voorhoeve and al. (3) for the reaction of benzene in the presence of a nickel-tungsten catalyst, is not easy to make. Indeed, up to now, various authors have assumed that the hydrogenation reaction of benzene in the presence of hydrogen sulfide follows a simple law illustrating a first order with regard to benzene. This assumption has been based on the observation of a linear relation between $-\ln(1-X)$ and $1/VPH$ (W/F according to Voorhoeve's notations).

Research on the influence of benzene partial pressure on the rate of reaction has enabled us to show that the assumption of a first order cannot be retained. The overall experimental results obtained, with both initial kinetics and at high conversion, are interpreted by using a rate equation of the Langmuir type, which expresses the saturation of the surface by the reactant and an adsorption competition between the aromatic compound and the hydrogen sulfide which is strongly adsorbed on the catalytic surface area. We have also shown that this latter phenomenon explains the linear relation observed experimentally by different authors and by ourselves between $-\ln(1-X)$ and $1/VPH$.

Despite fundamental differences with regard to the interpretation of the results observed, it is interesting, as you suggest, to try to make a comparison between findings. The only data that are sufficiently complete for doing the calculations implied by this comparison have to do with the BASF supported catalyst.

The operating conditions for two series of tests are as follows :

Voorhoeve (3)		Linero-Jacquin	
$P_t = 48 \text{ b}$	$P_{H_2} = 46.7 \text{ b}$	$P_t = 60 \text{ b}$	$P_{H_2} = 48 \text{ b}$
$P_{HC} = 1.33 \text{ b}$	$P_{H_2S} = 0.03 \text{ b}$	$P_{HC} = 12 \text{ b}$	$P_B = 1.6 \text{ to } 12 \text{ b}$
			$P_{H_2S} = 0.17 \text{ b}$
$T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	
Catalyst	$S = 143 \text{ m}^2/\text{g}$		$S = 8 \text{ m}^2/\text{g}$

In the specific case of a differential reactor, it can easily be shown that the slope of the straight line $X = f(1/VPH)$ is $k_1 p_1$, in the Voorhoeve assumption and according to his nomenclature, and

$$\frac{k_B b_B}{1 + b_B p_B + P_S b_S} \cdot P_B \text{ in our assumption. The approaching of}$$

these two relations shows that k_1 , Voorhoeve's rate constant, is very different from the rate constant k_B that we found. However, from our results given in table 1, it is possible to estimate the value that we obtain for k_1 , provided the $b_B p_B$ is neglected before $P_S b_S$. This is entirely justified under the conditions corresponding to Voorhoeve's tests (low P_B). We obtain respectively (using the value $k_1 = 4 \text{ ml g}^{-1} \text{ hr}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ taken from (3) fig. 4 and relating it to the system of units used) :

$$k_1 = 3.15 \cdot 10^{-4} \text{ mole (m}^2 \text{ hr atm)}^{-1} \frac{k_B b_B}{1 + P_S b_S} = 3.25 \cdot 10^{-5} \text{ mole g}^{-1} \text{ hr}^{-1}$$

The difference results from the difference in the hydrogen sulfide partial pressure in the tests. Actually, if the adsorption of hydrogen sulfide is judged to be preponderant, $k_B b_B / b_S$ can then be calculated in both cases. We obtain respectively $9.8 \cdot 10^{-6}$ and $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ mole (hr m}^2)^{-1}$. The agreement is satisfactory with regard to the approximations made, and to the probable difference in nature between the two supports used for preparing the catalysts.

In the case of supported catalysts, we may wonder whether it is permissible to relate the constant to the BET surface area of the catalyst which is probably appreciably different from the surface area of the active phase. In the case at hand, the fact that the BASF catalyst and the one we used have approximately the same metal contents per square meter justifies the use of this operation so as to correct the effect of the differences in surface area.

A. H. HERNANDEZ

S. VIC BELLON

Centro de Investigación ENPETROL

Madrid

ESPAÑA

HIDROGENACION DE GASOLINAS DE PIROLISIS

Estudios sobre el catalizador

HYDROGENATION OF PYROLISIS GASOLINE

Studies on the catalyst

En el presente trabajo se estudian la influencia del tratamiento inicial (activación) con hidrógeno de catalizadores que utilizan níquel como elemento activo, depositado sobre diferentes soportes, en la actividad resultante para la saturación de hidrocarburos de tipo olefínico y aromático, normalmente contenidos en gasolinas procedentes de steam-cracking.

Por otra parte se estudia el efecto de sustancias precursoras de gomas sobre la actividad del catalizador utilizados a nivel de planta piloto.

1. INTRODUCCION

La producción de olefinas por cracking térmico de hidrocarburos ha experimentado en los últimos años un gran incremento como consecuencia de la importancia cada vez mayor de la industria petroquímica. Este incremento se ha reflejado en la construcción de nuevas plantas y en el aumento de capacidad de las mismas. En la tabla 1 se indica el emplazamiento y capacidad en etileno de las

Tabla 1

Plantas de etileno en España

LOCALIZACION	CAPACIDAD (Tm/año)	ESTADO ACTUAL
PUERTOLLANO	60.000	SERVICIO
PUERTOLLANO	220.000	SERVICIO
TARRAGONA	375.000	EN CONSTRUCCION
TARRAGONA	70.000	EN SERVICIO
TARRAGONA	375.000	PROYECTO
HUELVA	350.000	PROYECTO
HUELVA	470.000	PROYECTO

plantas actualmente existentes en España, junto con las instalaciones en construcción o en proyecto.

La economía de una planta de steam-cracking de hidrocarburos ha dejado de estar ligada únicamente a la producción de etileno y depende cada vez más de la utilización de los coproductos obtenidos (propileno, butadieno, fracción C₄, gasolina).

La cantidad y calidad de gasolina obtenida es función de la severidad de tratamiento y tipo de alimentación a los hornos no pudiendo ser utilizada directamente como combustible, debido al elevado contenido en productos inestables, por lo que resulta necesario someterla a un proceso de refinado con hidrógeno.

Un catalizador adecuado para este proceso de hidrogenación deberá ser suficientemente activo a temperatura no muy elevada y selectivo para no hidrogenar olefinas con la consiguiente pérdida de número de octano y aumento del consumo de hidrógeno.

Los catalizadores empleados normalmente utilizan níquel depositado sobre sílice, alúmina o sílice-alúmina que permiten trabajar a baja temperatura durante la hidrogenación, siendo necesario activarlos previamente en corriente de hidrógeno a temperatura netamente superior a la de proceso.

En este artículo se ha estudiado la influencia del tratamiento inicial del catalizador sobre la superficie de metal útil y actividad para hidrogenación de dobles enlaces de tipo olefínico y aromático.

2. INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL SOPORTE SOBRE LA SUPERFICIE ACTIVA

En la figura 1 se encuentran los resultados obtenidos utilizando soportes de diferente naturaleza química alúmina, sílice, sílice-magnesio preparados por un mismo procedimiento. Puede observarse que la superficie activa del catalizador resultante para unas mismas condiciones de activación es diferente y por otra parte el óptimo se alcanza a distinta temperatura. Este mismo fenómeno se observa cuando se pasa de una alúmina a otra con diferente grado de pureza.

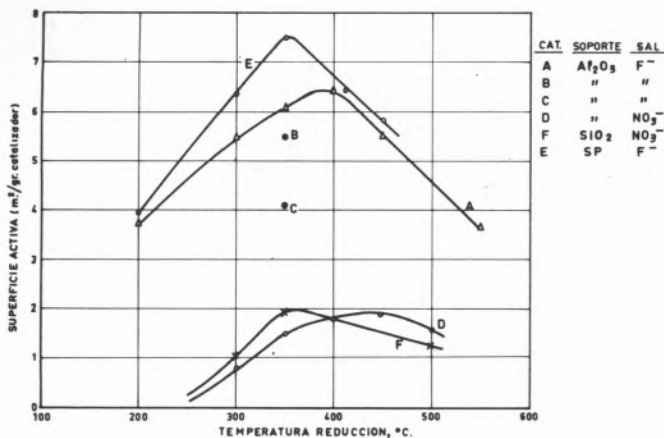


Fig. 1

Efecto del soporte sobre la reducción

La diferente reducibilidad cuando se pasa de un soporte a otro se muestra en la figura 2 donde puede observarse que aquel que utiliza sepiolita como soporte se reduce más rápido que el que utiliza alúmina.

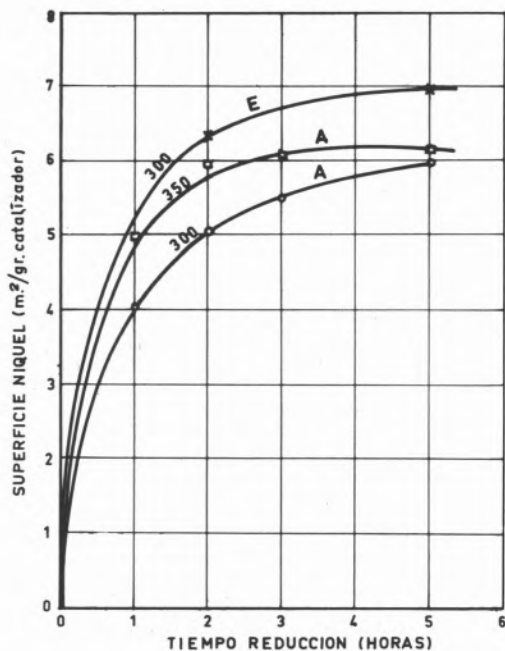


Fig. 2

Velocidad de reducción

3. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REDUCCION SOBRE LA SUPERFICIE ACTIVA

La reducción se ha efectuado en corriente de hidrógeno a presión atmosférica durante tres horas y puede observarse en la figura 1 que en función de la temperatura empleada en la misma se alcanza

diferentes valores de la cantidad de hidrógeno quimisorbido por gramo de catalizador. A una temperatura de 400 °C se alcanza el máximo de esta superficie y disminuye para temperaturas superiores, lo cual puede interpretarse como un fenómeno de recristalización del níquel depositado sobre el catalizador.

Por otra parte puede observarse en la figura 3 que existe un cierto paralelismo entre la cantidad de hidrógeno quimisorbido y la actividad del catalizador para hidrogenación de ciclohexano y benceno.

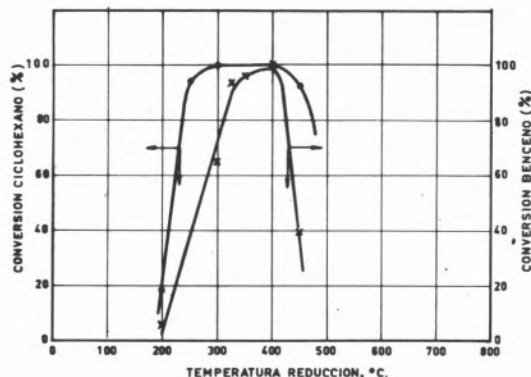


Fig. 3

Efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad Cat. A

4. ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

Utilizando como alimentación gasolina procedente de pirólisis, cuyas características se encuentran en la tabla 2, se ha desarrollado una ecuación cinética en planta piloto.

Tabla 2

Características alimentación
(Gasolina de pirólisis)

ALIMENTACION	1	2
DENSIDAD 15,6 / 15,6	0,7934	0,7886
INDICE DIENOS UOP- 326	32	32
NUMERO DE BROMO, ASTM-D-1159	66	64
GOMAS ACTUALES, ASTM-D-381	286	10
AZUFRE, ASTM-D-1266, ppm	375	359

La velocidad de reacción se ha definido como la variación del índice de dienos en función del tiempo, calculándose el orden de reacción respecto al hidrógeno y diolefinas así como la energía de activación, que resultó ser de 12,5 kcal/mol.

Utilizando dicha expresión de velocidad de reacción se ha determinado el índice de actividad de los catalizadores y en la figura 4 se ha correlacionado dicho valor con la superficie activa de los mismos, encontrándose que existe una buena correlación para aquellos catalizadores que se ha seguido un mismo procedimiento de preparación.

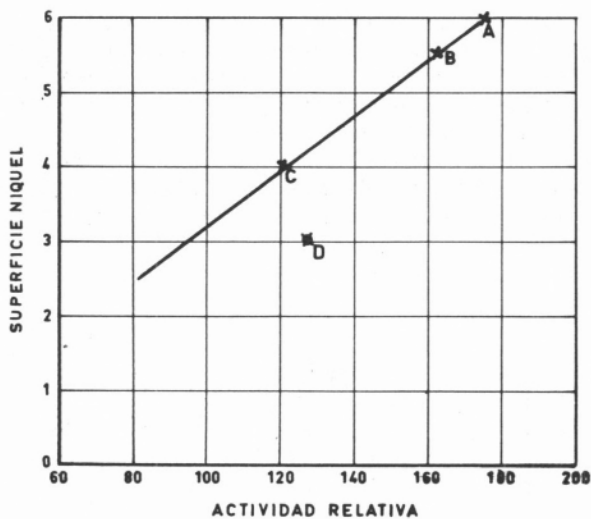


Fig. 4
Actividad relativa

5. ENSAYO DE VIDA EN PLANTA PILOTO

Con el catalizador seleccionado se ha efectuado un ensayo de vida en planta piloto a una presión de 15 kg/cm² utilizando una alimentación con un alto contenido en gomas con objeto de acelerar el ensayo.

Los resultados que se muestran en la figura 5 indican que al disminuir el contenido en gomas de la alimentación el catalizador se muestra más activo.

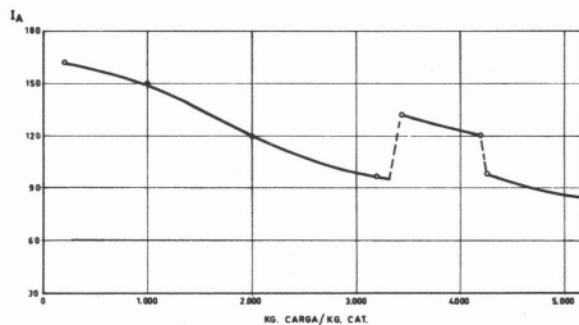


Fig. 5
Ensayo de vida acelerado
Catalizador A

La selectividad del catalizador a lo largo del ensayo ha sido aceptable pues se produce una conversión máxima de las olefinas del orden del 27% y un descenso del índice de octano Research máximo de 1,5 unidades.

F. DOMINGUEZ VEGA

A. H. HERNANDEZ

J. INSA MONESMA

J. SANCHEZ CABA

Centro de Investigación ENPETROL
Madrid
ESPAÑA

REFINO DE PARAFINAS POR HIDROGENACION CATALITICA

WAX REFINING BY CATALYTIC HYDROGENATION

Con objeto de sustituir los métodos convencionales de purificación de parafinas procedentes de crudo de petróleo, que utilizan como agente de refino ácido sulfúrico dando lugar a problemas de contaminación y a pérdidas de rendimiento, se ha desarrollado un procedimiento de hidrogenación catalítica para el refino de dichas materias.

Se describen las etapas seguidas, a nivel de planta piloto, para el desarrollo de este proceso y se establecen las bases para la instalación de una unidad industrial capaz de tratar una amplia gama de alimentaciones que incluye parafinas macro, semimicro y microcristalinas.

Se hace referencia a los ensayos efectuados sobre el catalizador en cuanto a actividad, selectividad y envejecimiento, así como a la calidad de los productos obtenidos.

1. INTRODUCCION

Se conocen con el nombre de parafinas y ceras de petróleo a los hidrocarburos de tipo parafínico, obtenidos como subproductos en el refino de aceites lubricantes.

Estos productos poseen una coloración pardo-amarillenta, debido fundamentalmente a la presencia de compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno en pequeñas proporciones, y compuestos aromáticos. Por otro lado, los compuestos indicados inestabilizan el color de las parafinas frente a las radiaciones ultravioletas.

Para evitar estos inconvenientes las parafinas se someten a diversos procedimientos de refino que eliminan las impurezas mencionadas, ampliando sus posibilidades de utilización, consiguiéndose que sean aptas incluso en la industria de la alimentación.

El proceso de hidrorrefino debe realizarse en condiciones de operación seleccionadas para que se produzcan las reacciones deseadas: hidrogenólisis de compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno, e hidrogenación de olefinas y aromáticos; evitando simultáneamente las reacciones de hidrocracking e isomerización de hidrocarburos.

Este proceso presenta, con relación al refino convencional con ácido y tierra, importantes ventajas:

- Mayor rendimiento en producto refinado.
- Ausencia de contaminación.
- Operación continua.
- Mayor versatilidad en cuanto a tratamiento de cargas (permite obtener parafinas microcristalinas de calidad alimentaria).

2. SELECCION DEL CATALIZADOR

En una primera fase se estudió el efecto del soporte (porosidad y tamaño de partícula fundamentalmente) sobre la actividad de dos series de catalizadores de Ni-Mo y Ni-W, obteniéndose como resultado de estos trabajos que la actividad hidrogenante disminuye considerablemente para tamaños de partícula superiores a 3 mm (diámetro de los extruidos).

Por otra parte al comparar dos catalizadores, uno de ellos de Ni-Mo y el otro de Ni-W, de igual tamaño de partícula, con un mismo soporte y con una concentración similar en metales, se ha comprobado que

Tabla 1

Comparación de catalizadores de Ni-Mo y Ni-W

CATALIZADOR	A	B	A	B	A	B
CONDICIONES EXPERIMENTALES						
Presión, kg/cm ²	140		100		100	
Temperatura, °C	350		350		310	
Velocidad espacial, v/vxh	0,5		0,5		0,5	
Relación H ₂ /carga, vol/vol	500		500		500	
RESULTADOS EXPERIMENTALES						
Color Saybolt, ASTM-D-156	> +30	+21	+26	+18	-14	<-16
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	no pasa
Unidades en que se incrementa el contenido de aceite	0,05	0,8	0,10	1,2	0,05	0,05
Incremento en penetración a 25 °C, 1/10 mm	1	6	2	1	41	1

A: Ni-W

B: Ni-Mo

al utilizar Ni-W se obtiene una mayor actividad hidrogenante y una mayor selectividad, que se reflejan en que para unas mismas condiciones de operación se obtiene mejor color en el producto hidrogenado y durante la hidrogenación se producen incrementos en aceite inferiores (tabla 1).

Los restantes estudios realizados para el desarrollo de un proceso de hidrorrefino (tratamientos de cargas de diferente naturaleza, ensayo de vida, etc.) se han efectuado con el catalizador de Ni-W designado con la letra A.

3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PROCESO SOBRE LA CALIDAD DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Para el desarrollo de este proceso se han estudiado parafinas de los tipos macro, semimicro y macrocristalinas, algunas de las cuales se reflejan en la tabla 2.

Tabla 2

Características de las alimentaciones y productos refinados

	PWS		PNW		PWH		PWC-II		PHNH-115	
	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R
1. Color, ASTM-D-1500	L 1	-	L 2	-	L 3, 5	-	L 4	-	L 5	-
2. Color, Saybolt, ASTM-D-156	-	+ 30	-	+ 30	-	+ 30	-	+ 30	-	+ 28
3. Densidad 70/4 °C	0,768	0,767	0,783	0,782	0,793	0,793	0,797	0,796	0,802	0,799
4. P. congelación, ASTM-D-938, °C	50	50	61	61	65	65	66	66	70,5	70,0
5. Viscosidad, 210 °F, cSt	3,47	3,40	4,89	4,80	6,41	6,37	6,91	6,80	11,97	11,76
6. Penetración, 25 °C, ASTM-D-1321, 1/10 mm	13	15	15	17	19	20	15	17	27	28
7. Azufre, UOP-357-64, PPM	65	2	163	4	207	5	306	6	4	1
8. Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	no pasa	pasa	no pasa	pasa	no pasa	pasa	no pasa	pasa	-	-
9. Absorbidad UV, ASTM-D-2008, 290 nm	0,019	0,004	0,030	0,004	0,058	0,009	0,110	0,011	0,068	0,003
10. Ensayo USFDA	no pasa	pasa	no pasa	pasa	no pasa	pasa	no pasa	pasa	no pasa	pasa
11. Acidez, ASTM-D-721, μ spes	0,17	0,22	0,26	0,30	0,43	0,49	0,42	0,50	1,24	1,47

C = Carga R = Producto hidrogenado

Como puede observarse en la citada tabla las características físicas de la alimentación permanecen prácticamente inalterables durante la hidrogenación. Por ello, las variables de proceso se han correlacionado con el color, el contenido en aceite y el ensayo de sustancias carbonizables, características que varían sensiblemente durante el refino.

3.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Como puede observarse en las figuras 1, 2 y 3 la temperatura es la variable que mayor influencia ejerce sobre el color del producto hidrogenado.

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre las sustancias carbonizables del producto, característica ligada al grado de hidrodesulfuración e hidrodesaromatización producido y a la intensidad del cracking, en la figura 1 se observa que a bajas temperaturas las reacciones de hidrogenación indicadas no son suficientes para eliminar aquellos componentes que reaccionan con el ácido SO_4H_2 , provocando un deficiente resultado en el ensayo mencionado. A altas temperaturas la hidrodesulfuración y desaromatización son prácticamente completas, pero los productos de cracking producidos en estas condiciones, aún siendo muy bajo su porcentaje, son susceptibles al ataque ácido y, en consecuencia, las

parafinas no satisfacen la citada prueba. Existe pues, una zona de temperatura óptima perfectamente delimitada, en la que debe trabajarse, que se sitúa entre los 300 y 350 °C para una presión de 100 kg/cm² y 0,5 de v/vxh.

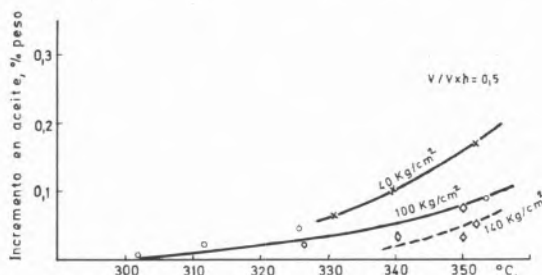
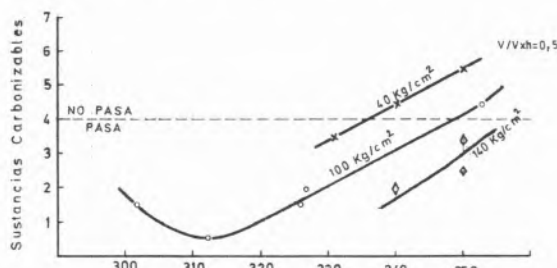
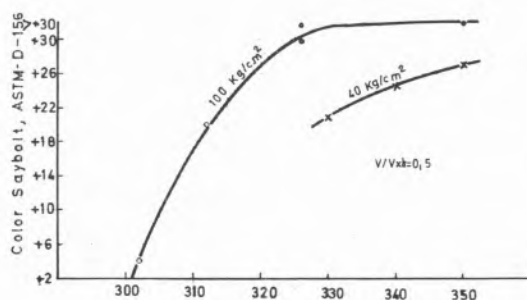


Fig. 1

Influencia de la temperatura Catalizador C (Ni-W)

3.2. INFLUENCIA DE LA PRESION (Fig. 2)

La influencia de esta variable es mayor sobre las propiedades que dependen del craquing que sobre las propiedades que dependen de la hidrogenación. A bajas presiones se encuentran favorecidas las reacciones de craquing, por lo que para una temperatura determinada una disminución en la presión de trabajo implica un mayor incremento en aceite, que determina un resultado deficiente en el ensayo de carbonizables. A la inversa, una presión elevada permite operar a una temperatura mayor, mejorando la calidad del producto hidrogenado o permitiendo un aumento del caudal de alimentación.

3.3. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD ESPACIAL (Fig. 3)

Al aumentar la velocidad espacial decrecen las reacciones de

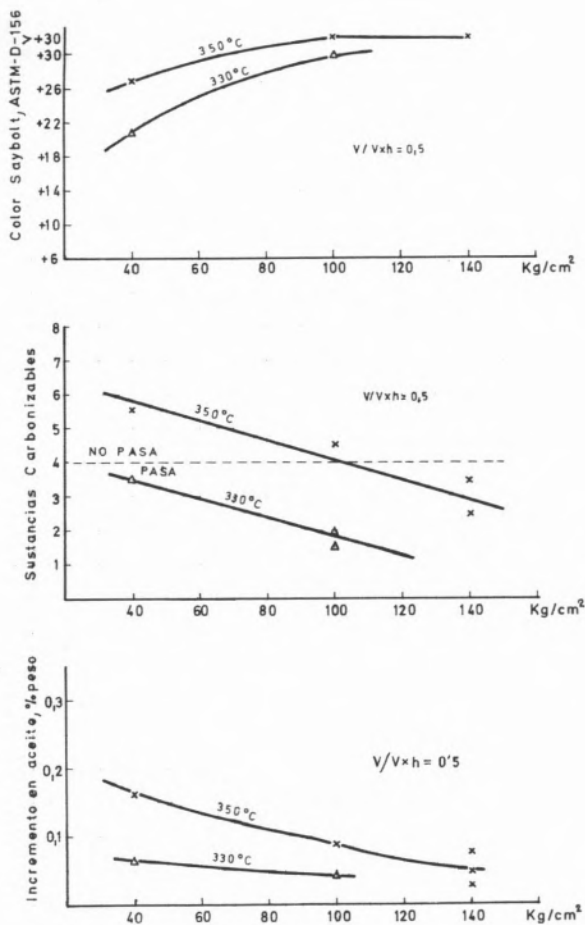


Fig. 2

Influencia de la presión
Catalizador C (Ni-W)

hidrogenación y craqueo, por lo que disminuyen los valores indicativos de color, carbonizables e incremento de aceite en la parafina hidrogenada.

Los valores numéricos que se reflejan en las figuras 1, 2 y 3 han sido obtenidos con alimentación PWH y un catalizador de Ni-W al que designaremos con la letra C.

4. CALIDAD DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

La calidad de las parafinas macrocristalinas refinadas por hidrogenación es similar a la obtenida por refino con ácido sulfúrico, cal y tierra. Para las parafinas microcristalinas, tales como PWC-II y PHNH-115, la hidrogenación presenta notables ventajas frente al refino convencional, ya que el ácido sulfúrico no puede tratar este tipo de cargas por formarse ácidos sulfónicos que al permanecer solubles en la parafina hacen difícil su separación por centrifugación o por decantación. Con el proceso de hidrogenación desarrollado se han conseguido parafinas microcristalinas de color Saybolt +30, que satisfacen el ensayo FDA de sustancias cancerígenas y que por

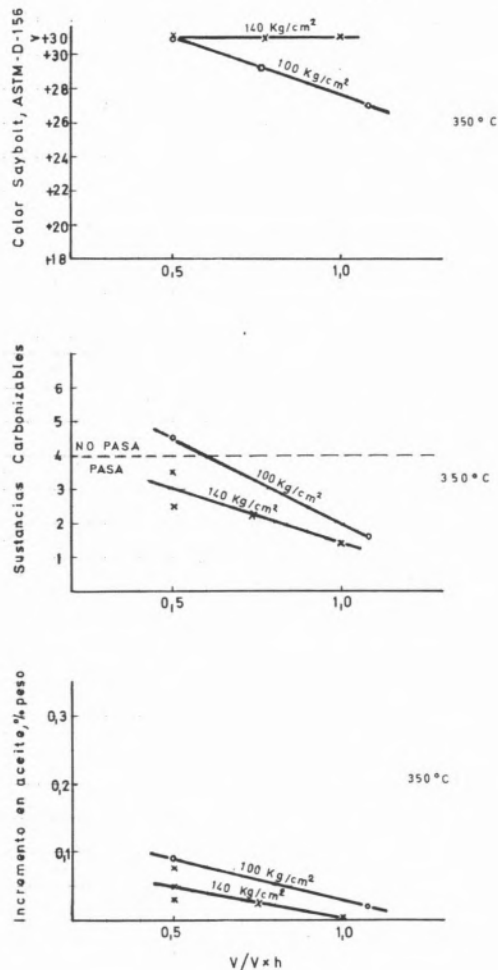


Fig. 3

Influencia de la velocidad espacial
Catalizador C (Ni-W)

tanto resultan aptas para su utilización en contacto con sustancias alimenticias.

Se han seleccionado condiciones de operación en las que la isomerización y el cracking sean mínimos, de forma que el contenido en aceite de la carga no se incrementa en más de 0,2 unidades. Esto permite obtener parafinas hidrogenadas de idénticas propiedades físicas (densidad, punto de fusión, viscosidad, penetración, etc.) a la carga.

Además de satisfacer el ensayo FDA, las parafinas obtenidas por hidrogenación pasan el ensayo de sustancias carbonizables, carecen de olor, poseen contenidos en azufre inferiores a 10 ppm., presentan una baja absorptividad al ultravioleta y poseen una buena estabilidad a las radiaciones U. V.

5. ENSAYO DE VIDA

Se ha realizado un ensayo de vida con el catalizador de Ni-W seleccionado. La duración de este ensayo ha sido de 8 000 horas, habiéndose tratado durante este tiempo 3 500 kg de parafina/kg

de catalizador, sin que al final del ensayo se haya observado una pérdida apreciable en la actividad del catalizador (fig. 4).

6. DESACTIVACION DEL CATALIZADOR

La deposición de coque o materiales carbonosos sobre el catalizador es la causa más común de pérdida de actividad, si bien la formulación de un catalizador altamente selectivo permite predecir que los

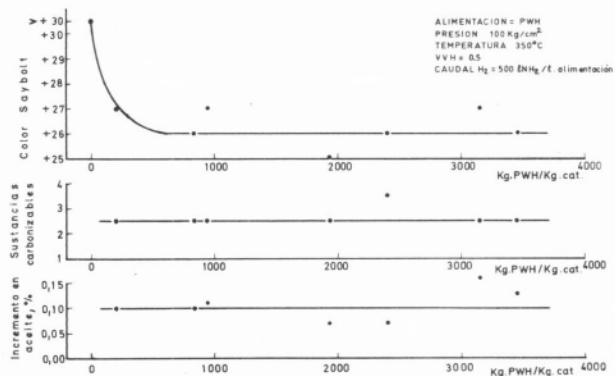


Fig. 4

Ensayo de vida - Catalizador A

períodos de trabajo entre regeneraciones son lo suficientemente elevados para no afectar considerablemente la economía del proceso. En la figura 5 se ha representado el contenido en carbono de los catalizadores ensayados en planta piloto y puede observarse que se produce una acumulación rápida durante las primeras horas de ensayo aumentando más tarde de una forma muy lenta. Por otra parte la acumulación de carbono es mayor para los catalizadores de Ni-Mo que para Ni-W, fenómeno relacionado con su menor selectividad.

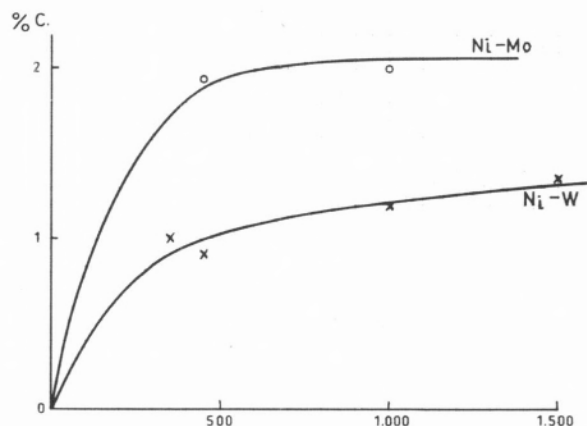


Fig. 5

Acumulación de carbono

KH. I. ARESHIDZE

G. O. CHIVADZE

Z. V. KOBALADZE

Institute of Physical and Organic Chemistry
named after P. G. Melikishvili
Academy of Sciences of the Georgian SSR
Tbilisi
U. S. S. R.

HYDROGENATION OF LIQUID FATS BY THE FLOW METHOD ON THE STATIONARY CATALYST

HIDROGENAÇÃO CONTÍNUA DE ÓLEOS GORDOS SOBRE CATALISADOR ESTACIONÁRIO

The current method of hydrogenation of liquid fats to obtain the hydrogenated fat, requires separation from the catalyst on the filtering presses. Being exposed to the air, the catalyst loses its activity and becomes useless.

Our stationary Cu-Ni catalyst and the flow method of hydrogenation of the liquid fats enables to avoid the labour-consuming process of filtration, to reduce the size of the equipment and to improve the manufacturing process of the hydrogenated fat.

The flow method suggested in this work makes the hydrogenation process of the liquid fats a continuous one, the catalyst staying all the time in the hydrogen medium and thus resulting in an extreme increase of durability of the catalyst which saves the valuable metals.

The common method of hydrogenation of fats used nowadays by the hydrogenation plants in the Soviet Union and elsewhere employs a battery of hydrogenators and suspended catalysts. The resulting hydrogenated fat requires further filtration which inevitably involves losses of the fat and the active metal.

The stationary catalyst and the flow method suggested in our work enables to eliminate the labour consuming process of filtration from the production line, to reduce the overall size of the equipment and to diminish the losses of the fat and the metal. The manufacturing process can be made fully automatic, the quality of the hydrogenation products improving significantly.

One of the most important features of the stationary catalysts is their stability. Laboratory research data have shown that the life of the copper - nickel catalyst reached 800 hours during hydrogenation of oils. Additions of transition metals to the above catalyst increased its activity and stability.

In our earlier studies (1, 2) the oil's hydrogenation reaction was carried out on mixed catalysts at relatively high temperatures, 180 - 220 °C. Since the process of hydrogenation is usually accompanied by various side reactions, we used solvents which reduced the reaction's temperature, and thus avoided these side - effects.

The problem of the hydrogenation reaction in solvents seems to be actually important due to the growing interest towards their use in the process of extraction of oils from raw materials.

It was the purpose of this work to investigate the dynamic regularities of low-temperature hydrogenation of fats, to pick out and to study the active and stable nickel-copper catalysts on the carriers, to study the effect of small metal additions (Pt, Pd, Cr), of various solvents, and, finally, to seek for the conditions of obtaining eatable hydrogenated fats.

Experiments on hydrogenation of cotton oil were conducted on the flow-type equipment in the stainless-steel reactor with the inner diameter of 20 mm. The catalysts were prepared by the treatment of gumbrine (natural aluminium silicate) with salt solutions (see ref. 1). Table 1 presents the composition and characteristics of the catalysts that were used in the study of the hydrogenation process of cotton oil.

Table 1
Composition and properties of the catalysts

Catalyst	Content of the catalyst's active phase	Specific surface, sq. m/g	Mechanical strength, kg/sq. cm
1	Ni - 6%, Cu - 2%	78	125
2	Ni - 6%, Cu - 2%, Cr - 2%	71	120
3	Ni - 6%, Cu - 2%, Pd - 0.15%	76	125
4	Pd - 1%	80	115
5	Ni - 6%, Cu - 2%, Pt - 0.2%	76	120
6	Ni - 6%, Cu - 2%		

Catalysts 1 - 5 were prepared on gumbrine, while catalyst 6 on askanite clay.

Specific surface of the catalysts was determined chromatographically on argon (3) after reduction.

Hydrogenation was conducted on refined cotton oil with the iodine number 108 – 110 and pH 0,8, by means of electrolytic hydrogen. The iodine number, melting temperature, acid number, Kaminski hardness and fat-acid content characterizing the hydrogenated products were all estimated chromatographically, while the trans-isomers content was determined by the UR – 20 spectrometer.

It was shown in (4) that, as the excess hydrogen yield grows from 50 to 200 ml/min, the rate of reaction of hydrogenation of cotton oil increases, but further growth of the hydrogen output doesn't practically affect the reaction's rate. Therefore, the hydrogen rate 200 ml/min was kept constant in this work.

Hydrogenation was carried out in the presence of the following solvents – ethanol, acetone, n-hexane, cyclohexane, mixtures of n-alkanes of the C₅ – C₈ – content and a concentrate of naphthenes with isoparaffins with the boiling temperature 30 – 85 °C. The n-alkanes mixture was obtained by denormalization of low-octane benzene (5), while the naphthenes concentrate – by thiourea treatment (6).

The relation of the hydrogen saturation degree of cotton oil to the time of contact with the catalyst at 90 °C, at 2 atm. pressure and the ethanol-oil ratio 1 : 1 (fig. 1), was studied in order to find the most active catalyst. As fig. 1 shows, the catalysts' activity was almost the same, the most active ones being catalysts 3 and 4.

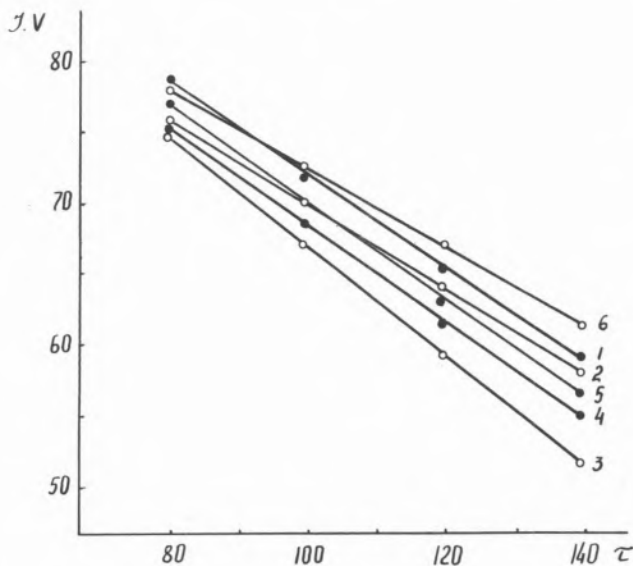


Fig. 1

Relation of the iodine number (i. v.) of hydrogenated fat to the contact time ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2} = 2\text{ atm}$).

Numbers 1 - 6 refer to the catalysts numbers in table 1

Catalyst 3 was used to study the influence of the temperature on the velocity of hydrogenation. The velocity (K) was calculated as in (7). The results are presented in fig. 2.

The data have proved that as the hydrogenation reaction temperature increases, the rate of reaction also grows up to a certain limit, then it decreases slightly. The study of the temperature dependence of the reaction's velocity has shown that each solvent has a certain temperature at which the hydrogenation rate reaches its maximum

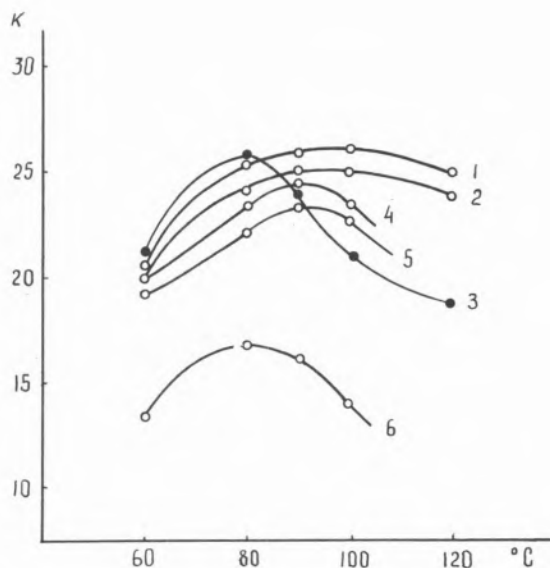


Fig. 2

Relation of hydrogenation rate of cotton oil to temperature on catalyst 3. The solvents used – (1) n-alkanes, (2) naphthenes, (3) n-hexane, (4) ethanol, (5) cyclohexane, (6) acetone.

and this seems to be caused by the partial pressure of the solvent's vapours.

The above assumption was justified by experiments conducted in the presence of catalyst 3 with the temperature range of 70 – 110 °C and volumetric speed 0,70 hr⁻¹, taking into consideration ethanol's partial pressure (table 2).

The obtained results show that as the temperature increases, the hydrogenated oil's iodine number reduces from 83.4 to 50.2 and the melting point grows from 29.6 to 42.5 °C.

Table 2

Dependence of the oil saturation rate on the temperature, considering the partial pressure of the solvent – ethanol

Temperature of experiment °C	Volumetric speed of micelle, hr ⁻¹	Hydrogen pressure, atm	Hydrogenated oil's iodine number	Hydrogenated oil's melting temperature, °C
70	0.7	1.5	83.4	29.6
80	0.7	2.0	75.6	32.3
90	0.7	2.6	70.0	34.2
100	0.7	3.5	63.6	37.9
110	0.7	4.5	50.2	42.5

As table 2 shows, the hydrogenation temperature grows in proportion to the decrease of the iodine number, suggesting that the maximum of the hydrogenation speed is connected with the solvent's partial pressure (fig. 2).

The differences in the hydrogenation speed of cotton oil with different catalysts seems to be caused by the different solubility and adsorbing ability of the solvent of the catalyst's surface, and this may affect the binding energy of the reactants.

The relation of the cotton oil hydrogenation depth to the time of its contact with the catalyst (fig. 1) reveals a linear dependence of the iodine number on the contact time, indicating that the oil's saturation process can be described by a kinetic equation of zero order for unsaturated compounds (7).

A linear characteristics was also found for the relation of the reaction's rate logarithm to the inverse temperature at 1 atm pressure within the temperature range of 60–90 °C (fig. 3). Therefore, the apparent activation energy was calculated graphically. The apparent energy of activation for the cotton oil hydrogenation in the n-alkanes mixture was 3.2–5.0 kcal/mol, depending on the catalyst used.

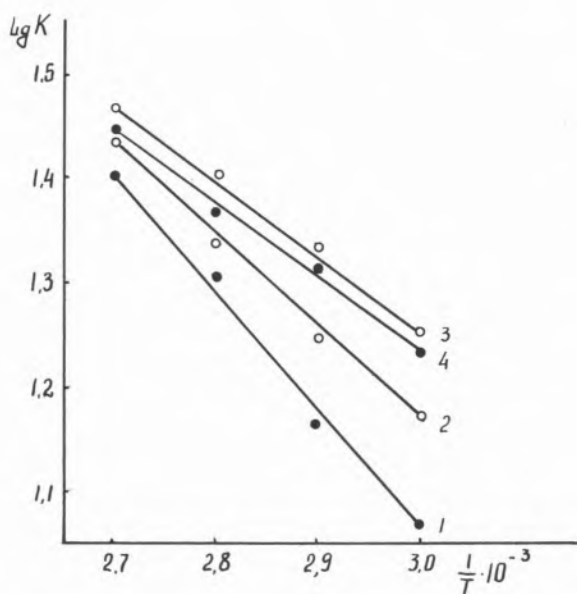


Fig. 3

Relation of logarithm of the reaction rate to the reverse temperature. Numbers 1–4 correspond to the catalysts numbers

The influence of the hydrogen pressure of the process of hydrogenation of oil was studied in the range of 1–6 atm, with the n-alkanes mixture as the solvent (table 3).

Table 3 shows that in the same conditions of the process the selectivity index goes up to 0.92 when the hydrogen pressure increases to 4 atm., while when the hydrogen pressure reaches 6 atm, the oil saturation depth increases and the rate of the reaction grows in proportion to the hydrogen pressure increase (fig. 4).

The linear characteristic of the reaction velocity to the pressure growth (fig. 4) seems to indicate the first order of the reaction for hydrogen. These results imply that the hydrogen pressure growth causes the increase of its concentration in the liquid phase and the acceleration of the hydrogen diffusion through the liquid layer up to the surface of the catalyst (7).

As the hydrogen pressure grows, the trans-acids content in the hydrogenated oil drops from 31.6 to 26.6 and at the same time the

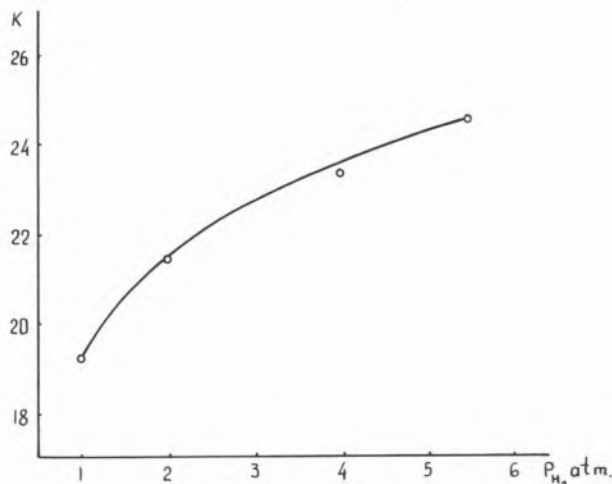


Fig. 4

Relation of hydrogenation rate to hydrogen pressure on catalyst 3. $V = 0.75 \text{ hr}^{-1}$, $T = 100^\circ \text{C}$

hydrogenated oil's hardness reduces from 180 to 140 (table 3).

Dependence of the cotton oil saturation depth on the volumetric speed of micelle supply was studied with n-alkanes mixture used as the solvent. The selectivity of the process was found to grow slightly at the constant temperature (100 °C) and at the hydrogen pressure 1 atm with an increased supply speed (table 3).

Table 3

Hydrogenation of cotton oil on catalyst 3.
The oil-to-solution (n-alkanes mixture) ratio is 1 : 1

Temperature of experiment, °C	Volumetric speed, hr ⁻¹	Hydrogen pressure, atm.	Iodine number	Melting temper. °C	Acid number	Hardness	Fat-acid content, %			Selectivity index	Transacids content	K
							L	oe	S			
60	0.75	1	83.5	28.5	0.8	120	31.8	35.6	34.6	0.83	26.1	14.7
70	»	1	79.0	29.3	0.8	140	27.1	38.9	34.0	0.86	26.9	17.2
80	»	1	77.3	31.5	1.1	160	25.4	42.0	32.6	0.86	27.8	18.1
90	»	1	76.6	32.6	1.2	180	22.2	43.5	34.3	0.91	30.0	18.5
100	»	1	76.2	33.0	1.3	180	20.2	44.8	35.0	0.87	31.6	18.7
120	»	1	77.4	33.8	1.4	190	20.9	45.0	35.1	0.86	44.2	18.1
100	0.95	1	81.2	31.2	1.1	160	21.8	45.5	33.7	0.92	30.9	21.6
100	1.20	1	86.6	30.3	1.0	130	20.3	45.1	34.6	0.92	29.6	21.9
100	1.52	1	91.3	29.2	1.0	90	22.0	43.7	34.3	0.95	28.4	22.5
100	0.75	2	71.4	34.5	1.2	180	19.0	45.2	35.7	0.89	29.6	21.5
100	»	4	68.0	36.0	1.1	160	16.8	45.7	37.5	0.92	28.1	23.3
100	»	6	65.8	36.8	1.3	140	15.5	45.0	37.6	0.87	26.6	24.5

Studies were also carried out on the effect of the oil and solvent ratio on the speed of the reaction and the process's selectivity. Table 4 of the experimental results shows that while the oil content grows up to 50% the speed of the reaction increases, but the further growth of the oil content decreases the reaction speed.

The fat-acid content depends on the oil content in micelle – the glyceride content of the linolic acid reduces while the glyceride content of the oleic acid increases (both acids are designed in the

tables as Ω and 0Ω respectively). The glyceride content of the saturated acids (H) in the hydrogenated oils grows, but insignificantly.

Table 4

Effect of oil content in micelle on saturation.

Solution — n-alkanes mixture, Catalyst 3.

Volumetric speed of micelle — 0.65 hr^{-1} , $\text{PH}_2 = 2 \text{ atm}$

Temperature of experiment, °C	Oil concentrat. in micelle	Iodine number of hydrog. oil	Melting temper. of hydrog. oil °C	Fat-acid %			Selectivity	K
				L	oe	S		
100	80	79.9	30.5	36.0	35.5	28.5	0.73	20.0
100	70	76.8	31.8	29.6	41.0	29.4	0.76	23.5
100	60	72.6	32.0	19.9	46.4	33.7	0.81	24.9
100	50	70.1	34.6	17.7	47.7	34.6	0.86	26.6
100	40	72.2	32.6	18.8	44.0	37.2	0.79	25.2
100	30	73.0	31.8	19.5	42.5	38.0	0.71	24.6
100	20	75.4	31.0	21.3	38.9	39.8	0.68	23.1

The selectivity of the process changes according to oil content in the micelle. If the oil content exceeds 50% the selectivity reduces, and it reaches maximum (0.86) when the oil and n-alkanes ratio becomes 1:1. Reduction of the oil concentration also affects the selectivity. The best catalyst appeared to be the nickel-copper-palladium catalyst. Maximum speed of reaction of cotton oil hydrogenation is achieved when the n-alkanes mixture is used as the solvent.

The obtained results enabled to develop optimal conditions of hydrogenation of cotton oil (reaction's temperature 90–100 °C, micelle's supply speed $0.60 - 0.65 \text{ hr}^{-1}$, hydrogen pressure 2–3 kg/sq.cm). The eatable hydrogenated fat obtained in these conditions has the following characteristics: iodine number 69–72, melting temperature 30–33 °C, hardness 180–220 g/cm, hard triglycerides content 30–33%, transacids content 27–30.8%.

The obtained catalysts were tested in big laboratory plants of Tbilisi oil mill. It has been proved that the process can be fully simulated with the reactor's size enlarged 100 times.

BIBLIOGRAPHY

1. ARESHIDZE KH. I., CHIVADZE G. O., BALAKHISHVILI L. I., KHAKHNELIDZE V. V., CHKHEIDZE L. Z., KOBALADZE Z. V., Trans. of Academy of Sciences of Georgian SSR, 68, 1, 73 (1972).
2. ARESHIDZE KH. I., CHIVADZE G. O., KOBALADZE Z. V., SOKOLSKI D. V., ORLOV V. K., Fat and Oil Industry, 3, 20 (1973).
3. BUYANOVA N. S., GUDKOVA G. B., KARNAUKHOV A. P., Kinetics and Catalysis, 6, 1085 (1965).
4. NECHAEV N. A., GOLDOV F. G., SOKOLSKI D. V., ADENOV K. A., CHIVADZE G. O., Chemistry and Chemical Technology. Min. of High and Secondary Special Educ. Kaz. SSR, 6, 47 (1967).
5. ARESHIDZE KH. I., CHIVADZE G. O., Trans. of Jass Politechnical Institute (Rumania), 3-4, 269 (1968).
6. ARESHIDZE KH. I., CHIVADZE G. O., Neftekhimia, 4, 518 (1963).
7. SOKOLSKI D. V., Hydrogenation in Solutions, Alma-Ata, Kaz. Ac. Sc. (1962).

RESUMO

O método corrente de hidrogenação de óleos gordos para obter gorduras hidrogenadas, requer separação do catalisador em filtros prensas. Sendo exposto ao ar, o catalisador perde a sua actividade e inutiliza-se.

O método contínuo de hidrogenação catalítica de óleos gordos em leito estacionário permite evitar o processo de filtração, oneroso quanto a necessidades de mão-de-obra, reduzir o tamanho de equipamento e melhorar o processo de fabricação de óleo hidrogenado.

O processo sugerido neste trabalho faz com que o processo de hidrogenação de óleos líquidos passe a ser contínuo, permanecendo sempre o catalisador num meio contendo hidrogénio, o que dá lugar a um aumento da vida do catalisador, poupando metais valiosos.

R. P. McDONALD*
J. M. WINTERBOTTOM

Department of Chemical Engineering
The University of Birmingham
P. O. Box 363 — Birmingham B15 2TT
ENGLAND

* Midland Research Station
British Gas
Wharf Lane — Solihull — West Midlands
ENGLAND

PALLADIUM-POLYAMIDE CATALYSTS FOR LIQUID PHASE. HYDROGENATION OF SOME UNSATURATED HYDROCARBONS

CATALISADORES PALÁDIO-POLIAMIDA PARA FASE LÍQUIDA. HIDROGENAÇÃO DE ALGUNS HIDROCARBONETOS NÃO-SATURADOS

The liquid phase hydrogenation of 1-octane, 1-pentyne, 1-3 pentadiene, and isoprene, catalysed by palladium-nylon-66 fibre and powder catalysts at 50-70 °C and 1 atmosphere total pressure has been studied. The activity and selectivity of the catalysts was significantly different to conventional palladium catalysts and were dependent on (i) catalyst concentration, and (ii) solvent and the presence of strongly co-ordinating species. It is suggested that Pd-nylon-66 fibres involve a Pd(II) complex, whereas Pd-nylon-66 powder may involve both Pd(0) and a Pd(II) species.

1. INTRODUCTION

A number of past investigations have indicated that noble metals supported on both natural (1, 2, 3) and synthetic (4) polyamides possess unusual catalytic properties. However, a more recent study by Dini et al. (5) provided strong evidence of a metal-polyamide complex when platinum salts were interacted with nylon-6. The work reported here concerns atypical behaviour of Pd-nylon-66 catalysts for 1-alkyne and alka-1,3-diene hydrogenation compared with conventional supported palladium catalysts.

2. EXPERIMENTAL METHODS

Nylon-66 was used in the form of (i) fibres, 1-2 mm long and about 2×10^{-3} cm diameter and (ii) powder (100-150 mesh) prepared by dissolving nylon-66 chips in concentrated formic acid and reprecipitating by slow addition of methanol, followed by copious washing with water and methanol, drying at 120 °C, crushing and sieving. Chloropalladous acid was prepared as a stock solution of 5gPdCl_2 in 50 cm^3 concentrated HCl, made up to 500 cm^3 with distilled water. Reactions were carried out, using 20 cm^3 5% v/v reactant in solvent, in an 80 cm^3 round-bottomed flask, agitated by a calibrated variable speed shaker, thermostatted and connected to an automatic constant pressure hydrogenation unit. Catalysts were prepared *either* by refluxing the nylon fibres/powder with suitable diluted stock solution for 30 min, followed by filtering, washing with water and methanol and drying in air at 80 °C *or* by shaking the nylon for 18 hr at room temperature, filtering, acetone washing and pretreating in n-butanol at 70 °C with hydrogen. Catalysts prepared at reflux temperature required no activation before use and the fibres were colourless to golden-brown, whereas the powder varied from light to dark grey in colour. Room temperature preparations gave, before hydrogen treatment, yellow-orange fibres and orange-pink powder, the former becoming golden to dark brown after treatment and the latter grey to grey-brown in colour. Except for very dilute treating solutions, all filtrates contained residual Pd(II)Cl_4^{2-} .

3. EXPERIMENTAL RESULTS

3.1. CATALYST ACTIVITY

Fig. 1 shows the variation of catalyst activity and Pd content of the catalysts vs. treating solution concentration. For the fibres, there is a maximum activity for solutions containing between 20×10^{-4} and 50×10^{-4} gPd/100 cm^3 treating solution for two solvents and the maxima do not correspond to a maximum metal content of the catalysts. The more limited investigation indicates a similar trend for Pd-nylon-66 powders.

3.2. SELECTIVITY (S) STUDIES

$$(S = \% \text{olefin} / \% \text{olefin} + \% \text{paraffin in initial product})$$

3.2.1. VARIATION OF CATALYST TREATING SOLUTION CONCENTRATION

Only Pd-nylon-66 fibre catalysts were studied and whereas selecti-

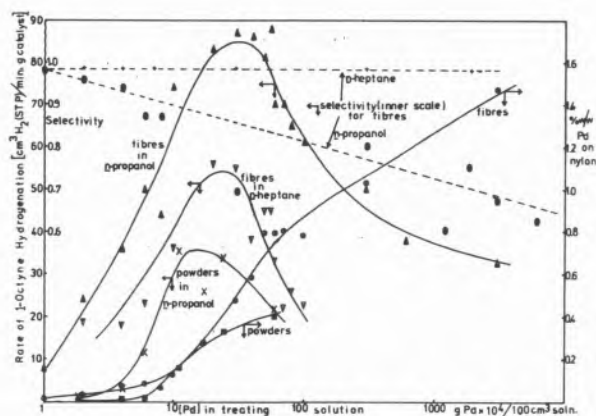


Fig. 1

Activity, catalyst Pd content and selectivity vs. Pd concentration of treating solution

Activity in n-heptane is high (≥ 0.98) and concentration independent, in n-propanol it is only high for very low treating solution concentrations (fig. 1). The possibility of sulphur compound poisoning in n-heptane was considered as a cause of high selectivity but treatment of the latter with 5% w/w Pd on charcoal to adsorb poison gave no change in behaviour after filtration. The addition of thiophen (0 to 1000 μ l in 20 cm^3 solution) increased selectivity in n-propanol from 0.68 to 0.95 with 30% loss of activity (the addition of triphenylphosphine (PPh_3) had the same effect). Very dilute fibre catalysts in n-propanol ($S \geq 0.99$) only lost about 10% of their activity. For Pd-nylon-66 powders, trends were reversed high selectivity (≥ 0.99) being obtained in n-propanol and low selectivity (0.70) in n-heptane, the latter being improved by poison addition.

3.2.2. SOLVENT VARIATION

Selectivity and initial olefin distributions were measured for

Table 1

Selectivity (S) and initial olefin distribution in various solvents Temp. = 50 °C; solution = 20 cm^3 5% v/v reactant in solvent

Catalyst	Reactant	(S) % olefin	Solvent							Literature conventional Pd catalysts
			a	b	c	d	e	f	g	
Pd-Nylon-66 Fibre	1-Pyrene	(S)	0.66	0.94	0.90	0.98	0.59	0.82	0.92	0.95-0.98
		1-P	87	100	89	98	95	79	97	96-100 (6,7)
		t2P	8	-	7	2	4	13	1.5	0-3
	1,3 PD	(S)	0.94	0.98	0.81	0.99	0.70	0.85	0.95	0.94-0.99
		1-P	21	23	32	39	24	22	38	32-38
		t2P	59	77	49	45	59	60	46	45-60 (6,7)
Pd-Nylon-66 Powder	1-Pyrene	(S)	0.69	0.77	0.88	0.99	0.53	0.39	0.98	0.97-0.98
		3M1B	7	-	13	16	-	-	20	23-29
		2M1B	15	-	23	30	12	11	26	30-37 (7,8)
	1,3 PD	(S)	0.99	0.74	0.99	0.99	-	-	-	43-46
		1-P	40	22	45	34	-	-	-	-
		t2P	45	58	41	48	-	-	-	-
Pd-Nylon-66 Powder	Isoprene	(S)	0.83	0.95	0.99	0.99	-	-	-	-
		3M1B	1	13	22	15	-	-	-	-
		2M1B	32	23	28	22	-	-	-	-
	Isoprene	(S)	0.83	0.95	0.99	0.99	-	-	-	-
		3M1B	1	13	22	15	-	-	-	-
		2M1B	32	23	28	22	-	-	-	-

1-Pyrene = 1-Pyrene
 1,3PD = 1,3-pentadiene
 3M1B = 3-methyl 1-butene
 2M1B = 2-methyl 1-butene
 2M2B = 2-methyl 2-butene
 a = n-propanol
 b = n-heptane
 c = dimethyl formamide
 d = acetic acid
 e = methyl ethyl ketone
 f = ethyl acetate
 g = 1,4-dioxane

1-pentyne, 1,3-pentadiene and isoprene hydrogenation over Pd-nylon-66 fibre and powder catalysts, prepared from an optimum treating solution (Fig. 1) of 30×10^{-4} gPd/100 cm^3 treating solution. The results for the fibre catalysts, when compared with conventional palladium catalysts reveal some striking differences (table 1). The relative amount of 1,4 addition of hydrogen is greater for the fibre catalysts, particularly when selectivity is low. Furthermore, a profound solvent effect operates, a feature not observed with conventional catalysts, and selectivity varies widely, but is high with non-polar solvents generally. Pd-nylon-66 powder catalysts do not differ so strongly from conventional palladium catalysts, although with isoprene large amounts of 1,4-addition of hydrogen occur; low selectivity occurs in n-heptane in contrast to the fibre catalysts. Finally, mono-olefins react only very slowly or not at all on these catalysts and alka-1,3-dienes will only hydrogenate over the more concentrated catalysts.

3.3. PHYSICAL AND CHEMICAL INVESTIGATIONS OF THE CATALYSTS

3.3.1. CHEMICAL ANALYSIS FOR Pd AND Cl CONTENT

- For Pd-nylon-66 fibre, prepared at room temperature but untreated with hydrogen the ratio Pd : Cl = 1 : 3 ;
- For Pd-nylon-66 fibre, refluxed or hydrogen treated after room temperature process the ratio Pd : Cl = 1 : 1 ;
- For Pd-nylon-66 powders the ratio Pd : Cl = 7 : 1.

3.3.2. INFRA-RED TRANSMISSION STUDIES

Nylon-66 film treated with H_2PdCl_4 gave a strong Pd-Cl signal (315 cm^{-1}) and a strong H_2O signal (untreated film did not), which disappeared and reappeared on heating and cooling the specimen.

3.3.3. SURFACE AREA MEASUREMENTS

Nylon-66 fibres possess a very low area ($0.45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), with no pore structure, whereas powders had an area of $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. CO chemisorption was not detected even with large samples of treated fibre. Even a 1% w/w Pd-nylon-66 powder sample had a metal area of $0.23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, equivalent to $\text{CO}:\text{Pd} = 0.025$ assuming a linear CO-Pd unit, ie. Pd is either inaccessible to or incapable of chemisorbing the CO.

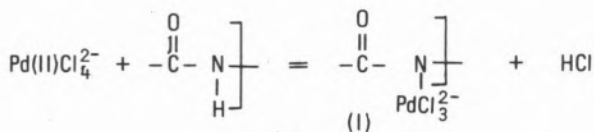
3.3.4. MISCELLANEOUS STUDIES

Electron probe microanalysis revealed, for fibres, that Pd was on the exterior and inside the fibres. ESCA measurements failed to provide evidence of the oxidation state of the Pd because the sample «charged up» in the electron beam giving a distorted signal.

4. DISCUSSION

For fibre supports, the evidence points strongly to some form of palladium-polyamide complex and it is suggested that its formation

could occur as follows, the final species being (II) irrespective of the method :



L_1 and L_2 can be (i) H_2O (infra-red evidence) (ii) $>\text{NH}$ from nylon chain (iii) $>\text{C}=\text{O}$ from nylon chain. A suggested reaction scheme is given in figs. 2, 3, and 4 in which other species ie. reactants, solvents and poisons can co-ordinate with Pd(II). Low concentration catalysts and those of high concentration in certain solvents or in the presence of strongly co-ordinating ligands give high selectivity. Low selectivity occurs when catalyst sites become adjacent at high concentration; indeed alka-1,3-dienes will only hydrogenate on higher concentration catalysts. The activity maximum (fig. 1) can be accounted for if, as treating solution concentration increases a chlorine bridged structure is formed (VI), which is likely to be inactive. Such species are known and solid

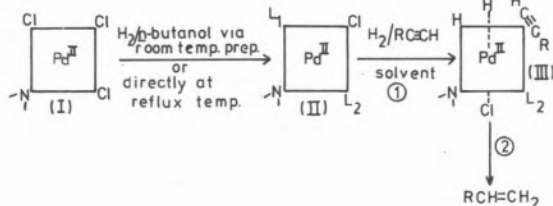


Fig. 2

Low concentration Pd-nylon-66 fibre catalysts : alkyne hydrogenation

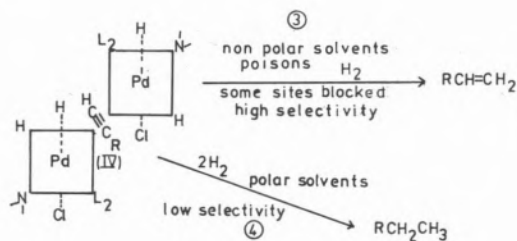


Fig. 3

Higher concentration Pd-nylon-66 fibre catalyst (more adjacent sites): alkyne hydrogenation

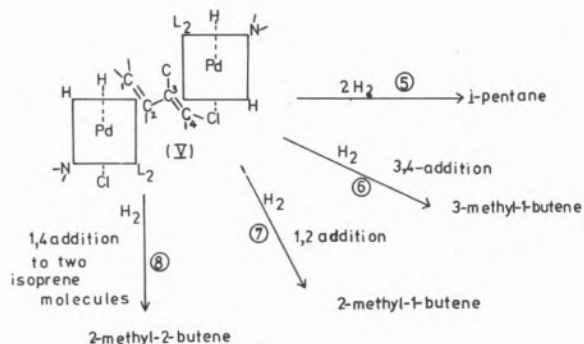
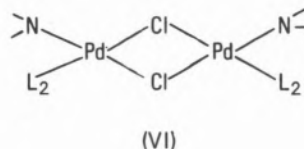


Fig. 4

1,3-alkadiene hydrogenation on higher concentration Pd-nylon-66 fibres

PdCl_2 itself exists in such a form :



The use of isoprene is most revealing since 1,3-pentadiene can give 2-pentenes by 1,2- and 1,4- addition of hydrogen. In the case of isoprene 2-methyl-2-butene must occur by consecutive addition of a molecule of hydrogen to two succeeding isoprene molecules (step 8). This must be an important step since 2-methyl-2-butene is the dominant initial olefin (table 1). This type of behaviour distinguishes these catalysts from conventional palladium catalysts containing zero valent metal ($\text{Pd}(0)$). The Pd-nylon-66 powders are not as straightforward and may contain both $\text{Pd}(0)$ and $\text{Pd}(II)$. However, a recent paper (9) has indicated the possibilities of metal carboxylates as homogenous catalysts. It is likely that formates or formic acid can form complexes with PdCl_4^{2-} and the nylon, with a low chlorine content. Certainly their behaviour is not entirely similar to conventional palladium catalysts and they require further investigation.

REFERENCES

1. IZUMI, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 932 (1959).
2. AKAMATSU, A. et al., *ibid* 34, 1067 (1961).
3. AKAMATSU, A. et al., *ibid* 34, 1302 (1961).
4. HARRISON, D. P. and RASE, H. F., Ind. Eng. Chem., Fund. 6, 161 (1967).
5. DINI, P. et al., J. Catalysis 30, 1 (1973).
6. BOND, G. C. and RANK, J. S., Proceedings of the Third International Congress on Catalysis, 2, 1225 (1964).

7. AHMAD, M. M., Ph. D. Thesis, Birmingham (1974).
8. KAZANSKII, B. A., et al., *Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R., Otdel Khim Nauk*, 670 (1953).
9. DOBSON, A. and ROBINSON, S. D., *Platinum Metals Review*, 20, 56 (1976).

RESUMO

No presente trabalho são apresentados os resultados do estudo da hidrogenação em fase líquida a 50-70 °C e 1 atmosfera de 1-octino, 1-pentino, 1-3 pentadieno e isopreno usando como catalisador paladium-nylon-66 em fibra e em pó.

Verificou-se que a actividade e selectividade destes catalisadores diferia da apresentada por catalisadores de paladium convencionais e depende da (i) concentração do catalisador e (ii) solvente e presença de elementos coordenadores fortes.

Sugere-se que as fibras Pd-nylon-66 contêm um complexo Pd(II) enquanto o pó Pd-nylon-66 contêm Pd(II) e Pd(O).

DISCUSSION

G. C. STEVENS: The surface species is the important thing to study and the distribution of Pd across the film catalysts may not be uniform. This makes bulk measurement of Pd/Cl hard to interpret. Did you study Pd distribution?

J. M. WINTERBOTTOM: Pd distribution is not easy to determine because many methods are energetic enough to cause the nylon to melt. However electron probe microanalysis indicated that the palladium was distributed both on the surface of the fibres and throughout their interior.

LINARTE-LAZCANO, R.
PEREZ-VILLAGOMEZ, H. D.
RUIZ-VIZCAYA, M. E.
Instituto Mexicano del Petroleo
Investigación Básica de Procesos
Avenida de los Cien Metros No. 152
Apdo. Postal No. 14-805
MEXICO 14, D. F.

ASPECTOS CINETICOS DE LA HIDROGENACION DEL ESTIRENO EMPLEANDO UN CATALIZADOR DE SOPORTE QUIMICO

KINETICS ASPECTS OF STYRENE HYDROGENATION USING A CHEMICALLY SUPPORTED CATALYST

Los catalizadores de soporte químico muestran actividad catalítica en un conjunto de reacciones muy diversas siendo particularmente activos en reacciones de hidrogenación realizadas en condiciones suaves de presión y temperatura. Las reacciones presentadas en esta comunicación fueron realizadas por catálisis heterogénea en fase líquida. El catalizador (de soporte químico) es un sólido preparado por intercambio iónico, lo que permite la fijación (formación de enlaces iónicos) de iones PdCl_4^{2-} obtenidos por coordinación a 40°C entre PdCl_2 y KCl . La actividad catalítica del sólido preparado es notable y mayor que la mostrada por paladio metálico a iguales contenidos de metal. La reproducibilidad de la preparación es buena (diferencias menores que 5%). En este trabajo se estudia la actividad catalítica del $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{A-27}(\text{OH}^-)$ y el orden con respecto al sustrato empleado (estireno).

1. INTRODUCCION

En los últimos cinco años se ha trabajado abundantemente en la intención de conseguir la heterogeneización de los procesos catalíticos homogéneos. Los catalizadores empleados están básicamente constituidos por una especie activa químicamente ligada a una matriz orgánica o mineral, por lo que algunos de estos sólidos han recibido el nombre de catalizadores de soporte químico (1). Los catalizadores constituidos por un ión complejo positivo o negativo soportado químicamente sobre materiales poliméricos, generalmente formados por copolímeros de estireno y divinil-benceno (en diversas relaciones) se muestran activos en varios tipos de reacciones catalíticas (2, 3, 4, 5). Sus métodos preparativos, ya han sido discutidos (6). Recientemente KOHLER y DAWANS (7) hicieron una revisión completa y una menor (8) Michalska y Webster.

El presente trabajo es un estudio cinético de la hidrogenación de estireno empleando un catalizador ($\text{PdCl}_4^{2-}/\text{A-27}(\text{OH}^-)$), análogo al anteriormente empleado en la hidrogenación del ciclohexeno (1) y del alcohol alílico (2, 9). Las experiencias mostraron la inexistencia de un orden definido con respecto a la olefina y la influencia del disolvente sobre la velocidad de reacción; además, pudo obtenerse la expresión $v = f(A)$ ($A = \text{olefina}$) y se calcularon los valores de las constantes que aparecen en v . La reacción de hidrogenación del estireno ($T = 1^\circ\text{C}$; $P = 651 \text{ mm Hg}$) es autocatalítica en las condiciones de reacción y su repetibilidad fue comprobada.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2. 1. El catalizador $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{A-27}(\text{OH}^-)$ producto de la interacción entre una solución de K_2PdCl_4 y una resina comercial (Amberlyst A-27) fue preparada por el método de intercambio iónico (3). La solución de K_2PdCl_4 se obtuvo disolviendo PdCl_2 en una solución de KCl a $T = 40^\circ\text{C}$ bajo agitación. En consecuencia el K_2PdCl_4 es un producto de coordinación. Los reactivos se emplearon en relación estequiométrica.

La fijación de la especie activa (PdCl_4^{2-}) sobre la resina de intercambio iónico, fue precedida de un tratamiento alcalino en dos etapas, realizado sobre el soporte. En efecto, primeramente se trató con una solución al 10% de NaHCO_3 y posteriormente con una solución de NaOH a la misma concentración. El sólido lavado con agua desmineralizada hasta $\text{pH} = 6.2$, es sometido a un tratamiento de intercambio iónico con el ión complejo presente en la solución de K_2PdCl_4 .

La capacidad de intercambio de la resina (1.57 meq/g), fue determinada previamente a la fijación de PdCl_4^{2-} por alcalimetría, empleando un exceso de HCl (100 ml 0.05 N) y retitulando el sobrante. Se empleó una masa de 10 g en esta prueba.

Antes de cada prueba de hidrogenación se preparó el catalizador con objeto de evitar posibles cambios por almacenamiento. El sólido tratado con la solución de la sal compleja es ácondicionado mediante lavados sucesivos con el disolvente en que ha de diluirse el estireno. El disolvente es posteriormente evaporado al vacío para poder conocer la masa de catalizador empleada en cada experimento.

La fijación de las especies PdCl_4^{2-} es puesta en evidencia por la decoloración casi total de la solución café de K_2PdCl_4 ($\text{pH} = 3.0$) y también por la elevación del pH de la solución sobrenadante, ($\text{pH} = 8.0$) determinado con un potenciómetro Beckman Research, modelo 1019. El intercambio entre los iones complejos de la solución y los iones OH^- de la resina es poco favorecido. Por esta

razón, la superficie del sólido, puede admitirse como una superficie erizada de iones PdCl_4^{2-} y OH^- .

2.2. EL SUBSTRATO

En todas las experiencias descritas se empleó estireno producido mediante una deshidrogenación previa de etil benceno y libre de toda substancia inhibidora de polimerización.

2.3. EL EQUIPO

El aparato empleado ya ha sido descrito anteriormente (10). Sin embargo, se modificó la geometría del gasómetro (fig. 1) para aumentar la precisión de las lecturas a tiempos cercanos a $t = 0$.

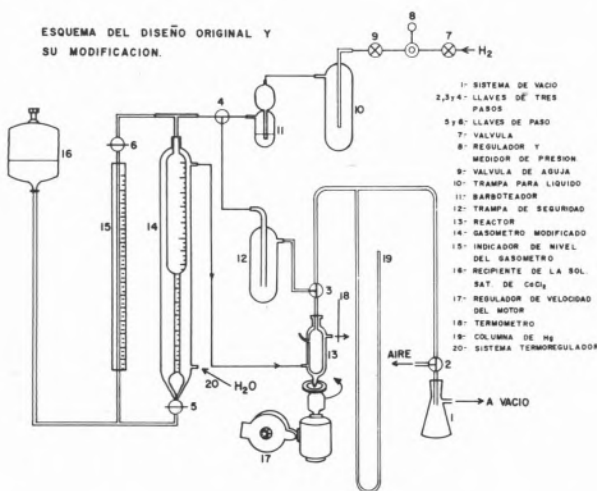


Fig. 1

2.4. HIDROGENACIÓN DE ESTIRENO

A temperaturas mayores que 15°C la transferencia de masa controla la reacción. Con objeto de mantenerse en régimen cinético, fué necesario trabajar a temperaturas cercanas a 0°C . El equipo se mantuvo a la temperatura de trabajo ($T = 1^\circ\text{C}$) empleando un sistema de recirculación (agua + etilen-glicol), enfriado con un equipo Scientific Precision, modelo 66595.

El reactor (fig. 2) es un recipiente de 25 ml colocado en una envoltura por la que circula el fluido termo-regulado. Una entrada lateral permite la adición del catalizador, del disolvente (Me-OH, Et-OH, Iso-PrOH) y del substrato. En todos los casos el volumen del sistema reaccionante se mantuvo constante (10 ml). La reacción se hace independiente de la transferencia de masa mediante el control de temperatura señalado y por la agitación mecánica del reactor que es soportado en una excéntrica que gira a 1400-1520 r.p.m.

La actividad experimental es medida por el volumen del hidrógeno absorbido en cada tiempo y para cada masa de catalizador empleado, en condiciones conocidas de P y T. Después de cada experiencia el catalizador se seca y pesa, para conocer su actividad específica.

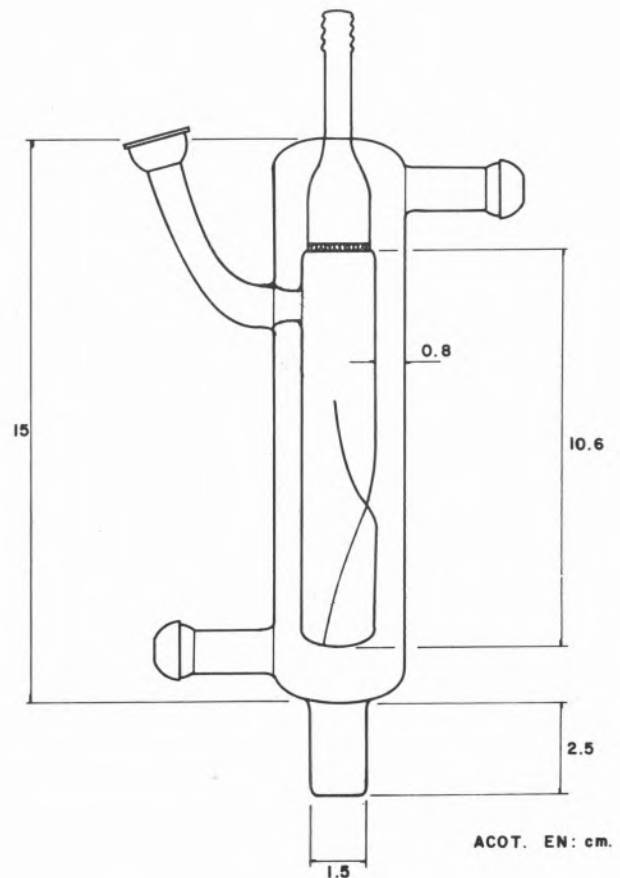


Fig. 2

Como en el caso de la hidrogenación del ciclohexeno (1), la curva: volumen de hidrógeno consumido en función del tiempo, muestra que el orden cinético con respecto a la olefina no es nulo. Esto establece una diferencia con el orden nulo o cercano a cero que se encuentra frecuentemente citado en la literatura (11, 12) para diversas preparaciones de paladio reducido.

El orden cinético fue investigado empleando el método de las velocidades iniciales: la velocidad inicial (V_0) expresada en ml de H_2 consumidos por minuto (C.N.P.T.) se obtuvo extrapolando a $t = 0$, la velocidad media \bar{v} (volumen H_2 consumido/t) llevada a un

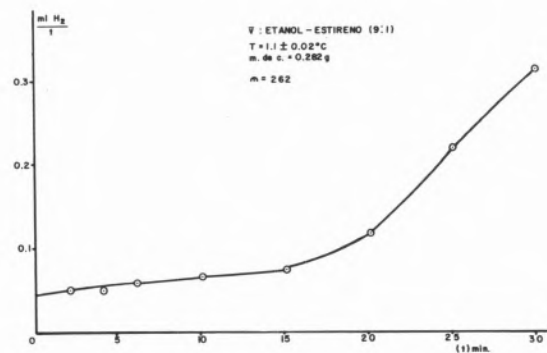


Fig. 3

gráfico en función del tiempo. En virtud de que la curva se mantiene lineal en su primera porción se puede aplicar el método de mínimos cuadrados para así, poder eliminar los defectos iniciales de la experiencia (fig. 3).

3. RESULTADOS

Realizando la hidrogenación del estireno bajo las condiciones de reacción señaladas, pudieron determinarse curvas de absorción ml H₂ (C.N.P.T.) = f(t) (t = tiempo de reacción). Las experiencias fueron efectuadas variando la concentración de la olefina para cada uno de los disolventes utilizados. La fig. 4 muestra algunas de las

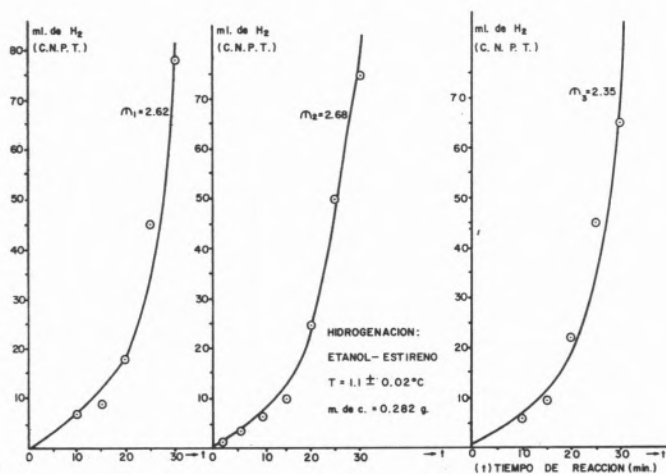


Fig. 4

curvas obtenidas. Las curvas de absorción permiten conocer la velocidad extrapolada a $t=0$ (V_0) expresada en ml H₂ (C.N.P.T.) min⁻¹. No se observó pérdida sensible de actividad después de trabajar quince veces sobre la misma masa catalítica, pero se encontró una distinta actividad para cada uno de los disolventes empleados.

La fig. 4 muestra la absorción de hidrógeno en función del tiempo de reacción empleando Et-OH en tres experiencias de hidrogenación de estireno realizadas sobre la misma masa de catalizador. El mismo tipo de curvas se encuentra cuando se emplea Iso-PrOH ó Me-OH.

La tabla 1 muestra que la velocidad inicial toma un valor máximo (figs. 5, 6, 7) a bajas relaciones estireno/disolvente (S_i) y que no existe un orden de reacción definido para la olefina en el caso de los disolventes empleados. Como en el caso de la hidrogenación del ciclohexeno (1), V_0 no es proporcional a la masa del catalizador (m) sino a \sqrt{m} .

La experiencia muestra un fuerte efecto de disolvente por lo que la actividad se clasifica según el orden :



puede observarse que la actividad decae rápidamente a medida que crece el peso molecular del alcohol empleado como disolvente.

Tabla 1

Relación en ml (A : S _i)	Substrato t = (A) estireno m-Mol.	(S _i) = DISOLVENTES					
		(S ₁)		(S ₂)		(S ₃)	
		Me-OH m-Mol.	V ₀	Et-OH m-Mol.	V ₀	Iso-PrOH m-Mol.	V ₀
1:9	8:8	222.0	2.90	154.0	0.84	117.1	0.144
2:8	17:6	197.6	2.55	143.2	0.87	104.1	0.100
3:7	26:4	172.9	1.43	119.7	0.49	91.1	0.071
4:6	35:2	148.2	0.82	102.6	0.40	78.1	0.030
5:5	44:0	123.5	0.75	85.5	0.34	—	—
6:4	52:0	98.8	1.00	68.4	0.31	—	—
7:3	61:6	74.1	0.71	51.3	0.30	—	—
8:2	70:4	49.4	0.63	34.2	0.31	—	—
9:1	79:9	24.7	0.39	17.1	0.22	—	—
10:0	88:0	0.0	0.21	0.0	0.31	—	—
Masa del catalizador :		0.25069 g.		0.2349 g.		2.2729 g.	

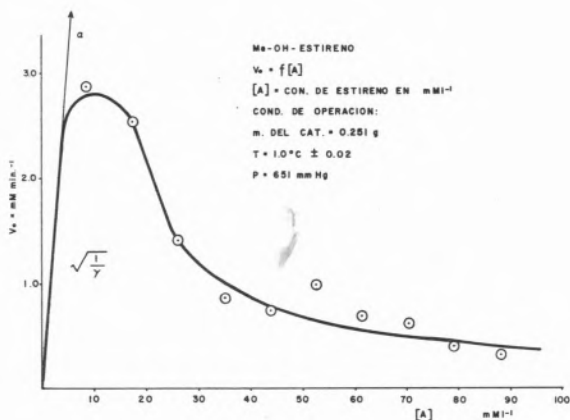


Fig. 5

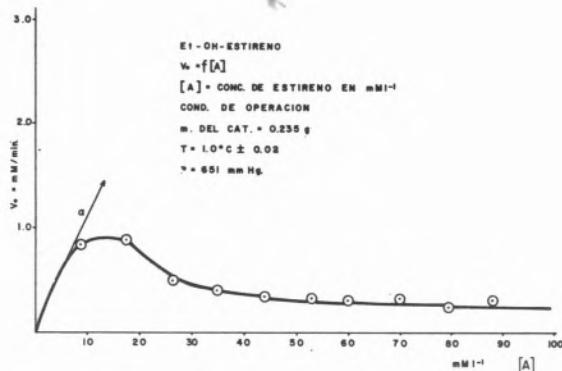


Fig. 6

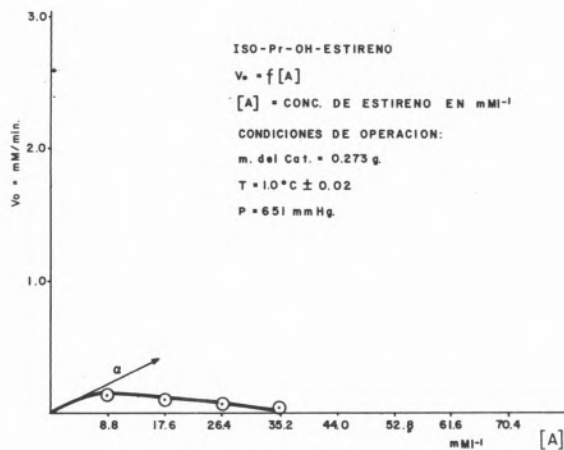
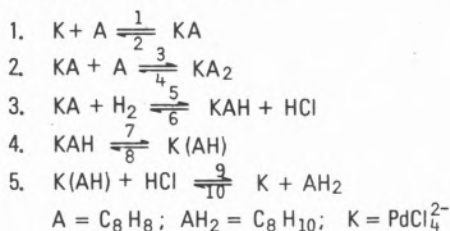


Fig. 7

4. MODELO CINETICO

Como en el caso de la hidrogenación del ciclohexeno, empleando el mismo catalizador (1), se admite como centro activo, el complejo plano cuadrado PdCl_4^{2-} iónicamente soportado sobre un copolímero de estireno-divinil benceno. Este complejo es susceptible de aumentar su número de coordinación a cinco o seis. Se admite también la activación heterolítica de la molécula de H_2 mediante un intercambio de ligantes en el plano cuadrado y que la fijación de la olefina se realiza a través del doble enlace mediante un enlace Pi .

El modelo propuesto es el siguiente :



La etapa 4, siendo una reacción de inserción, o de colapso.

En el modelo pueden considerarse las constantes de equilibrio K_i :

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{[\text{KA}]}{[\text{K}][\text{A}]} ; & K_2 &= \frac{[\text{KA}_2]}{[\text{KA}][\text{A}]} \\
 K_3 &= \frac{\text{K(AH)}}{\text{KAH}} ; & K_4 &= \frac{[\text{K}][\text{AH}_2]}{[\text{K(AH)}][\text{HCl}]}
 \end{aligned}$$

La formación del complejo KA_2 explica el efecto desfavorable, que muestra la experiencia cuando se trabaja a elevadas concentraciones de olefina.

La etapa 3 se considera como etapa lenta de la reacción, por lo que la velocidad de reacción resulta :

$$\begin{aligned}
 v &= k_5[\text{KA}][\text{H}] - k_6[\text{KAH}][\text{HCl}] - \\
 & - k_7[\text{KAH}] + k_8[\text{K(AH)}] \quad (1)
 \end{aligned}$$

Considerando los equilibrios 1, 2, 4 y 5 y el balance de conservación de K :

$$[\text{K}_0] = [\text{K}] + [\text{KA}] + [\text{KA}_2] + [\text{KAH}] + [\text{K(AH)}]$$

se encuentra :

$$v = \frac{\alpha[\text{A}] + \delta}{1 + \beta[\text{A}] + \gamma[\text{A}]^2 + \epsilon} \quad (2)$$

$$\alpha = [\text{K}_0] k_5 K_1 [\text{H}_2] ; \quad \beta = K_1 ; \quad \gamma = K_1 K_2 ;$$

$$\delta = \frac{[\text{K}_0][\text{AH}_2]}{K_3 K_4} \left(\frac{k_6[\text{HCl}] + k_7 - k_8 K_3}{[\text{HCl}]} \right)$$

$$\epsilon = \frac{[\text{AH}_2]}{K_4[\text{HCl}]} \left(\frac{1}{K_3} + 1 \right)$$

La expresión de la velocidad inicial (V_0) es de la forma :

$$V_0 = \frac{\alpha[\text{A}]}{1 + \beta[\text{A}] + \gamma[\text{A}]^2} \quad (3)$$

y presenta un máximo :

$$[\text{A}]_m = \sqrt{\frac{1}{\gamma}} \quad (4)$$

$$(V_0)_m = \frac{\alpha \sqrt{1/\gamma}}{2 + \beta \sqrt{1/\gamma}} \quad (5)$$

El punto de inflexión encontrado para la curva $V_0 = f[\text{A}_0]$ en trabajos anteriores (1), no pudo en este caso ser calculado porque $\frac{d^2 V_0}{d[\text{A}_0]^2}$ conduce a una ecuación de orden superior.

La pendiente en el origen de la curva $V_0 = f([\text{A}_0])$ es α ; la relación $(V_0)_m / [\text{A}_0]_m$ es :

$$\alpha/2 + \beta \sqrt{1/\gamma} \quad (6)$$

En los gráficos 8, 9 y 10, se muestran las curvas teóricas y experimentales ($V_0 = \text{ml H}_2$ (C.N.P.T.) min^{-1} ; $[\text{A}] = \text{Moles l}^{-1}$) encontradas para la hidrogenación del estireno en distintos disolventes: MeOH, EtOH e Iso-PrOH. Las curvas teóricas fueron trazadas empleando los valores que se encuentran para V_0 , cuando se sustituyen en (3) los valores calculados para las constantes (α, β, γ) y que aparecen en la tabla 2. Las constantes fueron calculadas por una regresión lineal empleando una función cuadrática.

Tabla 2

MeOH	$\alpha = 1.3271$	$\beta = 0.08$	$\gamma = 0.03$	$\Sigma R^2 = 0.5118$
EtOH	$\alpha = 0.4029$	$\beta = 0.19$	$\gamma = 0.02$	$\Sigma R^2 = 0.0616$
Iso-PrOH	$\alpha = 0.0659$	$\beta = 0.08$	$\gamma = 0.03$	$\Sigma R^2 = 0.00071$
$R = (V_0)_{\text{exp}} - (V_0)_{\text{calc.}}$				

V EXP.	2.9	2.55	1.43	0.82	0.75	—	0.71	0.63	0.39	0.21
V CALC.	2.9	2.0	1.45	1.13	0.93	0.79	0.68	0.60	0.54	0.49

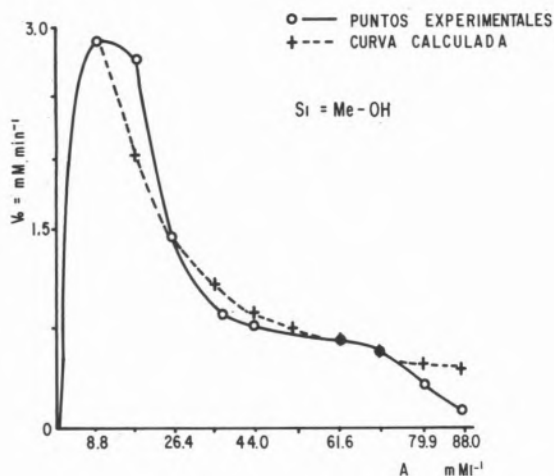


Fig. 8

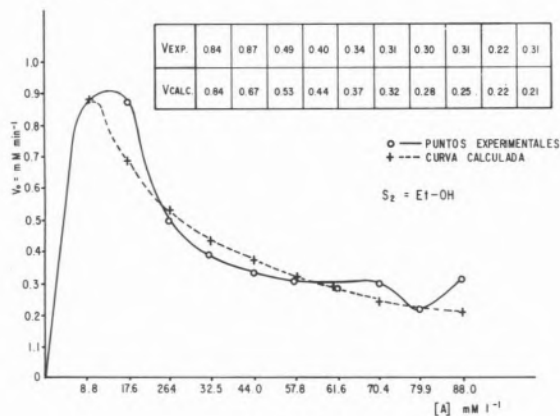


Fig. 9

La concordancia entre las curvas teóricas y los puntos experimentales es aceptable.

De acuerdo al valor de la constante α la reacción debe ser de primer orden con respecto al hidrógeno y al catalizador. Esto sin embargo, no fue determinado aunque puede admitirse la satisfacción de la ley de Henry para el caso del hidrógeno.

El modelo no toma en cuenta la basicidad propia del oxígeno oxhidrónico de los disolventes que de alguna manera deben establecer, con la olefina, una competencia por la posesión del sitio. A esta razón puede atribuirse el marcado efecto de disolvente observado en la reacción.

Debidamente considerados los posibles errores cometidos en la experimentación, puede afirmarse que el modelo propuesto representa convenientemente los hechos experimentales.

V EXP.	0.144	0.100	0.071	0.030
V CALC.	0.144	0.0991	0.0724	0.0566

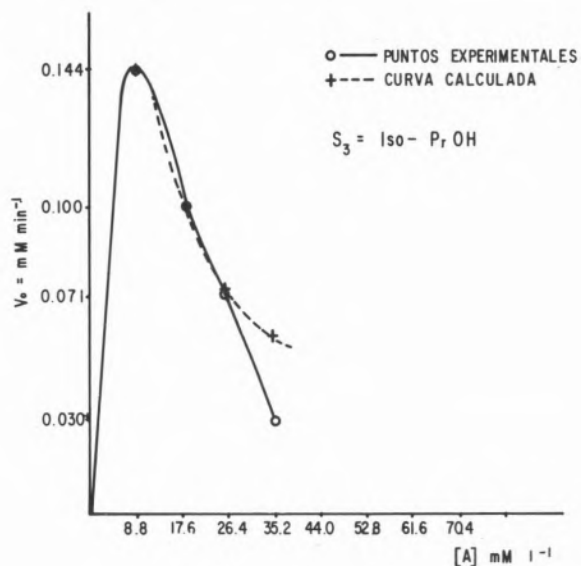
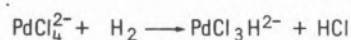


Fig. 10

5. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los hechos experimentales presentados en esta comunicación hacen evidente la actividad catalítica del sólido que se obtiene al hacer interactuar una solución de K_2PdCl_4 con una resina aniónica de naturaleza básica (Amberlyst A-27(OH⁻)). El comportamiento de intercambio aniónico que presenta la resina frente a soluciones salinas y el hecho de que al verificarse se eleve notablemente el pH de la solución, parece ser un argumento para pensar que la naturaleza de los centros activos formados es la del anión $PdCl_4^{2-}$ o bien la de un complejo derivado de él pero que contendría al Pd como átomo central oxidado. Sin embargo, trabajos recientes (13) parecen mostrar que los catalizadores preparados por la interacción de un ión complejo y una resina pueden ser considerados como metales soportados «en forma particular» y que su diferencia de comportamiento con respecto a los catalizadores metálicos soportados clásicos, se debe a que el método preparativo conduce a la obtención de centros metálicos con una elevada dispersión y con una orientación preferencial. Las diferencias de comportamiento cinético en relación a los catalizadores convencionales podrían ser interpretados como indicio de ser reacciones «exigentes» en el sentido de Boudart (14). En todo caso no se tienen evidencias experimentales que comprueben que un catalizador recién preparado (como fueron todos los empleados en este estudio) presente indicios de reducción, mientras en el sistema reaccionante exista un remanente de olefina. En el modelo propuesto se plantea la activación de la molécula de hidrógeno como una activación heterolítica que se realiza por un intercambio de ligantes, según fue propuesta anteriormente por Halpern (15):



en tanto que, la hidrogenación puede ser considerada como una reacción de inserción, o de colapso. En este último caso la estructura piramidal pentacoordinada del complejo que contiene la olefina como uno de sus ligantes (ubicado perpendicularmente al plano cuadrado del complejo PdCl_4^{2-}) tendería a «colapsarse» produciéndose así el ataque de la olefina π -ligada sobre un H-ligante y produciéndose consiguientemente una hemihidrogenación equivalente a la obtenida en las reacciones aceptadas como de inserción. La hidrogenación se completa por cesión de un protón proveniente del HCl formado durante la activación de la molécula de H_2 , a la especie hemihidrogenada que se desorbe.

BIBLIOGRAFIA

1. LINARTE, R., GERMAIN, J. E., Bull. Soc. Chim. de France 5, 1869 (1971).
2. LINARTE, R., Acta Cient. Venez., Sipl. 24 (2), 239 (1973).
3. LINARTE, R., RIBERA, B. L., Rev. Inst. Mex. Petrol. 6 (3), 31 (1974).
4. LINARTE, R., RIBERA, B. L., Aspectos Cinéticos de la Esterificación con Protones Soportados, IV Simposio Iberoamericano de Catálisis, México, D. F., Nov. (1974).
5. LINARTE, R., VALLE, J., CUATECONTZI, D. H., Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous. Proceedings of the International Symposium on the Relations between Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Phenomena. Brussels, Belgium, Oct. 23-25 (1974).
6. LINARTE, R., Rev. Inst. Mex. Petrol. 6 (1), 64-70 (1974).
7. KOHLER, N., DAWANS, F., Rev. Inst. Franc. Petrole 27, 105 (1972).
8. MICHALSKA, Z. M., WEBSTER, D. E. Chem-Tech. 117 (1975).
9. LINARTE, R., PAEZ, M., SABADIE, J., GERMAIN, J. E., Bull. Soc. Chim. de France, 5-6, 1129 (1974).
10. MAUREL, R., TELLIER, J., Bull. Soc. Chim. de France 4191 (1968).
11. SIEGEL, S., SMITH, G. W., J. Americ. Chem. Soc. 82, 6082 (1960).
12. SPITSYN, V. I., Balandin, A. A., BARSOVA, L. I., Zh., Fiz. Khim. 42, 345 (1968).
13. SABADIE, J., DESCOTES, G. et GERMAIN, J. E., Bull. Soc. Chim. de France 1856 (1975).
14. BOUDART, M., Adv. in Cat., 20, 153 (1969).
15. HALPERN, J., Proceeding of the 3d. Int. Cong. on Catalysis (1964), Vol. 1, pp. 146, North-Holland Publishing Co. Amsterdam.

ABSTRACT

Chemically supported catalysts show catalytic activity in a wide variety of reactions and are specially active in hydrogenation reactions under mild conditions of pressure and temperature. The reactions discussed in this paper were carried out by liquid phase heterogenous catalysis. The catalyst (chemically supported) is a solid prepared by ionic exchange, enabling the fixation, through ion bond formation, of PdCl_4^{2-} ions formed by coordination between PdCl_2 and KCl at 40°C . The catalytic activity of the solid thus prepared is outstanding and greater than that shown by metallic palladium with equal metal content. Preparation reproducibility is good (better than 5%). The catalytic activity of $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{A-27}(\text{OH}^-)$ is studied working in alcoholic solutions (Me-OH, Et-OH, iso-PrOH).

DISCUSION

R. MONTARNAL: Can you give or postulate an interpretation concerning the autocatalytic period?

H. PEREZ-VILLAGOMEZ: We have proposed an inactive hexacoordinated specie (KA_2) in our kinetical model, and the concentration of this specie is certainly the highest at the beginning of the reaction when olefin concentration $[\text{A}]$ is maximal.

So, during the induction time at the beginning of the reaction, the concentration of KA_2 decreases simultaneously with the increasing of the active penta-coordinated species KA , giving an autocatalytic reaction as we have observed.

E. TAYLOR: The authors find that the complexed palladium is more active than metallic palladium. In making this comparison have they taken into account the relative accessibilities of palladium atoms to the reactants in the two kind of catalyst?

H. PEREZ-VILLAGOMEZ: The comparison between the catalytic activity of supported metallic Pd and our catalyst was made comparing catalytic masses by measuring the corresponding turn over, but it was not taken into account the exposed area of the metallic Pd catalyst.

M. BARTHOLIN: Pensez vous que votre Pd soit uniquement sous forme complexe?

H. PEREZ-VILLAGOMEZ: Le catalyseur étant sensitive a la présence d'hydrogène, transforme ses centres actifs (PdCl_4^{2-}) à Pd métallique lors du traitement du catalyseur avec l'hydrogène en absence de l'oléfine.

De cette manière le catalyseur ainsi traité suit le comportement classique de Pd métallique supporté aussi actif mais qui suit une cinétique tout à fait différent (ordre presque zero par rapport à l'oléfine) de notre catalyseur: ordre positive mais indéterminé.

C. GRAILLAT
H. JACOBELLI
M. BARTHOLIN
A. GUYOT

Centre National de la Recherche Scientifique
L. A. 199 — Cinétique Chimique Macromoléculaire
39, Bd. du 11 Novembre, 1918
69626, Villeurbanne
FRANCE

HYDROGENATION BY RHODIUM COMPLEXES ON POLYMERS WITH DIFFERENT DEGREE OF CROSSLINKING

HIDROGENAÇÃO POR COMPLEXOS DE RÓDIO EM POLÍMEROS COM DIFERENTES GRAUS DE LIGAÇÕES CRUZADAS

The domain of heterogenized homogeneous catalysis although rather new (the first publication only dating back to 1971 (1)) is already a rather studied area. Most of the work done in this field refers to well known industrial resins (styrene divinylbenzene) used as support.

These support generally have a low DVB (crosslinking agent) content. Only a few studies were conducted on support with different degree of crosslinking (2). We synthesized the StyDVB resins using different amounts of crosslinking agent (namely from 0 to 60% of pure DVB) and different amounts of pore forming agent. We followed then the procedure first described by Grubbs (1): chloromethylation followed by phosphination.

This polymeric phosphine ligand is then reacted either by the Cramer complex ($RhCl(C_2H_5)_2$) (displacement of the ligand) or with the Wilkinson complex $RhCl(PPh_3)_3$ (ligand exchange).

The heterogenized catalysts are tested in hydrogenation of hexene-1 in ethanol. Among the support, some of them are subjected before phosphination to the action of BuLi to «kill» the superficial chlorine atoms.

This procedure enables to see which is the part of diffusion in the reaction. During the course of this reaction, it appeared that a part of Rh complex is reduced to Rh(O) species which can be either complex or metallic Rhodium.

The different catalysts data will be discussed with reference to the surface crosslinking density and nature of the sites.

- (1) R. H. GRUBBS and L. C. KROLL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3062 (1971).
(2) I. DIETZMANN, D. TOMANOVA and J. HETFLÉJS, *Collection*, **39**, 123 (1974).

1. INTRODUCTION

Most of the work performed in the field of heterogenized homogeneous catalysis has been done on two different kinds of support: silica (mineral support) and styrene divinylbenzene resins (polymer supports). Only a small number of other supports have been employed (1-2).

However, the two main supports have been little studied and poorly characterized. This is true for silica and even more for the styrene divinylbenzene resins.

In this latter case, most of the work has been carried out on gel type resins with a small amount of DVB (Merrifield support or BioRad products with 1 or 2% DVB). Only a few studies were conducted on supports with different degree of crosslinking (3-4). Grubbs (4) stressed the large difference of mobility between the 2% DVB and the 20% DVB crosslinked resins.

We felt that a study of the hydrogenation activity of Rhodium complexes immobilized on support with different degree of crosslinking could be fruitful.

We will study first the support itself and then the results obtained. We will try to draw some conclusions from the results.

2. STUDY OF THE SUPPORTS

Five different styrene DVB resins have been used.

These resins have been prepared and characterized in our laboratory. The styrene DVB resins are obtained by suspension polymerization in presence of different amount of pore forming agent (2 ethyl 1 hexanoic acid).

The polymerization time is 8 hours at the temperature of 88°C.

The resins are characterized by BET (surface area S) mercury porosimetry (V_p) (average pore radius $\bar{r} = \frac{2V_p}{S}$) and swelling measurements (swelling ratio $G = \frac{V_s}{V_0}$ and apparent density d_a).

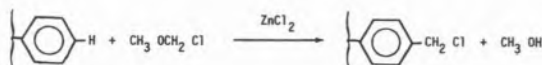
Their main features are summarized in table 1.

It must be noted that the percentages of DVB are given in pure DVB. As the DVB used was the technical one containing 60% of pure DVB, the value of 60% DVB refers to a resin only prepared with DVB.

Table 1

Product	% DVB	% pore forming agent	S(m ² /g)	v _p (cm ³ /g)	\bar{r} (Å)	G	d _a
P 27	2	0	0	0		> 2,0	> 4
P 1	8	44	120	0,530	89	1,71	0,392
P 7	25	44	109	0,713	130	---	---
P 10	40	44	247	0,748	60	1,19	0,323
P 14	60	44	590	0,753	25,5	1,20	0,321

These resins are then submitted to chloromethylation with chloromethyl ether in presence of ZnCl₂.



There is a side reaction of crosslinking

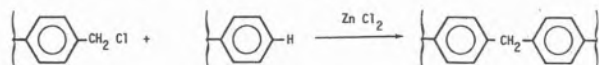


Table 2 gives the chlorine content and the characterization of the resins after chloromethylation (the values in brackets are for the unreacted resin).

Table 2

Product	% DVB	Cl ₂ (%)	S (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	\bar{r} (Å)
P 27	2	23	0 (0)	0 (0)	
P 1	8	13,4	68 (120)	0,303 (0,530)	89 (89)
P 7	25	8,25	150 (109)	(0,713)	(130)
P 10	40	9,9	224 (247)	(0,748)	(60)
P 14	60	9,7	296 (590)	0,539 (0,753)	36 (25,5)

It seems that when the DVB content is below 25%, there is an increase in the surface area of the product while there is a strong decrease with the products prepared with more than 40% DVB.

Another set of resins has been prepared from the first ones by reacting them with BuLi.

The results are given in Table 3.

Table 3

Product	Cl ₂ (%)	
	before reaction	after reaction with BuLi
P 27	23	19,5
P 1	13,4	5,7
P 7	8,25	4,6
P 10	9,9	6,4
P 14	9,7	7

These two sets of resins are reacted with LiPPh₂ and then with the Wilkinson complex RhCl(PPh₃)₃ (reaction time 3 weeks at room temperature). The results are given in table 4.

Table 4

Original resins	Cl mole/100g	P mole/100g	Rh mole/100g	resins treated with BuLi	Cl mole/100g	P mole/100g	Rh mole/100g
P 27	0,648	0,211	0,043	P 27	0,550	0,349	0,035
P 1	0,377	0,225	0,020	P 1	0,16	0,056	0,026
P 7	0,232	0,140	0,019	P 7	0,13	0,123	0,022
P 10	0,278	0,140	0,033	P 10	0,18	0,079	0,043
P 14	0,273	0,069	0,017	P 14	0,197	0,038	0,019

From the two preceding tables, it can be seen:

- first that the chlorine content is decreased by reaction with BuLi and the loss of chlorine is decreasing when increasing the DVB content.

One can observe that even with the sample P 14 prepared with only technical DVB the chlorine is not only scattered at the surface but also in the resin. There is a large amount of chlorine which is not consumed by BuLi in a surface reaction. This is logical with the swelling ratio found. As even sample P 14 swells, it is understandable that the chloromethylation reaction takes place also inside the resin.

- second, the ratio $\frac{\text{Cl}}{\text{P}}$ remains in the same range, except with the 2 extreme products.

The amount of Rhodium in the resins is always about the same, whatever the resin or the phosphorus amount is. This may be explained by the fact that most of the Rh is located at the surface of the resin and whatever this phosphine concentration at the surface is, only a limited amount of Rh can be fixed.

The BuLi treatment did not give the expected results because this treatment was not complete enough.

In fact it «killed» part of the chlorine groups available at the surface and the phosphine content of the product after this treatment is always lower than before but a large amount of the surface chlorine remained untouched and could react with the LiPPh₂ afterwards.

Note: By surface, we mean not only the outside surface of the beads but also, inside the beads, the surface of the large and transition pores.

3. ACTIVITY IN CATALYSIS

The hydrogenation of 1-hexene in alcohol was the chosen reaction: the activity was measured at room temperature.

One notice a change in activity according to whether the catalyst is activated under hydrogen or not.

Table 5 gives the results of activity. The lower figure refers to non activated products.

Table 5

PRODUCT	Turnover numbers (mole/s/g)	
	original support	support treated with BuLi
P 27	0,13 → 0,15	0,04 → 0,07
P 1	0,27 → 0,17	0,06 → 0,135
P 7	0,32 → 0,42	0,18 → 0,55
P 10	0,09 → 0,44	0,05 → 0,03
P 14	0,16 → 0,195	0,08 → 0,163
Wilkinson homogeneous catalyst	0,5	

One can see that, except for two erratic results, the activity is always higher when the product has been activated under hydrogen, meaning that there is a change which occurs at the level of the rhodium complex. This can be the formation of the dihydrido complex, as supposed by Chauvin and coworkers (5).

The second conclusion which can be drawn from these results is that with an exception there is a decrease in the turnover numbers when passing from the original support to the support treated with BuLi. It means that the reaction takes place mainly at the surface of resin. The decrease is assigned to the fact that the more readily available

sites have been killed by the BuLi treatment. The Rh complexes where fixed on less available sites, and therefore their activity — mainly for diffusion reasons — is decreased.

This is more obvious when one considers the results of P 27. This gel type resin is swellable, so the reaction with the rhodium complex takes place with a good yield. However, part of the rhodium is inside the resin and will not be available for the hydrogenation of hexene-1 in a non swelling solvent. The turnover is always smaller than for the other resins. It is even decreased with the support treated with BuLi. As the surface of this product is very small most of the readily available sites at the surface disappear in this treatment.

A last experience has been carried out which supports the conclusion of sites located on the surface. The P 14 resin has been submitted to reduction under hydrogen at 200°C overnight. The metallic surface obtained is not very large (27 m²/g) meaning that the Rh can agglomerate easily. It would be necessary to destroy the resin to obtain such an agglomeration if the Rh was finely dispersed.

It seems at last that the resins with a DVB content ranking from 25 to 40% could give good results in catalysis, better than gel type ones.

REFERENCES

1. W. R. CULLEN, D. J. PATMORE, A. J. CHAPMAN and A. D. JENKINS, *J. Organomet. Chem.*, 102 C 12 (1975).
2. J. CONAN, M. BARTHOLIN and A. GUYOT, *J. of Molecular Catalysis*, 1, 375 (1975/76).
3. I. DIETZMAN, D. TOMANOVA and J. HETFLEJS, *Collection Czech. Chem. Com.*, 39, 123, (1974).
4. R. H. GRUBBS, C. GIBBONS, L. C. KROLL, W. D. BONDS and C. H. BRUBAKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2373, (1973).
5. G. BERNARD, Y. CHAUVIN and D. COMMEREUC, *Bull. Soc. Chim. France*, 1163 (1976).

RESUMO

O domínio da catálise homogênea heterogeneizada embora bastante recente (a primeira publicação data de 1971 (1)) é já uma área bastante estudada. A maior parte do trabalho feito neste campo refere-se a resinas industriais bem conhecidas (estireno, divinilbenzeno) usadas como suporte. Estes suportes têm geralmente uma percentagem pequena de DVB (agente de ligações cruzadas).

Só poucos trabalhos foram realizados com suportes de diferentes graus de ligações cruzadas (2).

Sintetizámos resinas StyDVB usando diferentes quantidades de agente de formação de ligações cruzadas (nomeadamente de 0 a 60% de DVB puro) e diferentes quantidades de agente de formação de poros.

Seguiu-se então a técnica descrita por Grubbs (1): clorometilação seguida de fosfinação.

Este ligando de fosfina polimerizada faz-se então reagir ou com o complexo de Cramer (Rh Cl (C₂H₄)₂)₂ (deslocação do ligando) ou com o complexo de Wilkinson Rh Cl (PPh₃)₃ (troça de ligando).

Os catalisadores heterogeneizados foram ensaiados para a hidrogenação de hexeno-1 a etanol.

Alguns suportes foram submetidos, antes da fosfinação, à acção de BuLi para «matar» os átomos de cloro superficiais.

Este procedimento permite ver qual é na reacção a parte devida à difusão. Durante esta reacção, uma parte do complexo de Rh é reduzido a espécies Rh(0) que podem ser ródio complexado ou metálico.

Os vários dados de catálise serão discutidos em relação com a densidade superficial das ligações cruzadas e a natureza dos centros activos.

(1) R. H. GRUBBS and L. C. KROLL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 3062 (1971).

(2) I. DIETZMANN, D. TOMANOVA and J. HETFLEJS, *Collection*, 39, 123 (1974).

DISCUSSION

V. RIVES: You have studied the surface by B.E.T. method and mercurium intrusion. Have you got any results on the micro and mesopores that probably will not be accessible and will contribute to the total surface? This would be available by nitrogen adsorption and Cranston-Lukley analysis of the results.

C. GRAILLAT: Mesopores are quite accessible by the nitrogen adsorption B.E.T. method and by mercury porosimeter (of course it depends on the definition of the mesopores).

Pores with Radii from 10 to 300 Å are available by B.E.T.

Pores with Radii from 75 to several thousand Å are available by mercury porosimeter (in our case).

The overlap of the 2 methods is not always very good (we are within the sensitivity limit of the two methods).

Pores with Radii lower than 10 Å have only been observed from the asymptot obtained by the B.J.H. method of analysis of the results. Until now the Cranston-Lukley analysis of the results has not been used.

The observation of the mesopores (> 100 Å) has been done by scanning electron microscopy on a JEOL JSM 35.

ORLANDO LEAL
TIMOTHY POLARD
FRED BASOLO
ROBERT L. BURWELL, Jr.

Department of Chemistry and the Ipatieff Laboratory
Northwestern University
Evanston
Illinois, 60201
U. S. A.

ADSORCION REVERSIBLE DE OXIGENO SOBRE COMPLEJOS DE COBALTO (II) HETEROGENEIZADOS

REVERSIBLE ADSORPTION OF OXYGEN ON HETEROGENEIZED COBALT (II) COMPLEXES

11517

The adsorption of oxygen was studied on such modified silica gels as $\text{Co(en)}^{2+}(\sigma\text{-O}^-)_2$, $\text{Co(SDTMA)}^+(\sigma\text{-O}^-)$, Co(acacen)APG . Oxygen uptake by the last gel yields a 1:1 cobalt-oxygen adduct that is formally described as Co(III)O_2^- .

The adsorption of oxygen on $\text{Co(en)}^{2+}(\sigma\text{-O}^-)_2$ and $\text{Co(SDTMA)}^+(\sigma\text{-O}^-)$ leads to more stable adducts than in the previous case. The desorption of oxygen from gels is accelerated as the temperature is increased.

1. INTRODUCTION

During the last decade the uptake of oxygen by cobalt (II) complexes in solution has been the subject of extensive studies (1, 2). The interest on these systems arises from the fact that they mimic the behaviour of the natural oxygen carriers and thus they can be used as models for elucidating some of the aspects related to the respiratory process in animals.

Recently, Lunsford et al. (3, 4) have described the uptake of oxygen by cobalt-amine complexes exchanged on Y-zeolites.

In pursuing the study of the adsorption of gases on modified silica gels, we investigated the uptake of molecular oxygen by silica gel containing surface cobalt (II) complexes. The systems studied were: $\text{Co(en)}^{2+}(\sigma\text{-O}^-)_2$, $\text{Co(SDTMA)}^+(\sigma\text{-O}^-)$ and Co(acacen)APG (5).

2. EXPERIMENTAL SECTION

PREPARATION OF ADSORBENTS: All preparations and manipulation of the adsorbents were carried out under an atmosphere of prepurified nitrogen which had been scrubbed for oxygen traces by bubbling through chromous bubblers (6).

Solvents used were deoxygenated by bubbling nitrogen of the same quality for at least 2 hours.

Silica gel Davison Grade 62 (pore volume: 1.15 cc/g, surface area: 291 m²/g, average pore diameter; 14 nm) with size particles between 60-70 mesh was boiled in a mixture $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ and then washed thoroughly with distilled water to neutrality and calcined overnight at 500 °C.

$\text{Co(en)}^{2+}(\sigma\text{-O}^-)_2$: 5 g of silica gel was ion-exchanged with an aqueous solution of NH_4OH (pH = 9) according to the procedure described by Burwell (7). Then the gel was deoxygenated in a Schlenck flask and 0.500 g of $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.78 mmoles Co(II)) was added into the container followed by nitrogen flushing for 12 hours. Then a deoxygenated aqueous solution containing 0.535 g of freshly redistilled ethylenediamine (8.60 mmoles) was added and the mixture stirred for 10 minutes.

Co(acacen)APG : Aminopropyl silica gel (APG) was prepared as previously reported (8a, 8b). Ten grams of silica gel Davison Grade 62 refluxed with 100 ml of m-xylene in a Dean-Stark trap to eliminate adsorbed water. Then 4.5 g (0.022 moles) of 3-aminopropyltriethoxysilane (Pierce Chemical Company) was added and reflux was maintained for 24 hours. Then the supernatant solution was removed and the gel was washed successively 3 times with small volumes of dry benzene and 3 times with n-pentane and dried overnight by evacuation. The resulting material contained 1.66% N (1.19 mmoles of N/g) (9). I. R. studies of previous preparations indicates that this reaction yields a gel with Si-C-C-NH_2 groups chemically attached to its surface (10).

One gram of this modified gel was dried in a helium stream at 150 °C for 15 min and then transferred to a Schlenck flask which had been flushed with oxygen-free nitrogen. Nitrogen was allowed to flow throughout the system for 15 more minutes and afterwards the Schlenck container was placed inside of a glovebag filled with nitrogen and there approximately 30 mg of NN' -ethylenbis(acetylacetoiminate) cobalt(II), Co(acacen) (11a) was added. Then 10 cc of deoxygenated pyridine was added by a syringe technique and the mixture stirred for 1 hour. After extraction of the supernatant the gel was washed 3 times with 10 ml-portions of

pyridine and dried *in vacuo*. The gel obtained which had a very light orange color was stored under a nitrogen atmosphere.

Co(SDTMA)⁺ (σ^-O^-): A weight of 2.5 g of silica gel was ion-exchanged against a 0.1 N NaOH solution and then washed repeatedly with water until neutrality and dried in an oven at 150 °C. A sample of 0.300 g of SDTMA, 3HBr (11b) ($\epsilon = 0.711$ mmoles) was neutralized with 24.45 ml a 0.1162 N NaOH solution. The pH of the resulting solution was ~ 9 . A weight of $Co_2SO_4 \cdot 7H_2O$ of 0.202 g (0.718 mmoles) was dissolved in 25 ml of water and deoxygenated with prepurified nitrogen for 2 hours. Afterwards the cobalt complex was performed by transferring the cobalt(II) solution into the amine solution. The result was a pale pink solution. This solution then was transferred into the Schlenck flask containing the gel and stirred for 15 minutes. An almost instantaneous pale green compound was formed on the surface. Washing was done repeatedly with water until no bromide was detected on the supernatant and the gel was dried *in vacuo* for 48 hours.

OXYGEN ADSORPTION: Uptake of oxygen by these surface complexes was measured using the apparatus and technique previously described (12).

Esr spectra were recorded in a Varian Spectrometer Model E-4 using the X-band (9.6 GHz) and a modulation of 100 kHz. Samples were place in a fused silica cell equipped with a Nupro leak-tight valve and spectra were recorded at 77 °K.

UV-visible spectra were taken in a Cary 14 spectrophotometer. Samples were transferred into a tonometer with a 1 cm pathway cell under nitrogen and then deoxygenated carbon tetrachloride was added to make the gel transparent.

A fused-silica gel of 1 cm pathway filled with silica gel in CCl_4 was used as reference.

COBALT ANALYSIS: Cobalt content of the different gels studied was determined by atomic absorption. A typical analysis involved the digestion of approximately 0.300 g of the gel in a mixture of 5 cc HNO_3 and 2 cc H_2SO_4 for 1 hour, after which the gel became white. Then the silica gel was filtered out and the solution transferred into a 50 ml volumetric flask and diluted to the mark with water. The absorption of this solution to the cobalt 2407.3 Å spectral line was monitored in a Techtron AA-5 spectrophotometer and its respective concentration determined by means of a calibration curve.

3. RESULTS AND DISCUSSION

As shown in table 1 the adsorption of oxygen on the $Co(en)_2^{2+}$ modified silica gel is relatively weak at 25 °C, i.e. 2% of the cobalt present is used for oxygen uptake under these conditions (providing that a monoadduct is formed). Nevertheless a very definite change of color is observed on the gel upon oxygenation. The original gel which had not been exposed to oxygen displayed a pale peach color. It underwent a drastic change to brown when exposed to oxygen. This color fades out very slowly as helium flows over the gel, but the process is not completely reversible at 25 °C. Heating to 160 °C releases oxygen and a small amount of a violet liquid that was not identified.

The resulting gel is still active for adsorption of oxygen as shown in table 1 and a few oxygenation-deoxygenation cycles seem not to have a destructive effect on the adsorptive capacity of the gel toward oxygen.

Table 1
Chemisorption of oxygen at 25 °C on silica gel modified with $Co(en)_2^{2+}$ (a)

Activation temperature	TPD	Adsorption $mmol\ g^{-1}$	Co $mmol\ g^{-1}$
50°	25-150°	0.0037	0.130
150°	25-150°	0.0033	0.130
150°	0-180°	0.0037	0.130
150°	0-180°	0.0037	0.130
150°	0-180°	0.0037	0.130

(a) A pulse of oxygen (25 Sec) was passed over the gel, followed by helium for 10 min, during Temperature Programmed Desorption (TPD).

The esr spectra of the gel after oxygen adsorption suggest that a superoxide adduct (13, 14) is formed on the gel upon oxygenation however very little can be said about the adsorption sites as result of these studies.

A better understanding of the nature of the active site for adsorption was obtained with the $Co(acacen)APG$.

Initial activation of the gel to 150 °C in helium released a colorless liquid, likely pyridine but no significant change in the color of the gel is observed even if it is heated at 200 °C, except that the material becomes slightly darker.

Exposure of the gel to oxygen at 100 °C for 15 seconds, at 150 °C for 1 minute, and to a pulse of water (0.3 cc) at 150 °C produces no visible evidence of changes or destruction of the surface compound.

The results of the adsorption experiments summarized in table 2 show that this gel adsorbs oxygen reversibly without deteriorating. This strongly suggests that a 1:1 adducts is formed, result which parallels the reaction of oxygen with $Co(acacen)$ in chilled solutions of coordinating solvents such as DMF and pyridine (15).

Table 2
Chemisorption of oxygen irreversible at -127 °C on silica gel modified with $Co(acacen)$ (a)

Adsorption $mmol\ g^{-1}$	Co $mmol\ g^{-1}$
0.0118	0.0150
0.0140	0.0150
0.0149	0.0150

(a) Oxygen flowed over gel for 5 min, followed by helium for 10 min before desorption ;

(b) After subtraction of the blank.

The uv-visible spectra of the gel immersed in deoxygenated carbon tetrachloride (figure 1 a) shows a band at 375 nm. An oxygen-free solution of $Co(acacen)$ in pyridine shows bands at 380 nm (16) corresponding to d-d transitions in the central atom and a strong

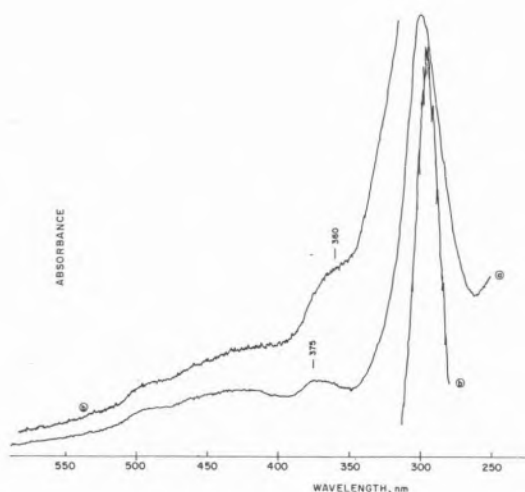


Fig. 1

Uv-visible spectra of Co(acacen)APG

- Heated at 100 °C under N_2 , solvent: deoxygenated CCl_4
- Exposed to oxygen at 25 °C.

band centered around 315 nm which may be ascribed to electronic transitions in the ligand (17).

In the spectrum of figure 1 a the band around 355 nm is likely hidden under this broad band due to the ligand (which is centered around 300 nm). Upon oxygenation of the gel at 25 °C the spectrum 1b is obtained showing the development of a band centered at 360 nm which is characteristic of the oxygen adduct and has been assigned to an $M \rightarrow L$ charge transfer (17, 18).

Figure 2 shows the esr spectra of Co(acacen)APG taken at $-196^\circ C$. The gel had previously been activated to 150 °C and oxygen adsorption carried out. The esr spectra were taken after the sample stood under air for a period of one month.

Spectrum (a) was taken after the gel was evacuated for 15 hours at 25 °C. The band observed at low yield ($g \sim 4.25$) corresponds to an Fe^{3+} impurity in silica gel. A band is observed at $g = 2.00$ which corresponds to the parallel g component (g_{\parallel}) of a low spin cobalt (II) species. Introduction of oxygen at 1 atm and 78 °C and pumping out the excess O_2 at $-78^\circ C$ produces an esr spectrum almost identical with the first one, indicating that at this stage the gel is inactive for O_2 adsorption. That is very possible due to the presence of a water molecule occupying the sixth position in the coordination sphere of the cobalt (II). Activation *in vacuo* (10^{-3} torr) at 150 °C gives rise to a spectrum where there has been a small increase in intensity of the band at $g = 2.00$ and now a band has appeared at $g = 2.54$ which likely corresponds to the perpendicular component (g_{\perp}) of the cobalt signal (14). Exposure of the gel to oxygen after this activation results in the spectrum (b) where an intense band is observed with $g_{\parallel} = 2.069$ and $g_{\perp} = 2.000$. The appearance of this band has been ascribed to the formation of a superoxide species as the dioxygen coordinates to the cobalt (14), the oxygen adduct formally described as being $Co(III)O_2^-$.

Reevacuation of the gel at 25 °C for 15 hours resulted in the spectrum (c) which is identical with spectrum (a), confirming the

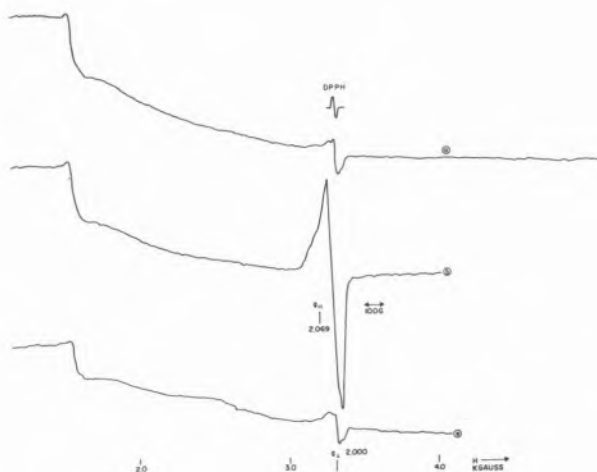


Fig. 2

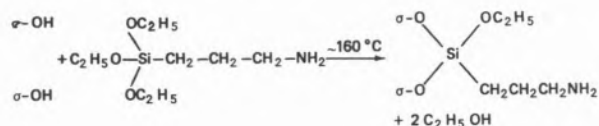
Esr spectra of Co(acacen)APG at 77 °K

- Gel exposed to air for 1 month, then evacuated to 10^{-4} torr at 25 °C for 15 hours.
- Heated at 150 °C, exposed to oxygen at $-78^\circ C$ and evacuated to 10 torr gain = 1/10 as (a).
- Reevacuated to 10^{-3} torr at 25 °C.

reversible nature of the oxygenation process.

The hyperfine structure observed in the solution studies of this system (14) is not present in the spectra of the gel due to the broadening effect of the surface which makes the resolution poorer. All the evidence collected indicates that the Co(acacen)APG adsorbs oxygen reversibly for forming a 1 : 1 adduct which can be described as a superoxide species generated as the result of a transfer of electronic density from the cobalt(II) to the oxygen molecule, i.e., $Co(III)O_2^-$. It is interesting to note that the bonding of the cobalt complex to the modified gel provides a way to prevent irreversible oxidation to Co(III) when the gel is exposed to oxygen at 26 °C, which is the case in solution.

The modification of the surface of silica gel to obtain the anchored ligand proceeded according to the reaction :



The formation of the surface complex and the oxygenation process are summarized by figure 3.

A water molecule can coordinate to the coordinatively unsaturated surface (CUS) of species III and doing so blocks the adsorption of oxygen. This accounts for the need of activation before any oxygen uptake can take place.

The adsorption of oxygen on the $Co(SDTMA)^+$ ($\sigma-O^-$) leads to an oxygen adduct more stable than the previous one. Analysis of the gel indicated that it had 0.091 mmol Co^{++}/g and 0.084 mmol of SDTMA/g, suggesting that the surface species is very likely a 1 : 1 cobalt-ligand complex. Exposure of this gel to oxygen for 5 min

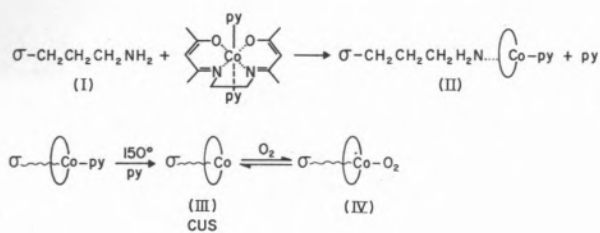


Fig. 3

Scheme of the oxygen adduct formation on Co(acacen)APG

followed by flushing with helium and TPD between 0 °C and 250 °C, resulted in an amount of oxygen adsorbed corresponding to 58 % of the cobalt present on the gel. However without any other kind of information it is difficult to elucidate the nature of the oxygen adduct.

The adsorption of oxygen by these gels might lead to the activation of the molecular oxygen in such a way that they can be used as catalyst for oxidation processes. Further research is needed to substantiate this hypothesis.

REFERENCES

1. R. G. WILKINS, Adv. Chem. Ser. No. 100, 111 (1971), and references therein.
2. R. NAKON and A. E. MARTELL, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 1365 (1972).
3. E. F. VANSANT and J. H. LUNSFORD, Adv. Chem., No. 121, 441 (1973).
4. R. F. HOWE and J. H. LUNSFORD, J. Amer. Chem. Soc. 97, 5156 (1975).
5. The following abbreviations will be used throughout this report: represents a silicon atom of the surface of silica, $\text{Co(en)}_2^{2+} (\sigma-\text{O}^-)_2$: bisethylenediamine cobalt(II) ion-exchanged on silica gel; Co(acacen)APG: N,N'-ethylenebis (acetylacetonate) 3-aminopropyl silica gel cobalt(II), and $\text{Co(SDTMA)}^+ (\sigma-\text{O}^-)$ symmetrical diethylenetriamine monoacetate cobalt(II) ion-exchanged on silica gel.

6. C. J. WESCHLER, Ph. D. Thesis, University of Chicago, Chicago, Illinois (1974).
7. R. L. BURWELL, Jr., R. G. PEARSON, G. L. HALLER, P. B. TJOK and S. P. CHOCK, Inorg. Chem. 4, 1123 (1965).
8. (a) R. L. BURWELL, Jr., Chem Technol., 370 (1974); (b) R. L. BURWELL, Jr. and O. LEAL, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 342 (1974).
9. Microanalysis done by Miss H. BECK of this department.
10. For details see O. LEAL, Ph. D. Thesis, Northwestern University, Evanston, Illinois (1975).
11. (a) Prepared by THOMAS SCYMANSKI of this department according to literature procedure; (b) SDTMA 3HBr was a generous gift of Prof. A. E. MARTELL.
12. O. LEAL, D. L. ANDERSON, R. G. BOWMAN, F. BASOLO and R. L. BURWELL, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 97, 5125 (1975).
13. B. M. HOFFMAN, T. SCYMANSKI and F. BASOLO, J. Amer. Chem. Soc. 97, 673 (1975).
14. B. M. HOFFMAN, D. L. DIEMENTE and F. BASOLO, J. Amer. Chem. Soc. 92, 61 (1970).
15. A. L. CRUMBLISS and F. BASOLO, J. Amer. Chem. Soc. 92, 55 (1970).
16. M. J. CARTER, Ph. D. Thesis, Northwestern University, Evanston, Illinois (1973).
17. A. E. MARTELL, R. L. BELFORD and M. CALVIN, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 170 (1958).
18. G. McLENDIN, R. J. MOTEKAITIS and A. E. MARTELL, Inorg. Chem. 14, 1993 (1975).

RESUMEN

Se estudió la adsorción de oxígeno sobre silica gel cuya superficie fue químicamente modificada con complejos organometálicos de cobalto (II), tales como $\text{Co(en)}_2^{2+} (\sigma-\text{O}^-)_2$, $\text{Co(SDTMA)}^+ (\sigma-\text{O}^-)$ y Co(acacen)APG . Sobre este último la adsorción de oxígeno conduce a la formación de un aducto oxígeno-cobalto 1 : 1. El proceso es reversible y no se produce oxidación irreversible a cobalto (III). La adsorción de oxígeno sobre los otros dos gels conduce a aductos superficiales más estables, cuya ruptura es acelerada mediante un aumento de temperatura sobre 100 °C.

KAORU FUJIMOTO
SACHIO ASAOKA
TAISEKI KUNUGI

Department of Synthetic Chemistry
Faculty of Engineering — University of Tokyo
Hongo — Bunkyo-ku
Tokyo — JAPAN

REVERSE SPILLOVER OF HYDROGEN AS A KEY PROCESS OF THE DEHYDROGENATION OF PARAFFIN OVER METAL SUPPORTED CARBON CATALYSTS

SPILOVER INVERSO DO HIDROGÊNIO COMO FASE CONTROLADORA DA DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE PARAFINAS SOBRE CARVÃO COM METAIS

The catalytic activity of active carbon for the dehydrogenation of aliphatic paraffins were determined in the temperature range from 400 °C to 500 °C. It was found that the active carbon which were impregnated with small amounts of metals such as Co, Ni, Fe and Cu exhibited very high activities compared to the unsupported one although the metals themselves showed little activities. The catalyst promoted by the metal had a saturated activity which value was independent of the quantity and the kind of metal. Carbon which were impregnated with the metals adsorbed hydrogen reversibly. The phenomenon has been known as «spillover». While the amount of adsorbed hydrogen was independent of the quantity and the kind of metal, the rate of adsorption depended on them. The rate of hydrogen adsorption on the metal supported carbon related well to the catalytic activity. The high activity of the metal supported carbon catalyst is concluded to be based on the rapid release of hydrogen from the carbon to the gas phase through the metal.

1. INTRODUCTION

Active carbon has been known as an effective catalyst for the dehydrogenation of cycloparaffins. We have already reported that active carbon is a fairly good catalyst for the dehydrogenation and dehydroaromatization of aliphatic paraffins (1). However, active carbon exhibits a low catalytic activity at around 450 °C because of the slow desorption of hydrogen from the carbon surface. Thus, if a suitable hydrogen acceptor such as oxygen, nitric oxide or ethylene is incorporated in the reaction system the rate of dehydrogenation increases several times (2). On the other hand the active carbon impregnated with metals which can activate molecular hydrogen adsorb a large amount of hydrogen fairly rapidly, while the adsorption of hydrogen on active carbon itself is extremely slow. This phenomenon is known as «spillover» of hydrogen (3). We report in this study the promotion effect of several metals on the dehydrogenation of paraffins over active carbon catalysts and the analysis of the effect based on the reversal of hydrogen spillover.

2. EXPERIMENTAL

Catalyst: The active carbon used as the catalyst was commercially available one (Shirasagi C) which was manufactured by Takeda Pharmaceutical Co., made of wood, activated by steam and has the specific surface area of 1200 m²/g. A calculated amount of a metal nitrate was impregnated on the active carbon, which had been boiled in the deionized water, from aqueous solution. The active charcoal which was impregnated with a metal nitrate was dried at 150 °C for 3 hours in vacuo. When the reaction was performed the catalyst was packed in a reactor and reduced in-situ with hydrocarbon reactant under the same condition as that of the reaction. Within one hour the metal nitrate was reduced to metal and neither metal nitrate nor metal oxide was detected by X ray analysis.

Reaction apparatus: The reaction apparatus used was a flow type fixed bed set up operated under the atmospheric pressure. The reactor was made of pyrex glass tube (12 mm i.d.) and externally heated with electric furnace. Carrier gas (nitrogen or hydrogen) was fed from a compressed gas cylinder after being regulated and metered the flow rate and being dried by silicagel. Isopentane was fed with a carry over method by feeding the carrier gas into the isopentane container which is held at a predetermined temperature. Gaseous product was analyzed by gas chromatography. A 30 m capillary column coated with di-n-butyl maleate was used for hydrocarbon analysis. AO 1.5 m MS. 5A column was used for nitrogen, hydrogen and methane analysis.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. DEHYDROGENATION OF ISOPENTANE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN ACCEPTOR

Fig. 1 shows the results of dehydrogenation of isopentane on an unsupported active carbon in the presence and absence of hydrogen acceptor. The selectivity of dehydrogenation was higher than 95 mole percent in every case. In the presence of O₂, NO and C₂H₄ little hydrogen was formed but water (in the case of O₂), water, nitrogen and ammonia (in the case of NO) and ethane (in the case of

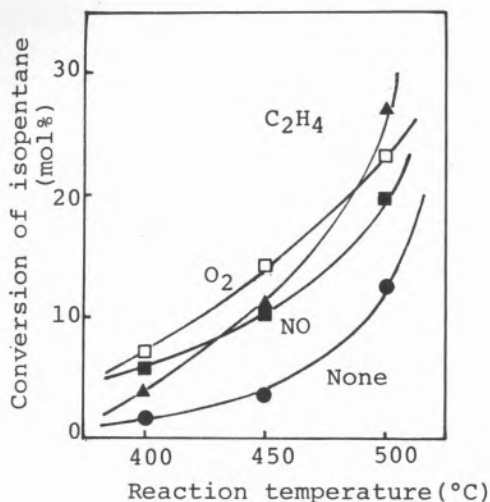
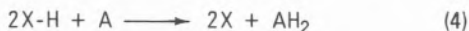
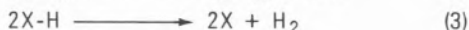
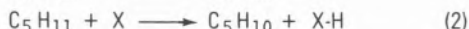


Fig. 1

Dehydrogenation of isopentane by hydrogen acceptor.

Catalyst : active charcoal, $W/F = 24 \text{ g-cat.hr/mol}$

C_2H_4) was formed in addition to isopentenes. It is obvious from the figure that the dehydrogenation is markedly accelerated by adding acceptors. Elementary reactions of the dehydrogenation and the hydrogen transfer on the carbon catalyst are described as follows :



Where X is the active site of carbon and A is hydrogen acceptor. The dehydrogenation is composed of elementary reactions (1), (2) and (3) while the hydrogen transfer reaction is composed of reactions (1), (2) and (4). From the thermodynamical view point reaction (4) is far more easy to proceed than reaction (3). For example, when the hydrogen acceptor is ethylene reaction (4) is more exothermic by 33 kcal/mol than reaction (3). This suggests a smaller activation energy and higher rate of reaction (4) than reaction (3). Since hydrogen acceptors, especially nitric oxide and ethylene, accelerate only the desorption of hydrogen from carbon surface through reaction (4) the slowest step in the dehydrogenation of paraffin (reactions (1) - (3)) is considered to be reaction (3). Thus, if reaction (3) is accelerated by some method the overall reaction should be accelerated.

3.2. DEHYDROGENATION OF ISOPENTANE ON METAL SUPPORTED CARBON CATALYSTS

Fig. 2 shows the results of dehydrogenation of isopentane on carbon, Cu-carbon and Fe-carbon catalysts in the absence of hydrogen acceptor. Under the same reaction condition Cu-C or Fe-C catalyst gives much higher conversion than the unsupported carbon catalyst. Since these metals exhibit little catalytic activities when they are used on other support such as silicagel or porous glass

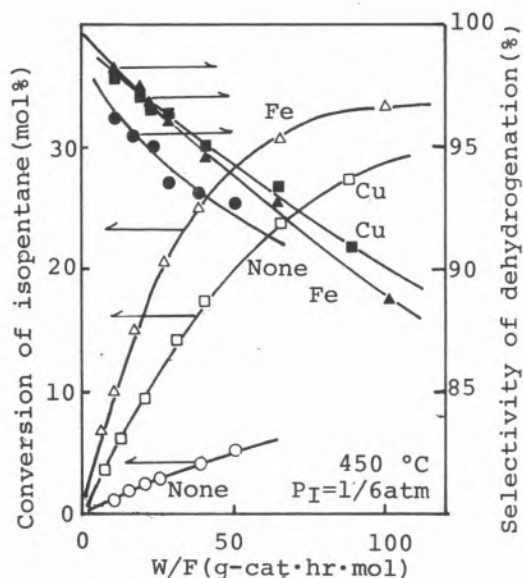


Fig. 2

Effect of contact time

the high activity is considered to be caused of the interaction between the metal and the carbon. The primary product is substantially composed of thermodynamical equilibrium mixture of isopentenes. The formation of isoprene is very small and skeletal isomerization does not occur. Isopentenes decompose successively, to form smaller molecules. The dehydrogenation of isopentane follows the first order rate equation up to about 25% of conversion. Above it the hydrogenation of isopentenes is not negligible.



Fig. 3 shows the catalytic activities of metal supported carbon

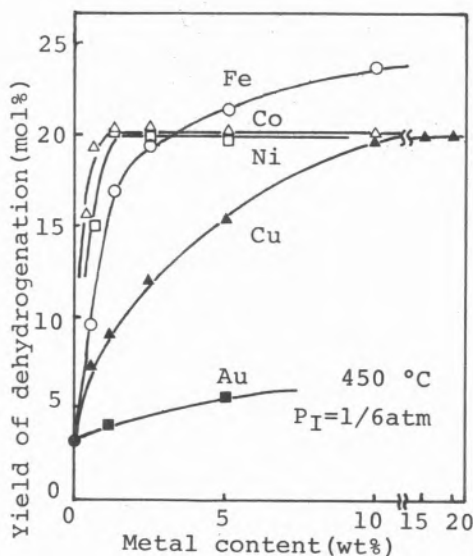


Fig. 3

Effects of metals - $W/F = 24 \text{ g.hr/mol}$

catalysts as a function of metal content. Every metal tested exhibited an promotional effect on the catalytic activity. The activity increases with the increase in the metal content. However, when the activity reaches a certain level, which value is independent of the kind of metal, it never increases above the value even if more metal is added. The saturated activity is never controlled by the thermodynamical equilibrium as evidently from the fact that whereas the conversion of isopentane obtained on a fully promoted catalyst is about 20%, the equilibrium conversion is about 60% under the same condition. On the fully promoted catalyst the desorption of hydrogen from the surface is considered to be not rate determining any longer. This is discussed in more detail, later.

The smallest value of metal content in the catalyst which exhibits the saturated catalytic activity differs from metal to metal. The smaller the critical metal content is, the higher is the metal efficiency. The efficiency of metal is in the following order: Co(0.3 wt %) > Ni(0.5 wt %) > Fe(2 wt %) > Cu(10 wt %) > Au(>10 wt %). Values in the brackets show the critical points of metal content where the activities reach the saturated value. While the order of the efficiency has no relation to the heat of hydrogen adsorption on the metal, it consists well with the order of the particle size of supported metal.

$$\text{Co} < (40 \text{ \AA}) < \text{Ni}(45 \text{ \AA}) < \text{Fe}(200 \text{ \AA}) < \text{Cu}(205 \text{ \AA}) < \text{Au}(1000 \text{ \AA})$$

It suggests that the metal which disperses more effectively exhibits higher efficiency.

3.3. ADSORPTION OF HYDROGEN ON THE METAL SUPPORTED AND THE UNSUPPORTED ACTIVE CARBON CATALYSTS

Fig. 4 shows hydrogen uptake on Co-carbon catalysts at 400 °C

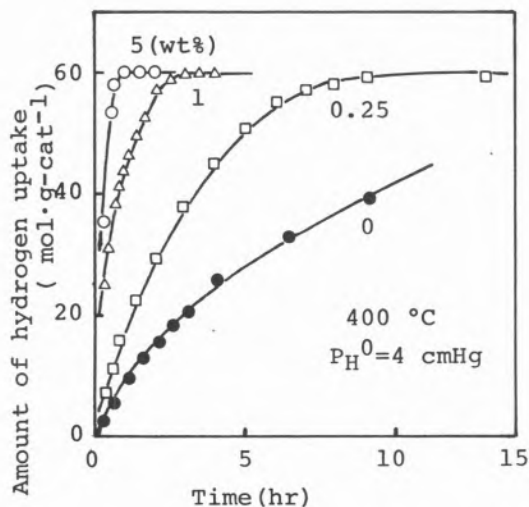


Fig. 4
Hydrogen uptake on Co / active charcoal

which have been used for the dehydrogenation of isopentane and degassed at 450 °C for 5 hours in vacuo. While the initial rate of hydrogen uptake is nearly proportional to the metal content, the

equilibrium amount of adsorbed hydrogen is independent of it. The equilibrium amount of adsorbed hydrogen (0.12 mg-atm/g-cat) is far excess to the amount of surface metal atom (0.016 mg-atm/g-cat), when the metal content is 1 wt %). It shows that hydrogen spill over from metal to carbon and the most part of adsorbed hydrogen exist on the carbon. The idea described above is also supported by the facts shown in fig. 5 which are obtained on Co - C, Ni - C, Cu - C

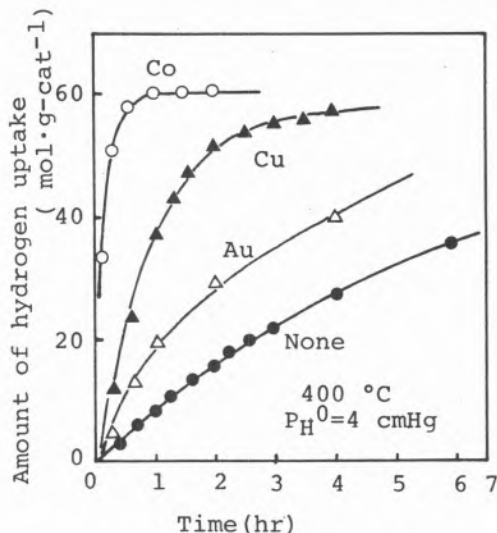


Fig. 5
Hydrogen uptake on metal 5 wt % / active charcoal

and Au - C catalysts which support 5 wt % of metal and have been pretreated as Co - C catalysts shown in fig. 4. From fig. 5 the initial rate of hydrogen adsorption on the metal supported carbon lies in the following order: Co > Ni > Fe > Cu > Au. This order is well consistent with the order of the extent metal dispersion. These are summarized in table 1.

Table 1
Characteristics of metal-supported carbon catalysts

Catalyst	Metal content (wt %)	Initial rate of H ₂ adsorption (mmol/g.hr)	Catalytic activity (450 °C)	Metal particle size (Å)	Critical point (wt %)
C	0	0.01	1	-	-
Au - C	5	0.03	1.6	1000	10
Cu - C	5	0.04	4.4	205	10
Fe - C	5	-	7.3	200	2
Ni - C	5	0.40	6.7	45	1.0
Co - C	0.25	0.05	5.5	-	-
Co - C	1	0.10	6.9	40	0.3
Co - C	5	0.42	7.0	40	-

3.4. DESORPTION OF HYDROGEN FROM METAL SUPPORTED CARBON CATALYSTS

Fig. 6 shows the rate of hydrogen desorption from Co - C catalysts as a function of the time after the isopentane feed cut. After the feed of isopentane was stopped, the concentration of hydrocarbon in the purge gas became negligible in a few minutes, however, hydrogen could be detected in it for a long time. It suggests that hydrogen comes out from the catalyst, not from hydrocarbon. The rates of hydrogen desorption from the metal supported carbon catalysts are much higher than that of the unsupported carbon. The rate of desorption is higher when the metal content in the catalyst is higher. These facts suggest that hydrogen atoms on the carbon supplied from isopentane transfer to metal surface and recombine to form hydrogen molecules and release to gas phase. It is just a reverse process of hydrogen spillover.

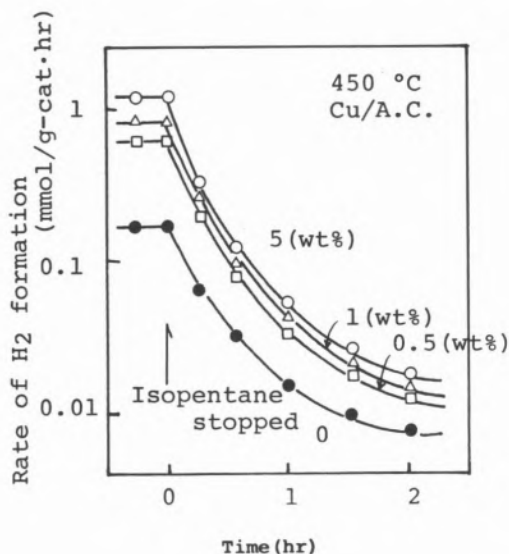


Fig. 6

Effect of metal content on hydrogen desorption

3.5. THE RELATIONSHIPS BETWEEN THE CATALYTIC ACTIVITIES AND THE RATES OF SPILLOVER AND REVERSE SPILLOVER OF HYDROGEN

Fig. 7 and fig. 8 show the relationships between the catalytic activities and the rates of spillover and reverse spillover of hydrogen. The rates of reverse spillover which are measured as the rate of hydrogen desorption at 10 minutes after the isopentane feed cut, relate very well to the rates of isopentane dehydrogenation over the same catalysts. As the rate of reverse spillover thus measured can be considered to represent well the rate of hydrogen desorption during the dehydrogenation the concept that the rate of dehydrogenation is controlled by the process is strongly supported by the result shown in fig. 7. On the other hand, the rates of hydrogen spillover measured as the initial rates of hydrogen adsorption correlate well to

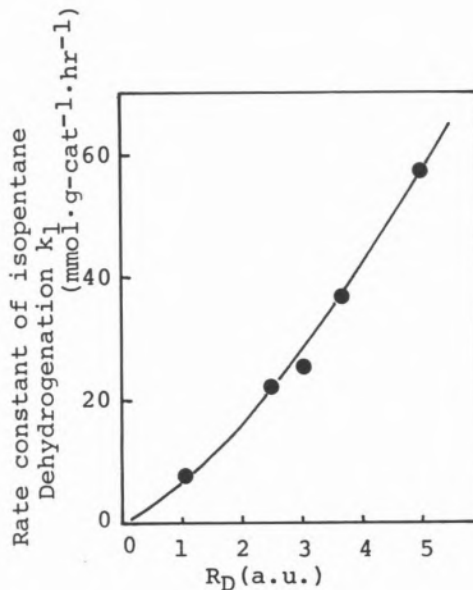


Fig. 7

Relationship between the rate of hydrogen desorption, R_D , and catalytic activity

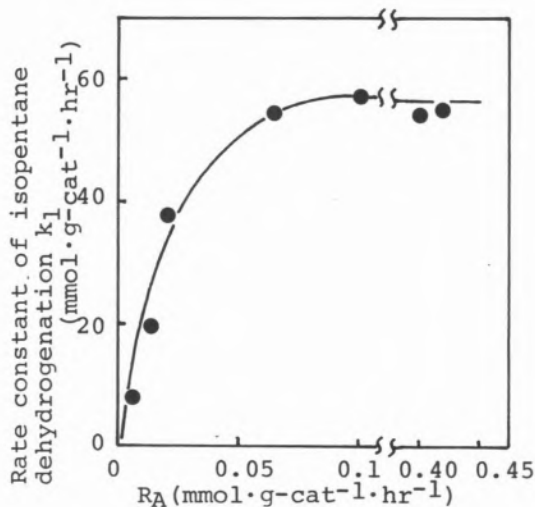


Fig. 8

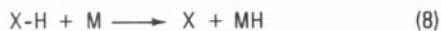
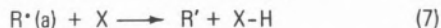
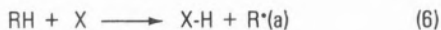
Relationship between the initial rate of hydrogen spillover, R_A , and catalytic activity

the rates of dehydrogenation up to a certain point which value is shown by the content and the kind of supported metal. The facts in fig. 7 and fig. 8 are well understood by the interpretation that the initial rate of hydrogen spillover includes only the transfer step of hydrogen atom from metal to carbon as the possible rate determining process which should increase almost proportionally to the number of contact point or to the area of contact face, while the rate of dehydrogenation include more steps such as the transfer of

hydrogen from isopentans to carbon, the diffusion of hydrogen atom on the carbon surface and the transfer of hydrogen atom on the carbon to metal.

3.6. THE MODEL AND THE ENERGETIC ANALYSIS OF THE DEHYDROGENATION OF PARAFFIN ON METAL SUPPORTED CARBON CATALYSTS

The dehydrogenation on metal supported carbon catalysts is represented by the following sequence of elementary reactions :



Where $R^*(a)$ is an adsorbed alkyl radical and M is the metal on carbon. The schematic model of the hydrogen transfer is shown in fig. 9. Reactions (7) and (9) are considered to be very rapid

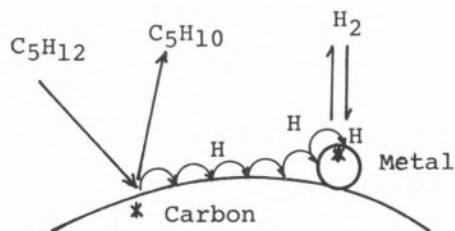


Fig. 9

Model of hydrogen reverse-spillover

because of reaction (7) being the decomposition of a radical and reaction (9) being the desorption of hydrogen from metal surface. Energy diagram of reaction (6) to (9) is described as follows : The activation energy of reaction (8) (ΔE_2) should be smaller than ΔE_3 , which is the activation energy of the desorption of hydrogen from the unsupported carbon because the process being divided into two steps on the metal supported carbon. It suggests elementary reaction (8) being more rapid than reaction (3).

In the region where the catalytic activity depends on the metal content, reaction (8) is considered to be rate determining because of the low concentration of metal sites. However, if there exists a sufficient amount of metal sites through which hydrogen atoms transfer from carbon to metal, reaction (8) is no longer rate determining but reaction (6) should determine the overall rate. The concept described above is also supported by the fact that as shown in table 2 the apparent activation energy where the catalytic activity depends on the metal content decreases with the increase in the metal content while it is independent of the content and the kind of metals where the saturated catalytic activity is obtained and the rate is considered to be determined by reaction (6). In the case the apparent activation energy represents the activation entropy of elementary reaction (6) (ΔE_1).

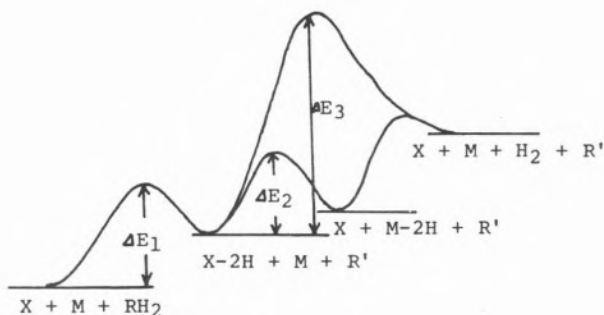


Table 2

Apparent activation energy, E , and activities of dehydrogenation of isopentane

Catalyst	Metal content (wt %)	E (kcal.mol ⁻¹)	Relative activity (450 °C)
C	0	26	1
Fe-C	5	18	7.3
Co-C	5	16	7.0
Ni-C	5	16	6.7
Cu-C	2	24	2.8
Cu-C	5	22	4.4
Cu-E	10	19	6.5
Au-C	5	19	1.6

REFERENCES

1. K. FUJIMOTO, H. HAMADA, T. KUNUGI, Intern. Chem. Engng., 13, 377 (1973).
2. K. FUJIMOTO, M. MASAMIZU, S. ASAOKA, T. KUNUGI, Nippon Kagakukai, Japan, in press.
3. A. J. ROBELL, E. V. BALLOU, M. BOUDART, J. Phys. Chem., 68, 2748 (1964).

RESUMO

A actividade catalítica do carvão activado para a desidrogenação de parafinas alifáticas foi ensaiada na gama de temperaturas de 400 °C a 500 °C. Verificou-se que o carvão activado impregnado com pequenas quantidades de metais tais como o Co, Ni, Fe e Cu apresentava actividades bastante elevadas comparadas com a do carvão sem aditivos, embora os próprios metais mostrassem actividades baixas. O catalisador com promotor metálico tem uma actividade que se satura, com valor que é independente da quantidade e da qualidade do metal. O carvão impregnado com os metais acima indicados adsorve o hidrogénio reversivelmente. O fenómeno é conhecido como «spillover».

A quantidade de hidrogénio adsorvido é independente da quantidade e da espécie dos metais, mas a velocidade de adsorção depende deles. A velocidade de adsorção do hidrogénio no carvão com suporte metálico está bem relacionada com a actividade catalítica. Concluiu-se que a elevada actividade do carvão com suporte metálico é devida à rápida passagem do hidrogénio do carvão para a fase gasosa através do metal.

DISCUSSION

E. H. TAYLOR : Have you done experiments on the combined action of an added metal and an acceptor of hydrogen ?

K. FUJIMOTO : Yes, we have done experiment using ethylene as a hydrogen acceptor and Cu-C catalysts. Rate of isopentane dehydrogenation increases slightly and the rate of hydrogen formation increases almost linearly with the increase in the copper content. On the other hand the rate of ethane formation decreases with the copper content. So it is concluded that the supported metal act as the port hole of hydrogen release even in the presence of the hydrogen acceptor. However, the over-all reaction rate is not accelerated so much by the combination of metal and hydrogen acceptor, may be due to the rate determination at other step.

A. LOPEZ AGUDO
A. CORMA CANOS
R. CID ARANEDA*

Instituto de Catálisis y Petroquímica del C.S.I.C.
Serrano, 119
Madrid (6)
ESPAÑA

CINETICA Y MECANISMO DE LA DESHIDROGENACION DE METILCICLOHEXANO CON UN CATALIZADOR DE PLATINO SOPORTADO SOBRE ZEOLITA YNa

KINETICS AND MECHANISM OF METHYLCYCLOHEXANE DEHYDROGENATION OVER A PLATINUM SUPPORTED ON YNa ZEOLITE CATALYST

Se ha estudiado la cinética de la reacción de deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno con un catalizador de platino soportado sobre zeolita YNa en el intervalo de temperatura 350-390 °C, a presiones parciales de metilciclohexano de 0,04 a 1,40 atm. y presiones de hidrógeno de 0,71 a 6,78 atm. Los resultados se ajustan satisfactoriamente a una ecuación de velocidad tipo Langmuir de adsorción sobre dos centros iguales, siendo el paso controlante la reacción de superficie. El tolueno e hidrógeno inhiben la reacción. La energía de activación aparente calculada fue de 20 ± 2 kcal/mol. De datos suplementarios obtenidos con metilciclohexeno se deduce que el paso más lento de la reacción de superficie corresponde a la formación de metilciclohexeno.

1. INTRODUCCIÓN

La reacción de deshidrogenación catalítica de ciclohexano y de sus derivados metil-derivados se ha estudiado muy extensamente, particularmente el ciclohexano. Examinando la bibliografía relativa a la deshidrogenación del ciclohexano se observa, sin embargo, que son varios los mecanismos que se han propuesto para la citada reacción y distintas las expresiones dadas para la velocidad de reacción global (1-7). En el caso del metilciclohexano, aunque el número de estudios que se conocen es menor, la situación también es bastante semejante (7-10).

En un trabajo previo (11) realizado a presión atmosférica se estudió la cinética de la deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno con un catalizador de Pt soportado sobre una zeolita YNa. Se propuso como mecanismo más probable el de adsorción sobre dos centros iguales, siendo el paso controlante de la velocidad la reacción de superficie. Sin embargo en dicho trabajo, debido a la desactivación del catalizador y a la influencia que sobre ella ejerce la presión de hidrógeno, así como a las limitaciones de la técnica experimental, no se pudieron determinar ni el valor de la constante específica de la velocidad de reacción, ni tampoco los valores de los coeficientes de adsorción. En el presente trabajo tratamos de confirmar la ecuación de velocidad previamente propuesta, ampliando el intervalo de medidas a presiones superiores a la atmosférica, y de aportar nuevos datos que nos permitan determinar los parámetros mencionados y, en consecuencia, los valores de la energía de activación aparente y los coeficientes de adsorción. Asimismo se aporta evidencia experimental en favor de que en el mecanismo secuencial de la deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno la etapa controlante de la velocidad de reacción corresponde a la formación del metilciclohexeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

El metilciclohexano y el catalizador utilizados fueron los mismos que los del trabajo previo (11). El metilciclohexeno empleado corresponde a una mezcla del 92 % de 1-metilciclohexeno y 7,5 % de 2 y 3-metilciclohexenos, determinado por cromatografía de gases, que se sintetizó por alquilación de la ciclohexanona con yoduro de metil magnesio y su posterior deshidratación con bisulfato potásico, seguido de destilación fraccionada.

2.2. APARATO Y PROCEDIMIENTO

Las medidas a presión atmosférica se realizaron en el mismo reactor de vidrio del trabajo previo (11) y las de presión en un reactor metálico de acero inoxidable descrito en (12).

El procedimiento adoptado en las medidas y el método de análisis de los productos fueron también los mismos que los del trabajo previo (11), salvo en lo que concierne al modo de operar a presión.

*Dirección actual: Instituto Central de Química, Universidad de Concepción, Concepción, CHILE.

3. RESULTADOS

Unos ensayos preliminares realizados en el reactor metálico a distintas presiones de hidrógeno, mostraron que en dichas condiciones el metilciclohexano se deshidrogenaba dando principalmente tolueno, acompañado de pequeñas cantidades de metilciclohexenos, las cuales generalmente no representaron rendimientos superiores al 1,5 % molar. En algunos casos, fundamentalmente a 350 °C, también se detectó la presencia de trazas de dimetilciclopentanos y más raramente de xilenos.

Se estudió, asimismo, en dichos ensayos si el catalizador sufría desactivación. Se comprobó que a una presión de 4 atm, la actividad se mantenía prácticamente constante con el tiempo y que a presiones inferiores a ese valor tenía lugar cierta desactivación; así, por ejemplo, operando a presiones próximas a 2 atm., al finalizar la primera hora la actividad catalítica disminuía aproximadamente un 25 % con respecto a la medida en los primeros 5 minutos de la reacción. Por ello en los experimentos en los que se trabajó a presiones de hidrógeno inferiores a 4 atm., análogamente a como se hizo en (11), la reacción se estudió en función del tiempo y después los resultados se extrapolaron a tiempo cero.

Las medidas en el reactor metálico se realizaron con cantidades de catalizador comprendidas entre 100 y 800 mg, y con flujos de metilciclohexano de $1,60 \times 10^{-3}$ a $2,98 \times 10^{-3}$ mol/min. Previamente se comprobó que en tales condiciones la reacción no parecía estar controlada por difusión. Se efectuaron dos series de medidas a presiones superiores a la atmosférica, en las que se mantuvo constante la presión de hidrógeno y se varió la presión de metilciclohexano y viceversa.

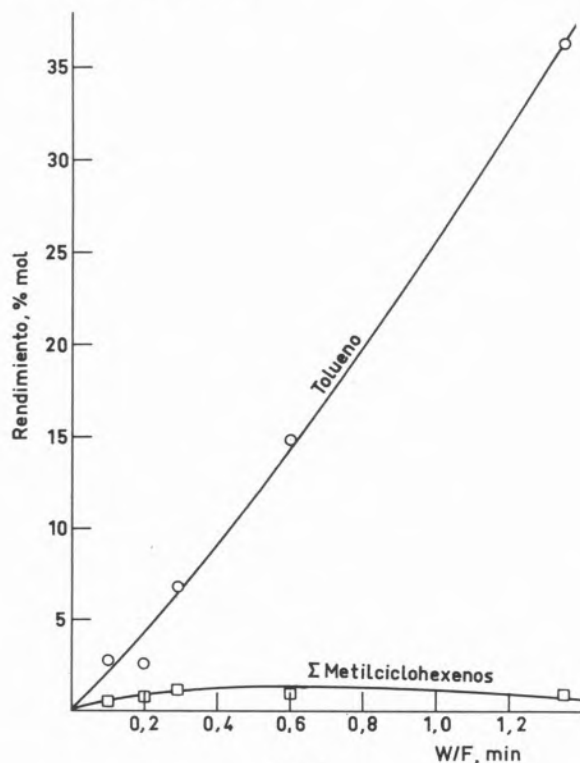


Fig. 1

Efecto del tiempo de contacto sobre el rendimiento a productos.
Temperatura de reacción 390 °C.

Los valores de la conversión fueron inferiores al 5 %, por tanto, la velocidad de deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación en moles/min g cat. :

$$v = \frac{F \cdot \Delta x}{W}$$

siendo F el flujo de metilciclohexano, W el peso del catalizador y Δx la conversión de metilciclohexano a tolueno. Se ha considerado que esta aproximación es bastante satisfactoria, incluso para conversiones más elevadas, pues como puede verse en la figura 1 la correlación entre la conversión a tolueno y el parámetro W/F es prácticamente lineal en todo el intervalo estudiado. Estos resultados se obtuvieron a presión atmosférica, en el reactor de vidrio y a temperatura de 390 °C, con flujos de metilciclohexano y de hidrógeno constantes y distintos pesos de catalizador.

También se ha tenido presente que los resultados obtenidos en el reactor metálico y en el de vidrio en condiciones idénticas diferían bastante, debido muy probablemente a las diferencias en el diámetro de los reactores, ya que la reacción es fuertemente endotérmica. Por ello, con objeto de poder tratar todos los datos conjuntamente, los resultados del reactor metálico se han referido a los del reactor de vidrio mediante el correspondiente factor de proporcionalidad hallado experimentalmente con medidas efectuadas en ambos reactores.

Tabla 1

Temp. °C	P_M atm.	P_H atm.	$v \times 10^4$ mol/min. g
350	0,22	0,71	3,40
350	0,22	0,78	1,82
350	0,22	3,78	1,49
350	0,22	4,78	0,83
350	0,11	0,71	5,50
350	0,09	0,71	6,70
350	0,04	0,71	3,60
370	0,22	0,71	12,50
370	0,22	1,78	5,77
370	0,22	3,78	2,10
370	0,22	7,78	0,98
370	0,11	0,71	14,50
370	0,09	0,71	16,00
370	0,04	0,71	6,70
390	0,22	0,71	21,10
390	0,22	1,78	5,29
390	0,22	3,78	2,70
390	0,22	7,78	1,13
390	0,10	1,80	5,45
390	0,20	1,80	15,13
390	0,80	1,80	13,71
390	1,40	1,80	9,13
390	0,11	0,71	27,60
390	0,09	0,71	24,80
390	0,04	0,71	14,10

En la tabla 1 se resumen los datos de velocidad obtenidos a presiones superiores a la atmosférica, pero referidos a los del trabajo previo (11), los cuales también se incluyen en dicha tabla.

Por otra parte, también se efectuaron algunas medidas de la velocidad de deshidrogenación de los metilciclohexenos, en condiciones de reacción análogas a las del metilciclohexano. Se llevaron a cabo en el reactor metálico, a una presión parcial de hidrógeno de 3,78 atm., presión de metilciclohexenos de 0,22 atm., peso de catalizador de 200 mg y alimentación de metilciclohexenos de $1,60 \times 10^{-3}$ mol/min. En la tabla 2 se muestra la distribución de productos que se obtuvieron a 15 y 30 minutos de reacción. Se observa la presencia de metilciclohexano y de tolueno, como productos de la hidrogenación y deshidrogenación del metilciclohexeno, respectivamente, junto con compuestos tales como dimetilciclopentanos, benceno y xilenos, los cuales ponen de manifiesto la alta reactividad del metilciclohexeno. Los cambios de selectividad con el tiempo, así como el mecanismo de formación de los productos no procedentes de la reacción de deshidrogenación son interesantes y podrán ser objeto de estudio posterior, sin embargo lo más destacable desde el punto de vista de este estudio es que la conversión a tolueno es del 14,7 %, mientras que con el metilciclohexano, en las mismas condiciones, es solo del 1,1 %. Esto indica que la velocidad de deshidrogenación del metilciclohexeno es más de diez veces superior que la del metilciclohexano.

Tabla 2

Distribución de los productos de reacción del metilciclohexeno sobre YNaPt a 390 °C a 15 y 30 min. de reacción

Productos	% mol	
	15 min.	30 min.
Metilciclohexenos	40,4	40,1
Metilciclohexano	34,9	38,3
Tolueno	14,7	13,1
Dimetilciclopentanos	1,8	5,4
Benceno	0,7	2,4
Xilenos	7,0	0,2

4. DISCUSION

Para la interpretación de datos cinéticos en catálisis heterogénea se han propuesto varios procedimientos, las ventajas y desventajas de los cuales han sido recientemente revisadas por Weller (13). Uno de los más usuales es el método Hougen y Watson (14), el cual se ha utilizado en este estudio.

Se consideraron diversos mecanismos y pasos determinantes de la velocidad de reacción y se dedujeron diez posibles ecuaciones de velocidad (15). En una selección previa (11), basada en los datos de velocidad inicial en función de la presión de metilciclohexano, se encontró que la única ecuación (entre las postuladas) que satisfacía tales datos correspondía a:

$$v = \frac{k K_M \left(P_M - \frac{P_T P_H}{K} \right)}{\left(1 + K_M P_M + K_H P_H + K_T P_T \right)^2} \quad (1)$$

- v = velocidad de reacción
- k = constante de velocidad
- K = constante de equilibrio termodinámica
- K_i = coeficiente de adsorción
- p_i = presión parcial
- M = representa metilciclohexano
- T = representa tolueno
- H = representa hidrógeno

la cual puesta en forma lineal se pueda reordenar y transformar en:

$$\left[\frac{P_M - \frac{P_T \cdot P_H}{K}}{v} \right]^{\frac{1}{2}} = d + a P_M + b P_H + c P_T \quad (2)$$

siendo:

$$d = \sqrt{\frac{2}{k K_M}}, \quad a = \sqrt{\frac{2}{k K_M}} K_M, \quad b = \sqrt{\frac{2}{k K_M}} k_H, \quad c = \sqrt{\frac{2}{k K_M}} K_T$$

En el caso que se alimente con mezclas que no contengan tolueno y que las conversiones sean pequeñas, se puede considerar que $P_T = 0$. Si, además, los experimentos se han efectuado manteniendo constante la presión parcial de metilciclohexano o de hidrógeno, la ecuación (2) quedará reducida a una relación lineal entre el término $\sqrt{\frac{P_M}{v}}$ y P_H o P_M , respectivamente. La figura 2 muestra

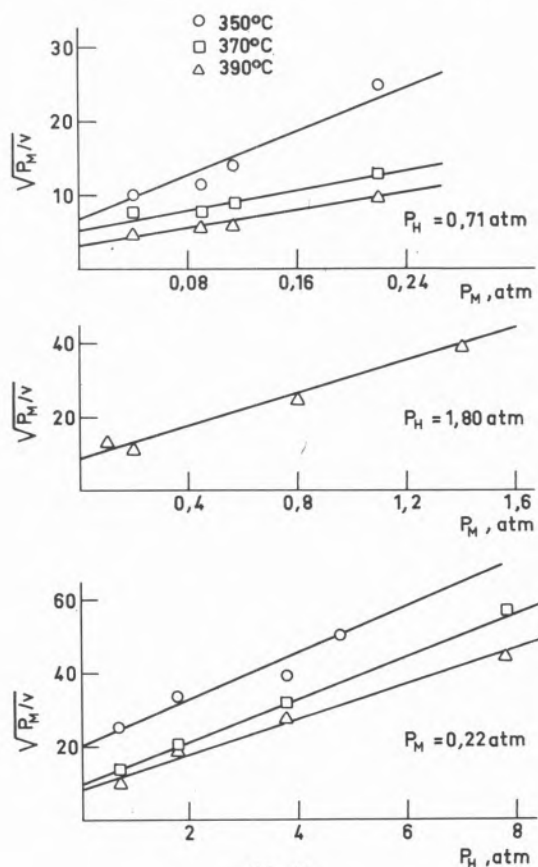


Fig. 2
Representación de $\sqrt{\frac{P_M}{v}}$ frente a P_M ó P_H

que esta condición se cumple al representar los datos experimentales correspondientes a las dos series de medidas efectuadas a presión constante de metilciclohexano u de hidrógeno. Por tanto, la ecuación (1) propuesta anteriormente (11) sigue siendo adecuada para correlacionar los resultados obtenidos en el nuevo intervalo de presiones estudiado.

A partir de los datos de la tabla 1 y mediante un ajuste por regresión lineal se han calculado los parámetros d , a y b de la ecuación (2) y con ellos los valores de k , K_M y K_H , los cuales se presentan en la tabla 3. La validez de la ecuación (1) para reproducir los valores experimentales se muestra en la figura 3, en donde se comparan la velocidad de reacción obtenida experimentalmente y la calculada con dicha ecuación utilizando las constantes dadas en la tabla 3. Las

Tabla 3
Constantes de velocidad de reacción y de adsorción

Temp °C	$k \times 10^2$ moles/min g cat	K_M atm ⁻¹	K_H atm ⁻¹
350	2,57	113,98	6,88
370	6,16	34,15	6,51
390	6,38	12,24	3,08

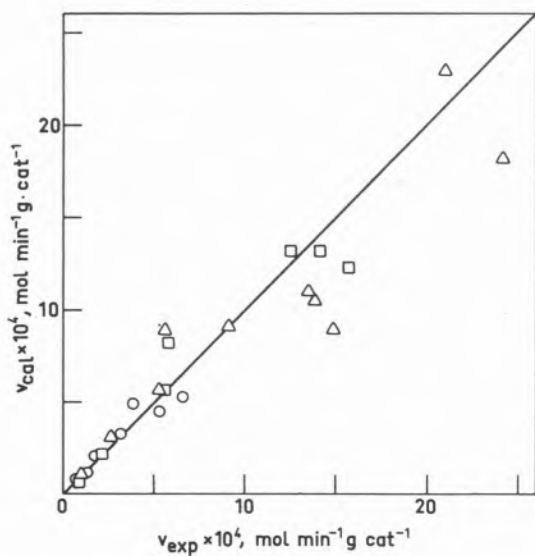


Fig. 3

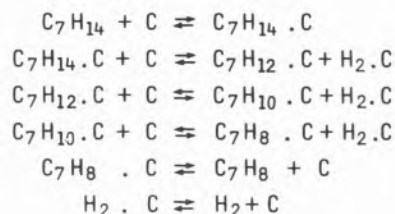
Comparación entre los valores experimentales y calculados de la velocidad de reacción. Símbolos los mismos que se indican en la figura 2

desviaciones mayores se obtienen a 390 °C, y corresponden fundamentalmente a las medidas efectuadas a presión atmosférica, que son precisamente, aquellas en las que la desactivación del

catalizador fue bastante acusada en tales condiciones y los valores de la velocidad de reacción inicial se obtuvieron mediante una extrapolación. Sin embargo, en general, la concordancia es satisfactoria a velocidades de reacción bajas, sobre todo a las temperaturas de reacción inferiores.

Estos resultados permiten, pues, aceptar, como probable que el mecanismo verdadero de la reacción pueda ser el correspondiente a la ecuación (1), que representa un mecanismo en el que la adsorción de metilciclohexano tiene lugar sobre dos centros iguales, en los que quedan adsorbidos el tolueno y el hidrógeno, compitiendo con el reactante. Este efecto inhibitor del tolueno sobre la velocidad de reacción está de acuerdo con el hecho de que generalmente los compuestos insaturados se adsorben más fuertemente que los saturados. Evidencia experimental de esto se ha obtenido estudiando la adsorción de ciclohexano y benceno sobre zeolitas tipo faujasita (16), sistema que es muy semejante al de metilciclohexano y tolueno.

El paso controlante de la velocidad, de acuerdo con la ecuación (1), es la reacción de superficie, la cual en nuestro esquema cinético inicial se consideró como una sola etapa por razones de simplicidad, pero muy probablemente consta de varias etapas de deshidrogenación sucesiva del metilciclohexano, en las que se formarán compuestos intermedios tales como metilciclohexenos y metilciclohexadienos, algunos de los cuales pueden pasar a la fase gas. El hecho de que entre los productos aparezcan metilciclohexenos, pero no metilciclohexadienos, por una parte, y por otra la velocidad de deshidrogenación de los metilciclohexenos, medida experimentalmente, fuese más de diez veces mayor que la del metilciclohexano, nos lleva a proponer como mecanismo de reacción más probable el siguiente esquema :



en donde C representa un centro activo.

En este esquema reactivo, la etapa más lenta correspondería a la segunda, es decir, a la formación del metilciclohexeno. Esta conclusión es análoga a la que llegaron Hishida y col. (7) estudiando la deshidrogenación de ciclohexano y sus metil-derivados sobre catalizadores de óxido de cromo-alúmina y óxido de molibdeno-alúmina mediante la técnica de pulso. Sin embargo Sinfelt y col. (8), utilizando un sistema de flujo y condiciones experimentales muy parecidas a las nuestras, propusieron como paso controlante de la velocidad de deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno sobre un catalizador de Pt-Al₂O₃ la desorción de tolueno. Estos autores fundamentan su esquema cinético en que de acuerdo con sus resultados la reacción era prácticamente de orden cero con respecto al metilciclohexano e hidrógeno y también en que no observaron efecto inhibitor cuando se adicionó benceno o xileno a la alimentación de metilciclohexano.

Una representación de Arrhenius (fig. 4), de las constantes k , K_M y K_H de la tabla 3 nos dio para la energía de activación aparente y coeficientes de adsorción de metilciclohexano e hidrógeno los valores de $E_A = 20 \pm 2$ kcal/mol, $\Delta H_M = -46 \pm 2$ kcal/mol y

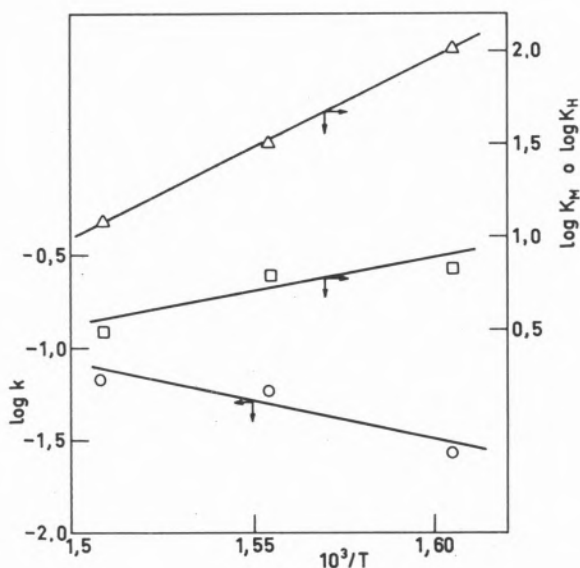


Fig. 4

Representación de Arrhenius de k , K_M y K_H

$\Delta H_H = -16 \pm 2$ kcal/mol, respectivamente. El valor hallado para la energía de activación aparente es algo menor que el dado en el trabajo previo (11), en donde se utilizaron para su cálculo valores de la velocidad de reacción; sin embargo es muy semejante a las 20 kcal/mol ó 24 kcal/mol que obtuvieron Hishida y col. (7) sobre los catalizadores de $Cr_2O_3-Al_2O_3$ y $MoO_3-Al_2O_3$, respectivamente, y también a las 21,5 kcal/mol dadas por Isagulyantz y col. (9) sobre un catalizador de $Cr_2O_3-Al_2O_3$. Por el contrario, Sinfelt y col. (8) con un catalizador de Pt soportado sobre Al_2O_3 hallaron una energía de activación de 33 kcal/mol, si bien con un esquema cinético distinto al propuesto en este estudio.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento al Dr. F. Sanchez Fernández por la colaboración prestada en la síntesis del metilciclohexeno.

BIBLIOGRAFIA

1. ANDREEV, A. A. y KIPERMAN, S. L.; Kin. i kat. 5, 869 (1965).
2. ANDREEV, A. A., SHOPOV, D. M. y KIPERMAN, S. L.; Kin. i kat. 7 (1), 120 (1966); ibid. 7 (6), 1092 (1966).
3. ROSS, R. A. y VALENTINE, J. H., J. Catal. 2, 39 (1965).
4. BRIDGES, J. N. y HOUGHTON, G., J. Amer. Chem. Soc. 81, 1335 (1959).
5. MENCIER, B., FIGUERAS, F., MOURGUES, L. y TRAMBOUZE, Y., J. Chim. Phys. 66, 171 (1969).
6. VAN WYNSBERGHE, J. y L'HOMME, G. A., J. Chim. Phys. 54 (1973).
7. HISHIDA, T., UCHIJIMA, T., y YONEDA, Y., J. Catal. 17, 287 (1970).
8. SINFELT, J. H., HURWITZ, H. y SHULMAN, R. A., J. Phy. Chem. 64, 1959 (1960).
9. ISAGULYANTZ, G. V., KAMMAROVA, E. N. y BALANDIN, A. A., Dok. Akad. Nauk. Ser. Khim. 164, 1307 (1965).
10. RITCHIE, A. W. y NIXON, A. C., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 5, 59 (1966).
11. CID ARANEDA, R. y LOPEZ AGUDO, A., An. Quím. 73, 317 (1977).
12. CORMA CANÓS, A., Tesis Doctoral, Univ. de Madrid, Nov. (1976).
13. WELLER, S. W., Advan. Chem. Ser. 148, 26 (1975).
14. YANG, K. H., y HOUGEN, O. A., Chem. Eng. Prog. 46, 146 (1950).
15. CID ARANEDA, R., Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, Mayo (1974).
16. BAIK-HYON HA, BARTHOMEUF, D. y TRAMBOUZE, Y., J. Chim. Phys. 70, 463 (1973).

ABSTRACT

The kinetics of the dehydrogenation reaction of methylcyclohexane to toluene over a platinum-on-YNa zeolite catalyst has been studied in the temperature range 350-390 °C, at methylcyclohexane partial pressures from 0,04 to 1,40 atmospheres and hydrogen pressures from 0,71 to 6,78 atmospheres. The results fitted satisfactorily to a Langmuir type rate equation of adsorption on two equal sites, with the rate controlling step being the surface reaction. Toluene and hydrogen inhibit the reaction. The apparent activation energy for the reaction was found to be 20 ± 2 kcal/mol. From supplementary data with methylcyclohexene it is deduced that the slowest step in the surface reaction corresponds to the methylcyclohexene formation.

J. DATKA*
P. GALLEZOT
J. MASSARDIER
B. IMELIK

Institut de Recherches sur la Catalyse
79, bd. du 11 novembre, 1918
69626 Villeurbanne
Cedex
FRANCE

HYDROGENOLYSIS OF ISOBUTANE AND n-BUTANE ON VERY SMALL PLATINUM PARTICLES ENAGED IN Y ZEOLITE

HIDROGENOLISIS DE ISOBUTANO Y n-BUTANO EN PEQUENAS PARTICULAS DE PLATINO SOPORTADAS EN ZEOLITAS Y

Two homogeneous states of Pt dispersion in Y zeolite are considered: (i) Pt-agglomerates of $10 \pm 2 \text{ \AA}$ diameter fitting into the zeolite supercages; (ii) Pt-crystallites of 15–20 Å diameter occluded in the bulk of the zeolite crystals. The hydrogenolysis rates of isobutane and n-butane are respectively five times and two times faster on Pt-agglomerates than on Pt-crystallites. These enhanced activities were attributed to the electron deficient character of the Pt-agglomerates. On the other hand the isomerization rate of isobutane is three times faster on Pt-crystallites than on Pt-agglomerates, probably because a triadsorbed state of the molecule is more probable on the larger particles. Heating the zeolite in presence of ammonia results in a transformation of the Pt-agglomerates into Pt-crystallites. The nature of the Pt-agglomerates electron deficient character is discussed.

1. INTRODUCTION

The geometric arrangement of atoms at the surface of metals affects the rate and the product pattern of hydrocarbons hydrogenolysis (1, 2). However, these reactions mainly depend upon the electronic structure of metals. Thus the rates of ethane hydrogenolysis on the closely related noble metals of group VIII differ by several orders of magnitude (2), also the product pattern in hydrogenolysis of hexane isomers is markedly different (3, 4).

The hydrogenolysis properties of a given metal can be greatly modified by allowing (2) or by decreasing the particle size (5). Unfortunately, these modifications simultaneously alter the surface geometry and electronic properties of metals so that the changes in catalytic activities or selectivities can be interpreted either by geometric effect or by electronic effect without any possible discrimination. There are however some cases where the electronic effect seems to be primarily involved. Thus in order to interpret the higher rate of neopentane hydrogenolysis on platinum particles encaged in Y zeolites, Dalla Betta and Boudart (6) assumed that these particles are electron deficient so that the platinum tends to behave like iridium, which has more marked hydrogenolytic properties. In a recent paper (7), we have demonstrated by poisoning and infrared spectroscopy experiments that a similar catalyst, namely 10 Å platinum particles encaged in Y zeolites do have an electron deficient character with respect to larger crystallites supported on zeolite or on alumina. The present paper aims at giving a more complete picture of the properties of the 10 Å agglomerates and of the 15–20 Å crystallites supported on Y zeolite. The different behaviour of these two states of dispersion in the isobutane and n-butane hydrogenolysis and isomerization is examined. The possible nature of the Pt-agglomerates electron deficient character is discussed.

2. EXPERIMENTAL

2.1. PREPARATION AND TREATMENTS OF PT-Y ZEOLITES

The platinum-exchanged Y zeolites were the same to those used in the previous study (7), most of the experiments have been performed with Pt_{7.5}Na₂₁(NH₄)₂₀Y and Pt₄Na₄₈Y. The activation and reduction treatments of zeolite samples are shown in table 1. In addition to the treatment conditions used previously, a more simple treatment has been used to get either the 10 Å Pt-agglomerates or the 15–20 Å Pt-crystallites. It has been checked that the platinum dispersion evaluated as previously by X-ray diffraction, electron microscopy and hydrogen chemisorption is the same whatever the mode of preparation.

Table 1

Preparation mode of the 10 Å agglomerates and 15–20 Å crystallites

Dispersion	Previous Treatment ^a	Alternate Treatment ^{bb}
10 Å agglomerates (8–12 Å distribution)	- Flowing O ₂ from 25 to 300°C at 1°C/min - Vacuum (300°C, 15 hrs.) - H ₂ (300°C, 300 Torr)	- Flowing O ₂ from 25 to 350°C at 1°C/min - Flowing H ₂ (350°C, 3 hrs.)
15–20 Å crystallites	- Flowing O ₂ from 25 to 300°C at 1°C/min - Vacuum (600°C, 15 hrs.) - H ₂ (300°C, 300 Torr, 3 hrs.) - Vacuum (600°C, 3 hrs.)	- Flowing O ₂ from 25 to 500°C at 1°C/min - Flowing H ₂ (500°C, 3 hrs.)

^a In a cell connected to the reactor

^{bb} Directly in the reactor under flowing gases.

* Present address: Institute of Chemistry, Jagiellonian University 30-060, Cracow, Poland.

2.2. CATALYTIC ACTIVITY MEASUREMENTS

Experiments have been carried out in a conventional flow reactor system under atmospheric pressure. The H₂ and hydrocarbon flows are controlled by Brooks regulators and measured by flowmeters. Hydrogen is carefully purified by flowing in a Deoxo cell and dried on molecular sieves. Isobutane and n-butane are purchased from «Air Liquide» and dried on molecular sieves. The products are analyzed by gas chromatography using a flame ionization detector (Intersmat IGC 15) with a column of 10% SE 30 on chromosorb PAW (4.5 m in length).

3. RESULTS

It has been checked that under the reaction conditions used a NaY zeolite containing no platinum does not produce any significant conversion of isobutane and n-butane. The reaction rates on platinum zeolites undergo a decrease between the initial measurements (1 min of reagent flow) and a steady state which is reached within about 15 min. Unless otherwise specified the rates reported hereafter were measured during the steady state. In order to avoid heat and mass transfer limitations, the yield of reaction is low (< 5% of isobutane or n-butane converted). The results are given in table 2. It is noteworthy that equal amounts of C₁ and C₃ are formed, both with n-butane and isobutane. With isobutane, only a small amount of C₂ is formed, the hydrogenolysis giving essentially methane and propane. The conspicuous feature is the large difference in the ratio isomerization/hydrogenolysis between agglomerates and crystallites.

Table 2

Results for isobutane and n-butane hydrogenolysis and isomerization on Pt-agglomerates and Pt-crystallites (atmospheric pressure, H₂/hydrocarbon ~ 15)

Reagents and Reaction Temperature (°C)	Samples	Total conversion rate (h)	Hydrogenolysis				Isomerization		I/H (4)	T600/T300 (6) (total hydrogenolysis)
			C ₄ → C ₁ + C ₃		C ₄ → 2C ₂		Rate (h)	E _a (°C)		
			Rate (h)	E _a (°C)	Rate (h)	E _a (°C)				
Isobutane (300°C)	10 Å Pt-agglomerates	61	30	22	1	46	10	30	0.2	1.1
	15 - 20 Å Pt-crystallites	39.5	10	20	0.5	48	29	35	3	
n-butane (300°C)	10 Å Pt-agglomerates	21	10	28	6	31	5	34	0.3	1.0
	15 - 20 Å Pt-crystallites	12	5	27	2	29	5	33	0.7	
n-butane (305°C)	10 Å Pt-agglomerates	82	36		23		23		0.4	
	15 - 20 Å Pt-crystallites	52	19		9		24		0.9	

a) Dispersion described in reference (7)
 b) Molecules of hydrocarbon converted per exposed Pt atom and per hour
 c) E_a, apparent energy activation in kcal. mole⁻¹
 d) I/H = ratio of isomerization/total hydrogenolysis
 e) Ratio of the rates measured after heating the zeolite at 300 and 600°C under vacuum.

3.1. INFLUENCE OF DEHYDROXYLATION

The activities of Pt-agglomerates have been measured after heating the zeolite under vacuum for 2 hr. at increasingly higher temperatures. Table 1 gives the ratios T 600/T 300 of the hydrogenolysis and isomerization rates of isobutane on Pt-agglomerates measured after heating at 300 and 600°C. It is noteworthy that the hydrogenolysis rate is not modified when the zeolites undergo dehydroxylation between 300 and 600°C, i. e. when the acidity changes from Brönsted to Lewis type.

3.2. INFLUENCE OF NH₃ ADSORPTION

The activity pattern of a zeolite containing agglomerates has been measured before and after contact with 50 Torr of NH₃. If the

ammonia is slowly desorbed by heating under vacuum or in flowing H₂ up to the reaction temperature (325°C), the activity and selectivity of the zeolite are not modified. On the other hand, if the microreactor is set in a furnace preheated at 325°C, the activity pattern becomes similar to that found for Pt-crystallites (figure 1). Indeed, it has been checked that the Pt-agglomerates are almost completely transformed into crystallites. The X-ray diffraction pattern of zeolite containing Pt-agglomerates before NH₃ adsorption (figure 1 A) exhibits small ripples of the background which correspond to the interference function produced by the X-ray scattering of the Pt-agglomerates. The zeolite carefully outgassed is similar to the previous one (figure 1 B). On the other hand, the rapid heating in presence of ammonia induces the formation of broad platinum diffraction line (figure 1 C) from which an average size of 25 - 30 Å can be calculated by line broadening analysis. Electron microscopy examination of this sample confirms the transformation and indicates that the crystallites are formed in the bulk of zeolite crystals.

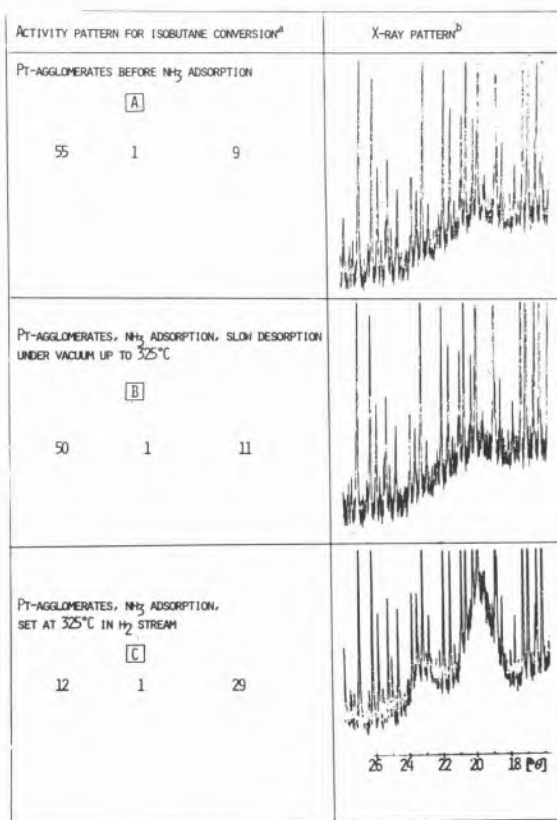


Fig. 1

Transformation of Pt-agglomerates into Pt-crystallites: a) molecule of converted isobutane per exposed Pt atom and per hour at 325°C: hydrogenolysis into C₁ + C₃ (first value), into 2C₂ (second value) and isomerization (third value); b) photometer recording of X-ray pattern taken with Guinier-type camera (Cu Kα₁ radiation)

4. DISCUSSION

As in the previous study (7) two states of platinum dispersion are considered: platinum agglomerates of 10 ± 2 Å diameter fitting into

the zeolite supercages and 15–20 Å crystallites occluded in the bulk of zeolite crystals. These materials are well suited for investigation of particle size effect on catalytic properties since they both exhibit an homogeneous platinum dispersion on the same support. Moreover, these dispersions occur in a range where the electronic properties of metal are expected to change markedly. Thus, we have shown (7) that the Pt-agglomerates have an electron deficient character with respect to larger particles including the 15–20 Å Pt-particles.

The NaHY zeolites do not exhibit any detectable activity for isobutane and n-butane conversion in our reaction conditions. Moreover, the activities of Pt NaHY zeolites are proportional to the platinum concentration and do not depend upon the nature of the acid sites (Lewis or Brønsted) and upon their concentration on the support. Therefore, the contribution of a bi-functional mechanism, if it exists, should be negligible and cannot impede the interpretation of the kinetic data on the metal.

The results from reactions given in table 2 indicate that the isobutane and n-butane conversion rates are of the same order of magnitude that those measured by Anderson and Avery (11). However, we refrain from comparing further these data obtained on very different supports and the discussion will be restricted to the comparison between the different Pt-zeolite catalysts.

4.1. COMPARISON BETWEEN Pt-AGGLOMERATES AND Pt-CRYSTALLITES

The conversion rates of the hydrocarbons on Pt-agglomerates are about two times faster than on Pt-crystallites, furthermore, the product distribution obtained on each catalyst are markedly different. Thus, it is noteworthy that the hydrogenolysis rate of isobutane is five times faster on Pt-agglomerates than on Pt-crystallites (table 2). On the other hand, n-butane hydrogenolysis is only two times faster with an appreciable part of β scission yielding ethane. The enhanced hydrogenolytic activity on Pt-agglomerates can be attributed to their electron deficient character. Although most of the reactions of saturated hydrocarbons on metal have been interpreted in term of adsorption mode and surface geometry, another approach consists in correlating the reaction pathways leading either hydrocarbon fragmentation or to skeletal rearrangement with the strength of the metal-carbon bonds (widely assumed to be covalent with a partial electron transfer from the adsorbate to the metal). Thus Roberti et al. (8) attributed the selectivity changes in methyl cyclopentane conversion observed upon alloying Cu to Ni to a weakening of the nickel-adsorbate bond strength. Matsumoto et al. (3, 4) interpreted the different behaviour of noble and non noble group VIII metals for n-hexane conversion in term of «softness» of the metal considered as acid: «softness» induces a greater isomerization/hydrogenolysis ratio and a non selective cracking pattern. According to Montarnal et al. (9) there is an inverse correlation between the softness of group VIII metals (which increases from Os to Pt) and their hydrogenolysis intrinsic rates, the activity pattern for n-pentane conversion on Ir-Cu supported catalysts having been consistently explained with these concepts (10). The behaviour of platinum on zeolite is consistent with these trends: the more «acid» particles namely the electron deficient Pt-agglomerates exhibit a higher hydrogenolytic activity than the Pt-crystallites because the hydrocarbon is more strongly adsorbed on the metal.

The isomerization/hydrogenolysis ratio corresponding to isobutane conversion is smaller on Pt-agglomerates than on Pt-crystallites not

only because the hydrogenolysis rate is five times faster but also because the isomerization rate is three times slower. On the other hand, the rate of the n-butane isomerization is similar on Pt-crystallites and on Pt-agglomerates. This can be related to the results of Anderson and Avery (11) who concluded that the selectivity for isobutane isomerization is enhanced on platinum exposing (111) faces according to a mechanism involving the triadsorption of isobutane molecule on these faces. Also, Boudart et al. (12) found a larger isomerization/hydrogenolysis ratio for neopentane conversion on supported platinum catalysts heated at high temperature. These catalysts were supposed to expose well developed (111) faces formed by surface structure reconstruction which favour the neopentane triadsorption and therefore the isomerization pathway. Transposing these arguments to the case of platinum zeolite, the isomerization of isobutane should be favoured on Pt-crystallites since the probability of finding a triplet of Pt-atom should be higher than on Pt-agglomerates. The former obtained at relatively high temperature (500–700 °C) could exhibit small facets whereas only corner and edge atoms are present on the latter. Moreover, the Pt-agglomerates are shielded inside the 12.5 Å diameter supercages and the hydrocarbon-metal interface is restricted to the 7.5 Å diameter aperture. Therefore one explanation may be that there is a low probability to find a triplet of metal atom just facing the port where the isobutane molecule could be triadsorbed.

4.2. STABILITY OF THE PLATINUM AGGLOMERATES

The problem of stability of very small particles in zeolite matrix is as intricate as their formation process. Once, under appropriate conditions the 10 Å Pt-agglomerates and the 15–20 Å palladium or platinum crystallites are formed they are stable under vacuum up to at least 800 °C. However, the action of reagents can change the metal dispersion, thus NO adsorption at 25 °C on 20 Å palladium crystallites occluded in Y zeolite produces a total oxydative dissolution of the metal yielding Pd^{2+} ions which reoccupy the cation sites after 200 °C desorption (13). From the present investigation in turns out that the 10 Å Pt-agglomerates are transformed into 20–30 Å crystallites if the zeolite contacted with NH_3 is rapidly heated at 320 °C under flowing H_2 . One can observe by X-ray diffraction and electron microscopy the formation of the crystallites at the expense of the agglomerates while the reaction pattern of isobutane and n-butane on Pt-agglomerates disappeared and the typical reaction pattern on crystallites is observed.

This sintering process cannot be explained by a particle migration model since the agglomerates are too large to pass through the 7.5 Å diameter aperture of the supercages. An atomic migration model involving the complexation of metal atom by ammonia molecules can be tentatively proposed. It has been previously shown that the NH_3 molecule are strongly bonded to the Pt-agglomerates because of the electron deficiency of these particles. Under the condition described above a platinum atom may well be complexed by NH_3 molecule and extracted from the particle. The complex could then escape from the supercages and migrate along the porous network until they decompose on a metal seed which will grow up to 20–30 Å in the bulk of zeolite crystal. The unstable neutral hydride $Pt(NH_3)_2H_2$ postulated by Dalla Betta and Boudart (6) could be the vector between the breaking up agglomerates and the growing crystallites.

4.3. NATURE OF THE Pt-AGGLOMERATE ELECTRON DEFICIENT CHARACTER

It has been shown in the previous study that the Pt-agglomerates behave as if they were electron deficient and the present data on hydrocarbon hydrogenolysis are consistent with this concept. This is in agreement with the earlier conclusion of Dalla Betta and Boudart (6) however in view of our results the so called electron deficient character appears to be more an intrinsic electronic property of these small particles rather than a support effect involving electron transfer from the metal to the support. Thus, the ν NO frequency of NO adsorbed on Pt-agglomerates (7) or the rate of isobutane hydrogenolysis does not depend upon the support acidity which changes from Brønsted to Lewis type on dehydroxylation between 400 and 600 °C. Indeed, support effects, leading to electron deficiency could play a role in the case of palladium (14,15), but as recently shown by Vannice (15), crystal size effect rather than metal support interaction seems to be primarily involved in the case of platinum.

The concept of electron deficient character has little physical significance and can be misleading in so far as it suggests that the metal particles have lost electrons. A possible substitute could be the concept of electron availability which presents the advantage to be directly related to the ionization potential of metal. The ionization potentials are higher for elements than for bulk metals and recent theoretical works (16) demonstrate that the ionization potential increases continuously up to the element value when the particle diameter decreases below $\sim 15 \text{ \AA}$. This satisfactorily accounts for part of the Pt-agglomerates properties. Thus, because the ionization potential is higher, there are less electrons available on Pt-agglomerates than on Pt-crystallites for back donation to the π^* orbitals of NO (7). Also the transfer of Pt to S must be lower and this results in a less strong Pt-S bonding (7). It is also conceivable that the very small particles having less electrons available than the larger ones will bond more easily with electron donor molecules such as NH_3 . However, the properties of metal clusters cannot be thoroughly interpreted by crude concepts such as electron deficient character or weak electron availability. The physics of small metal particles is hardly beginning but it appears they must be treated as a whole combining the geometric arrangement of atoms and the electron properties, in order to achieve a better understanding of the particle size effect on activity in the hydrocarbon conversion.

REFERENCES

1. J. R. ANDERSON, *Advan. Catal.*, 23, 1 (1973).
2. J. H. SINFELT, *Advan. Catal.*, 23, 91 (1973).
3. H. MATSUMOTO, Y. SAITO and Y. YONEDA, *J. Catal.*, 19, 101 (1970).
4. H. MATSUMOTO, Y. SAITO and Y. YONEDA, *J. Catal.*, 22, 182 (1971).
5. J. R. ANDERSON and Y. SHIMOYAMA, *Proc. 5th Int. Congr. Catal. (North-Holland, Amsterdam, 1973)*, vol. 1, p. 695.
6. R. A. DALLA BETTA and M. BOUDART, *Proc. 5th Int. Congr. Catal. (North-Holland, Amsterdam, 1973)*, vol. 2, p. 1329.
7. J. DATKA, P. GALLEZOT, B. IMELIK, J. MASSARDIER and M. PRIMET, *Proc. 6th Int. Congr. Catal., London*, vol. 2, p. 696.
8. A. ROBERTI, V. PONEC and W. M. H. SACHTLER, *J. Catal.*, 28, 381 (1973).
9. R. MONTARNAL and G. MARTINO, *Séminaire Franco-soviétique sur la Catalyse, Kiev* (septembre 1974).
10. J. P. BRUNELLE, R. E. MONTARNAL and A. A. SUGIER, *Proc. 6th Int. Congr. Catal., London*, vol. 2, p. 844.
11. J. R. ANDERSON and N. R. AVERY, *J. Catal.*, 5, 446 (1966).
12. M. BOUDART, A. W. ALDAG, L. D. PTAK and J. E. BENSON, *J. Catal.*, 11, 35 (1968).
13. M. CHE, J. F. DUTEL, P. GALLEZOT and M. PRIMET, *J. Phys. Chem.*, 80, 2361 (1976).
14. F. FIGUERAS, R. GOMEZ and M. PRIMET, *Adv. Chem. Ser.*, 121, 480 (1973).
15. M. A. VANNICE, *J. Catal.*, 40, 129 (1975).
16. M. CINI, *J. Catal.*, 37, 186 (1975).

RESUMEN

Se han considerado dos estados homogéneos de dispersión de platino: (i) aglomerados de Pt de $10 \pm 2 \text{ \AA}$ de diámetro, localizados en el interior de la gran cavidad de la zeolita; (ii) cristallitos de Pt de $15-20 \text{ \AA}$ de diámetro, ocluidos en el interior de los cristales de la zeolita. Las velocidades de hidrogenólisis de isobutano y n-butano son cinco y dos veces más elevadas respectivamente en los aglomerados de Pt que en los cristallitos de Pt. Esta diferencia de actividades es atribuida a una deficiencia de electrones en los aglomerados de Pt. Por otra parte, la velocidad de isomerización de isobutano es tres veces superior en los cristallitos de Pt que en los aglomerados de Pt, quizás porque un estado triadsorbido de la molécula es más probable en las partículas más grandes. Calentando la zeolita en presencia de amoníaco se origina una transformación de aglomerados de Pt en cristallitos de Pt. Es discutida la naturaleza de los aglomerados de Pt con un carácter deficiente de electrones.

SERGIO FUENTES
FRANÇOIS FIGUERAS

Institut de Recherches sur la Catalyse
C. N. R. S.
79, bd. du 11 Novembre, 1918
69626 Villeurbanne
Cedex — FRANCE

HIDROGENOLISIS DEL CICLOPENTANO E HIDROGENACION DEL BENCENO SOBRE CATALIZADORES DE PALADIO. INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS DE AZUFRE CONTENIDAS EN EL SOPORT

HYDROGENOLYSIS OF CYCLOPENTANE AND HYDROGENATION OF BENZENE OVER SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS. INFLUENCE OF SULFUR IMPURITIES FROM THE SUPPORT

Se han preparado catalizadores de paladio utilizando diferentes soportes : una sílice Davison que contiene trazas de sulfatos y unas alúminas γ exemptas de azufre. Variando los tratamientos térmicos y las condiciones de reducción, se pueden obtener dispersiones de 4 a 80 % de la fase metálica. Un buen acuerdo entre el método de titulación $H_2 - O_2$ y la microscopía electrónica es obtenido en ausencia de azufre; en presencia de azufre, la titulación $H_2 - O_2$ bajo fuerte presión da valores erróneos de la dispersión. Las actividades para la hidrogenación del benceno y para la hidrogenólisis del ciclopentano han sido determinadas. En ausencia de azufre estas actividades son proporcionales por lo tanto la hidrogenólisis no es sensible al tamaño de las partículas metálicas. En presencia de azufre la reacción de hidrogenólisis se vuelve sensible a la estructura del catalizador. Estos resultados son interpretados admitiendo un efecto electrónico del azufre sobre el paladio.

1. INTRODUCTION

L'une des questions essentielles posées actuellement dans le domaine de la catalyse est celle de la sélectivité des catalyseurs. Dans le cas des métaux, la découverte des réactions sensibles à la structure (1) permet d'espérer maîtriser cette sélectivité en influant sur la taille des particules métalliques, ce qui justifie les travaux effectués sur la préparation des métaux très divisés.

L'impoisonnement par les traces d'impuretés peut également modifier les propriétés catalytiques, comme l'ont montré des travaux récents de Maurel et al. (2) et de Schlatter et Boudart (3) dans le cas du platine. Nous avons été confrontés à des problèmes de ce type dans une étude concernant le palladium supporté, les questions posées étant :

- la réaction d'hydrogénolyse du cyclopentane est-elle sensible ou non à la variation de la taille des particules ?
- comment les impuretés modifient-elles les propriétés d'adsorption et catalytiques du palladium ?

Les résultats préliminaires que nous présentons ici permettent d'apporter certains éléments de réponse.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. PREPARATION DES CATALYSEURS

La technique d'échange d'ions a été utilisée (4, 5, 6) avec comme réactifs $Pd(NH_3)_4 Cl_2$ dans le cas de la silice et $PdCl_2$, HCl dans celui de l'alumine. La technique de l'ion compétiteur (5) permet d'obtenir une répartition statistique du cation à la surface du support. Les supports utilisés sont :

- une silice Davison (grade 70) commerciale, de surface $350 m^2/g$, contenant des traces de soufre estimées à 0,5 %.
- une silice préparée au laboratoire par échange d'ions à partir du silicate de soude; la surface est de $600 m^2/g$ environ ;
- une alumine Degussa 110C commerciale, non-poreuse de surface $320 m^2/g$;
- une alumine γ préparée au laboratoire, exempte de soufre, de surface $330 m^2/g$;
- une alumine commerciale Pechiney de surface $330 m^2/g$, contenant des traces de sulfate à une teneur non déterminée.

La teneur en palladium introduite sur le support est de 0,5 ou 1,3 % selon les cas. Après échange, le solide est lavé à l'eau distillée puis séché la nuit à $110^\circ C$.

Certains catalyseurs ont été calcinés avant réduction pour améliorer la dispersion de la phase métallique (7); dans ce cas le solide est chauffé sous courant d'oxygène et la température élevée à $400^\circ C$ à une vitesse de $0,5^\circ/mn$, puis refroidi sous air à température ambiante avant d'être réduit sous H_2 .

2.2. MESURES DE DISPERSION DE LA PHASE METALLIQUE

L'adsorption d'hydrogène à $70^\circ C$, ou d'oxygène à température ambiante, ainsi que le titrage $H_2 - O_2$ ont été utilisés. L'adsorption est effectuée soit sous forte pression ($p_{O_2} = p_{H_2} = 100$ torr) dans

Tableau 1

Influence des traitements thermiques sur la dispersion du palladium et influence du soufre contenu par le support sur les mesures de dispersion

CATALYSEUR	TRAITEMENT		DISPERSION DU METAL		
	O ₂	H ₂	Titrage gravimétrique	Titrage Volumétrique	Microscopie Electronique
Sil. Davison 1.3% Pd	-	400	26	-	-
id	400	400	51	43	43
id	400	250	43	26	35
id I	400	150	80	48	35
id II	400	150	80	57	35
id	400	400*	-	35	-
Sil. Labo - 1.2% Pd	-	400	40	40	40
Al ₂ O ₃ Degussa 1.2% Pd	-	300	-	12	-
id	-	150	-	19	-
id	400	150	-	46	-
γ Al ₂ O ₃ 1.2% Pd	300	150 †	-	75	70
id	-	300 †	-	80	-
Al ₂ O ₃ Pechiney 1% Pd	-	400	42	40	40
id	0.5% N	400	40	37	40

* catalyseur réduit en présence de vapeur d'eau

† catalyseur réduit en présence N₂+H₂

le cas de la gravimétrie, soit sous très faible pression ($p < 0.1$ torr) dans celui de la volumétrie.

La répartition des tailles de particules à partir des clichés de microscopie électronique a été déterminée sur quelques échantillons pour vérifier la validité des stoechiométries admises dans l'adsorption.

2.3. MESURES D'ACTIVITE

Les activités catalytiques sont mesurées dans un réacteur dynamique, à faible taux de conversion ($\% C < 3\%$ en général). L'hydrogénation du benzène est effectuée à 140 °C; la pression d'hydrocarbure est de 40 torr et celle d'hydrogène de 720 torr; dans ces conditions l'ordre est nul pour le benzène.

L'activité pour l'hydrogénolyse du cyclopentane est déterminée à 290 °C avec une pression partielle d'hydrocarbure de 100 torr. En raison de la désactivation du catalyseur, l'activité est mesurée en fonction du temps; la loi de désactivation est une loi hyperbolique classique dans le cas des métaux (8) qui permet le calcul de l'activité initiale par extrapolation à $t = 0$. La figure 1 montre que cette loi est suivie avec une bonne précision sur nos catalyseurs à la température utilisée.

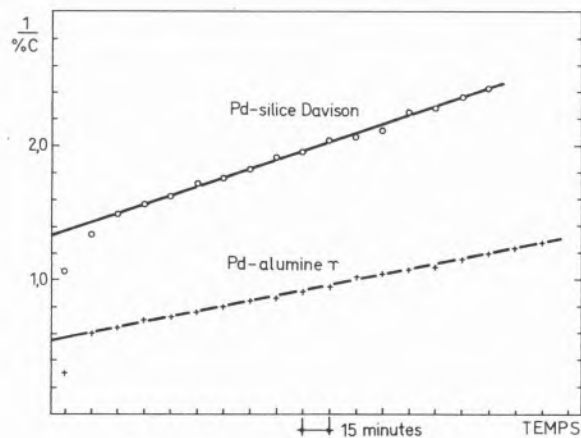


Fig. 1

Exemples de calcul de l'activité initiale du catalyseur par utilisation de la loi hyperbolique de désactivation

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. PREPARATION DES CATALYSEURS

Le tableau 1 rassemble les résultats obtenus. Sur la silice, l'influence de la calcination préalable n'est pas aussi spectaculaire que dans le cas des zéolithes (7, 9). Par contre il semble que sur alumine cette calcination améliore la dispersion. Cette situation semble attribuable à la pression de vapeur d'eau: en effet la réduction de l'ion Pd²⁺ est très rapide dès 100 °C et l'eau produite au cours de la réaction peut conduire au frittage du métal. La silice n'adsorbant que faiblement l'eau, est moins sensible à une deshydratation préalable que l'alumine ou une zéolithe.

Une très bonne dispersion peut être obtenue avec le palladium sur alumine en diluant l'hydrogène utilisé dans la réduction par l'azote: un mélange à 10% H₂ permet de ralentir la réduction, donc d'éliminer plus facilement l'eau produite dans la réaction, ce qui se traduit par un accroissement net de la dispersion: 75 à 80% contre moins de 50%.

Sur silice Davison: une bonne dispersion est obtenue mais il y a contradiction entre les différentes évaluations de cette dispersion.

3.2. MESURES DE DISPERSION

Les dispersions mesurées par la méthode usuelle de titrage H₂-O₂ (10) sont en bon accord avec celles déduites de l'examen des échantillons par microscopie électronique, sauf dans le cas des catalyseurs supportés par la silice Davison, comme le montre le tableau 1.

Les stoechiométries d'adsorption et de titrage sont présentées dans le tableau 2 pour un catalyseur Pd/Al₂O₃ de dispersion moyenne (40%) et pour deux catalyseurs Pd/Al₂O₃ bien dispersés (~80%). Les valeurs obtenues sont en accord avec la stoechiométrie de Benson et al. (10) pour le catalyseur mal dispersé et avec celle de Wilson et Hall (11) sur le platine lorsque la taille des particules métalliques diminue. On peut donc admettre dans le cas du palladium, comme dans celui de platine, que la stoechiométrie de la réaction de titrage change avec la taille des particules et passe de PdO sur les grosses particules à Pd₂O sur les petites particules. En tenant compte de ces variations un bon accord est obtenu avec les résultats de la microscopie électronique.

Tableau 2

Stoechiométries du titrage sur le palladium, exprimées par le rapport O/Pd ou H/Pd

GAZ	Pd/γ Al ₂ O ₃ n° 176	Pd/γ Al ₂ O ₃ n° 173	Pd - Al ₂ O ₃ n° 9
Chimisorption O ₂	0.4	0.6	0.38
Chimisorption H ₂	0.83	0.76	-
Titration de O ₂ préadsorbé	1.55	1.4	1.19
Titration de H ₂ préadsorbé	-	0.75	0.56

Par contre, en présence d'impuretés, un écart notable apparaît entre les résultats des différentes méthodes de mesure et le titrage gravimétrique, dans lequel l'adsorption est effectuée sous forte pression, surestime nettement la dispersion. L'écart est d'autant plus grand que la dispersion est forte et rend illusoire une mesure sur les catalyseurs les plus divisés. Nous attribuons cet effet à la présence du soufre fixé à la surface du métal qui perturberait la réaction en fixant les réactifs par exemple, sous une forme SO_2 ou SH_2 . Le fait que le résultat obtenu dépende de la pression utilisée est favorable à ce type d'hypothèse.

Ce comportement analogue dans la réaction de titrage à celui de $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ (12) montre que la réactivité des différents sites superficiels est différente, ce qui n'est pas observé dans le cas des métaux non contaminés.

Il apparaît donc que la méthode de titrage est en défaut avec les catalyseurs soufrés, bien que la stoechiométrie globale de la réaction soit respectée. Dans ce cas le titrage par volumétrie sous faible pression donne un meilleur accord avec la microscopie électronique, ce qui ne garantit pas pour autant l'exactitude du résultat; en effet la valeur obtenue par microscopie pour la taille des particules ne prend pas en compte un éventuel recouvrement de la surface par le soufre.

3.3. ACTIVITES CATALYTIQUES

L'activité de ces catalyseurs a été mesurée vis-à-vis de deux réactions:

- une réaction facile, ou insensible à la structure, c'est-à-dire l'hydrogénation du benzène;
- une réaction d'hydrogénolyse, dont on pouvait penser qu'elle est sensible à la structure, celle du cyclopentane.

3.3.1. HYDROGENATION DU BENZENE

L'activité par atome de métal surficiel («turnover number») a été calculé à 140 °C à partir des résultats du titrage volumétrique de la dispersion (tableau 3). Sur les catalyseurs non contaminés l'activité

Tableau 3
Activités ($10^5 \text{ mole/sec}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pd}$) des catalyseurs dans les deux réactions étudiées

CATALYSEUR		% D	ACTIVITE BENZENE		ACTIVITE CYCLOPENTANE
Support	% Pd		par g Pd	par atome superficiel (m mole h ⁻¹)	
Davison	0,7	4	1,2	115	0,08
id	1,3	26	6,91	104	1,02
id	1,3	33	8,46	101	1,68
id	1,3	26	7,77	107	3,75
id	1,3	43	10,2	76	4,08
id	1,3	48	12,6	94	5,63
id	1,3	32	12,8	140	7,31
id	1,3*	35	18,6	222	3,62
Silice I.R.C	1,2	21	11,7	227	2,68
id	1,2	48	32,0	257	4,81
id	1,2	40	25	234	6,32
Alumine Degussa	1,2	12	9,2	282	0,92
id	1,2	46	5,3	249	2,1
γ Alumine I.R.C	1,2		30,8		2,8
id	1,2	80	52	270	5,3
Alumine Pechiney	0,5	37	27	284	4,62
id	1,0	40	34	234	-

* catalyseur réduit en présence de vapeur d'eau

mesurée n'est pas fonction du support, ni de la teneur en métal ou de la taille moyenne des particules métalliques; elle reproduit les résultats antérieurs sur des catalyseurs comparables (6) et traduit le fait que la réaction n'est effectivement pas sensible à la structure.

Sur la silice Davison, l'activité par site ainsi mesurée est 2 à 3 fois plus faible et semble dépendre de la taille des particules. Par contre le catalyseur réduit en présence de vapeur d'eau à 400 °C a une activité proche de la normale. Cette baisse d'activité est attribuée à l'inhibition par le soufre présent initialement sous forme de sulfate. La réduction sous vapeur d'eau à 400 °C produirait une décontamination de la surface.

La décontamination peut également être obtenue par oxydation du métal: Schlatter et Boudart (3) ont observé une augmentation de l'activité catalytique du platine déposé sur SiO_2 Davison, pour l'éthylène, après oxydation vers 300 °C et il est possible que le décontaminant ainsi éliminé soit le soufre apporté par le support.

Compte tenu de la difficulté qu'il y a à déterminer la surface métallique active dans un cas comme celui-ci, nous avons adopté la méthode proposée par Maurel (13) consistant à mesurer cette surface par la vitesse d'hydrogénation du benzène, ce qui permet une comparaison des différentes réactions entre elles.

3.3.2. HYDROGENOLYSE DU CYCLOPENTANE

Les activités pour cette réaction sont comparées à celles pour l'hydrogénation du benzène et représentées sur la figure 2. Les points expérimentaux se répartissent sur deux courbes principales:

- a) SUR LES ALUMINES EXEMPTES DE SOUFRE: les deux activités sont proportionnelles, donc la réaction d'hydrogénolyse ne dépend pas de la taille des particules jusqu'à une taille moyenne de 14 Å environ.

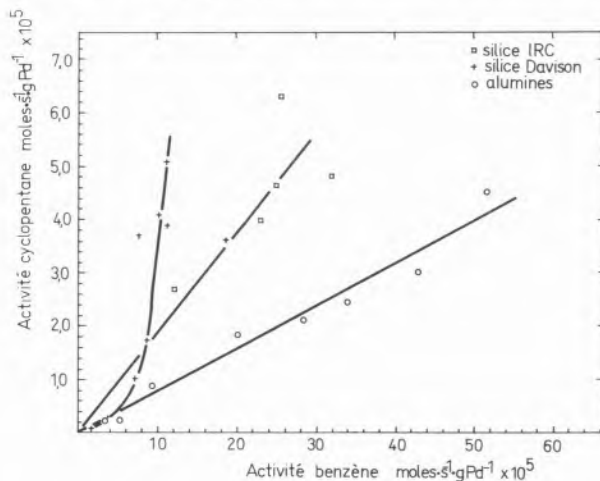


Fig. 2

Activité pour l'hydrogénolyse du cyclopentane en fonction de l'activité pour l'hydrogénation du benzène.

- b) SUR LA SILICE DAVISON: contenant du sulfate, une courbure très nette est observée et la réaction devient donc sensible à la structure du métal. Les autres catalyseurs, de pureté mal définie, se classent sur une courbe intermédiaire; on peut donc penser que la courbure change avec la teneur en soufre.

Ces résultats sont formellement semblables à ceux récemment

publiés par Maurel et al. (2) dans le cas du platine et des analogies peuvent être faites. En particulier on pourrait conclure que l'adsorption du soufre se fait sur des sites préférentiels puisqu'elle inhibe préférentiellement une réaction donnée.

Cependant, le rapprochement des résultats obtenus avec Pt et Pd conduit à une divergence importante: alors que sur le platine le soufre inhibe préférentiellement la réaction d'hydrogénolyse (2), il semble que le contraire soit observé avec le palladium; en effet les catalyseurs supportés par la silice Davison, qui ont la plus grande activité pour l'hydrogénolyse, sont moins actifs pour l'hydrogénation.

Dans le cas du palladium, un modèle supposant l'empoisonnement sélectif de certains sites semble difficilement concevable car on devrait trouver alors une inhibition de l'hydrogénolyse.

La question qui est alors posée est «le soufre peut-il avoir un effet électronique favorisant l'hydrogénolyse?».

Remarquons qu'un effet électronique est plus facile à envisager avec Pd qu'avec Pt car le potentiel d'ionisation est plus faible, donc la possibilité d'extraire un électron au métal plus grande. Dans cette hypothèse le soufre devrait se comporter en accepteur d'électron, donc tendrait à décroître la densité électronique sur le métal. Une augmentation d'activité pour l'hydrogénolyse serait alors cohérente avec l'hypothèse d'un intermédiaire réactionnel chargé positivement, comme le suggèrent les mécanismes de Gault (14).

En conclusion, les résultats résumés ici suggèrent que les impuretés contenues dans certains supports industriels tels que la silice peuvent modifier notablement les propriétés du palladium. Les méthodes usuelles de titrage de la surface métallique sont alors en défaut. L'activité et la sélectivité du palladium sont également modifiées, la réaction d'hydrogénation du benzène étant plus affectée que celle d'hydrogénolyse du cyclopentane. Cet effet pourrait être dû à un effet électronique du soufre adsorbé sur le métal.

4. REMERCIEMENTS

Monsieur S. FUENTES remercie le CONACYT du Mexique pour le financement de son séjour à l'I.R.C.. Les auteurs remercient le service d'analyse de l'I.R.C. pour les dosages de Palladium.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. BOUDART, A. W. ALDAG, L. D. PTACK et J. E. BENSON, *J. Catal.* 11, 35, (1968).
2. R. MAUREL, G. LECLERCO et J. BARBIER, *J. Catal.*, 37, 324, (1975).
3. J. C. SCHLATTER et M. BOUDART, *J. Catal.*, 24, 282, (1972).
4. O. M. POLTORAK et V. S. BORONIN, *Zhur. Fiz. Khim.*, 39, 781, (1965).
5. B. SAMANOS, P. BOUTRY et R. MONTARNAL, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 274 C, 575, (1972).
5. bis J. P. BRUNELLE et A. SUGIER, *ibid.*, 276 C, 1545, (1973).
6. F. FIGUERAS, R. GOMEZ et M. PRIMET, *Adv. Chem. Series*, 121, 480, (1973).

7. R. A. DALLA BETTA et M. BOUDART, *Int. Congr. Catal.* Vth, (J. W. Hightower Ed) Vol. 2p. 1329, North Holland, Amsterdam (1973).
8. J. E. GERMAIN, *Chimie et Industrie*, 81, 129 (1959).
9. P. GALLEZOT et B. IMELIK, *Adv. Chem. Series*, 121, 66 (1973).
10. J. E. BENSON, H. S. HWANG et M. BOUDART, *J. Catal.*, 30, 146 (1973).
11. G. R. WILSON et W. K. HALL, *J. Catal.*, 17, 190 (1970).
12. R. BACAUD et F. FIGUERAS, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 281 C, 479 (1975).
13. R. MAUREL et G. LECLERCO, *Bull. Soc. Chim.*, 1234 (1971).
14. Y. BARRON, D. CORNET, G. MAIRE et F. G. GAULT, *J. Catal.*, 2, 152 (1963).

ABSTRACT

Palladium catalysts were prepared using various supports: Davison silica which contains sulfate traces and sulfur free γ aluminas. By changing the thermal pretreatments and reduction conditions, dispersions of the metallic phase ranging from 4 to 80% were obtained. With sulfur free catalysts, a good agreement is obtained between the dispersions determined by $H_2 - O_2$ titration or electron microscopy. In presence of sulfur, the $H_2 - O_2$ titration at high pressure gives erroneous values of the dispersion. Catalytic activities were determined for benzene hydrogenation at 140°C and cyclopentane hydrogenolysis at 290°C. On sulfur free catalysts, these two activities are proportional, therefore the hydrogenolysis of cyclopentane is insensitive to the particle size of the metal. In presence of sulfur, the two activities are not proportional and thus, hydrogenolysis becomes structure sensitive. These results are attributed to an electronic effect of sulfur on palladium.

NOTE

Les travaux ultérieurs (J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 74, 174, 1978) sur ce système catalytique ont montré que l'impureté la plus probablement responsable des effets observés sur la silice Davison est le fer, et non le soufre comme nous l'avions initialement pensé. L'influence des impuretés est cependant confirmée.

JOSE GOLDWASSER
BERNARDO ARENAS

Escuela de Química
Facultad de Ciencias
Universidad Central de Venezuela
Caracas
VENEZUELA

REACCIONES DE HIDROGENOLISIS SOBRE CATALIZADORES BI-METALICOS SOPORTADOS

HYDROGENOLYSIS REACTIONS ON BI-METALLIC SUPPORTED CATALYSTS.

Se estudió la reacción de hidrogenólisis del n-butano, n-propano y etano en catalizadores de Co-Mo soportados sobre alúmina. Se determinaron diferentes parámetros cinéticos, tales como: velocidades de reacción, órdenes de reacción y energías de activación, en los siguientes rangos de temperatura: 438-543K, 463-493K y 518-533K para butano, propano y etano respectivamente. A partir de estos datos cinéticos y la distribución de productos un posible esquema de reacción es propuesto.

1. INTRODUCCION

En trabajos anteriores (1-5) se han reportado los comportamientos del molibdeno y del cobalto en reacciones de intercambio e hidrogenólisis, la conducta de ambos metales se puede analizar en base a los siguientes factores :

- Reacción de intercambio hidrógeno-deuterio en parafinas. El comportamiento de estos dos metales como catalizadores es muy diferente, para el molibdeno (5) la reacción conduce principalmente a la obtención de productos monodeuterados y para el cobalto (5) a la obtención de productos perdeuterados.
- Distribución de productos en la hidrogenólisis para hidrocarburos con un número de átomos de carbono mayores de dos. En la hidrogenólisis del n-butano (5) se nota en el caso del cobalto la formación de : n-propano, etano y metano, pero, este último en una extensión que llega hasta el 97 % ; mientras que en el caso del molibdeno la producción de uno a otro no difiere en forma tan notable.
- Cinética de la reacción de hidrogenólisis. En trabajos previos (5, 6) se determinó que el orden de reacción respecto al hidrógeno fué negativo para el cobalto y positivo para el caso del molibdeno (5).

Estas diferencias en el comportamiento en aspectos tan importantes así como también dada su importancia en la industria, son los motivos que impulsaron la realización del presente trabajo, para obtener más información del comportamiento del par metálico cuando se encuentran conjuntamente.

2. EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un sistema estático de carga. El aparato con que se realizó el trabajo fué fundamentalmente descrito por Kemball y Mc Cosh (7). Los análisis de productos y reactantes se realizaron mediante un cromatógrafo de gases F & M modelo 700, provisto de un detector de ionización a la llama y se utilizó una columna de propileno carbonato al 20 % sobre chromosorb P de 13 m., operada a 298 K.

Se prepararon tres catalizadores, uno de relación atómica 4 : 1 Mo : Co, otro 1 : 1 Mo : Co y el tercero 4 : 1 Mo : Co, pero preparado por mezcla mecánica de catalizadores puros de Mo y Co. Se utilizó el método de impregnación en la preparación de los catalizadores. Una muestra de $5 \cdot 10^{-4}$ kg del catalizador fué introducida en el reactor y sometida a un vacío de $0,77 \text{ m.N.m}^{-2}$, luego se calentó hasta 773 K durante tres horas. A continuación el catalizador fué reducido por cargas sucesivas de hidrógeno a una temperatura de 773 K.

Por último se evacuó el hidrógeno y se hizo vacío por unas tres horas a 773 K. Los gases utilizados fueron : etano, n-propano y n-butano, los dos primeros adquiridos de la Philips Petroleum Co. y el último de la Matheson Gas Products. Los reactivos molibdato de amonio y nitrato de amonio ambos de una pureza P. A. fueron adquiridos de la Merck Reagezien. Las especificaciones de la alúmina utilizada fueron las siguientes : Alúmina γ -cúbica de E 42-77-Pechiney-Saint-Gobain. Densidad de grano 1,12, densidad estructural 3,14. Volumen poroso total (cc/10 g) 57,4. Superficie m^2 / g 270. Granulometría 2 mm.

Antes de proceder al estudio de la reacción, el hidrógeno fué purificado a través de dedales de paladio y el hidrocarburo se purificó por destilaciones sucesivas al vacío. Para efectuar las reacciones, salvo en casos especiales, se usó una relación de hidrógeno-hidrocarburo de 10 : 1, luego para observar el desarrollo de la reacción se inyectó la mezcla de reacción periódicamente al cromatógrafo de gases por medio de una válvula de inyección. Para la expresión de los resultados los picos correspondientes a cada hidrocarburo se corrigieron por los factores de sensibilidad y de extracción de la mezcla gaseosa del reactor. La cantidad de cada producto fué expresada en términos de la cantidad de reactante, quedando los resultados expresados en equivalentes C4, C3 ó C2 según el caso. Finalmente se incluyó en la distribución de productos la pérdida de material o como también se la denomina pérdida de carbono, debido a la incorporación de este sobre o en el seno del catalizador.

3. RESULTADOS

La tabla 1 muestra la distribución de productos a diferentes temperaturas, tanto para el comienzo de la reacción como a una etapa avanzada de la misma. Como era posible que estuviera ocurriendo una incorporación de material hacía el catalizador y para obtener una mayor claridad del proceso, se estudió la desorción de productos provenientes del catalizador al final de una reacción de hidrogenólisis a 473 K. Como resultado se obtuvo como único producto el metano y en una concentración igual al 12 % del butano original.

Tabla 1

Distribución de productos en una etapa inicial y avanzada de la reacción (Resultados en Equivalentes C4).
Catalizador Mo-Co 1 : 1

T/K	% Conv.	% Hidr.	% P. C.	Productos hidrogen. como % :		
				metano	etano	propano
438	5	44	56	60	17	23
	25	60	40	60	22	28
448	11	60	40	64	16	20
	50	52	48	60	16	24
458	8	28	72	80	10	10
	57	65	36	62	18	20
473	12	79	21	62	19	19
	93	69	31	58	20	22

Las velocidades iniciales de conversión del reactante sobre una serie de reacciones consecutivas fueron las siguientes: $4,05 \cdot 10^{15}$; $2,99 \cdot 10^{15}$; $2,02 \cdot 10^{15}$ y $1,35 \cdot 10^{15}$ moléculas/g.s.

A partir de una serie de experimentos conducidos a 458 K, en donde se variaban las presiones parciales de butano o hidrógeno, manteniendo constante la del otro reactante, se obtuvo el valor de -0,1 y 1,1 para los órdenes de reacción con respecto al hidrógeno y al n-butano respectivamente.

En la tabla 2 se observa la distribución de productos de la reacción de hidrogenólisis del n-butano sobre el catalizador de Mo-Co 4 : 1,

preparado por vías clásicas de impregnación. Así mismo en la tabla 3 se encuentra la distribución de productos para la reacción sobre un catalizador de Mo-Co 4 : 1, obtenida por mezcla mecánica de dos catalizadores de cobalto y molibdeno.

Tabla 2

Distribución de productos en una etapa inicial y avanzada de la reacción (Resultado en Equivalentes C4).
Catalizador Mo-Co 4 : 1

T/K	% Conv.	% Hidr.	% P. C.	Productos hidrogen. como % :		
				metano	etano	propano
512	7	70	30	9	41	50
	27	75	25	11	37	52

Tabla 3

Distribución de productos en una etapa inicial y avanzada de la reacción (Resultados en Equivalentes C4).
Catalizador Mo-Co 4 : 1 (Mezcla Mecánica)

T/K	% Conv.	% Hidr.	% P. C.	Productos hidrogen. como % :		
				metano	etano	propano
514	5	77	23	66	21	13
	88	79	21	58	25	17

La hidrogenólisis del n-propano se estudió en el rango de temperatura 463-493 K y al igual que en la hidrogenólisis del n-butano se observó pérdida de material. La relación de hidrogenólisis/pérdida de carbono, aumenta con la temperatura, tomando valores entre 0,17 y 5,6 para el rango de temperatura estudiado. La relación entre metano/etano (en equivalentes C3) fué aproximadamente 8/2.

La hidrogenólisis del etano se estudió en el rango de temperatura entre 518-553 K. Como era de esperarse, como producto de reacción se obtuvo metano acompañado de pérdida de material. Una distribución de productos típica para la reacción fué de 65 % de hidrogenólisis y 35 % de pérdida de carbono.

En la tabla 4 se ofrecen los valores para las energías de activación aparentes y factores de frecuencia.

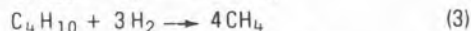
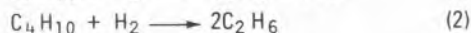
Tabla 4

Energías de activación aparentes y factores de frecuencia

	$E_{A,A.} / \text{kJmol}^{-1}$	log A	Rango T/k
Butano	117 ± 6	$29,1 \pm 0,5$	458-473
	58 ± 3	$22,2 \pm 0,5$	509-543
Propano	114 ± 6	$28,2 \pm 0,7$	463-493
Etano	101 ± 6	$25,2 \pm 0,4$	518-553

4. DISCUSION

Los productos de hidrogenólisis del n-butano fueron: metano, etano y propano, cuya relación entre sí no varía apreciablemente con respecto a la temperatura. En el caso del catalizador Mo-Co 1 : 1 se obtuvo una relación de propano/metano 0,40, de propano/etano 1,28 y de etano/metano 0,30. A partir de los productos obtenidos, pueden ser propuestas las reacciones siguientes :



De estas ecuaciones, la tres ocurre en una extensión notable del proceso, se pueden también postular las reacciones (1) y (4). La reacción (2) es poco probable que ocurra, al menos en una gran extensión, debido a que de ocurrir ésta la proporción de etano en relación a las otras especies debiera ser mayor. Las relaciones de productos obtenidas experimentalmente se ajustan bastante bien al modelo teórico obtenido si las reacciones (1), (3) y (4) se consideran igualmente probables, salvo en el caso de la relación propano/etano que da menor que el valor teórico. Esto podría ser explicado si algo de propano obtenida en la reacción sufriera hidrogenólisis o si la reacción (4) se lleva a cabo en mayor extensión.

Con el catalizador Mo-Co 4 : 1 se obtienen las relaciones, propano/etano 1,30, propano/metano 5,1 etano/metano 3,9 observándose una reducción notable en la producción de metano. La reacción (3) de acuerdo a los datos no debe ser determinante en el proceso, sin embargo con respecto al catalizador Mo-Co 4 : 1 (mezcla mecánica) se obtienen las relaciones de productos propano/etano 0,66; propano/metano 0,26 y etano/metano 0,40. Resultados estos que contrastan fuertemente con los anteriores luego, es de esperarse que haya ocurrido una interacción íntima entre el Co y el Mo en el catalizador y que esta sea la responsable de la disminución en la producción de metano.

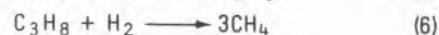
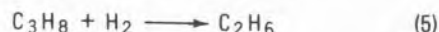
Como consecuencia de los resultados obtenidos en el experimento de desorción, en el cual el metano liberado solamente corresponde a un 50 % de la pérdida de material calculado, se puede sugerir que el resto es incorporado, al menos para las condiciones experimentales usadas, irreversiblemente adsorbido al catalizador. Resultado este similar al encontrado en la hidrogenólisis del n-butano sobre películas metálicas de Co y Mo (8).

El orden de reacción obtenida para el hidrógeno (-0,1) es un valor intermedio a los reportados en la literatura (5, 6). Sinfelt (6) al trabajar en la hidrogenólisis del etano y basándose en el esquema propuesto por Cimino, Boudart y Taylor (4), argumenta que mientras más deshidrogenado sea el radical adsorbido más negativo será su orden respecto al hidrógeno, también asume que el paso lento de la reacción es el rompimiento del enlace carbono-carbono. Luego, si aceptamos en parte las ideas de Sinfelt se podría decir que las especies adsorbidas sobre la superficie son mucho menos deshidrogenadas que las obtenidas al usar solamente Co pero más que si se usara Mo. Con respecto al paso lento es necesario obtener más información del sistema bajo estudio, como podría ser el estudio de la reacción de intercambio butano-deuterio y reacciones de deuterólisis sobre estos catalizadores.

Si se comparan las energías de activación aparente del butano y etano en el rango de temperatura más alto, rango este común para las

dos reacciones se observa una gran diferencia para dichos valores, resultados que concuerdan con los encontrados por J. R. Anderson y B. Arenas y se podría proponer que el butano es adsorbido sobre la superficie en forma diferente al etano, es decir formando enlaces preferentemente $\alpha\gamma$ en vez de $\alpha\beta$ como la única posibilidad para el etano. Sin embargo, si observamos los valores de las energías de activación (tabla 4) para el n-butano, en la zona de menor temperatura, propano y etano, se observa un incremento para el valor de la energía de activación con el aumento del peso molecular del reactante, contradiciendo lo expuesto anteriormente. Además en el caso particular del n-butano, se obtienen dos valores diferentes para las energías de activación en el rango de temperatura estudiado, con la particularidad de que la diferencia entre una y otra es aproximadamente un factor de dos. Pudiéndose interpretar estos resultados al hecho de existir procesos difusionales en el sistema.

A partir de la distribución de productos de la hidrogenólisis del propano, se pueden proponer dos reacciones, a saber :



y por la relación obtenida entre el metano/etano de 5,7, en términos de equivalentes C3, se puede concluir que la reacción (6) es de tres a cuatro veces más probable que la reacción (5).

Con las tres parafinas estudiadas el comportamiento de la superficie puede ser dividido al menos en tres partes, una que da origen a un proceso que tiende a producir especies fuertemente adsorbidas, responsables de la pérdida de material y otra que conduce a la formación de radicales adsorbidos a la superficie que pueden ser rehidrogenados, responsables de la hidrogenólisis.

Para esclarecer aún más los valores de las energías de activación y posibles enlaces formados por las diferentes moléculas con la superficie, es necesario el estudio de la difusión de los reactantes en los catalizadores usados, así como también de los estudios de los calores de adsorción. El modo de preparar los catalizadores parece indicar que hay realmente interacción entre sus constituyentes metálicos, modificando las propiedades individuales de cada uno de ellos, comunicando al catalizador un comportamiento particular.

REFERENCIAS

1. E. H. TAYLOR and H. S. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 61, 503 (1939).
2. J. R. ANDERSON and C. KEMBALL, Proc. Roy. Soc. A223, 361 (1954).
3. S. O. THOMSON, J. TURKEVICH and A. P. IRSA, J. Am. Chem. Soc. 73, 5213 (1951).
4. A. CIMINO, M. BOUDART and H. S. TAYLOR, J. Phys. Chem. 58, 796 (1954).
5. B. ARENAS, Trabajo de Doctorado, Universidad de Edimburgo, Escocia (1972).
6. J. H. SINFELT, Catalysis Reviews 2, 175 (1969).
7. C. KEMBALL and R. Mc. COSH, Proc. Roy. Soc. (London) A321, 249 (1971).

ABSTRACT

The hydrogenolysis reaction of n-butane, n-propane and ethane have been studied over Co-Mo catalysts supported on alumina. Reaction rates, order of reactions and activation energies were determined on the following temperatures ranges: 438-543K, 463-493K, 518-533K, for n-butane, n-propane and ethane respectively. From these kinetic data and the product distribution a tentative scheme of reaction is proposed.

DISCUSSION

B. DELMON : Apparentemente, usted no sulfuriza sus catalizadores. Sigue que el estado de sus catalizadores es muy diferente de lo de catalizadores de hidrotratamiento en sus condiciones de trabajo. Conoce usted el grado de reducción de Mo y de Co en sus muestras después de la activación por el hidrógeno ? Se cambia este estado de reducción durante la reacción catalítica ?

B. ARENAS : Los catalizadores no son sulfurados y desafortunadamente no contamos con las técnicas adecuadas para observar el estado de oxidación del Mo y Co.

A. CORMA
A. CORTES

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C. S. I. C.
Serrano, 119
Madrid-6
ESPAÑA

ISOMERIZACION CATALITICA DE META-XILENO: ESTUDIO DE CATALIZADORES

CATALYSTS FOR THE ISOMERIZATION OF M-XYLENE

En este trabajo se describen primeramente unos ensayos comparativos de isomerización de m-xileno con catalizadores a base de sílice-alúmina a la que se adiciona una cantidad fija de Ni, Cu, Mn, Fe, Zn ó Cr para evitar la desactivación. A continuación se optimizan los de Ni y Cu, que son los que dieron mejores resultados, por cuanto al contenido del elemento metálico. Finalmente, para un catalizador con 4% de Ni, se analiza la influencia de algunas variables de operación en su desactivación con el tiempo.

1. INTRODUCCION

El objetivo principal de este trabajo que constituye parte de un estudio más amplio llevado a cabo en nuestro Instituto sobre la isomerización catalítica de xilenos en fase gaseosa, consiste en la selección y optimización de catalizadores sólidos adecuados para esta reacción. Teniendo en cuenta consideraciones de tipo económico, se ha tomado como base la sílice-alúmina a la que se ha añadido como función hidrogenante algún elemento diferente del tipo de los metales preciosos Pt, Pd, Ag, Ir y Re, comúnmente utilizados según la literatura de patentes (1-8).

Una vez definido un catalizador adecuado, se pretende estudiar la influencia de algunas de las variables de operación sobre la vida del mismo, con el fin de elegir las condiciones de operación apropiadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La reacción se llevó a cabo en un reactor dinámico tubular de tipo convencional. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa, a 80 °C, con una columna de aceite de silicona DC-200 Me (16%) y Bentona (3%) sobre Chromosorb W.

Los catalizadores se prepararon tomando como base sílice-alúmina (SiA con un 13% de Al₂O₃, de la firma KETJEN NV («Silica-alumina, low alumina 3P, test-number 14437»), cuyas características físicas son: área superficial, 410 m²/g; densidad aparente, 0,72 g/ml, y volumen de poros, 0,47 ml/g. El método seguido fué el de impregnación con un volumen de solución igual al de retención de la sílice-alúmina después de tratarla a 500 °C durante 3 h.

Como reactivos se utilizaron nitrato de níquel, cloruro cúprico, nitrato de manganeso, cloruro férrico, cloruro de zinc y nitrato de cromo químicamente puros. Después de la impregnación los catalizadores se secaron a 120 °C durante 12 h, se calcinaron en corriente de aire 3 horas a 500 °C y, finalmente, se redujeron a 500 °C con H₂ durante otras 3 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. SELECCION DE CATALIZADORES

En la tabla 1 aparecen los datos de isomerización de m-xileno (m-X) en función del tiempo de operación, correspondientes a la sílice-alúmina sola y sílice-alúmina conteniendo 3,4 x 10⁻² átomos gramo de Ni, Cu, Zn, Mn, Fe ó Cr. La reacción se llevó a cabo a 465 °C y 705 mm Hg con 0,367 g de catalizador en forma de pastillas de 3,1 x 3,1 mm, alimentación de m-xileno de 7,5 x 10⁻² mol/h y relación molar de hidrógeno a hidrocarburo (H₂/HC) de 7,8.

Como puede verse todos los catalizadores mantienen su actividad constante durante las primeras horas de reacción, cosa que no sucede con la sílice-alúmina sola, y en los casos del Ni y del Cu la conversión total es incluso superior al valor inicial de la sílice-alúmina. También se observa que la reacción de desproporciónación prácticamente desaparece al añadir la función hidrogenante, pues sólo se obtienen trazas de trimetilbenceno (TMB); pero el hecho de que aún se produzca tolueno (T), indica que ahora tiene lugar algo de hidrogenólisis.

Tabla 1

Isomerización catalítica de *m*-xileno (temp. reac. = 465 °C)

Tiempo de reacción (h)	Análisis de productos (% molar) (*)			
	p-X	o-X	T	TMB
a) Sílice-alúmina (SiA)				
0 - 0,25	3,3	2,2	0,21	0,20
1 - 2	2,7	1,8	0,20	0,20
3 - 4	2,5	1,6	0,17	0,15
5 - 6	2,1	1,3	0,16	0,13
7 - 8	2,1	1,2	0,12	0,10
b) Sílice-alúmina con Ni (SiANi)				
0 - 0,5	3,8	2,4	0,72	trazas
1 - 1,5	4,0	2,2	0,55	trazas
5 - 5,5	4,1	2,2	0,35	trazas
5,5 - 6,5	4,0	2,2	0,28	trazas
7,5 - 8,5	4,0	2,2	0,26	trazas
c) Sílice-alúmina con Cu (SiACu)				
0 - 0,5	3,5	2,3	0,14	trazas
0,5 - 1,5	3,5	2,4	0,14	trazas
2 - 3	3,5	2,2	0,16	trazas
4 - 4,5	3,9	2,0	0,13	trazas
6,5 - 7,5	4,0	2,1	0,13	trazas
d) Sílice-alúmina con Fe (SiAFe)				
0 - 0,5	2,4	1,4	0,10	trazas
1 - 2	2,3	1,4	0,10	trazas
3 - 3,5	1,9	1,4	0,10	trazas
5 - 6	2,4	1,5	0,10	trazas
7 - 7,5	2,3	1,4	0,10	trazas
e) Sílice-alúmina con Mn (SiAMn)				
0 - 0,5	1,8	1,1	0,42	trazas
1 - 1,5	1,7	1,0	0,40	trazas
2,5 - 3	2,2	0,9	0,42	trazas
4 - 5	1,7	0,9	0,41	trazas
6,5 - 7,5	1,7	1,1	0,42	trazas
f) Sílice-alúmina con Cr (SiACr)				
0 - 0,5	3,1	2,0	0,32	trazas
0,5 - 1	2,9	1,8	0,28	trazas
2,5 - 3	2,8	1,8	0,26	trazas
4 - 5	2,8	1,7	0,25	trazas
6 - 7	2,7	1,7	0,24	trazas
g) Sílice-alúmina con Zn (SiAZn)				
0 - 0,5	2,1	1,3	0,20	trazas
1 - 1,5	2,5	1,1	0,21	trazas
2,5 - 3,5	1,9	1,1	0,20	trazas
3,5 - 4,5	1,9	1,1	0,22	trazas
4,5 - 5,5	2,0	1,1	0,20	trazas

(*) El resto hasta 100% es *m*-xileno no reaccionado.

3.2. OPTIMIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE Ni Y Cu

A la vista de los resultados de la tabla 1, se seleccionaron los catalizadores con Ni y Cu, y se pasó a optimizarlos por cuanto al contenido en el elemento metálico.

Los experimentos de la tabla 2 se hicieron a 465 °C y presión

Tabla 2

Isomerización de *m*-xileno: influencia del contenido en Ni y Cu (temp. reac. = 465 °C)

Catalizador	Contenido de metal (% peso)	Análisis de productos (% molar) (*)			
		p-X	o-X	T	TMB
SiA	0	6,1	4,0	0,22	0,20
SiANi - 0,5	0,5	6,2	4,0	0,13	trazas
SiANi - 2	2	7,3	5,4	0,36	trazas
SiANi - 4	4	8,3	5,8	3,90	trazas
SiANi - 6	6	6,6	4,7	1,38	trazas
SiANi - 8	8	6,5	4,2	0,15	trazas
SiACu - 0,5	0,5	6,1	4,0	0,10	trazas
SiACu - 2	2	8,1	4,4	0,13	trazas
SiACu - 4	4	7,8	4,5	0,11	trazas
SiACu - 6	6	6,1	3,9	0,12	trazas

(*) Análisis del líquido condensado en los primeros 15 min. El resto hasta 100% es *m*-xileno no reaccionado.

atmosférica (≈ 705 mm Hg), en ausencia de difusión, utilizando 0,365 g de catalizador de 0,105 mm de tamaño de partícula, $7,2 \times 10^{-2}$ mol/h de *m*-xileno y relación H_2/HC de 7,8 mol/mol. Los datos indican que en ambos casos la conversión pasa por un máximo para concentraciones intermedias de metal. Resultados similares se obtuvieron a 400 °C y 500 °C.

El aumento de actividad con el contenido creciente de Ni podría explicarse por un efecto aditivo de la función hidrogenante, o bien por una acción sinérgica del Ni sobre los centros ácidos de la sílice-alúmina.

La primera hipótesis se rechazó ya que al variar la presión parcial de H_2 no se observó ninguna variación en la velocidad de isomerización. La segunda es más plausible y en apoyo de la misma se hicieron unas medidas de adsorción-desorción de amoníaco sobre los catalizadores SiA y SiANi-4. La cantidad total de NH_3 retenida fue similar en ambos casos, pero la curva de desorción del SiANi-4 queda por encima de la correspondiente a la sílice-alúmina sola.

Esto lo atribuimos a que el Ni provoca un reforzamiento de los centros ácidos de la sílice-alúmina; el hecho de que los catalizadores con Cu, que es menos electronegativo que el Ni, presenten un máximo mucho menos pronunciado apoya esta explicación.

La disminución de la conversión a concentraciones superiores puede explicarse, en ambos casos, por la formación de aglomerados metálicos que disminuyen la superficie activa del catalizador.

3.3. DESACTIVACION

Si la causa principal de la desactivación es la deposición de materia carbonosa deficiente en H_2 sobre la superficie del catalizador, es lógico suponer que la desactivación será menor:

- al disminuir la temperatura de reacción;
- al aumentar la presión parcial de hidrógeno, bien sea aumentando la relación H_2/HC a presión total constante o viceversa.

El efecto de estas variables sobre la actividad de isomerización del catalizador SiANi-4 en forma de polvo de 0,105 mm puede verse en las tablas 3, 4 y 5, en función del tiempo de operación. Los datos de la tabla 3, obtenidos a presión atmosférica (≈ 705 mm Hg),

$H_2/HC = 0,6$ mol/mol y $6,9 \times 10^{-2}$ mol/h de m-X, indican que efectivamente la desactivación es algo más rápida a 400 °C. Los resultados de la tabla 4 obtenidos a presión atmosférica (≈ 705 mm Hg), 465 °C y $6,9 \times 10^{-2}$ mol/h, y los de la tabla 5, a distintas presiones, 465 °C, y una relación $H_2/HC = 2$, ponen de manifiesto que la presión parcial de hidrógeno es una variable muy importante en la vida del catalizador.

Actualmente se está estudiando el envenenamiento producido por compuestos de azufre en la alimentación, y el modo de evitar dicho

Tabla 3

Isomerización de m-xileno; influencia de la temperatura en la desactivación de SiANI-4 ($H_2/HC = 0,6$ mol/mol)

Temp. de reac., °C	Peso de cat., g	Tiempo h	Análisis (% molar) (*)		
			p - X	o - X	T
315	2,305	0,25	7,6	4,6	0,71
315	2,305	1	7,5	4,4	0,76
315	2,305	2	6,7	4,3	0,43
315	2,305	3	5,8	3,3	0,47
315	2,305	5	4,7	2,6	0,48
400	0,360	0,25	6,1	3,7	0,66
400	0,360	1	5,3	3,1	0,46
400	0,360	3	4,1	2,4	0,36
400	0,360	5	3,3	2,0	0,31

(*) Análisis del líquido condensado durante 5 min en los tiempos que se indican. El resto hasta 100 % es m-xileno no reaccionado.

Tabla 4

Isomerización de m-xileno; influencia de la relación H_2/HC sobre la desactivación de SiANI-4

$\frac{H_2}{HC}$ mol/mol	Peso de cat., g	Tiempo h	Análisis de productos (% molar) (*)		
			p - X	o - X	T
1	0,800	0,25	16,7	12,9	1,7
1	0,800	1,0	12,4	11,4	1,6
1	0,800	1,5	10,1	8,9	1,3
1	0,800	3,0	10,3	7,8	1,0
2	0,200	0,25	6,1	4,4	0,60
2	0,200	1,5	5,7	3,8	0,58
2	0,200	3,0	4,7	3,2	0,45
2	0,200	5,0	4,1	2,8	0,29
4	0,360	0,25	7,5	4,9	0,12
4	0,360	1,25	7,4	4,9	0,15
4	0,360	4,0	7,1	4,6	0,17
4	0,360	5,0	6,8	4,4	0,15
6	0,360	0,25	6,3	4,7	0,68
6	0,360	0,5	8,6	7,4	0,73
6	0,360	1,5	7,4	5,4	0,43
6	0,360	3,0	8,6	6,2	0,46

(*) Véase nota al pie de la tabla III.

Tabla 5

Isomerización de m-xileno; influencia de la presión total en la desactivación de SiANI-4

Presión atm.	Peso de cat., g	Alimentación mol/h	Tiempo h	Análisis (% molar) (*)				
				p - X	o - X	T	B**	TMB
4	0,300	0,186	0,25	7,8	6,4	0,14	0	0,7
4	0,300	0,186	1,25	3,8	2,3	0,19	0	0,8
4	0,300	0,186	3,0	3,6	2,1	0,18	0	0,8
8	0,300	0,15	0,25	9,5	9,0	3,4	3,1	0,9
8	0,300	0,15	1,25	8,4	6,3	2,1	0,5	0,9
8	0,300	0,15	3,25	8,7	6,3	1,8	0,4	0,9
20	2,000	0,15	0,25	12,5	10,8	11,2	1,6	1,0
20	2,000	0,15	1,0	15,1	13,7	13,5	0,9	1,0
20	2,000	0,15	3,0	16,8	15,9	12,8	0,9	1,1
20	2,000	0,15	5,0	17,2	15,8	12,6	0,8	1,0

(*) Véase nota al pie de la tabla III

(**) Benceno.

envenenamiento por adición de componentes hidrodesulfurantes en el catalizador y tratamiento del mismo en atmósfera reductora de SH_2 , como paso previo a la reacción.

AGRADECIMIENTOS

Nos complace agradecer a la Dra. Sagrario Mendioroz las medidas de adsorción de amoníaco.

BIBLIOGRAFIA

1. Patente USA 3, 390, 199 (Chevron Res. Co.).
2. Patente Brit. 1, 255, 459 (Shell Oil Co.)
3. Patente USA 3, 538, 174 (Chevron Res. Co.).
4. Patente USA 3, 577, 475 (Chevron Res. Co.).
5. Patente USA 3, 409, 685 (U.O.P.).
6. Patente USA 3, 558, 523 (U.O.P.).
7. Patente USA 3, 632, 525 (U.O.P.)
8. Patente USA 3, 642, 925 (U.O.P.)

ABSTRACT

In this communication we present first of all comparative data on the isomerization activity of several silica-alumina based catalysts containing a fixed amount of Ni, Cu, Mn, Fe, Zn or Cr to prevent catalyst deactivation. The catalysts with Ni and Cu, which gave better results, were then optimized for metal content. We finally analyze, for a catalyst with 4 wt % Ni the influence of some operating variables on catalyst decay.

DISCUSION

J. GARCIA DE LA BANDA : Me ha parecido que en la última diapositiva se podía observar, para los datos a la presión más elevada, la aparición de una activación del catalizador al aumentar el tiempo de trabajo.

Es así o estoy equivocado ?

A. CORTES : Efectivamente los datos de la tabla 5 correspondientes a 20 atm. muestran un incremento de la actividad al principio de la reacción, manteniéndose después prácticamente constante.

Esto lo hemos observado también en algunos otros experimentos, pero como nunca va más allá de la primera hora de reacción no le hemos concedido mayor importancia y lo achacamos simplemente a que el sistema tarda un tiempo en conseguir el estado estacionario. A lo largo de este trabajo se realizó un experimento de 250 hr. de duración en continuo (no incluido en la comunicación), en el cual se ve que la actividad de isomerización permanece constante a lo largo de este tiempo, a pesar de que al principio hay también un período de inestabilidad.

G. E. BERUMEN : Se han estudiado las zeolitas ?

A. CORTES : Nosotros no. Solamente hemos utilizado sílice-alúmina como función ácida. Ya se que los catalizadores industriales en algunos casos contienen un porcentaje variable de zeolita, principalmente mordenita, pero como he dicho en la presentación, al iniciar el trabajo tratábamos de buscar una alternativa «aceptable» y no reproducir simplemente los ya existentes que están protegidos por patentes.

Debido a ello y al hecho de que la industria española no mostró interés por este trabajo, en un momento determinado decidimos abandonar esta línea de selección y optimización de catalizadores, sin haber probado ni las zeolitas ni las alúminas halogenadas, y pasamos a estudiar más bien la cinética y el mecanismo de la reacción.

En este sentido puedo anticipar que hemos demostrado inequívocamente que la reacción obedece a un esquema consecutivo (y no triangular), y que transcurre además por vía intramolecular mediante «saltos» de los grupos metilos, de carbono en carbono en el núcleo aromático, dentro de la propia molécula. Estos resultados se piensan publicar en breve.

MARSICOBETRE DOMINGO

GNEP NGI SUOR

GUINET MICHEL

MAUREL RAYMOND

Groupe de Recherche sur la Catalyse en Chimie Organique
Université de Poitiers
86022 - Poitiers
FRANCE

REACCIONES DE HIDROCARBUROS AROMATICOS SOBRE ALUMINAS A DIFERENTES TENORES EN FLUOR

REACTIONS OF AROMATIC HYDROCARBONS ON FLUORIDED ALUMINAS

Hemos estudiado la actividad y la selectividad de aluminas a diferentes tenores en fluor en diversas reacciones de hidrocarburos aromaticos.

La isomerización del orto-xileno y la dismutación del tolueno y del etilbenzeno fueron realizadas sobre aluminas con un porcentaje en fluor comprendido entre 0 y 20%.

La isomerización del etilbenzeno estudiada sobre mezclas, a partes iguales de las mismas aluminas fluoradas y 0,6% de platino-alumina. Para esta reacción bifuncional el paso limitante es la reacción ácida.

Cualquiera que sea la reacción, la actividad aumenta inicialmente con el aumento del tenor en fluor, y en particular la posición del máximo depende de la reacción.

Discutiremos estas observaciones en función de la naturaleza, fuerza y distribución sobre la superficie de los sitios activos.

1. INTRODUCTION

L'isomérisation des hydrocarbures aromatiques en C₈ (xylènes et éthylbenzène) et la dismutation du toluène conduisent aux aromatiques essentiels pour l'industrie pétrochimique: benzène, ortho et paraxylènes. L'isomérisation des xylènes et la dismutation du toluène sont catalysées par les acides tandis que l'isomérisation de l'éthylbenzène en xylènes ne se produit que sur les catalyseurs bifonctionnels métal-acide (1). Toutefois la réaction lente de ce processus bifonctionnel est l'isomérisation des éthylcyclohexènes en diméthyl cyclohexènes sur la partie acide du catalyseur (2).

Sur catalyseurs acides toutes ces transformations: isomérisation des xylènes, dismutation du toluène, isomérisation des éthylcyclohexènes font appel à des carbocations intermédiaires. Le mécanisme de ces réactions est cependant très différent et ceci se traduit par une très grande différence dans les vitesses de réaction: la dismutation du toluène est la plus difficile et ne se fait qu'à température élevée; l'isomérisation des xylènes se produit à température plus basse. Enfin la réaction la plus facile à réaliser est l'isomérisation squelettale des éthylcyclohexènes. Les sites actifs dans ces réactions sont donc probablement différents, en particulier par leur force acide.

Pour confirmer cette hypothèse, on a déterminé l'influence de la teneur en fluor d'aluminas fluorées sur les vitesses et les sélectivités de ces réactions. En effet, il est bien connu que la fluoration modifie considérablement les propriétés acides de l'alumine: la force des sites acides augmente d'abord avec la teneur en fluor puis à très forte teneur en fluor les sites acides les plus forts sont éliminés (3, 4).

Pour toutes les réactions citées plus haut, l'activité passe par un maximum en fonction de la teneur en fluor en accord avec les observations d'autres auteurs (5, 6, 7). Toutefois la forme de la courbe et la position du maximum dépendent de la réaction. On discutera ces observations en s'appuyant sur les mécanismes connus pour ces réactions et sur l'évolution de l'acidité en fonction de la teneur en fluor des aluminas fluorées.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. PREPARATION ET CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS

L'alumine fluorée est préparée par imprégnation à sec d'une alumine γ de Rhone Progil (d'aire B. E. T.: 125 m²/g après calcination à 500°C sous air sec) par une solution aqueuse de fluorure d'ammonium. Le catalyseur est séché 2 heures à 150°C puis traité à 500°C, 12 heures sous hydrogène avant utilisation.

Le platine alumine à 0,6% en Pt utilisé en mélange avec l'alumine fluorée pour l'isomérisation de l'éthylbenzène est préparé par imprégnation de la même alumine γ par une solution d'acide chloroplatinique. Après séchage et calcination à 500°C sous air sec, il est mélangé en quantité égale à l'alumine fluorée et le mélange est pastillé. Avant utilisation, le catalyseur ainsi formé est prétraité 12 heures à 420°C sous une pression d'hydrogène de 12 bars. L'acidité des aluminas fluorées est déterminée par la méthode décrite par Tamele (8).

2.2. MESURES D'ACTIVITE

Toutes les réactions sont réalisées sous hydrogène en réacteur dynamique isotherme à des taux de transformation inférieurs à 10%. L'isomérisation de l'orthoxylène (350°C), la dismutation du

toluène et de l'éthylbenzène (450 °C) sont étudiées sous hydrogène à pression atmosphérique avec un rapport hydrogène sur hydrocarbure de 4. Le réacteur et le mode opératoire ont été précédemment décrits (9).

L'isomérisation de l'éthylbenzène est réalisée à 420 °C dans un appareil du type catatest (géomécanique) sous pression d'hydrogène de 12 bars avec un rapport hydrogène sur hydrocarbure égal à 8.

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions opératoires sont indiquées ci-dessous:

Dismutation du toluène, de l'éthylbenzène et isomérisation de l'orthoxyène: chromatographe Perkin Elmer F 20. Détecteur à ionisation de flamme, colonne capillaire de polyphényléther de 50 m de longueur, température de colonne 100 °C.

Isomérisation de l'éthylbenzène: chromatographe Intersmat IGC 12 M. Détecteur à catharomètre; colonne de 6 m à phase stationnaire de di-décylphthalate (à 5%) et de bentone 34 (5%) sur chromosorb (ϕ 1/8 de pouce), température de colonne 85 °C, débit 25 cc/mn d'hydrogène.

3. RESULTATS

3.1. ACIDITE DES CATALYSEURS

La figure 1 représente l'acidité des catalyseurs déterminée par adsorption de n-butylamine avec le diméthylaminoazobenzène comme indicateur coloré. L'acidité augmente d'abord avec la teneur en fluor puis diminue.

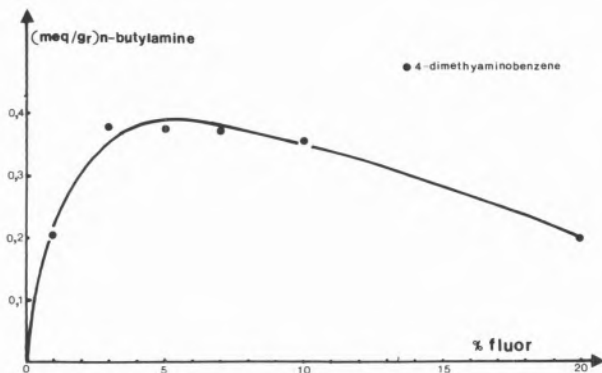


Fig. 1

Variation de l'acidité en fonction du % de fluor

3.2. ISOMERISATION DE L'ORTHOXYLENE A 350 °C

La figure 2 décrit l'influence du temps de travail sur l'activité isomérisante d'une alumine fluorée. L'activité chute rapidement pendant les trois premières heures puis diminue plus lentement et quasi linéairement. On caractérise chaque catalyseur par son activité a_0 déterminée par extrapolation à temps de travail nul de partie quasi linéaire de la courbe d'activité en fonction du temps de travail (figure 2).

Dans la figure 3 sont reportées les valeurs des activités en fonction de la teneur en fluor des catalyseurs. L'activité augmente très rapidement avec la teneur en fluor puis diminue. Le maximum d'activité est observé pour des teneurs en fluor comprises entre 3 et 10%.

Quelle que soit la teneur en fluor du catalyseur, il n'y a pas de passage direct de l'orthoxyène au paraxyène et la réaction peut donc s'écrire:

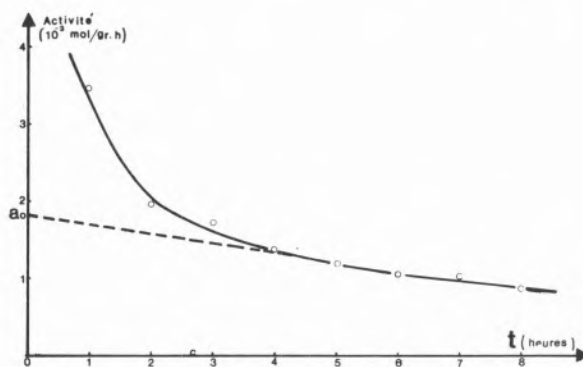
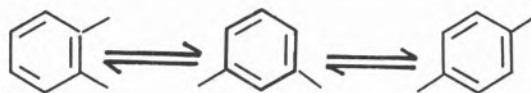


Fig. 2

Effet du temps de travail sur l'activité en isomérisation de l'orthoxyène sur alumina-fluorée à 7% en fluor

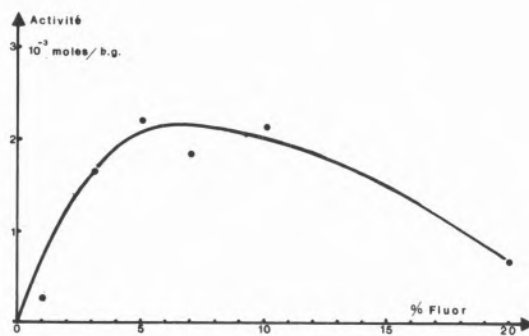


Fig. 3

Isomérisation de l'orthoxyène sur alumine fluorée

Outre les xylènes isomères, il se forme une petite quantité de toluène et de triméthylbenzènes. Cette réaction de dismutation est sur tous les catalyseurs de 20 à 30 fois plus lente que l'isomérisation. Le rapport dismutation/isomérisation varie légèrement avec la teneur en fluor il est maximum pour le catalyseur à 20% et minimum pour celui à 5%.

3.3. DISMUTATION DU TOLUENE ET DE L'ETHYL-BENZENE A 450 °C

En dismutation du toluène, l'activité extrapolée a_0 augmente avec la teneur en fluor puis diminue mais de façon moins prononcée qu'en isomérisation de l'orthoxyène (figure 4).

Le benzène et les xylènes sont formés en quantité égale ce qui montre qu'il n'y a pas de désalkylation du toluène dans les conditions de travail. Les xylènes sont formés dans leur mélange

équilibré.

L'éthylbenzène conduit lui aussi au mélange équilibré des diéthylbenzènes mais avec cet hydrocarbure la quantité de benzène formé excède très fortement la quantité de dialkylaromatiques car la dismutation est accompagnée d'une importante désalkylation en benzène et éthylène. Le rapport des vitesses de dismutation et de désalkylation dépend de la teneur en fluor des catalyseurs: il est minimum pour les catalyseurs à faible teneur en fluor.

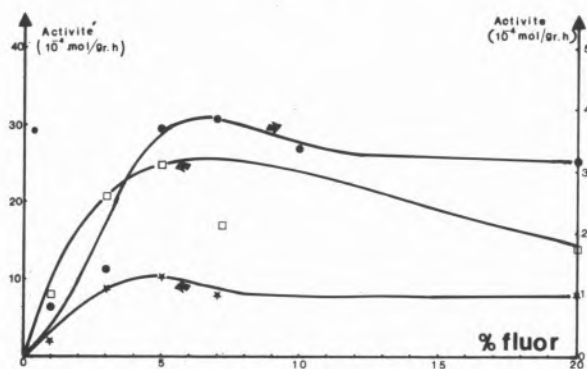


Fig. 4

Effet de la teneur en fluor sur l'activité en dismutation du toluène (●), de l'éthylbenzène (★) et en désalkylation de l'éthylbenzène (□)

Les réactivités relatives en dismutation de l'éthylbenzène et du toluène ont été mesurées par injections alternées de ces deux hydrocarbures. L'éthylbenzène se dismute plus rapidement que le toluène: de 2 à 6 fois selon les catalyseurs.

On a reporté dans la figure 4 les activités en dismutation et en désalkylation de l'éthylbenzène des catalyseurs en fonction de leur teneur en fluor. Comme pour les réactions précédentes, l'activité des catalyseurs augmente d'abord avec leur teneur en fluor puis diminue.

3.4. ISOMERISATION DE L'ETHYLBENZENE

La figure 5 montre l'évolution de l'activité de mélanges d'alumine

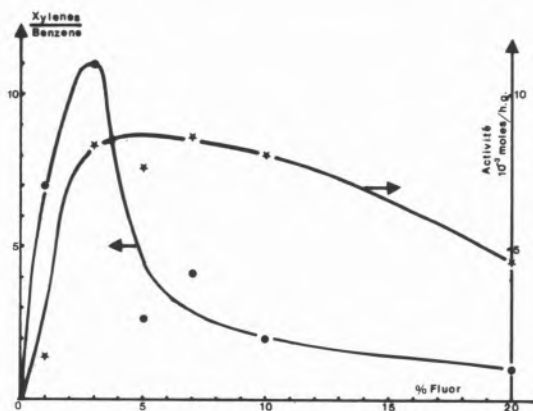


Fig. 5

Isomérisation de l'éthylbenzène sur platine alumine fluorée à 0,6% de Pt: effet de la teneur en fluor

fluorée et de platine alumine avec la teneur en fluor. L'activité est maximum pour des teneurs en fluor de 3 à 10%.

Les xylènes sont formés dans leur mélange équilibré sauf dans le cas du catalyseur composé d'alumine fluorée à 1% en fluor pour lequel l'orthoxyène est en quantité nettement supérieure à sa valeur d'équilibre (tableau 1)

Outre les xylènes, on observe la formation de naphènes en proportion constante, correspondant à l'équilibre de déshydrogénation des aromatiques, de benzène et de produits de dismutation.

Tableau 1

Catalyseur	Orthoxyène	Métaxyène	Paraxyène
A	38 %	45 %	17 %
B	24 à 25 %	53 à 55 %	20 à 23 %
C	24,5 %	52 %	23,5 %

A : catalyseur composé d'alumine fluorée à 1% en fluor

B : autres catalyseurs

C : composition du mélange des xylènes à l'équilibre (2)

Le rapport des vitesses de formation des xylènes et du benzène dépend très fortement de la teneur en fluor des catalyseurs (fig. 5). On observe un maximum très aigu pour le catalyseur comportant l'alumine fluorée à 3% en fluor.

4. DISCUSSION

La forme des courbes d'activité des catalyseurs en fonction de leur teneur en fluor (figures 2 à 5) est en première approximation identique pour toutes les réactions étudiées et voisine de la forme de la courbe de variation d'acidité (figure 1): activité et acidité augmentent rapidement avec la teneur en fluor puis diminuent.

On peut penser que cette liaison n'est pas fortuite: en particulier, l'évolution parallèle de l'activité en isomérisation de l'éthylbenzène et de l'acidité des catalyseurs confirme que l'étape lente du processus bifonctionnel est bien la réaction acide.

Toutefois une observation plus précise des courbes met en évidence des différences significatives entre toutes ces réactions :

- 1 - le maximum d'activité dépend de la réaction: pour les réactions d'isomérisation il se trouve à basse teneur en fluor (dès 3%); pour la dismutation du toluène, à plus forte teneur (de 5 à 7%) et intermédiairement pour la dismutation et la désalkylation de l'éthylbenzène.
- 2 - pour les réactions d'isomérisation et de désalkylation, l'activité diminue fortement aux teneurs importantes en fluor tandis qu'elle reste pratiquement constante pour les réactions de dismutation.

En conséquence ces réactions font intervenir des sites différents. Il est cependant généralement admis que les sites actifs en isomérisation, désalkylation et dismutation sont des sites de Bronsted (10-13) et la différence entre ces sites doit donc être cherchée ailleurs.

La différence de force entre les sites actifs dans ces réactions peut expliquer la différence de position des maxima d'activité. En effet, si

on considère la difficulté des réactions et la position des maxima d'activité, on note que la position du maximum est d'autant plus déplacée vers les fortes teneurs en fluor que la réaction est plus difficile. La force des sites acides augmentant avec la teneur en fluor, ceci confirme donc l'hypothèse largement admise que plus une réaction est difficile à réaliser plus la force des sites nécessaires à sa catalyse doit être grande.

Toutefois ce raisonnement ne permet pas de rendre compte de l'évolution différente des vitesses de réaction, pour les fortes teneurs en fluor. Cette évolution semble liée au type de réaction: dismutation d'une part, isomérisation et désalkylation d'autre part. Si on considère le mécanisme de ces deux types de réaction, on note que la dismutation est bimoléculaire (11,12) tandis que les autres réactions ne font intervenir qu'une molécule de réactif (10,13). Ces deux types de réaction, pourraient donc demander des sites différents par leur disposition à la surface du catalyseur. La dismutation pourrait nécessiter deux sites voisins, tandis que l'isomérisation et la désalkylation n'en demanderaient qu'un seul. Dès lors la diminution moins prononcée de l'activité dismutante aux fortes teneurs en fluor peut s'expliquer en supposant que l'élimination des sites acides les plus forts est compensée par l'augmentation de la densité de autres sites actifs.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. B. WEISZ, *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, 13, p 137 (1962).
2. N. S. GNEP, Résultats non publiés.
3. H. BERARD, Thèse, Poitiers (1974).
4. R. COVINI, V. FATTORE and N. GIORDANO, *J. Catalysis*, 9, 315 (1967).
5. V. C. F. HOLM and A. CLARK, *J. Catalysis*, 8, 286 (1967).
6. H. R. GERBERICH, F. E. LUTINSKI and W. K. HALL, *J. Catalysis*, 6, 209 (1967).
7. J. W. HIGHTOWER, H. R. GERBERICH and W. K. HALL, *J. Catalysis*, 7, 57 (1967).
8. M. W. TAMELE, *Discuss. Faraday Soc.*, 8, 270 (1950).
9. R. MAUREL et J. E. GERMAIN, *Bull. Soc. Chim.*, 130 (1960).
10. H. MATSUMOTO, J. E. TAKE and Y. YONEDA, *J. Catalysis*, 11, 211 (1968).
11. H. PINES and U. T. ARRICO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 4369 (1958).
12. S. C. CSICSERY, *J. Catalysis*, 23, 124, (1971).
13. F. CHEVALIER, M. GUISET and R. MAUREL, *International Congress of Catalysis*, London, July, (1976).

ABSTRACT

The activity and selectivity for some reactions of aromatics hydrocarbons, of fluorided alumina containing catalysts were investigated in relation to fluorine content.

The isomerization of orthoxylene and disproportionation of toluene and ethylbenzene were carried out on fluorided aluminas; the fluorine content of which varied from 0 to 20 %.

The isomerization of ethylbenzene was investigated on mixtures of equal parts of the same fluorided aluminas and 0,6 % platinum-alumina catalyst. For this bifunctional catalysis reaction, the acido-catalyzed step is rate determining.

For all the reactions observed, the activity first increases with increasing fluorine content and then decreases. But the position of the maximum activity depends on the reaction.

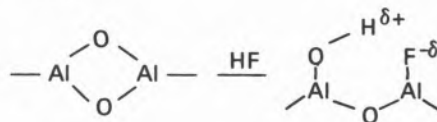
The data area discussed in relation to the nature, strength, and distributions on the surface of the active sites.

DISCUSION

H. KNOZINGER : En alúminas cloradas el cloro sustituye un hidroxílico, así aumentando la acidez Lewis y, por eso la actividad para la isomerización de ciclohexeno esta aumentado. Quisiera preguntar, como es la interacción del fluor con la superficie y si exista alguna coincidencia experimental para la formación de centros del tipo Brönsted ?

D. MARSICOBETRE : Nos otros no hemos trabajado personalmente sobre este hecho, pero el espectro de piridina quimisorbida reportado por T. R. Hughes, col. (1) muestra que existen sitios de Brönsted en la alúmina fluorada.

Uno de los mecanismos posibles de formación de sitios Brönsted en alúminas fluoradas es :



La fuerte electronegatividad del fluor provoca un debilitamiento en el enlace OH y dar un proton muy mobil

J. GARCIA DE LA BANDA : Puede pensarse que durante la reacción, al pasar el tiempo, varía el contenido en fluor de sus catalizadores ?

D. MARSICOBETRE : Nosotros no hemos efectuado por ahora medidas que permitan responder a esta pregunta. De todas formas los aromaticos utilizados estaban perfectamente secos e nosotros pensamos que la desactivación observada en las alúminas fluoradas que utilizamos, es provocada por los aromaticos pesados formados por dismutación, no por pérdida de fluor.

- (1) T. R. HUGHES, H. M. WHITE and R. J. WHITE, *Journal of Catalysis* 13, 58-64 (1969).

H. SCHULZ

H. D. ACHTSNIT

Engler-Bunte-Institut
University of Karlsruhe
BRD

OLEFIN REACTIONS DURING THE FISCHER- TROPSCHE-SYNTHESIS

REACÇÕES DE OLEFINAS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCHE

α - olefins which are produced during the Fischer-Tropsch-Synthesis are capable of readsorption and reaction. Tracer experiments with ^{14}C - olefins combined with radiogaschromatography are thus suited to give insight into the complex system of interconnected reactions and the chemical nature of the active surface.

Experiments with a Co-ThO₂ - Kieselguhr catalyst and ethylene - ^{14}C as a tracer were performed in dependence of H₂/CO-ratio, temperature and space velocity. The following olefin reactions could be distinguished: hydrogenation, chain initiation, chain growth, chain termination, oligomerization and hydrogenolysis. The selectivity of these reactions changes appreciably with reaction conditions. High CO partial pressure and low temperature favour reactions of the ligand-insertion type and produce a situation of extensive steric hindrance and competitive chemisorption at the surface. Increased temperature and high H₂-partial pressure accelerate the reactions of hydrogenolysis and chain termination. The dynamic behaviour of the system is interpreted mechanistically.

1. INTRODUCTION

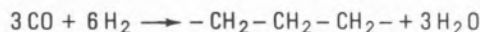
The Fischer-Tropsch-Synthesis has recently attracted much renewed attention as a possible means for the production of aliphatic chemicals from coal in addition to the well-known synthesis of liquid fuels (1, 2). Investigations of selectivity relationships and guidance of selectivity have thus been initiated.

The Fischer-Tropsch reactions can be regarded as those conversions of heterogeneous hydrogenation of carbon monoxide taking place with the formation of aliphatic chains of varying length and which generally terminate as a paraffin or with distinct functional groups. Catalysts for these reactions are the metals Fe, Co, Ni, Ru, which are capable of forming soluble or volatile carbonyls at pressures higher and temperatures lower than those applied for the Fischer-Tropsch reactions (3).

The Fischer-Tropsch synthesis is certainly one of the most amazing cases of a heterogeneously catalyzed multi-stage reaction. Modern concepts of heterogeneous catalysis as ligand reactions of chain propagation or of hydrogenolytic splitting with metals, together with the mutual influence of chemisorbed species are convincingly suited to explain results of sophisticated mechanistical studies of the Fischer-Tropsch reactions.

The general features of product composition can be summarized as follows:

- 1) The fundamental equation for the chain formation is, e. g.



Hydrogen is chemisorbed dissoziatively and thus at least 4 reaction steps with hydrogen, additional to one step of chain propagation are necessary during the formation of one CH₂ group. Alternative routes for the formation of methyl side groups have to be considered. Competing reactions of chain propagation and chain termination cover the range of aliphatic chain lengths from C₂ to C_{10 000} with a distinct maximum according to the catalyst and the reaction conditions applied.

- 2) Obviously different reactions of chain termination are possible. The products can be desorbed as

Paraffins

α - olefins (β - olefins)

primary alcohols (secondary alcohols)

aldehydes (ketones).

In addition small amounts of organic acids and esters can be formed. Reversibility of the desorption reactions as well as secondary reactions of the products have to be taken into account.

The complexity of this situation is commonly regarded as a principal hindrance to reasonable mechanistical interpretations. However, by applying quantitative methods with a high resolution and differentiation such as tracer techniques with radioactive compounds in combination with radiogaschromatography, this complexity can turn out to be extremely advantageous due to the high content of information which is obtained.

2. EXPERIMENTAL

The Fischer-Tropsch synthesis was performed with a standard Cobalt-Thoria-Kieselguhr catalyst (100 : 18 : 100) (4) at normal pressure in a small fixed bed reactor. Ethylene- ^{14}C was used as a tracer compound and was admixed to the synthesis gas in a volumetric ratio of about 0.1 : 100. The reaction apparatus and the ancillary devices for the continuous introduction of the tracer compound and the recovery of the products are shown in figure 1.

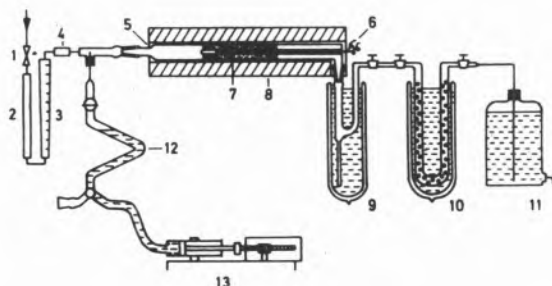


Fig. 1

Apparatus for the conduction of tracer experiments, cobalt-normal pressure synthesis: 1 needle valve; 2 gas purification; 3 flow measurement; 4 gas drying; 5 reaction tube; 6 thermocouple; 7 catalyst; 8 Al block oven; 9, 10 cooling traps; 11 tail gas; 12, 13 ethylene- ^{14}C dosage

The radioactive products were recovered from the tail gas stream and fractionated into gaseous and liquid portions, which were suitable for the gaschromatographic and radiogaschromatographic investigation. Figure 2 shows the section C_8 - C_{10} of a chromatogramme, and a radiogramme of a synthesis product which was obtained from an experiment with ethylene- ^{14}C addition to the synthesis gas. A hydrogenative precolumn was used for the gaschromatographic analysis.

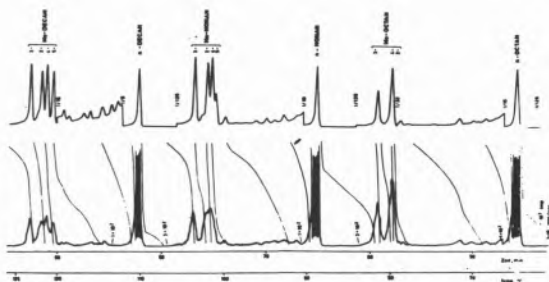


Fig. 2

Chromatogramme (above) and radiogramme (below) of a product from the cobalt normal pressure synthesis with the addition of 0.1 Vol. % ethylene- ^{14}C to the synthesis gas.

(Hydrogenation precolumn, GC-column: 200 m macrocapillary with ϕ : 1 mm, liquid phase: polypropylene glycole)

The experimental techniques of the Fischer-Tropsch synthesis with labelled compounds and of radiogaschromatographic analysis have

been described in more detail in preceding publications (5, 6).

In this investigation experiments with varied synthesis conditions (CO/H_2 molar ratio, temperature, space velocity) and ethylene- ^{14}C addition to the synthesis gas were performed in order to study the influence of the reaction conditions on the olefin reactions. Addition of ethylene- ^{14}C and corresponding mass- and radioactivity balances were performed after the synthesis had reached a quasi steady state of conversion. Figure 3 shows a plot of synthesis gas contraction, as a preliminary measure of conversion, and of reaction temperature during one synthesis run with 5 tracer experiments.

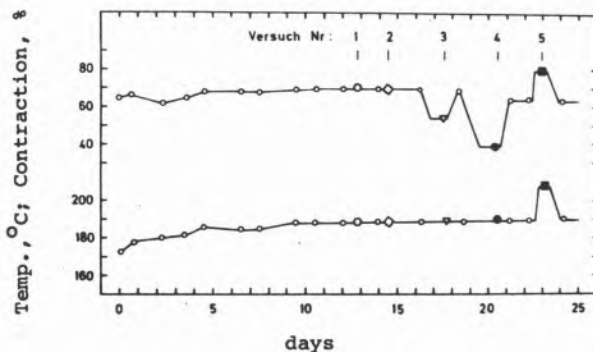


Fig. 3

Synthesis gas contraction and reaction temperature during one run with 5 tracer experiments. The numbers in the figure indicate different tracer experiments: (1) $\text{H}_2 : \text{CO} = 2:1$; 188°C , 81 h^{-1} ; (2) $\text{H}_2 : \text{CO} = 4:1$; 189°C , 81 h^{-1} ; (3) $\text{H}_2 : \text{CO} = 1:1$; 189°C , 81 h^{-1} ; (4) $\text{H}_2 : \text{CO} = 2:1$, 190°C , 251 h^{-1} ; (5) $\text{H}_2 : \text{CO} = 2:1$; 208°C ; 80 h^{-1}

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. VARIATION OF H_2/CO -MOLAR RATIO OF THE SYNTHESIS GAS AND ETHYLENE- ^{14}C REACTIONS

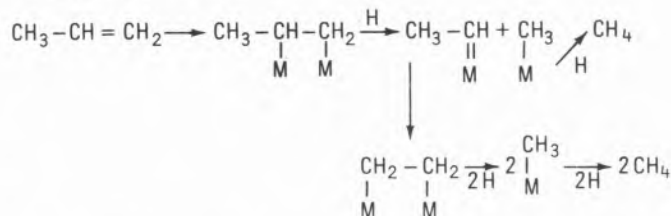
The H_2/CO molar ratio in the synthesis gas was varied from 1 : 1 to 2 : 1 to 4 : 1. Reaction temperature was 187°C , space velocity 89, 85 and 88 h^{-1} and contraction of the synthesis gas 46, 70 and 70%. Conversion of carbon monoxide amounted to 36, 72 and 99%, and conversion of the ethylene- ^{14}C to 95, 99.9 and 99.9%. The increase of the H_2/CO ratio in the feed gas resulted in the following changes of product composition and ethylene- ^{14}C reactions.

3.2. METHANE FORMATION/HYDROGENOLYSIS

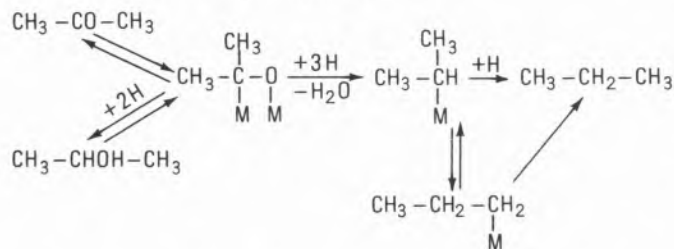
The methane content in the reaction products increased from 9 to 44 wt.-% with increasing H_2/CO ratio. Formation of methane can result from direct carbon monoxide hydrogenation or from hydrogenolytic decomposition of the hydrocarbon product. A decision concerning the relative importance of these two possibilities can be made from the results of the tracer experiments. These show

a considerable contribution of hydrogenolysis of olefins to the methane formation.

The portion of ethylene-¹⁴C converted to methane increases with increasing H₂/CO ratio from 2.7 to 5.1 to 8.8%. Hydrogenolysis selectivity, as compared to the other reactions, increases with increasing H₂/CO ratio. Preceding studies (6, 7) with propene-1-(¹⁴C) and propene-1-(2-¹⁴C) showed a successive demethanation of propene:



Multiple demethanation during one chemisorption step was found to be a characteristic reaction of hydrogenolysis with a Ni-catalyst (8). The portion of a tracer olefin which reacts via hydrogenolysis increases with increasing molecular weight of the olefin (7). Hydrogenolysis reactions should therefore be regarded as being of importance in the Fischer-Tropsch system. This does not only concern the cleavage of carbon-carbon bonds. Carbon-oxygen bonds are much more susceptible to hydrogenolytic splitting than carbon-carbon bonds, and hydrogenolysis of carbon-oxygen bonds is thought to be the substantial reaction step which discriminates the reactions of the homogeneous oxo synthesis system from that of the heterogeneous Fischer-Tropsch system. Accordingly, with labelled acetone and isopropanol, propane was found as one of the major products (9).



3.3. OLEFIN FORMATION/HYDROGENATION

The olefinic portion of the hydrocarbon products decreases with increasing H₂/CO ratio (table 1)

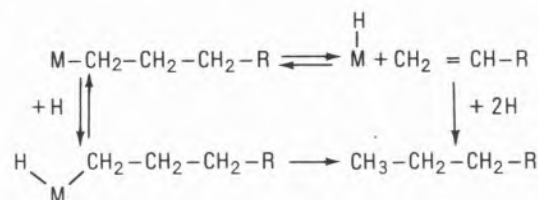
Table 1

Olefin content in the fractions C₂ to C₅ of the reaction product in dependence of the H₂/CO ratio of the synthesis gas

H ₂ /CO molar ratio	1 : 1	2 : 1	4 : 1
Reaction temperature, °C	187	187	187
Space velocity, h ⁻¹	89	85	88
Ethylene	10	1	—
Propene	76	28	—
Butenes	73	45	—
Pentenes	57	33	—

When being considered as a function of carbon number of the products, the olefin content shows a maximum at C₃ (76%) with the synthesis gas having H₂/CO = 1 : 1 and at C₄ (45%) with the synthesis gas having H₂/CO = 2 : 1.

Generally, it has to be questioned whether olefins are final products, whether they are partially hydrogenated to yield paraffins, or whether, on the other hand, paraffins can be regarded as primary products:



From the radioactivity balance in the reaction product it can be seen that hydrogenation of the ethylene-¹⁴C is the fastest reaction. The portions of ethylene-¹⁴C converted to ethane-¹⁴C are 66.6%, 70.6% and 71.7%, with the H₂/CO ratio in the synthesis gas for the three cases being 1:1; 2:1 and 4:1.

In connection with the results of previous experiments (5, 6, 7, 10) it is deduced that in the case of the cobalt normal pressure synthesis the hydrocarbon products are mainly (if not totally) desorbed as olefins, and these can be saturated to a larger or lesser extent to paraffins in secondary reactions. The maximum in the olefin content as a function of carbon number of the product is then related to the reaction rate of hydrogenation of olefins of varying chain length in this system. With increasing carbon number of the olefins their adsorbivity on the catalyst and their residence time in the reactor increase due to the higher solubility in the liquid hydrocarbon products in the catalyst pores. Furthermore, the hydrogenation rate increases with increasing carbon number. However, an opposite effect of a very high reactivity of particularly ethylene is observed due to its small size, so that the chemisorption of ethylene is favoured under these conditions of strong competition and steric hindrance of various compounds at the catalyst surface.

From the mainly secondary nature of paraffin formation from primarily produced olefins an interesting consequence can be deduced: those active sites which are capable of forming aliphatic chains from CO and H₂ are not active for olefin hydrogenation. There must be two types of active sites, one being active for synthesis reactions, the other for hydrogenation reactions. It is assumed that the active sites for chain formation are generated at the surface more or less via corrosive chemisorption of carbon monoxide.

3.4. OLEFIN REACTIONS WITH INCREASE IN CHAIN LENGTH

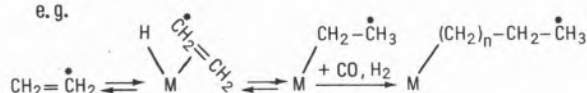
Part of the ethylene-¹⁴C added to the synthesis gas is found in reaction products >C₂.

The amount of this portion of the ¹⁴C is between 20 and 30% for the three experiments with H₂/CO = 1 : 1; 2 : 1 and 4 : 1. More information about the type of these ethylene reactions can be derived from the molar distribution of products and their radioactivity.

The following reactions could be identified :

1) Chain initiation:

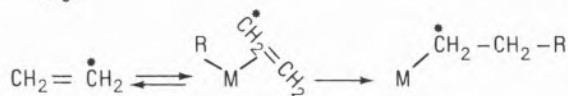
e. g.



Independently of chain length the same amount of ¹⁴C is incorporated into the product molecules, resulting in a constant molar radioactivity. This is the reversible reaction of product desorption as an α-olefin.

2) Chain propagation :

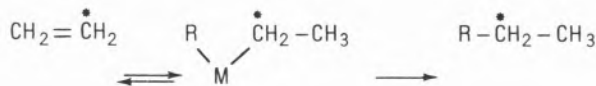
e. g.



Chain growth is possible with the olefin instead of with CO + H₂. This results in an increase of molar radioactivity with the carbon number of the products.

3) Chain termination :

e. g.



The probability of this reaction is dependent on the size of R and will be large in case of a small R, e. g. CH₃. Thus a decrease of molar radioactivity with chain length is expected.

4) Olefin oligomerization, disproportionation

A relatively high radioactivity was observed in C₄, C₆ and C₈ fractions of some products from experiments with ethylene ¹⁴C and particularly in the C₆ fraction of the products from experiments with propene - ¹⁴C (6).

With Hexadecen-1-(1-¹⁴C) as a tracer evidence was obtained for the additional occurrence of an olefin metathesis reaction.

The relative rate of ethylene conversion in these types of reaction changes with experimental conditions of the synthesis, and these have to be correlated to the general changes of product composition with experimental conditions.

Figure 4 shows the product distribution curves as normalized on the basis C₂⁺ = 100 mol % for the three experiments.

C₂ normally only has small values. However, the C₃ fractions are only a little bit smaller than expected from the straight line which can be drawn through the points for higher fractions. The slope of these lines characterizes the molecular weight distribution of the products as the constant factor (smaller than one) by which the molar amount decreases from carbon number to carbon number. It is to be seen that with increasing H₂/CO ratio of the synthesis gas the average molecular weight of the products decreases considerably. The catalyst surface state then possesses a more hydrogenative character and chain termination reactions are favoured.

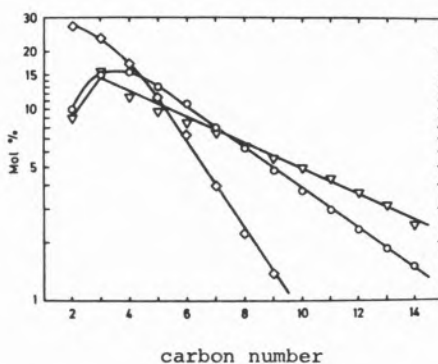
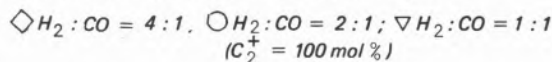


Fig. 4

Molar distribution of the products C₂⁺ as a function of carbon number for three H₂/CO ratios of the synthesis gas:



The influence upon the degree of branching is also considerable (figure 5). In the fraction of carbon number 6 the content of branched isomers is, for instance, about three times higher when using a synthesis gas with a H₂/CO ratio of 4 : 1 instead of using 1 : 1. This is related to a situation of stronger competitive chemisorption and steric hindrance of the catalyst surface at the higher CO partial pressure which favours terminal fixation of the chemisorbed species. This picture also results from the above mentioned tracer experiments with isopropanol-¹⁴C yielding relatively large amounts of unbranched products C₃⁺ from isopropanol.

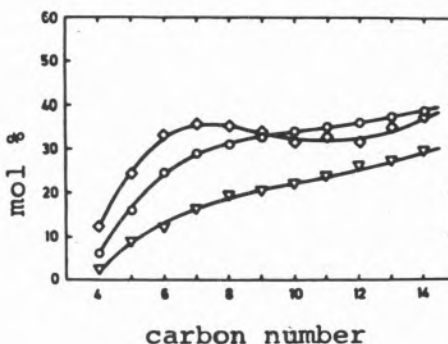
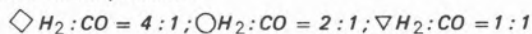


Fig. 5

Fraction of methyl branched hydrocarbons in dependence of carbon number of the products :



The molar activity as a function of carbon number of the product fraction for one experiment with ethylene - ¹⁴C is given in figure 6. According to the interrelations already mentioned regarding the reaction possibilities of ethylene-¹⁴C, the relative amount of consumption of ethylene - ¹⁴C for the reactions of chain initiation, chain growth and chain termination can be derived from this figure for each carbon number fraction of the product and for the total product: the slope of the linear part of the curve in the region of

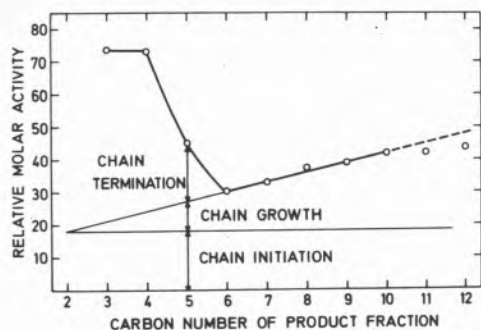


Fig. 6

Molar activity in dependence of carbon number of the product fraction. Synthesis with ethylene- ^{14}C in the synthesis gas ($\text{H}_2/\text{CO} = 2:1$)

relatively high carbon numbers (normally $\text{C}_7\text{-C}_{12}^+$) indicates the increase of molar activity due to chain propagation. A straight line extrapolation to C_2 gives the starting point in the case with tracer C_2 . The horizontal line from this point then indicates the amounts of molar activity in each fraction originating from chain initiation. The difference between the experimental curve and the straight line for chain growth in the region of small values of the carbon number of the fraction corresponds to ethylene incorporation due to chain termination. By means of multiplication of the molar amount of each carbon number fraction with the fractions of molar activity, the total values of ethylene consumption through one of these reactions are obtained. In the special case of figure 6 it can be seen that the reaction rate of ethylene for chain initiation is about 6 times greater than that for chain growth. The reaction rate of ethylene for chain termination decreases rapidly with the length of the adsorbed chain.

The relative amounts of radioactivity incorporated in the reaction product due to these three reactions are given in table 2 for the experiments with different H_2/CO ratios of the synthesis gas.

Table 2

Relative ethylene- ^{14}C consumption for chain initiation, chain growth and chain termination in dependence of H_2/CO ratio of the synthesis gas

$\text{H}_2:\text{CO}$	1:1	2:1	4:1
Temperature, °C	187	187	187
Space velocity, h^{-1}	89	85	88
Initiation, %	24.8	13.6	7.21
Growth, %	4.3	5.1	6.1
Termination, %	4.1	8.6	7.1
Ratios:			
Initiation/Growth	5.7	2.7	1.2
Initiation/Termination	6.1	1.6	1.0
Growth/Termination	1.1	0.6	0.8

The H_2/CO ratio of the synthesis gas is a very dominating factor for the ethylene reactions. High CO partial pressure particularly favours chain initiation at the expense of chain growth and chain termination. Together with the other influences of a high CO partial pressure on the product composition, such as high molecular weight, low degree of branching and low content of hydrogenation and hydrogenolysis products, this is related to a surface state with a strong complex character and strong steric hindrance which reduces reactions involving two chemisorbed organic species and favours the complex type of reaction of ethylene with hydrogen in the chemisorbed state similar to that in hydrocaronyls.

3.5. INFLUENCE OF REACTION TEMPERATURE AND SPACE VELOCITY ON OLEFIN REACTIONS

The variation of the ethylene- ^{14}C reactions with reaction temperature and space velocity agree with the already developed view of the catalyst surface state and reaction possibilities (table 3). Increasing temperature diminishes the carbonyl complex character of the catalyst surface, steric hindrance and the extent of competition in chemisorption. The hydrogenolysis of olefins as well as the formation of branched compounds are strongly increased and the average molecular weight of the products is lowered. Chain initiation with ethylene is only moderately more prevailing than termination and the growth of chains. At low temperature, however, methane formation is reduced to a very small value and chain initiation is nearly the only reaction of ethylene incorporation to greater molecules, leading to an almost constant molar activity of the product.

Table 3

Ethylene- ^{14}C reaction during the Fischer-Tropsch-Synthesis in dependence of reaction temperature and space velocity

$\text{H}_2:\text{CO}$	2:1	2:1	2:1	2:1
Temperature, °C	171	187	208	190
Space velocity, h^{-1}	87	85	80	251
Ethylene- ^{14}C conversion, %				
Total:	99.5	99.9	99.9	99.9
to ethane	72.3	70.6	55.6	62.3
to methane	1.2	5.1	18.0	2.9
to products C_3^+	26.0	24.3	26.3	34.7
Initiation/Growth	very large	2.7	3.0	2.8
Initiation/Termination	8.9	1.6	1.3	1.8
Growth/Termination	—	0.6	0.4	0.6

At high space velocity particularly the methane formation is relatively low, due to a lower degree of CO conversion.

4. CONCLUSION

The chemistry of the Fischer-Tropsch-Synthesis can be interpreted from the results of tracer experiments in combination with

radiogaschromatography. The numerous reactions fit into a framework of surface complex insertion reactions, and hydrogen transfer and hydrogenolysis reactions. This picture had formerly been developed by Pichler, Schulz and Zein el Deen (7). Particularly useful for the understanding of this system is the study of its dynamic behaviour by observing the variation of the olefin- ^{14}C reactions with changes in the reaction conditions as has been shown in this paper.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. PICHLER, H. SCHULZ and TH. HEIKE, Proc. 9th World Petroleum Congress, Tokyo 1975, PD 22/4, Applied Science Publishers, England.
2. Rahmenprogramm Energieforschung (1974-1977), Bundesministerium für Forschung und Technologie, Referat für Presse und Öffentlichkeitsarbeit, Bonn 1974.
3. H. PICHLER and H. BUFFLEB, Brennstoff-Chem., 21, 273 (1940).
4. F. FISCHER and H. KOCK, Brennstoff-Chem., 13, 61 (1932).
5. H. PICHLER, H. SCHULZ and B. R. RAO, Liebigs Ann. Chem., 719, 61 (1968).
6. H. SCHULZ, B. R. RAO and M. ELSTNER, Erdöl und Kohle 23, 651 (1970).
7. H. PICHLER and H. SCHULZ, CIT, 42, 1162 (1970).
8. H. SCHULZ and Ö. KULELI, to be published; dissertation Ö. Kuleli, Karlsruhe (1974).
9. H. SCHULZ and A. AKSOY, to be published; dissertation A. Aksoy, Karlsruhe (1975).
10. H. PICHLER, H. SCHULZ and M. ELSTNER, Brennstoff-Chem., 48, 78 (1967).

RESUMO

As α -olefinas produzidas durante a síntese de Fischer-Tropsch são susceptíveis de ser reabsorvidas e de reagirem. Ensaios com olefinas marcadas ^{14}C em conjunto com radiocromatografia em fase gasosa permitem obter adequada informação sobre o sistema complexo de reacções interligadas e sobre a natureza química da superfície activa. Foram feitos ensaios com um catalisador Co-ThO₂-Kieselguhr e etileno marcado com ^{14}C para estudar a dependência em relação à razão H₂/CO, temperatura e velocidade espacial. Puderam pôr-se em evidência as seguintes reacções: hidrogenação, iniciação, propagação e ruptura da cadeia, oligomerização e hidrogenólise. A selectividade destas reacções varia apreciavelmente com as condições experimentais. A pressão parcial de CO elevada e a temperatura baixa favorecem as reacções que envolvem inserção de ligandos e originam uma situação de grande impedimento estérico e de quimisorção competitiva à superfície. O aumento de temperatura e a pressão parcial elevada de H₂ aceleram as reacções de hidrogenólise e de ruptura de cadeia. Interpreta-se o comportamento dinâmico do sistema do ponto de vista mecânico.

DISCUSSION

R. MONTARNAL : On the contrary of the case of hydrogenolysis of pure hydrocarbons, where one observe negative order relatively to hydrogen, you observe that increase of hydrogen pressure increases hydrogenolysis rate. Can you precise how this law can be a consequence of your mechanism and, for example, of the complex competitive chemisorption of CO, H₂.

H. SCHULZ : The hydrocarbon products of the Fischer-Tropsch-Synthesis would be immediately cracked by hydrogenolysis even at lower temperatures if no carbon monoxide were in the system. This is shown e.g. with our previous results with Ruthenium and Nickel catalysts and pure n-paraffins as the hydrocarbons. Similarly olefins, which are currently recovered as important products of the synthesis, would be hydrogenated quickly in the absence of carbon monoxide. Carbon monoxide is chemisorbed strongly by the hydrogenation catalysts, which are active for the Fischer-Tropsch-Synthesis and shows inhibiting properties for the reactions of hydrocarbon hydrogenation and hydrogenolysis. Therefore in experiments of Fischer-Tropsch-Synthesis with a varied H₂/CO-ratio at a constant total pressure the changes in the system are predominantly to be explained from the changes in the CO partial pressure. A greater H₂/CO-ratio of the synthesis gas leads to a lower inhibition of hydrocarbon hydrogenation and hydrogenolysis reactions and this effect easily overcompensates the decrease of rate of hydrogenolysis with increase in partial pressure of hydrogen.

BLANCO M.
 ESTEBAN S.
 MARINAS J. M.*
 MARTINEZ M. P.
 PEREZ-OSSORIO R.

Departamento de Química Orgánica
 Facultad de Química
 Universidad Complutense – MADRID

ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO TIPO KEARBY COMO CATALIZADORES DE FRIEDEL Y CRAFTS

IV: Aspectos mecanísticos del proceso

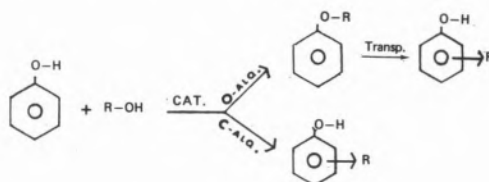
ALUMINIUM ORTHOPHOSPHATES KEARBY TYPE AS FRIEDEL AND CRAFTS CATALYSTS

IV: Mechanistic aspects of the process

Presentamos los resultados obtenidos en la alquilación de fenol en fase gaseosa, con un sistema catalítico ortofosfato de aluminio-óxido de aluminio gelificado, con características texturales y de acidez conocidas. Como agentes alquilantes se emplearon etanol, éter dietílico y p-xileno (éste en reacciones de trasalquilación). Asimismo, se realizaron reacciones de transposición de fenol en idénticas condiciones experimentales. Se discuten algunos aspectos mecanísticos del proceso, dando como más probable una previa vía de O-alquilación, que conduciría, finalmente, a alquilfenoles.

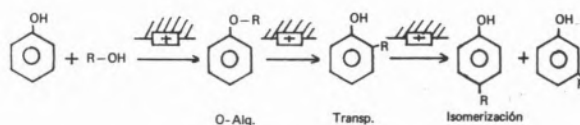
1. INTRODUCCION

En el campo iniciado en nuestro Departamento por Marinas y Blanco (1) sobre la reacción de Friedel y Crafts de fenol por distintos alcoholes en fase gaseosa, catalizada por ortofosfatos de aluminio gelificados, se suscitaron en sus aspectos mecanísticos algunos interrogantes. El de mayor interés, tal vez sea el de si la reacción transcurre vía O-alquilación, seguida de transposición del éter resultante a los correspondientes compuestos C-alquilados, o por una vía de C-alquilación directa; es decir, según uno de los esquemas siguientes:

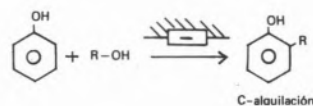


Ambas posibilidades fueron ya postuladas por Sheffer y col. (2), que también trabajaron con ortofosfatos de aluminio – aunque comerciales – en la alquilación de fenol con metanol y etanol. Por otra parte, tenemos una interesante aportación bibliográfica en las conclusiones obtenidas por Enomoto e Inoue (3) en fecha reciente. Estos autores también operan, como nosotros, con fenol como sustrato aromático y con alcoholes como agentes alquilantes, en fase gaseosa; mientras que como catalizadores, distintos óxidos metálicos, así como ácido polifosfórico. Estas conclusiones podrían esquematizarse así:

- en los *centros ácidos* del catalizador tiene lugar una O-alquilación. Seguidamente, el éter fenólico formado se transpondría al o-alquilfenol correspondiente, y después éste se isomerizaría a los isómeros m- y p-. Estas tres reacciones consecutivas que terminarían dando productos de C-alquilación, ocurrirían, pues, en los centros ácidos del catalizador:



- en los *centros básicos* del catalizador (si los hay), tendría lugar una C-alquilación directa, que daría lugar, principalmente, al o-alquilfenol, ya que en estos centros básicos no se producirían prácticamente reacciones de isomerización.



* Actualmente en la Facultad de Ciencias de Baleares.

Seguendo las direcciones apuntadas, en este trabajo nos propusimos aportar nuevos datos sobre todos estos aspectos mecanísticos. Para ello, empleamos un sistema catalítico constituido por ortofosfato de aluminio-alúmina, ya que la presencia del óxido metálico conferiría también centros básicos (aunque en baja proporción). Se ha utilizado siempre fenol como sustrato aromático (ya que el grupo OH es activante en la sustitución electrófila aromática), y como agente alquilante alcohol etílico y éter dietílico; de esta manera se comprobaría también la contribución del éter dietílico formado por deshidratación intermolecular del etanol en las propias condiciones de operación, al proceso de alquilación. Paralelamente, se realizarían estudios de transposición de fenetol, realizando así las tres secuencias de reacciones expuestas en iguales condiciones de W/F y temperatura.

Por otra parte, también serán estudiadas reacciones de transalquilación, es decir de alquilación de fenol cuando el agente alquilante es ya un hidrocarburo aromático polialquilado. De todos estos resultados nos proponemos obtener conclusiones positivas sobre el mecanismo de reacción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CATALIZADOR UTILIZADO

Se ha utilizado el sistema fosfato de aluminio gelificado-alúmina (CF41) sintetizado en medio amoniacal. Las propiedades del catalizador, por lo que se refiere a su aspecto textural, han sido determinadas por el método de adsorción de nitrógeno y condensación capilar a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, según la teoría B.E.T. (4). La determinación de la acidez superficial, según el método de Benesi (5), utilizando n-butilamina como base valorante.

El valor obtenido para la superficie específica fué de 177 m²/g, y el volumen acumulado de poros, de 0,30 ml/g.

Los valores de la acidez superficial obtenidos frente a distintos indicadores de adsorción fueron:

Indicador	pKa	meq/g
p-aminoazobenceno	2,80	0,56
p-dimetilaminoazobenceno	3,80	0,57
rojo neutro	6,80	0,70

Frente a fenofaleína y m- y p-nitrofenoles toma este catalizador el color de la forma básica; sin embargo, por la baja proporción de centros básicos no hemos podido hasta ahora medirlos por titulación directa con ácido benzoico.

2.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para la realización de los ensayos de alquilación de fenol y transposición de fenetol se utilizó un reactor tipo CAT A, constituido según las directrices de Alexander y Shimp (6), modificado convencionalmente según las exigencias de nuestras experiencias.

2.3. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

En la valoración cuantitativa de los productos líquidos de reacción se

utilizó un cromatógrafo Hewlett Packard modelo 5720, provisto de detector de llama equipada con una columna UCC de 2 m. de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro, inyectándose en cada experiencia 0,2 microlitros, siendo la velocidad de registro 0,25 pulgadas/min. En todas las experiencias se empleó nitrógeno como gas portador, con flujo de 1,4 ml/min. Por lo que se refiere a condiciones de temperatura han sido: cámara de inyección, 210 °C; detector, 200 °C y columna, 100 °C.

2.4. NOMENCLATURA

- W: peso del catalizador en el lecho catalítico (g);
 F: caudal de alimentación de reactivos al reactor (moles/h);
 X_T: conversión total de los reactivos (moles reaccionados/moles alimentados).
 X producto: Conversión parcial de cada producto formado (moles de producto formado/moles alimentados).
 S: Selectividad en cada producto formado (moles de producto formado/moles de reactivo reaccionados)

El caudal de alimentación se ha hecho con referencia a los moles de sustrato aromático (fenol).

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

3.1. TRANSPOSICION DE FENETOL EN FASE GAS-SEOSA

Se eligieron condiciones experimentales de W/F de 100 y de 200, realizando en cada caso experiencias a temperaturas de 300, 450 y 550 °C. Los resultados de las conversiones y selectividades en cada producto, aparecen expuestos en la tabla 1.

Tabla 1

Reacciones de transposición de fenetol

W/F	T (°C)	X _T	X _{o-et.} fenol	X _{p-et.} fenol	X _{m-et.} fenol	X _{et.} fenetoles	X _{fenol}	S _{etil-} fenoles	S _{etil-} fenetoles	S _{fenol}
100	300	0,53	0,10	0,10	0,03	0,03	0,30	0,44	0,05	0,56
	450	0,80	0,07	0,06	0,03	0,05	0,59	0,20	0,06	0,74
	550	0,87	0,02	0,03	0,05	0,05	0,71	0,12	0,06	0,81
200	300	0,55	0,05	0,02	0,01	0,01	0,45	0,15	0,02	0,82
	450	0,82	0,04	0,05	0,06	0,06	0,61	0,18	0,07	0,74
	550	0,83	0,04	0,04	0,04	0,06	0,64	0,15	0,07	0,77
0	550	0,16	0,003	0,003	0,003	0,01	0,14	0,06	0,06	0,87

En nuestro catalizador, como puede observarse, el fenetol sufre diversas transformaciones: por un lado, una reacción de desalquilación a fenol, y por otro, la transposición a los isómeros C-alquilados (o-, m- y p-etilfenoles); también da lugar en menor proporción, a productos polialquilados (etilfenoles), la conversión total de la reacción aumenta con la temperatura, pero el W/F no parece ejercer una influencia marcada. En todos los casos se observa un superior rendimiento en fenol, que aumenta con la temperatura, mientras que

la formación de etilfenoles disminuye con ella; esto nos haría pensar que el fenol provendría de desalquilación del fenetol y además del craqueo de los etilfenoles producidos en la transposición de aquél.

El caso de mayor selectividad en la reacción de transposición ($S = 0,44$) ha sido: $W/F = 100$ y $T = 300$ °C, condiciones experimentales menos favorables a la desalquilación.

Si se efectúa la reacción sin catalizador (solamente con los anillos Raschig empleados como precalentador), para estudiar la contribución térmica, se logra una conversión de 16%, produciéndose principalmente desalquilación a fenol (14%).

Tabla 2

Relaciones entre los distintos productos obtenidos en la transposición de fenetol

W/F	T	Relaciones		
		Desalq./Alq.	Mono/polialq.	$o^-/m^- + p^-$
100	300	1,15	7,7	0,83
	450	2,8	3,2	0,77
	550	4,7	2	0,25
200	300	5	8	1,7
	450	3	2,5	0,4
	350	3,5	2	0,5

3.2. ALQUILACIÓN DE FENOL CON ALCOHOL ETILICO

Continuando con las mismas condiciones experimentales que en la transposición del fenetol, y empleando la relación molar fenol/etanol de 1/2, los resultados se señalan en la tabla 3:

Tabla 3

Reacciones de alquilación de fenol con alcohol etílico

W/F	T (°C)	Relación molar (fenol/etanol)	X _T	X _{fenetol}	X _{o-etil-fenol}	X _{p-etil-fenol}	X _{m-etil-fenol}	X _{etil-fenetoles}	S _{fenetol}	S _{etil-fenoles}	S _{etil-fenetoles}
100	300	1/2	0,13	0,08	0,02	0,02		0,01	0,61	0,30	0,07
	450		0,10	0,05	0,005	0,005		0,01	0,50	0,40	0,10
	550		0,09	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,22	0,55	0,22
200	300	1/2	0,38	0,11	0,17	0,08	0,01	0,01	0,29	0,68	0,03
	450		0,19	0,02	0,05	0,06	0,01	0,04	0,11	0,64	0,21
	550		0,13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,08	0,54	0,38
0	550	1/2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100	450	1/4	0,42	0,12	0,20	0,07	-	0,03	0,30	0,70	0,10

Como productos de reacción, tenemos O-alquilación a fenetol; o-, m- y p-etilfenoles como productos de C-alquilación, así como productos polialquilados (etilfenetoles). Por otra parte, puede observarse que, a igualdad de las restantes condiciones, al aumentar la temperatura disminuye la conversión total del proceso (calculada en base al fenol libre que aparece al final de la experiencia): esta aparente anomalía, nos indicaría reacciones inversas de desalquilación de los productos

formados al propio fenol, reacciones de desalquilación que, efectivamente, son proporcionales a la temperatura. La selectividad en fenetol disminuye con la temperatura y con el W/F. La selectividad en etilfenoles, por el contrario, aumenta con el tiempo espacial — si bien disminuye con la temperatura debido a la reacción antes expuesta de desalquilación; todo esto junto con el estudio de las relaciones O-alquilación / C-alquilación (tabla 4), que disminuyen tanto con la temperatura como con el tiempo espacial, podría indicarnos un aumento de formación de C-alquilfenoles a costa del fenetol inicialmente formado, es decir, apoyaría nuestra inicial hipótesis de una vía O-alquilación previa. Al mismo tiempo, repitiendo una de las experiencias ($W/F = 100$, $T = 450$ °C) añadiendo n-butilamina al 5% para cubrir los centros ácidos, se ha observado una disminución de la selectividad en fenetol de 0,50 a 0,22; y un aumento de la selectividad en etilfenoles del 0,40 a 0,66, lo cual podría confirmar las teorías de Enomoto e Inoue de que la O-alquilación ocurra preferentemente en los centros ácidos.

Tabla 4

Relaciones entre los distintos productos obtenidos en la reacción de fenol con etanol. Razón molar fenol/etanol = 1/2

W/F	T	O-alq./C-alq.	Mono-/polialq.	$o^-/m^- + p^-$
100	300	2	12	1
	450	1,2	9	1
	550	0,4	3,5	0,7
200	300	0,4	37	0,9
	450	0,2	3,5	0,7
	550	0,15	1,6	0,5
100 con n-butil amina	450	0,3	8	1,5

Por otra parte, también en la tabla 4 puede observarse como la polialquilación aumenta, en general, con la temperatura y el tiempo espacial — es decir, disminuye la relación de mono/polialquilación. Lo mismo ocurre con la relación $o^-/m^- + p^-$, indicando como aumentan con estos parámetros las reacciones de isomerización del o-etilfenol inicialmente formado a las formas m- y p-. Asimismo cuando están cubiertos los centros ácidos con n-butilamina, es mucho mayor la proporción del o- por ser menores las reacciones de isomerización en los centros básicos.

La contribución térmica a los procesos citados es nula, como lo demuestra el hecho de que a 550 °C, al efectuar la reacción sin catalizador no se produzca reacción alguna.

3.3. ALQUILACION DE FENOL CON ETER DIETILICO

Los resultados aparecen en la tabla 5 :

Tabla 5

Reacciones de alquilación de fenol con éter dietílico

W/F	T (°C)	Razón molar (fenol / éter)	X _T	X _{fenetol}	X _{o-etilfenol}	X _{p-etilfenol}	X _{m-etilfenol}	X _{etilfenetoles}	S _{fenetol}	S _{etilfenetoles}	S _{etilfenetoles}
100	300	1/2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	450		0,14	0,04	0,05	0,02	0,01	0,02	0,29	0,57	0,14
	550		0,15	0,02	0,05	0,05	0,01	0,02	0,13	0,72	0,13
200	300	1/2	0,10	0,07	0,01	-	-	0,02	0,7	0,20	0,10
	450		0,29	0,04	0,13	0,08	0,02	0,02	0,13	0,78	0,07
	550		0,30	0,02	0,06	0,07	0,05	0,09	0,07	0,60	0,30
100	450	1/3	0,14	0,02	0,06	0,02	0,01	0,03	0,14	0,66	0,21
	550		0,23	0,01	0,09	0,07	0,02	0,04	0,04	0,77	0,17
	450		1/3	0,37	0,02	0,16	0,07	0,03	0,09	0,05	0,69
	550	0,40		0,02	0,12	0,14	0,05	0,07	0,05	0,77	0,17

La conversión total aumenta con el W/F y también con la temperatura. Se observa como también ahora la selectividad en etilfenoles aumenta con esos dos factores, mientras que la de fenetol va disminuyendo. Los productos de polialquilación se ven favorecidos por temperaturas y W/F muy elevadas; asimismo, estos dos factores también influyen positivamente en la isomerización del o-etilfenol (tabla 6).

Tabla 6

Relaciones entre los distintos productos obtenidos en la reacción de fenol con éter dietílico. Razón molar fenol/éter = 1/2

W/F	T	Relaciones		
		O-Alq./C-Alq.	Mono-/polialq.	o ⁻ /m ⁻ + p ⁻
100	300	-	-	-
	450	0,5	6	1,66
	550	0,18	6,5	0,83
200	300	7	4	∞
	450	0,17	13,5	1,3
	550	0,11	2,2	0,5

Por otra parte, sí comparamos los resultados obtenidos empleando etanol como agente alquilante, o éter dietílico como tal, la diferencia más importante entre ambos procedimientos resulta ser que la reacción de desalquilación es mucho más acentuada cuando se emplea alcohol etílico. En condiciones de baja temperatura (300 °C) en que la desalquilación es poco importante, se observa una clara superioridad en las conversiones alcanzadas con alcohol etílico. Esto podría sugerir una contribución poco importante del éter formado a partir del alcohol — por deshidratación intermolecular — en las propias condiciones de la reacción de alquilación (tablas 3 y 5). En caso de que la relación molar fenol/agente alquilante sea mayor, la conversión también aumenta, influyendo sobre todo en un

mayor rendimiento en productos de C-alquilación. Esto puede comprobarse tanto con etanol como con éter dietílico (tablas 3 y 5).

3.4. REACCIONES DE TRANSALQUILACION ENTRE FENOL Y p-XILENO

Se realizaron en las condiciones señaladas en la tabla 7 :

Tabla 7

Reacciones de trasalquilación entre fenol y p-xileno
W/F = 100

T (°C)	Rel. molar fenol / p-xileno	X _T	X _{Anisol}	X _{m-xileno}	X _{tolueno}	S _{Anisol}	S _{m-xileno}	S _{tolueno}
350	1/2	1	0,34	0,66	-	0,34	0,66	-
	1/3	1	0,31	0,69	-	0,31	0,69	-
550	1/2	1	0,37	0,56	0,07	0,37	0,56	0,07
	1/3	1	0,17	0,77	0,05	0,17	0,77	0,05

Como puede apreciarse, solo se ha obtenido isomerización a m-xileno, producto más estable termodinámicamente, así como anisol (acompañados de tolueno, a altas temperaturas, producidas por desalquilación del p-xileno). Sin embargo no se han obtenido productos de C-alquilación.

De todos los resultados anteriormente expuestos y comentados, podría deducirse que, en gran parte al menos, contribuye al proceso de obtención de alquifenoles por alquilación del fenol, una O-alquilación previa que sería seguida de transposición a los productos definitivos de C-alquilación. La transposición del fenetol estudiada en idénticas condiciones de operación, y la influencia sobre ella de la temperatura y tiempo espacial — así como estudios de transposición de anisol realizados con anterioridad en nuestro Departamento (8) — podrían confirmar esta hipótesis. Por otra parte, el hecho de que al realizar la reacción de alquilación con trazas de n-butilamina se incremente la selectividad en C-alquifenoles, disminuyendo la selectividad en el éter fenólico, podría confirmar la importancia del número de centros ácidos sobre la reacción de O-alquilación.

BIBLIOGRAFIA

1. BLANCO FERNANDEZ, M., Tesis Doctoral, Fac. Ciencias, Universidad Complutense de Madrid, Octubre (1975).
2. SHEFFER, H. E., PERRY, R. L., THIMINEUR, R. J., ADAMS, B. T., SIMONIAN J. L., ZUTTY, N. L. y CLENDENNING, R. A., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 10 (4), 362-5 (1971).
3. INOUE, M. y ENOMOTO, S., Chem. Pharm. Bull. 19 (12) 2518-2522 (1971); ibid. 20 (2) 232-237 (1972).
4. BRUNAUER, S., EMMETT, P. M. y TELLER, E., J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

5. BENESI, H. A., J. Am. Chem. Soc. 78, 5490 (1956).
6. ALEXANDER, J., SHIMP, H. G., Natl. Petroleum New. 36, 31R, 537 (1944).
7. BLANCO, M., MARINAS, J. M., PEREZ-OSSORIO, R., ALBEROLA, A., Comunicación presentada al IV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Méjico D. F., Noviembre (1974).
8. ALBEROLA, A., MARINAS, J. M., NOVELLA, E. y PEREZ-OSSORIO, An. Quim. 70-648 1974.

ABSTRACT

The results obtained in the alkylation of phenol in gas phase with a catalytic system aluminium orthophosphate-alumina gelified, with known textural and acid characteristics, are presented. As alkylating agents, ethanol and diethyl ether were employed, and also p-xylene (this one for trasalkylation reactions). Likewise, rearrangement reactions of phenetol in the same experimental conditions were studied. Some mechanistic aspects of the process are discussed, considering as the most probable a previous via O-alkylation, that finally would lead to alkylphenols.

CRISTINA SIEM-SÁNCHEZ
ROGER KIEFFER*

Escuela de Química — Facultad de Ciencias
Universidad Central de Venezuela
Caracas

* Laboratoire de Chimie Organique Appliquée
Institut de Chimie
Strasbourg — Cedex 67008 — FRANCE

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA METATESIS. REACCIONES EN FASE GASEOSA DEL 3-HEPTENO Y DEL CIANURO DE ALILO CON CATALIZADORES DE OXIDOS DE MOLIBDENO Y TUNGSTENO

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE METATHESIS. GAS PHASE REACTIONS OF 3-HEPTENE AND ALYL CIANIDE ON MOLIBDENUM AND TUNGSTEN OXIDE CATALYSTS

En este trabajo, nosotros hacemos una comparación de las reacciones de una olefina simple (3-hepteno) y una olefina que tiene un grupo funcional (cianuro de alilo) en presencia de sistemas catalíticos clásicos utilizados en fase heterogénea.

Todas las reacciones fueron realizadas en fase gaseosa. Nuestro estudio fué hecho sobre dos sistemas catalíticos:

- un catalizador industrial a base de $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y
- un catalizador preparado en el laboratorio a base de $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$.

En presencia del catalizador: $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ el 3-hepteno da lugar a reacciones de metatesis, cometatesis e isomerización.

Un estudio cinético de la reacción muestra que la isomerización compite con la metatesis; a fin de disminuir la isomerización se hizo un pretratamiento del catalizador con soluciones alcalinas. Los resultados señalan que hay una desaparición de la isomerización y una disminución de la conversión.

1. INTRODUCCION

La reacción de metatesis de olefinas fué introducida por Banks y Baile en medio heterogéneo (1). Esta reacción ha sido utilizada y actualmente se utiliza un proceso industrial basado en esta reacción (2).

Pero, si bien los trabajos con olefinas simples son bastantes, hay poco publicado en lo que respecta a olefinas funcionales y sólo podemos citar el trabajo de Gordon (3) que trata sobre la cometatesis del propeno y el acrilonitrilo.

En este trabajo, nosotros comparamos las reacciones del 3-hepteno y del cianuro de alilo, en presencia de dos sistemas catalíticos clásicos utilizados en fase heterogénea.

Nuestro estudio fué hecho sobre dos sistemas catalíticos:

- un catalizador industrial a base de $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- un catalizador preparado en el laboratorio a base de $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$.

1.1. METATESIS DEL 3-HEPTENO

1.1.1. EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR A BASE DE $\text{CoO/MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Al hacer pasar los vapores de 3-hepteno sobre este catalizador utilizando el montaje descrito en la parte experimental, obtuvimos los productos indicados en la tabla 1.

Tabla 1

Catalizador	Tiempos	% de transformación	2-hepteno	2-buteno cis/trans.	2-penteno	3-hexeno	4-octeno	Noneno mezcla	Deceno mezcla
I ₁	1 h	38,3%	4,6%	0,3%	2%	14%	15%	2,3%	0,3%
	5 h	72,6%	4,6%	0,9%	4%	27%	30%	4%	1,1%
I ₂ Tratado con KOH	1 h	15,5%	—	—	—	7,5%	8%	—	—
	5 h	39%	—	—	—	19%	20%	—	—

Temperatura: 220 °C

Fase vapor

La cinética de formación de los productos de reacción están dados por la curva de la figura 1; la metatesis está compitiendo con la isomerización y nosotros ensayamos de reducirla modificando el catalizador.

1.1.2. EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR $\text{Co/Mo/Al}_2\text{O}_3$ TRATADO POR BASES

El pretratamiento del catalizador tiene una influencia importante sobre el desarrollo de la reacción. La isomerización de las olefinas se hace principalmente por los centros ácidos del catalizador, es entonces posible reducirla por un tratamiento alcalino.

D. L. Crain (4), G. C. Ray (5) y F. D. Mango (6) hicieron un

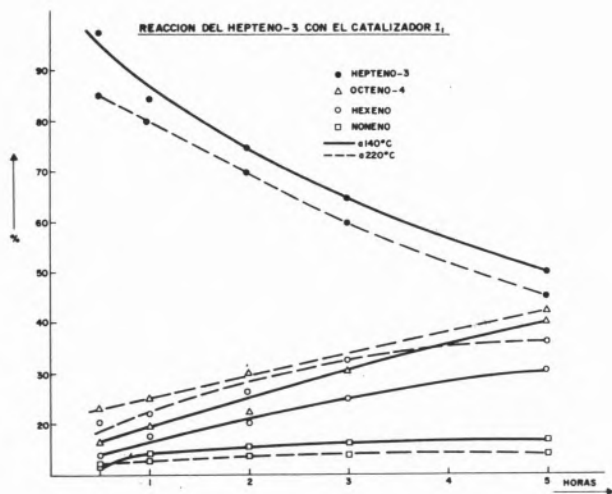


Fig. 1

tratamiento de sus catalizadores con una solución de potasa a fin de reducir la isomerización.

Nosotros retomamos el procedimiento indicado en la literatura para aplicarlo a nuestro caso particular. Utilizando un catalizador básico I₂ se observa (como lo muestra la tabla 1) una baja del rendimiento de la reacción, pero también la desaparición completa de los productos de isomerización.

1.1.3. EN PRESENCIA DE UN SISTEMA CATALÍTICO WO₃/SiO₂

Los catalizadores a base de óxidos de tungsteno depositado sobre sílice fueron introducidos por Heckelberg, Banks y Bailey (1).

En este trabajo, utilizaremos un catalizador análogo preparado en el laboratorio, y a la temperatura de 500 °C.

En la tabla 2, señalamos los productos obtenidos y la figura 2 muestra la cinética de formación.

Este catalizador a base de tungsteno y utilizado a altas temperaturas da lugar, como en el caso del sistema precedente, a dos tipos de reacciones: metatesis - isomerización.

Tabla 2

Reacción del 3-hepteno con el catalizador WO₃ - SiO₂

Catalizador	% de transformación	2-buteno cis/trans	2-penteno cis/trans	3-hexeno cis/trans	2-hepteno trans	4-octeno	Noneno mezcla	Deceno mezcla	Undeceno mezcla
W ₁	84%	6%	11%	18%	9,5%	20%	12%	7%	0,5%
W ₂	22%	15%	2,5%	4,5%	1%	6,5%	3,5%	2,5%	-
W ₃	7,4%	-	-	3,6%	-	3,8%	-	-	-

Tiempo: 2 horas
Temperatura: 500 °C
Montaje A

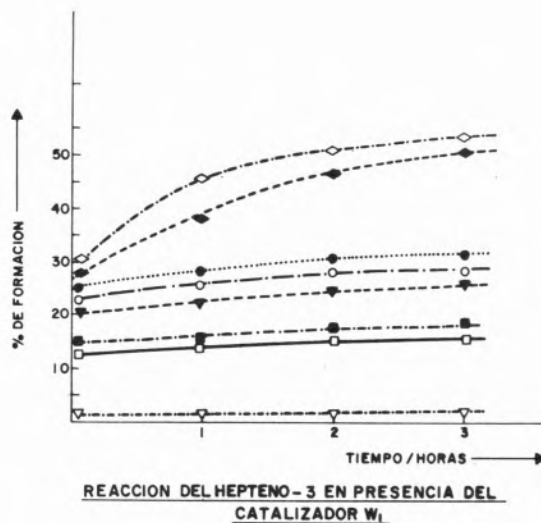


Fig. 2

1.1.4. EN PRESENCIA DEL SISTEMA CATALÍTICO WO₃/SiO₂ TRATADO CON BASES

L. F. Heckelsberg y col. (7) son los primeros en señalar el tratamiento de los catalizadores a base de tungsteno con una solución de carbonato de sodio.

En este trabajo, nosotros hacemos un estudio comparativo de los resultados obtenidos con el catalizador no tratado y dos catalizadores sometidos a una neutralización (W₂ tratado por Na₂CO₃ y W₃ tratado con KOH).

La tabla comparativa 2 nos muestra los resultados obtenidos con los tres catalizadores utilizados, pudiéndose hacer las siguientes consideraciones:

- El tratamiento alcalino reduce fuertemente el porcentaje de transformación del 3-hepteno, una base fuerte (KOH) produce una disminución más importante que el carbonato de sodio.
- La isomerización disminuye al pasar del catalizador no tratado al catalizador tratado por el carbonato de sodio y se hace nula para un catalizador tratado con KOH.

El valor relativo de la metatesis, es decir, la relación:

$$R = \frac{\% \text{ hexeno}_3 + \% \text{ octeno}_4}{\% \text{ transformación}}$$

aumenta si uno pasa a un catalizador tratado por una base, R = 45%:

$$W_1, 50\% : W_2 \quad \text{y} \quad 100\% : W_3.$$

El tratamiento alcalino, aporta una ventaja importante del punto de vista de la especificidad de la reacción.

1.2. REACCION CON EL CIANURO DE ALILO

1.2.1. SISTEMA CATALITICO CoO-MoO₃ - Al₂O₃

En presencia de un catalizador no tratado con bases (I₁) el cianuro de alilo da lugar unicamente a una reaccion de isomerización en cis y trans crotonitrilo.

Tabla 3

Reacción del cianuro de alilo con los catalizadores I₁ y I₂

Catalizador	% de trans-formación	Crotonitrilo cis	Crotonitrilo trans	Reporte cis/trans	Dimero	Trimero
I ₁	52,5%	35,5%	17%	2,08%	0	0
I ₂	41%	22,7%	11%	2,1%	6,7%	1%

Tiempo de reacción : 10 horas (fase vapor)

Temperatura : 220 °C

La evolución de las especies formadas están representadas por las curvas de la figura 3.

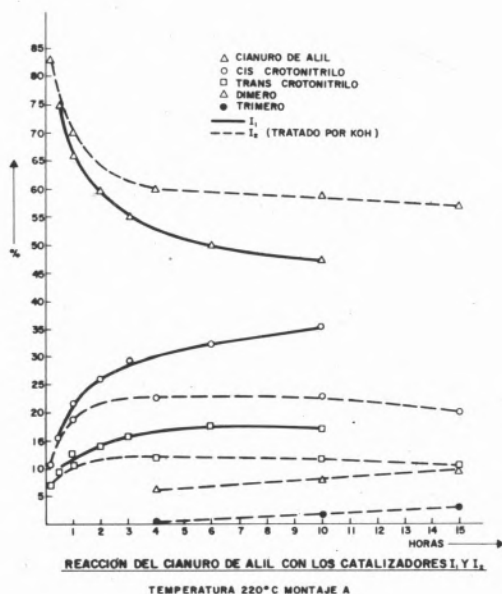


Fig. 3

Un aumento de temperatura da lugar a una pequeña variación en el rendimiento. La forma cis, es favorecida por las altas temperaturas aunque termodinámicamente el trans sería el más estable.

1.2.2. SISTEMA CATALITICO CoO-MoO₃/Al₂O₃ TRATADO CON BASES

Utilizando un catalizador tratado con una solución de KOH (I₂) nosotros observamos la formación de dos productos más pesados que el cianuro de alilo e isómeros.

Los porcentajes de transformación se indican en la tabla 4.

Estos productos fueron separados por cromatografía preparativa y luego analizados, encontrándose que se trata de un dímero y un trímero del cianuro de alilo.

Tabla 4

Reacción del cianuro de alilo con los catalizadores W₁, W₂, W₃

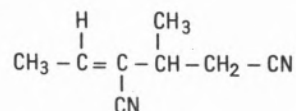
	W ₁	W ₂	W ₃
TIEMPO	6 h	6 h	6 h
% DE TRANSFORMACION	90%	92%	100%
CIS-CROTONITRILLO	46%	53%	60%
TRANS-CROTONITRILLO	29%	27%	31%
RELACION CIS/TRANS	1,6	1,9	1,9
CIANURO DE ETILO	1,5	7,5	5
CIANURO DE ISOPROPILO	2	6	4
CIANURO DE n-PROPILO	1,5	4,5	3
FASE VAPOR	Temperatura del catalizador : 500 °C		

1.3. IDENTIFICACION DEL DIMERO Y TRIMERO DEL CIANURO DE ALILO

Los métodos espectroscópicos clásicos fueron utilizados para determinar la estructura de estos compuestos; de acuerdo con los resultados se les atribuyó las estructuras siguientes :

Dímero DC₁

trans - 4 - metil - 3,5 - diciano - 2 - penteno



ABSTRACT

A comparison is made between the reactions which take place when 3-heptene and acrylonitrile are used as reactants on conventional heterogeneous catalysts.

Reactions were studied in gas phase the catalysts employed were:

- a) an industrial catalysts of type $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and*
- b) WO_3/SiO_2 catalysts prepared in our laboratory.*

On the $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ the 3-heptene underwent metathesis, isomerization and polymerization.

A kinetic study of the reaction showed that the metathesis and isomerization reaction are competitive. An attempt was made to minimize the isomerization reaction by treating the catalyst with an alkali solution. Although the isomerization disappeared the conversion also was decreased.

A. MUNOZ-ESCALONA

J. VILLALBA

Laboratório de Polímeros
Centro de Petróleo y Química
Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas
Apartado 1827
Caracas
VENEZUELA

POLIMERIZACION DE PROPILENO CON LOS SISTEMAS ZIEGLER $AlEt_3 / \alpha TiCl_3$ Y $AlEt_3 / TiCl_4$ SOPORTADO

POLIMERIZATION OF PROPYLENE BY THE ZIEGLER-TYPE CATALYSTS $AlEt_3 - \alpha TiCl_3$ AND SUPPORTED $TiCl_4$

Se presenta el estudio cinético de la polimerización de propileno utilizando el catalizador convencional $TiCl_3/Al(C_2H_5)_3$ a 5 atm. de presión y 50 °C de temperatura, condiciones que están dentro del rango empleado en la industria. Teniendo en cuenta las etapas por las cuales pasa el monómero hasta formar parte del polímero, se propone un modelo cinético que contempla la formación con el tiempo de una película de polímero que recubre las partículas de catalizador. El rendimiento alcanzado con este sistema es de 70 gr de polímero/gr de catalizador.hr. Finalmente se sintetiza un catalizador Ziegler soportando $TiCl_4$ sobre gel de sílice conteniendo Cu finamente disperso.

1. INTRODUCCION

Los sistemas catalizadores Ziegler se forman, en general, por reacción de una gran variedad de haluros de metales de transición (MTX_n) con alquilos de metales básicos (MgR_m). Desde su descubrimiento en 1953 por Karl Ziegler (1), han sido estudiados con gran interés tanto por instituciones académicas preocupadas fundamentalmente por comprender el mecanismo de la catálisis, como por instituciones industriales, las cuales se han ocupado principalmente de conseguir sistemas catalíticos cada vez más activos, eficientes y controlables (2). En la actualidad está ampliamente aceptado un modelo unificado para la catálisis Ziegler en fase homogénea y heterogénea (3), según el cual la especie activa la constituye un complejo de coordinación octaédrico constituido por el metal de transición alquilado, al reaccionar con el compuesto alquilo del metal básico. La polimerización tiene lugar mediante un mecanismo que comprende la coordinación del monómero a una de las vacantes de la esfera de coordinación y posterior inserción de éste entre el metal de transición y el resto alquilo. En el caso de la catálisis heterogénea típica, formada por cristales de $\alpha-TiCl_3$ insolubles en solventes orgánicos y $AlEt_3$, los átomos del metal de transición se encuentran en los intersticios octaédricos de la estructura cristalina hexagonal compacta, formada por los átomos de cloro (4). Los átomos de Ti que se encuentran en el interior del cristal tienen ocupados todas las vacantes de su esfera de coordinación, quedando bloqueados a la entrada del monómero, siendo por consiguiente inactivos. Los átomos de Ti activos serán únicamente aquéllos que se encuentran accesibles al monómero, al estar situados en los cantos, aristas e imperfecciones del cristal, donde por faltar algunos átomos de cloro al interrumpirse la regularidad del retículo, la coordinación no es completa (5). Uno de los procedimientos empleados industrialmente con el objeto de incrementar la actividad de los catalizadores heterogéneos es aumentar la superficie activa, mediante la molienda de los cristales de la sal del metal de transición (6). Recientemente se han preparado catalizadores Ziegler, llamados de segunda generación, dispersándolos finamente sobre un soporte apropiado (7). Mediante este procedimiento se ha conseguido sintetizar catalizadores Ziegler tan activos, que hace innecesaria la purificación o eliminación de los residuos del catalizador de la masa de polímero, con el consiguiente ahorro en los costos de producción. La mayoría de los trabajos sobre catalizadores Ziegler soportados se encuentran bajo patente, habiéndose publicado muy poco en las revistas científicas (8-10). Al comenzar el estudio de estos catalizadores el problema principal que se plantea en el papel que pudiera desempeñar el soporte en el mecanismo de la catálisis, así como el lugar que ocupan estos catalizadores dentro de los sistemas Ziegler convencionales (11). El presente trabajo se ocupa, principalmente, del estudio cinético de la polimerización mediante el catalizador Ziegler $\alpha-TiCl_3/AlEt_3$ convencional, en condiciones de presión y temperatura dentro del rango empleado en la industria. Los resultados se comparan con los obtenidos de la cinética de la polimerización mediante un catalizador soportado Ziegler. Las condiciones experimentales fueron establecidas de tal manera que la cinética de polimerización depende únicamente de la adsorción del monómero a los centros activos del catalizador y posterior polimerización, y no de las etapas de adsorción y difusión del monómero en el solvente.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

El monómero empleado se purificó haciéndolo pasar por el sistema

de columnas de la figura 1a antes de ser almacenado en el reservorio. Las columnas contienen catalizador BASF R-3-11 en forma reducida, KOH, tamiz molecular y finalmente trietilaluminio, con la finalidad de eliminar oxígeno, dióxido de carbono, agua y posibles alquinos. El tolueno empleado como solvente en la reacción se purificó tratándolo con hidruro de litio y posterior rectificación en una columna con una relación de reflujo alta. El α -TiCl₃, TiCl₄ y AlEt₃ fueron de la Schuchardt München empleándose sin purificación posterior.

2.2. SINTESIS DEL CATALIZADOR SOPORTADO

El soporte empleado en la preparación del catalizador fué sílica gel con un área superficial de 150 m²/g, conteniendo cantidades apreciables de CuO y Mg(OH)₂. Primeramente el soporte fué tratado a 150 °C durante 5 horas, bajo corriente de H₂. A continuación se impregnó con un exceso de TiCl₄ en un rotavapor a 30-100 °C durante 15-40 hr. en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de esta paso son bastante críticas en la actividad del catalizador. Finalmente se procedió a eliminar el exceso de TiCl₄ mediante destilación al vacío hasta que quedó un polvo seco. La cantidad de titanio soportado se determinó por gravimetría y espectrofotometría respectivamente.

2.3. POLIMERIZACION

La polimerización se realizó en un autoclave de 1 litro de capacidad provisto de agitación a 50 °C y 5 atm. de presión. El reservorio conteniendo el monómero se puso en una balanza (fig. 1b)

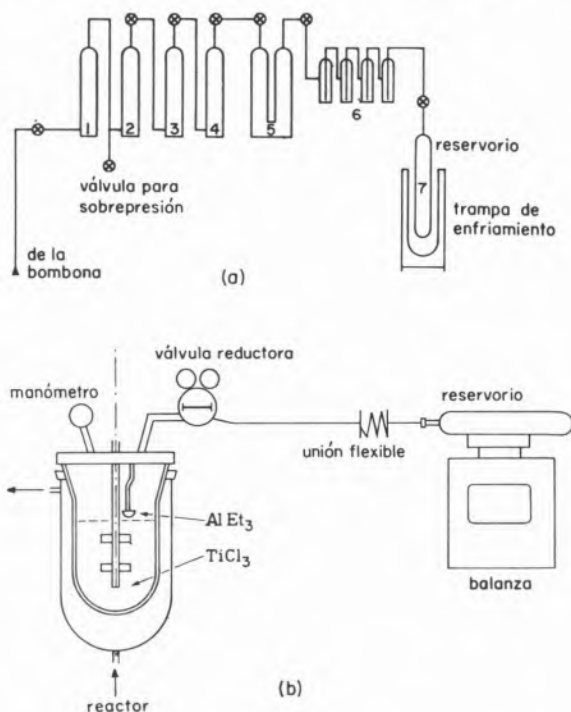


Fig. 1

Sistema empleado en la purificación del propileno (a) y en la medición cinética (b)

uniéndose al reactor a través de un tubo flexible con un regulador de presión, con la finalidad de asegurar una presión constante de monómero dentro del reactor durante todo el tiempo que dura la reacción. Midiendo la pérdida de peso del reservorio se pudo seguir la cinética de la polimerización. Con la finalidad de fijar exactamente el inicio de la reacción se procedió a colocar el compuesto de titanio en el disolvente y el AlEt₃ en una cápsula a una altura inmediatamente por encima del disolvente. Al inicio de la agitación el nivel de disolvente sube, arrastrando el AlEt₃, formándose el complejo activo. La cantidad de solvente empleada fué la misma para todos los experimentos e igual a 500 ml. La concentración de TiCl₃ empleada fué de 1 gr/lt.

2.4. CARACTERIZACION DEL POLIMERO

2.4.1. PESOS MOLECULARES

El peso molecular se determinó mediante viscosimetría empleando decalina como disolvente con 0.1% de 2-6 dierbutil para-cresol como estabilizante y a 135 °C de temperatura. La ecuación empleada (12) fué:

$$|\eta| = 1.10 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.80} \quad (1)$$

2.4.2. ESTEREOREGULARIDAD

La isotacticidad del polipropileno se determinó por espectrofotometría de infrarrojos siguiendo el método de Hughes (13). Este método se basa en que la relación de intensidades de las bandas situadas a 10 y 10.3 micrones corresponden a la proporción de la isotacticidad existente.

3. RESULTADOS

3.1. VELOCIDAD DE POLIMERIZACION

Las cantidades de propileno consumidas por unidad de peso de titanio en forma de TiCl₃, para los catalizadores convencional y soportado, están dadas en las figuras 2 y 3 en función del tiempo de reacción y para diferentes relaciones $|\text{Al}|/|\text{Ti}|$. El consumo de propileno en ambos casos depende de la relación de las concentraciones molares de Ti y Al. Además se tiene que para el caso del catalizador convencional todas las curvas presentan un período de iniciación; mientras que para el catalizador soportado solo se observa para bajas relaciones de $|\text{Al}|/|\text{Ti}|$. Para relaciones altas, la polimerización comienza rápidamente desde el inicio de la reacción. Esta diferencia de comportamiento se observa con más claridad en las figuras 4 y 5 obtenidas por derivación de las anteriores. La velocidad de polimerización en función del tiempo para el caso del catalizador convencional tiene el comportamiento típico observado por un gran número de autores (13-15). Se encuentra un período de aceleración (built-up) hasta llegar a un valor máximo de la velocidad, dependiente de la relación $|\text{Al}|/|\text{Ti}|$, seguido de una etapa de decaimiento (decay) y una etapa con velocidad estacionaria, igualmente dependiente de la relación $|\text{Al}|/|\text{Ti}|$. En el caso del catalizador soportado, por el contrario, debido a su gran actividad, desde el comienzo de la polimerización solo pudo observarse el valor máximo de la velocidad de polimerización, seguido del período de

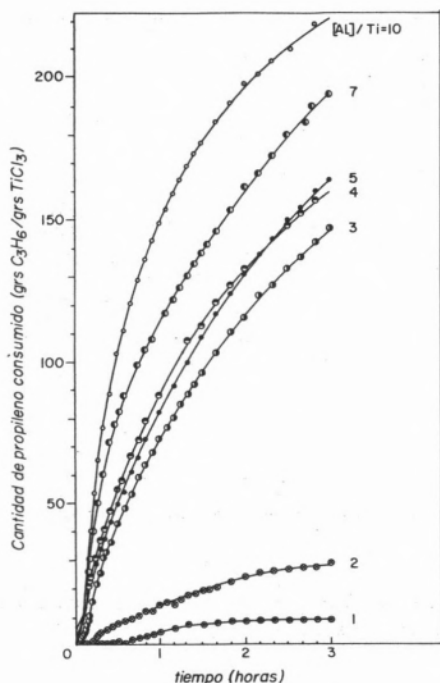


Fig. 2

Cantidad de propileno consumida en función del tiempo de reacción para diferentes relaciones $[Al] / [Ti]$. Catalizador convencional. Temperatura = 50°C. P = 5 atm. Cantidad $TiCl_3$ = 1 gr/l. Volumen de solvente = 500 ml.

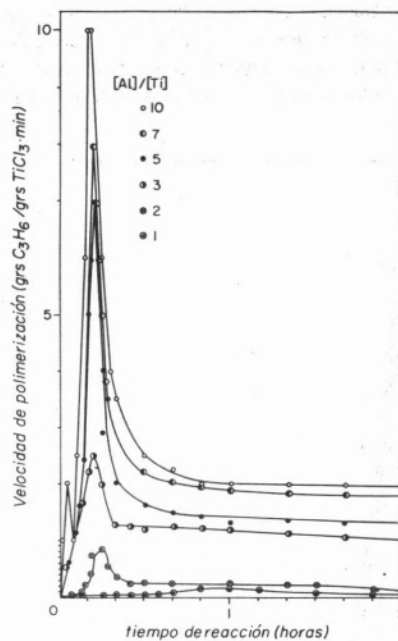


Fig. 4

Velocidad de polimerización en función del tiempo de reacción para diferentes relaciones de $[Al] / [Ti]$. Catalizador convencional. Condiciones experimentales iguales a las de la figura 2

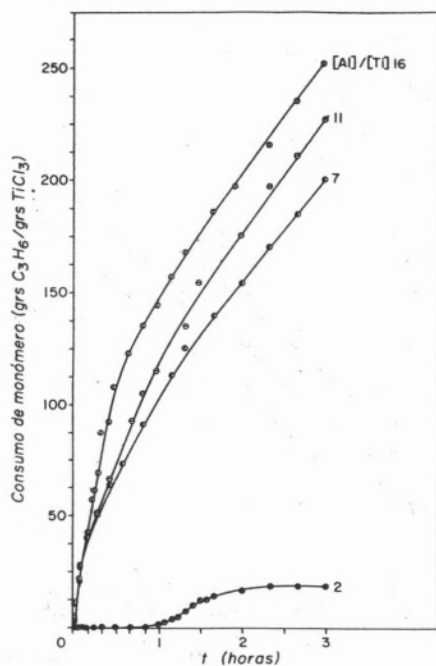


Fig. 3

Cantidad de propileno consumida en función del tiempo de reacción para diferentes relaciones $[Al] / [Ti]$. Catalizador soportado. Condiciones experimentales iguales a las de la figura 2

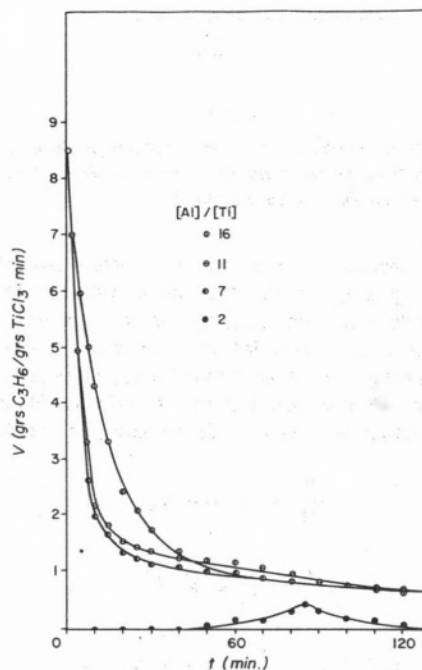


Fig. 5

Velocidad de polimerización en función del tiempo de reacción para diferentes relaciones de $[Al] / [Ti]$. Catalizador soportado. Condiciones experimentales iguales a las de la figura 2

decaimiento y etapa con velocidad estacionaria (fig. 5), siendo ambas independientes de las relaciones $|Al|/|Ti|$ usadas. Sin embargo, se encontró que la etapa estacionaria depende claramente del tamaño de partículas del soporte (fig. 6). La dependencia de la actividad del

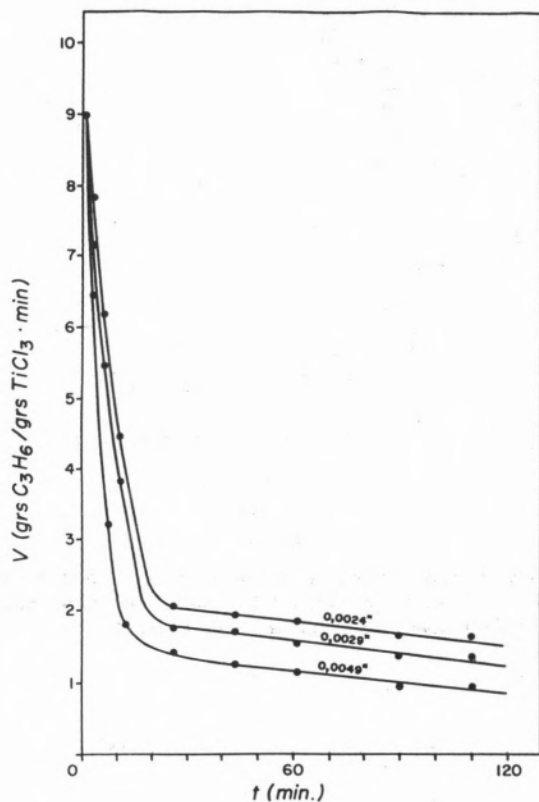


Fig. 6

Velocidad de polimerización en función del tiempo de reacción para diferentes tamaños de partículas del soporte empleado. Condiciones experimentales iguales a las de la figura 2

catalizador soportado es lineal respecto al área superficial según muestra la figura 7, encontrándose una actividad de 320 gr de polímero/gr de $TiCl_3$ soportado, para un área superficial de 320 m^2/gr ; mientras que la actividad encontrada para el $\alpha-TiCl_3$ fué de 210 gr de polímero catalizador, para 3 hr de polimerización. El decaimiento de la velocidad de polimerización ha sido interpretado por varios autores en términos de una ecuación tipo (16) :

$$\frac{dV}{dt} = k_3 (V - V_\infty) \quad (2)$$

integrando

$$\frac{V - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = e^{-k_3 t} \quad y \quad (3)$$

$$\ln (V - V_\infty) = -k_3 t + \ln (V_0 - V_\infty) \quad (4)$$

donde :

V = velocidad de polimerización al tiempo t ;
 V_0 = velocidad máxima al inicio del decaimiento ;

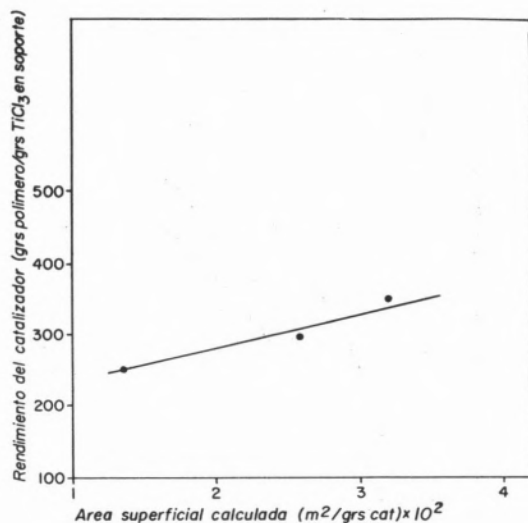


Fig. 7

Dependencia del rendimiento del catalizador soportado en función del área superficial del soporte

V_∞ = velocidad estacionaria correspondiente ;
 k_3 = constante.

En la figura 8 se encuentra, para el caso del catalizador convencional, una buena correlación de los datos experimentales con la teoría. Se tiene además que k_3 es independiente de la concentración de

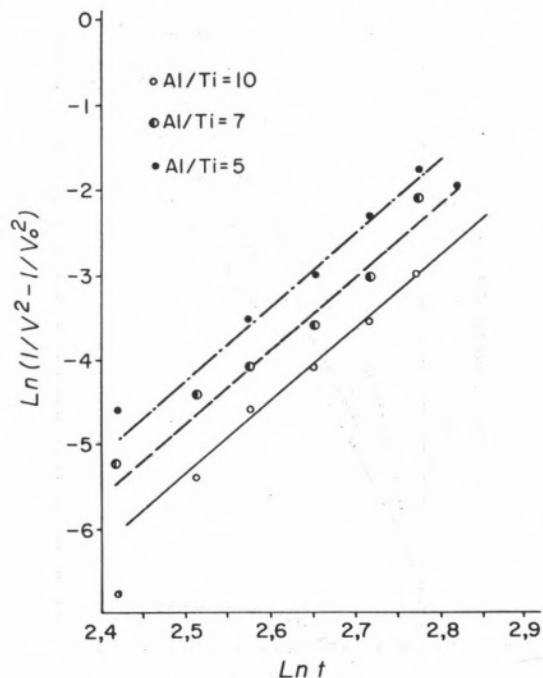


Fig. 8

Representación gráfica de los datos experimentales según la ecuación (4) para el catalizador convencional y diferentes relaciones de $|Al|/|Ti|$. Condiciones experimentales iguales a las de la figura 2

AlEt₃ (17), siendo considerada como la constante de la ecuación de primer orden que gobierna la velocidad de acercamiento de V hacia V_∞ estacionaria. En el caso del catalizador soportado se encuentra, por el contrario, que la relación lineal de ln(V - V_∞) vs t solo se tiene para altas relaciones de |Al| / |Ti| = 16 (fig. 9). Pasquon

G = masa del catalizador ;
|M| = concentración de monómero.

Esta ecuación modificada se ajusta mucho mejor a los valores experimentales (19) para el caso del catalizador convencional (fig. 10) y para el catalizador soportado igualmente para altas relaciones

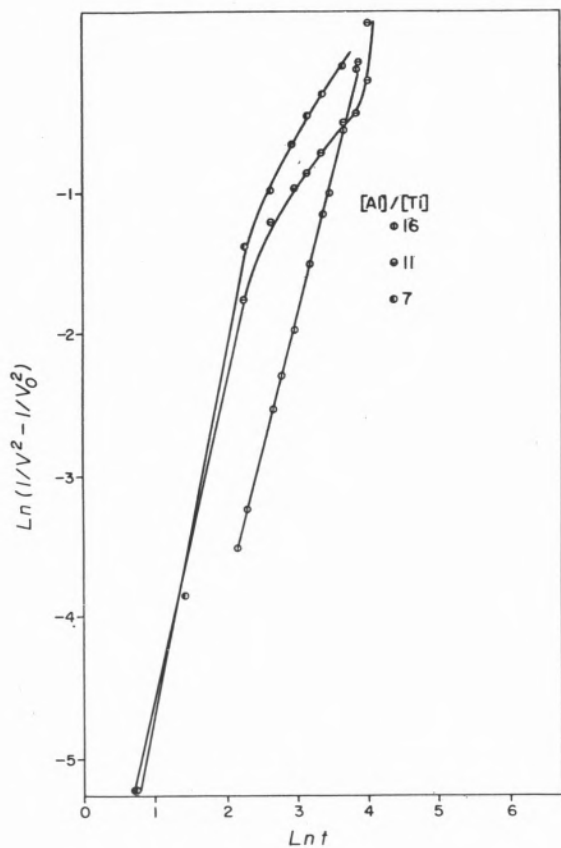


Fig. 9

Representación gráfica de los datos experimentales según la ecuación (4) para el catalizador soportado y diferentes relaciones de |Al| / |Ti|. Condiciones experimentales iguales a las de la figura 2

(18) interpreta el decaimiento de la velocidad debido a la formación de una película de polímero que rodea la superficie del catalizador y por consiguiente la velocidad de polimerización vendrá gobernada por la velocidad de transferencia del monómero a través de la película. Si se considera el factor de forma de la película como dependiente del tiempo, en base a la primera ley de difusión de Fick, se obtiene una expresión modificada de la ley de Pasquon de la forma siguiente :

$$\frac{1}{V^2} = \frac{C}{G^2 \cdot |M|} t^5 + \frac{1}{V_0} \quad (5)$$

$$\ln \frac{1}{V^2} - \frac{1}{V_0^2} = \ln C/G^2 \cdot |M| + 5 \ln t \quad (6)$$

donde :

C = constante ;

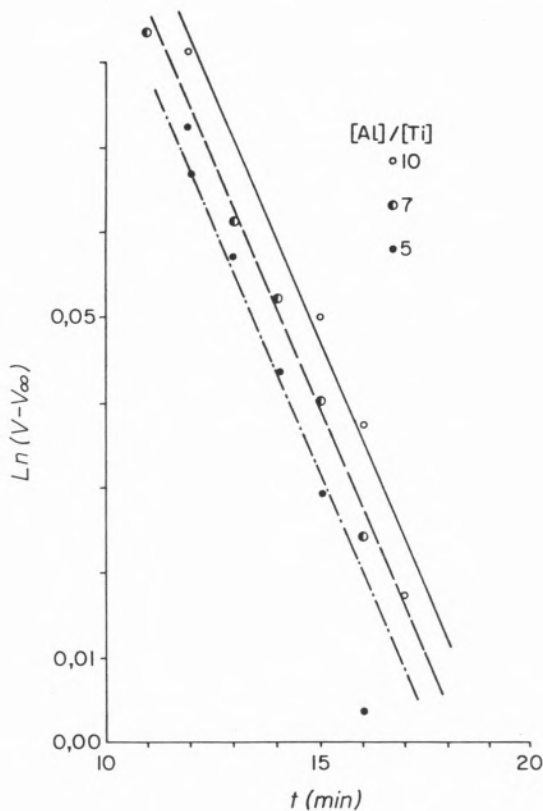


Fig. 10

Representación gráfica de los datos experimentales según la ecuación (6) para el catalizador convencional y diferentes relaciones |Al| / |Ti|. Condiciones experimentales iguales a las de la figura 2

de |Al| / |Ti| = 16 (fig. 11).

El valor de la velocidad de polimerización en el estado estacionario (V_∞) es función de la temperatura a la cual se realiza la reacción, encontrándose en la literatura (6), mediante una representación de Arrhenius, un valor de 10 kcal/mol para la energía de activación, en el caso del catalizador convencional. Para el catalizador soportado se encuentra, mediante el mismo procedimiento (fig. 12), un valor muy similar de 9.5 kcal/mol.

3.2. PESO MOLECULAR Y TACTICIDAD DEL POLI-PROPILENO

El peso molecular del polipropileno formado disminuye progresivamente cuando la relación |Al| / |Ti| aumenta, para ambos catalizadores (fig. 13 a y 13 b). Este efecto es atribuido al papel de

transferidor de cadena que tiene el AlEt_3 en la reacción (6, 17). Los valores de los pesos moleculares del polipropileno obtenido con el catalizador soportado son aproximadamente la mitad de los obtenidos con el catalizador convencional. La tacticidad del polímero obtenido con el catalizador soportado es igualmente menor

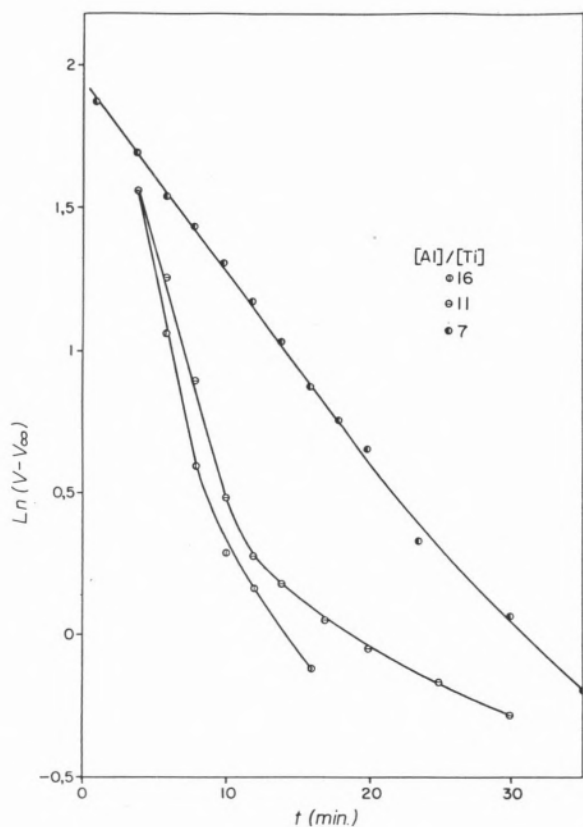


Fig. 11

Representación gráfica de los datos experimentales según la ecuación (6) para el catalizador soportado y diferentes relaciones $|Al|/|Ti|$. Condiciones experimentales iguales a las de la figura 2

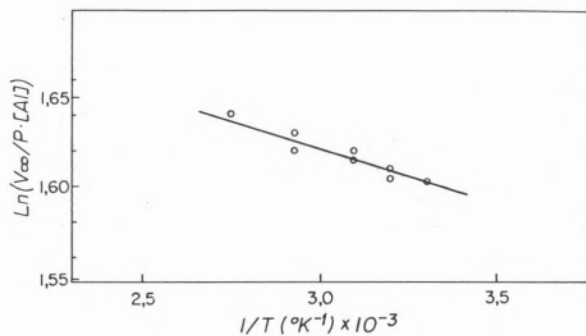


Fig. 12

Representación de Arrhenius para el catalizador soportado correspondiente al período estacionario. V_∞ es la velocidad correspondiente a los 120 min. de reacción

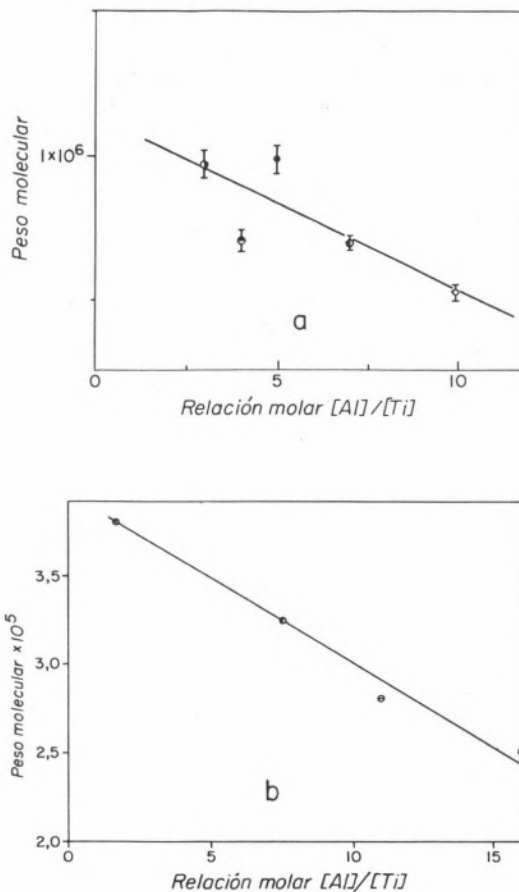


Fig. 13

Variación del peso molecular del polipropileno en función de la relación molar $|Al|/|Ti|$ para el catalizador convencional (a) y para el catalizador soportado (b)

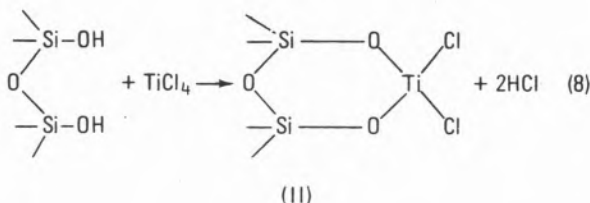
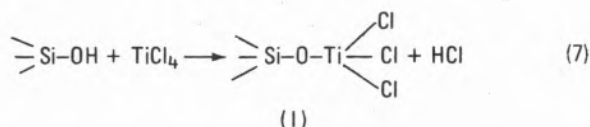
que la alcanzada con el catalizador convencional, donde se observa una disminución en función de la relación $|Al|/|Ti|$. Comportamientos similares han sido reportados en la literatura (16), encontrándose igualmente que la actividad de un catalizador está en relación inversa con su estereoselectividad (20).

4. DISCUSION

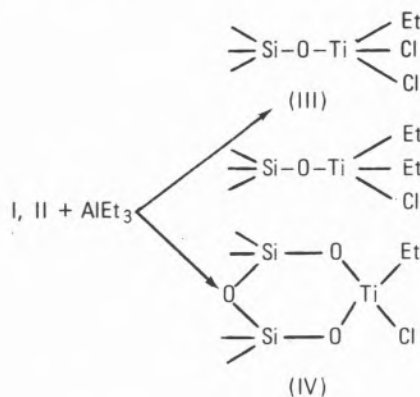
Los resultados de un gran número de investigaciones han demostrado que los catalizadores Ziegler, obtenidos a partir de TiCl_4 , son activos en la polimerización de olefinas únicamente cuando el TiCl_4 es reducido *in situ* a TiCl_3 en sus formas violeta, α y γ (18). La reducción puede realizarse directamente empleando H_2 a 800°C o con Ti metal a 350°C para dar la forma α ; o bien mediante reducción con AlEt_3 o AlEt_2Cl para dar TiCl_3 en la modificación β marrón inactiva, la cual a su vez se transforma en la modificación γ activa a temperaturas de $200 - 260^\circ\text{C}$.

Mediante la deposición de TiCl_4 sobre gel de sílica se forman, dependiendo de la densidad de grupos hidroxilos en la superficie del

sopORTE (19), las siguientes especies (I) y (II) con Ti(IV) :



Al añadirle a continuación AlEt₃ a temperatura ambiente una parte de las especies (I) y (II) se alquilan en diferentes grados dando lugar a las especies (III) y (IV) :



Las especies III y IV son igualmente activas en la polimerización de olefinas (23), mediante un mecanismo que comprende su coordinación al metal de transición e inserción posterior al enlace Ti-Et. Otra parte de las especies I y II dan lugar, normalmente, a TiCl₃ marrón, que es la modificación β inactiva, mediante ruptura del enlace del Ti con el soporte debido a la acción del AlEt₃ (24). La composición del soporte catalítico empleado en este trabajo produjo, sin embargo, directamente la modificación activa a temperaturas tan bajas como 40 °C, como pudo observarse por la aparición del color violeta. La reducción del Ti(IV) a su forma activa Ti(III) puede ser debida posiblemente a la presencia en el soporte de los metales reductores Cu y Mg. Las relaciones cinéticas para el catalizador soportado son igualmente válidas a las obtenidas para el catalizador convencional α-TiCl₃/AlEt₃, cuando se emplean relaciones de |Al|/|Ti| suficientemente altas. Incluso las energías de activación son similares, lo cual hace pensar que para estas condiciones las especies activas en ambos sistemas deben ser iguales. Resultados parecidos ha sido reportados por Zakharov et al. (11) en la polimerización de etileno. Para relaciones bajas de |Al|/|Ti| es probable que estén presentes las especies activas III o IV y las provenientes del TiCl₃ activo formado en parte. La presencia de ambas especies explicarían en parte la disminución observada en los

pesos moleculares debido a que las especies III o IV dan lugar a terminaciones de cadena mediante un mecanismo que comprende extracción de β-hidrógeno (25). La presencia de un período inicial de aceleración de la velocidad de polimerización (built-up) para el catalizador convencional se ha atribuido a la ruptura de las partículas de TiCl₃ durante la polimerización con el consiguiente aumento de la superficie activa (6, 26). Mediante la molienda fina del TiCl₃, este período se reduce drásticamente, pudiendo incluso dejar de observarse. La ausencia de este período para el catalizador soportado (fig. 14) sería una evidencia del estado altamente disperso del tricloruro de titanio.

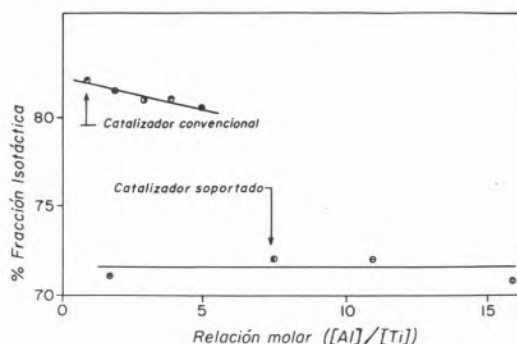


Fig. 14

Variación de la isotacticidad del polipropileno en función de la relación molar |Al| / |Ti|

BIBLIOGRAFIA

1. K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL y H. MARTIN, *Ang. Chem.* 67, 541 (1955).
2. N. G. GAYLORD y H. MARK, «Linear and Stereoregular Addition Polymers». *Polymer Reviews Series*, Vol. 2. Interscience, New York, 1959.
3. J. BOOR, Jr., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 9, 437 (1970).
4. G. NATTA, P. CORRADINI y G. ALLEGRA, *J. Polymer Sci.* 51, 399 (1961).
5. L. A. M. RODRIGUEZ y H. M. VAN LOOY, *J. Polymer Sci.* A-1, 4, 1971 (1966).
6. G. NATTA y I. PASQUON, *Adv. Catal.* 11, 1 (1959).
7. B. DIEDRICH, *Polymer Preprints* 16, 316 (1975).
8. K. SOGA, S. KATANO, J. AKIMOTO y T. KAGIYA, *Polymer* J. 5, 128 (1973).
9. V. A. ZAKHAROV, G. D. BUKATOV, V. K. DUDCHENKO, A. I. MINKOV y Y. I. JERMAKOV, *Makromol. Chem.* 175, 3035 (1974).
10. W. A. HEWETT, *J. Polymer Sci. B*, 3, 855 (1965).
11. V. A. ZAKHAROV, V. N. Druzhkov, E. G. KUSHNAREVA y JU. I. ERMAKOV, *Kinet. Catal.* (Traducción rusa) 15, 388 (1974).
12. J. B. KISINGER, R. E. HUGHES, *J. Phys. Chem.* 63, 2002 (1959).
13. R. E. HUGHES, *J. Appl. Polymer Sci.* 13, 417 (1969).
14. A. MARTINATO, J. CHAUVIN y G. LEFEVRE, *Compt. Rend.* 258, 4271 (1964).
15. T. KEIL, *Nature* 196, 160 (1962).

16. T. KEIL, «Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization», Chapman Hall, London, 1972.
17. T. KEIL, K. SOGA y N. SAIKI, J. Polymer Sci. C16, 1507 (1967).
18. I. PASQUON, M. DANTE y F. MARDUZZI, Chim. Ind. (Milan) 41, 387 (1959).
19. A. MUNOZ-ESCALONA y J. VILLALBA, Rev. Plast. Mod. 234 (1975).
20. K. WEISSERMEL, H. CHERDRON, J. BERTHOLD, B. DIEDRICH, K. D. KEIL, K. RUST, H. STRAMETZ y T. TOTH, J. Polymer Sci. C51, 187 (1975).
21. H. W. HAINES, Ind. Eng. Chem. 55, 30 (1963).
22. J. MURRAY, M. J. SHARP y J. A. HOCKEY, J. Catal. 18, 52 (1970).
23. D. G. H. BALLARD, E. JONES, R. J. WYATT, R. T. MURRAY y P. A. ROBINSON, Polymer 15, 169 (1974).
24. N. G. MAKSIMOV, E. G. KUSHNAREVA, V. A. ZAKHAROV, V. F. ANUFRIENKO, P. A. ZHDAR y JU. I. ERMAKOV, Kinet. Catal. (Traducción rusa) 15, 656 (1974).
25. N. C. BILLINGHAM, Br. Polym. J. 6, 299 (1974).
26. M. N. BERGER y B. M. GRIEVSON, Makromol. Chem. 83, 80 (1960).

DISCUSION

G. MUNUERA : Me ha parecido entender en la exposición del Dr. Muñoz Escalona que la fase activa en su catalizador es el Cl_3Ti disperso en la superficie del SiO_2 . Yo quisiera sugerir que las especies Ti(III) unidas por uno o mas puentes oxo a la superficie podrían tambien ser activas en la polimerización. La mayor densidad electrónica del oxígeno respecto al cloro, de acuerdo con las ideas desarrolladas por Olivé, determinaría en tal caso una mayor frecuencia de la transferencia del $\text{H}\beta$ frente a la reacción de inserción causando así un menor peso molecular del polímero, tal como se ceta en el resumen del trabajo. En favor de la hipótesis anterior nos otros hemos observado oligomerización de etileno sobre el propio TiO_2 previamente alquilado y parcialmente reducido con vapores de CH_3OH , observandose unicamente la formación de oligómeros hasta C_5 .

Todo ello me lleva a sugerir la posibilidad de controlar la polimerización en este tipo de catalizadores en forma analoga a como se hace en fase homogénea, cambiando nos co-ligandos (Cl^-) por otros (O^{2-}).

A. MUÑOZ-ESCALONA : Debido a la presencia del sistema reductor depositado sobre el soporte SiO_2 hay una reducción «in situ» del TiCl_4 a TiCl_3 en la forma activa que es la especie principal responsable de la polimerización. Sin embargo en el esquema final se presenta la reacción secundaria del TiCl_4 con los grupos hidroxilos del SiO_2/Al , al tratarlo con AlEt_3 se produce por una parte una alquilación produciendo centros activos en la polimerización mediante la coordinación del propileno al titanio para polimerizarlo mediante una reacción de cuatro centro con inserción, entre el titanio y el resto alquilo. Las cadenas de polímero que ejercen en estos centros sufren, como Ud. indica, una β -eliminación produciendo una transferencia de cadena. Y por consiguiente reducción del peso molecular promedio. Por otro lado de los estudios cinéticos se desprende (expresado igualmente en el esquema final del trabajo) que al añadirle AlEt_3 otra parte de las especies con puentes oxo AlSiO_2 , se rompen produciendo más TiCl_3 como se deduce que las ecuaciones cinéticas son, para altas relaciones Al/Ti , igualmente válidas como para el $\alpha\text{-TiCl}_3$ puro cuando usado como unico catalizador.

ABSTRACT

The kinetic study of the propylene polymerization employing the conventional catalyst $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ by 5 atm. and 50 °C is presented. These conditions are within the range employed in the industries. A kinetic model is proposed assuming that the polymer layer covering the catalyst surface depends on the polymerization time and is the rate determining step. The obtained activity with this catalytic system is 70 gr-polymer/gr-catalyst.hr. Finally a Ziegler catalyst is prepared by support of TiCl_4 on silica gel containing Cu.

KIYOTOMI KANEDA
TETSUYA UCHIYAMA
MASAMI TERASAWA
TOSHINOBU IMANAKA
SHIICHIRO TERANISHI

Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering Science
Osaka University
Machikaneyama, Toyonaka, Osaka — JAPAN

HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS COOLIGOMERIZATION OF ACETYLENES AND ALLYL HALIDES WITH PALLADIUM CATALYSTS

COLIGOMERIZAÇÃO HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA DE ACETILENOS E HALETOS ALÍLICOS COM CATALISADORES DE PALÁDIO

Homogeneous and heterogeneous palladium catalysts have the activity for the cooligomerization of acetylenes and allyl halides under mild conditions. Substituted acetylene reactions give codimer, 1,4-pentadienes selectively, while acetylene gas reaction gives a mixture of the codimers and cotrimer, 1,4,6-heptatriene. A possible mechanism for the cooligomerization is proposed. In comparison with homogeneous catalysts, the heterogeneous polymer supported PdCl₂ catalyst has following features.

- 1) The rate of codimerization is slower than that in homogeneous catalysts.
- 2) The rate is strongly affected by the molecular size of acetylene.
- 3) In the case of phenyl substituted acetylenes, internal phenyl substituted codimers can be obtained.

1. INTRODUCTION

The oligomerization of olefins or acetylenes using transition metal compounds has been extensively examined. Little is known, however, concerning the cooligomerization of acetylenes and monoolefins. In the case of palladium catalysts, only one example of the oligomerization has been reported (1). In this paper, we wish to report the catalytic cooligomerization of acetylenes and allyl halides using homogeneous and heterogeneous palladium complexes. We found that 1,4-dienes were selectively formed without isomerization to 1,3-dienes. This reaction seems to be useful in one-step procedure for the synthesis of various non-conjugated dienes. PdCl₂ was anchored to polymeric diphenylbenzylphosphine and used as an insoluble catalyst. Although the catalytic activity is somewhat inferior to that of homogeneous catalyst, the heterogeneous catalyst has three major advantages:

- 1) Easy separation of catalyst from reaction mixture.
- 2) Reuse of catalyst.
- 3) Prevention against polymerization of acetylenes.

2. EXPERIMENTAL

2.1. A TYPICAL PREPARATION OF THE POLYMER SUPPORTED PdCl₂ COMPLEX

A mixture of PdCl₂ (1.51 g, 8.5 mmol), polymeric diphenylbenzyl phosphine (2.50 g, 8.5 mmol as diphenylbenzylphosphine group) and benzene (10 ml) was stirred at 80 °C for 2 hr. To the gel solution containing brown PdCl₂ - particle was added ethanol (20 ml) to dissolve PdCl₂ and the mixture was further stirred under reflux for 24 hr and cooled to yellow-green resin particle suspended in brown solution. The precipitated complex was collected by filtration and washed with ethanol until the filtrate was colorless.

Anal. Found: C 53.88; H 4.04; Cl 12.48; P 7.62%.

Calcd. for P · (PdCl₂): C 52.61; H 4.01; Cl 14.82; P 6.47%.

The infrared spectrum showed trans Pd-chloride stretching frequency at 351 cm⁻¹. The electronic state of palladium can be assigned to be a diamagnetic divalence on the basis of the ESCA and ESR data (2).

2.2. THE GENERAL METHOD OF HOMOGENEOUS CODIMERIZATION OF ACETYLENES AND ALLYL HALIDES

Acetylene compound was added dropwise carefully to the solution of palladium complex and allyl halide, holding the reaction temperature below 30 °C for 2 hr. If acetylene is added instantly to the palladium solution, the reaction becomes strongly exothermic and acetylene polymerizes. The products were isolated by preparative gas chromatography and identified on the basis of spectroscopic and elemental analyses.

2.3. THE GENERAL METHOD OF HETEROGENEOUS CODIMERIZATION OF ACETYLENES AND ALLYL HALIDES

To a suspension of the polymer catalyst in allyl halide was added

acetylene and it kept stirring for 48 hr. Then the reaction mixture was filtered to remove the polymer catalyst. The filtrate was treated in a similar manner as above.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. HOMOGENEOUS REACTION

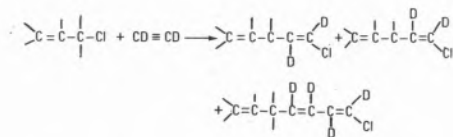
The behaviour of substituted acetylenes in the cooligomerization is different from that of acetylene gas and therefore they will be discussed separately.

3.1.1. MONO- AND DI-SUBSTITUTED ACETYLENE REACTION

Substituted acetylenes were found to react with various allyl halides in the presence of palladium complexes to form only 1-halogeno-1,4-pentadiene derivatives under mild conditions (table 1). The reaction temperatures between 10 and 20 °C are usually required for high yield. When higher temperatures are employed, acetylene polymerizes. The yield of codimers was found to be dependent upon the structure of allyl halide; methyl substituent on olefinic carbons depresses it, on the other hand, the structure of acetylenes do not remarkably influence the yield. These facts suggest that the coordinating ability of acetylenic compounds to palladium is much stronger than that of allyl halides.

3.1.2. ACETYLENE GAS REACTION

The reaction of acetylene and allyl halides with palladium catalysts gave a mixture of cis- and trans- 1-halogeno-1,4-pentadienes and 1-halogeno-1,4,6-heptatriene. The origin of three products was confirmed by use of diduterio acetylene as follows :



1,4-pentadienes are the codimerization product of acetylene and allyl chloride, on the other hand 1,4,6-heptatriene arises from cotrimerization of two molecule acetylenes and one molecule allyl chloride. Furthermore, we confirmed that under these reaction conditions, the isomerization of cis- and trans-codimers did not occur and the trimer was not formed by the reaction of the codimer formed and allyl halide. The rates and distribution of three products are dependent on the kinds of catalyst and solvent as well as the concentrations of free halide ion and acetylene in solution :

- 1) $\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2$ gives a mixture of cis-codimer, trans-codimer, and cotrimer while $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{LiCl}$ catalyst has high selectivity of the cotrimer to codimers and dimer Pd complexes e. g., $\text{Pd}_2\text{Cl}_6(\text{AsPh}_4)_2$, favors the formation of trans-codimer and cotrimer.
- 2) In the case of $\text{PdCl}_2 - \text{LiCl}$ catalyst, alcohol solvents are prone to the formation of trans-codimer and cotrimer while chloroform

gives cis-codimer selectively.

- 3) Molar ratio of LiCl to Pd has a great effect on the product distribution. As the ratio increases, the proportion of trans-codimer and cotrimer increases (fig. 1).

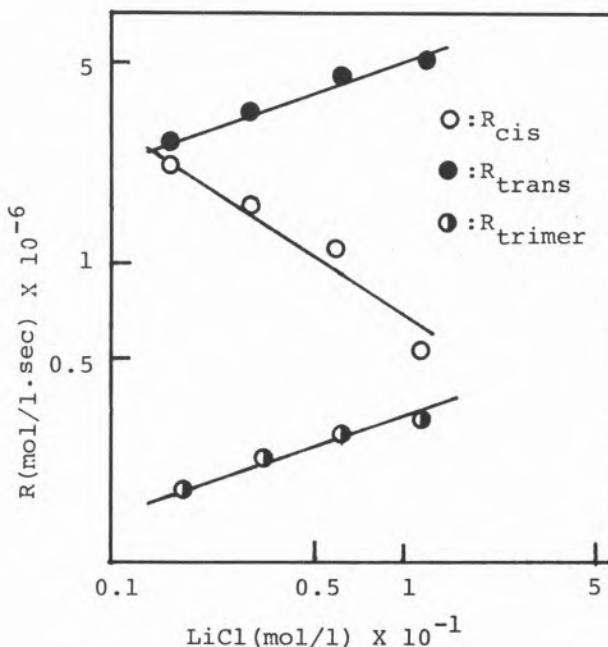


Fig. 1

Dependence of the reaction rate (R) on the LiCl concentration. $[\text{PdCl}_2] = 0.01 \text{ M}$. $[\text{C}_2\text{H}_2] = 0.0198 \text{ M}$. $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}] = 3.92 \text{ M}$. 30°C

- 4) The selectivity of the cotrimer to codimers increases with increasing the concentration of acetylene so long as the concentration exceeds the limited value.

Two representative mechanism for this cooligomerization can be considered. One is the addition-elimination mechanism and another is the oxidative coupling mechanism. However, the latter possibility can be ruled out by following facts. The reactions of phenylacetylene with 1-chloro-2-butene and 3-chloro-1-butene gave 1-chloro, 3-methyl, 1-phenyl-1,4-pentadiene and 1-chloro, 1-phenyl-1,4-hexadiene respectively (table 1, runs 3,4). If the oxidative coupling mechanism is adopted, two reactions must afford a mixture of two above codimers (3). Therefore the addition-elimination mechanism can be proposed as follows :

Scheme of cooligomerization of acetylene and allyl halide

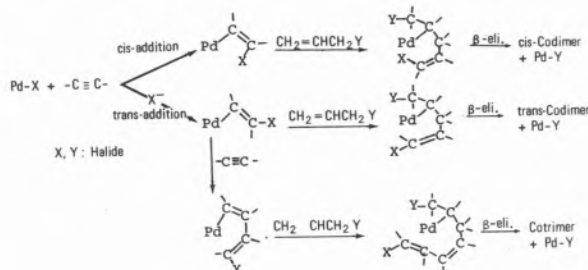


Table 1
The homogeneous codimerization of acetylenes and allyl halides catalyzed by PdCl₂(NCPH)₂^(a)

Run	Acetylene	Allyl halide	Codimerization products (yield %) ^(b)
1	Ph-C≡CH	CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	CH ₂ =CHCH ₂ CH=C(Ph)Cl (95)
2	Ph-C≡CH	CH ₂ =CH-CH ₂ Br	CH ₂ =CHCH ₂ CH=C(Ph)Br (95)
3	Ph-C≡CH	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ Cl	CH ₂ =CH-CH(CH ₃)-CH=C(Ph)Cl (27)
4	Ph-C≡CH	CH ₂ =CH-CH(Cl)-CH ₃	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -CH=C(Ph)Cl (38)
5	Ph-C≡CH	CH ₂ =C(Cl)-CH ₂ Cl	CH ₂ =C(Cl)-CH ₂ -CH=C(Ph)Cl (24)
6	Ph-C≡C-CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	CH ₂ =CHCH ₂ C(CH ₃)=C(Ph)Cl (97)
7	n-Pr-C≡CH	CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	CH ₂ =CHCH ₂ CH=C(n-Pr)Cl (90)
8	n-Bu-C≡CH	CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	CH ₂ =CHCH ₂ CH=C(n-Bu)Cl (90)
9	Et-C≡C-Et	CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	CH ₂ =CHCH ₂ C(Et)=C(Et)Cl (95)
10	Ph-C≡C-Ph	CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	CH ₂ =CHCH ₂ C(Ph)=C(Ph)Cl (95)

(a) - PdCl₂(NCPH)₂: Acetylene: Allyl Halide = 1:10:500, for 2 hr, at 20 °C.
(b) - Based on acetylene used.

The difference in the formation of cis- and trans-codimers is ascribed to cis and trans addition of halide to coordinated acetylene respectively (4) and it seems that the cotrimer may be formed via a common intermediate for trans-codimer formation because of the similar halide effect between trans-codimer and cotrimer.

3.2. HETEROGENEOUS REACTION

PdCl₂ was heterogenized by use of polymeric diphenylbenzylphosphine ligand. The reaction of various acetylenes and allyl halides with the polymer Pd complex was carried out. The results are summarized in table 2. This polymer catalyst has the activity of the

Table 2
The heterogeneous reaction of acetylenes and allyl halides^(a)

Acetylene	Codimerization products ^(b)
Ph-C≡CH	CH ₂ =CHCH ₂ CH=C(Ph)Cl (61) CH ₂ =CHCH ₂ C(Ph)=CHCl (23)
Ph-C≡CH ^(c)	CH ₂ CHCH ₂ CH=C(Ph)Br (79) CH ₂ =CHCH ₂ C(Ph)=CHBr (13)
Ph-C≡CCH ₃	CH ₂ =CHCH ₂ C(CH ₃)=C(Ph)Cl (29) ^(d) CH ₂ =CHCH ₂ C(Ph)=C(CH ₃)Cl (13) ^(d)
HC≡CH ^(e)	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ CHCl (75) ^(f)
n-Pr-C≡CH	CH ₂ =CHCH ₂ CH=C(n-Pr)Cl (78)
n-Bu-C≡CH	CH ₂ =CHCH ₂ CH=C(n-Bu)Cl (82)
Et-C≡C-Et	CH ₂ =CHCH ₂ C(Et)=C(Et)Cl (54)
Ph-C≡C-Ph	no reaction

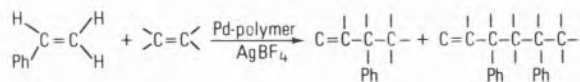
(a) - Unless otherwise noted, acetylene: allyl chloride: catalyst ≈ 10²:10³:1, for 48 hr, at 20 °C.
(b) - All new compounds exhibited correct NMR, IR and elemental analysis data.
(c) - Allyl bromide was used.
(d) - For 700 hr.
(e) - In acetylene atmosphere.
(f) - Based on Pd and others are based on reactant acetylene.

codimerization for various acetylene compounds except for diphenylacetylene though the rate of dimer formation is slower than that in the homogeneous catalysts. Remarkable differences between the heterogeneous polymer catalyst and homogeneous catalysts in the codimerization reaction are as follows:

- 1) By using the polymer catalyst, the rate of codimerization is strongly affected by the molecular size of acetylene compounds. The steric bulk of the substituents on acetylenic carbons controls the rate;
 $C_6H_5-C\equiv CH > C_6H_5-C\equiv C-CH_3 \gg C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$.
- 2) In the case of phenyl substituted acetylenes, e. g., phenylacetylene and methyl phenylacetylene, internal phenyl substituted codimer can be obtained by using the polymer catalyst. The product ratio of external phenyl substituted codimer (I) vs. internal phenyl substituted codimer (II) was found to be affected by the solvent used. In ethyl ether and methanol solvents, the formation of I predominates, but the proportion of II increases in nitromethane and ethyl acetate. The ratio I/II is also sensitive to the conditions of polymer ligand preparation. For example, using the polymer ligand containing fewer phosphine moieties, the proportion of II increases. The origin of both I and II is derived by the direction of Pd-X addition to the acetylenic triple bond (intermediates A and B).



The resulting solution separated from the catalyst had no catalytic activity. This fact shows that the codimerization is catalyzed by the palladium supported on polymer. The polymer catalyst can be reused without any appreciable loss in activity. In addition, this PdCl₂ polymer catalyst was found to be active for cooligomerization of common olefins having no allylic halide. That is, the reaction of styrene with ethylene gave 3-phenyl-1-butene and its double bond isomers as codimer, and 3,5-diphenyl-1-hexene and its isomers as cotrimer in high yields. It is notable that all products are internal phenyl substituted compounds while homogeneous palladium catalysts give external phenyl substituted compounds (5).



REFERENCES

1. P. MUSHAK and M. A. BATTISTE, Chem. Commun., 1146 (1969).
2. K. KANEDA, M. TERASAWA, T. IMANAKA and S. TERANISHI, Chem. Lett., 1005 (1975).
3. M. F. SEMMELHACH, P. M. HELQUIST and L. D. JONES, J. Amer. Chem. Soc., 93, 5908 (1971).
4. W. T. WIPKE and G. L. GOEKE, J. Amer. Chem. Soc., 96, 4244 (1974).
5. K. KAWAMOTO, A. TATANI, T. IMANAKA and S. TERANISHI, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1239 (1971).

RESUMO

Os catalisadores de paládio de tipo homogéneo e heterogéneo são activos para a reacção de coligomerização de acetilenos e haletos alílicos sob condições moderadas.

As reacções com acetileno substituído dão o codímero pentadienos -1,4 selectivamente, enquanto a reacção com acetileno (gás) dá uma mistura do codímero e cotrímero heptatrieno 1,4,6. Propõe-se um mecanismo possível para a coligomerização. Os catalisadores heterogéneos de PdCl₂ suportado sobre polímeros têm em relação aos catalisadores homogéneos as seguintes vantagens :

- 1) A velocidade de codimerização é mais lenta do que com os catalisadores homogéneos.
- 2) A velocidade é fortemente afectada pelo tamanho da molécula do acetileno.
- 3) No caso de fenil acetilenos podem ser obtidos codímeros com fenil substituído internamente.

A. I. LA CAVA
D. L. TRIMM
C. E. TURNER

Department of Chemical Engineering
and Chemical Technology
Imperial College of Science and Technology
London SW7 2AZ
ENGLAND

CATALYTIC EFFECTS DURING THE THERMAL CRACKING OF HYDROCARBONS

EFFECTOS CATALITICOS DURANTE LA REACCION TERMICA DE HIDROCARBUROS

Studies have been made of the pyrolysis of light hydrocarbons in the absence and presence of hydrogen at temperatures in the range 700-950 °C. Comparisons between the predictions of mathematical models and experiments have shown that the gas product yield spectrum can be explained by a reaction network based on homogeneous free-radical reactions without considering any surface interactions, and this has been confirmed by further experiments. Carbon formation, on the other hand, is influenced by the catalytic activity of the reactor wall.

1. INTRODUCTION

As a result of the increased importance of chemicals which can be obtained from light olefins, high temperature reactions such as steam cracking — which converts naphtha to ethylene, propylene and butenes — are attracting even more interest. The reactions are generally carried out at high temperatures, and are usually considered to be free-radical reactions occurring in the gas phase.

The conversion of naphtha to light olefins is essentially a pyrolytic reaction carried out in the presence of a diluent. The diluent may be steam (steam cracking) or may be hydrogen (hydrotreating): in the second case, the added gas also affects the chemistry of the overall reaction. Although it has long been known that the main reactions are free-radical, it has not been certain that only free-radical reactions are involved.

In recent years, attention has been focused on the mathematical modelling of these type of reaction, both as a means of verifying the consistency of a proposed mechanism and with the object of predicting the course of the overall reaction (1, 2). The problems with this approach are twofold. In dealing with rapid inter-related free-radical reactions, the complexity of the mathematical treatments presents many difficulties (3). In addition, experimental data used to test the models has been usually obtained by the use of batch or tubular flow reactors. Recent studies have shown that data obtained from a jet-stirred reactor is more reliable (4, 5), and gives results that are easier to model mathematically.

The present paper has two objectives. In the first, attempts have been made to model the free-radical reactions involved in the hydrotreating of ethane, in order to show — by comparison with experimental results obtained in a jet-stirred reactor — that the main reaction can be fully explained with a free-radical mechanism. Secondly, the possibility of catalytic effects of the reactor walls has been investigated experimentally.

2. EXPERIMENTAL

Experimental measurements were obtained using two jet-stirred reactors: these were designed to give good mixing at the required residence times (4). Product gas yields as a function of residence time were measured using a reactor of volume 6.63 cm³ at room temperature. When the rate of carbon deposition was to be measured, a second, larger, reactor was used (volume 57.5 cm³). This was designed in such a way that a metal liner could be inserted inside and a metal sample could be suspended from one arm of a C. I. Mark II microbalance near the nozzle of the jet.

Reactant gases (obtained in the highest possible purity from B.O.C.) were mixed at measured flow rates and taken to the reactor, which was maintained at a pre-set temperature. The products of reaction were passed through a glass wool filter to an on-line gas chromatographic analyzer, where the analysis was carried out to reproducibility ($\pm 3\%$).

The most complex experiments involved the measurements of gas yields and of carbon deposited. In these cases a circular piece of foil was suspended from the arm of the microbalance by a silica suspension, and a larger piece of metal was cut, bent and inserted in the reactor as a liner.

3. RESULTS

Data, intended for comparison with the mathematical model, was

obtained using pure ethane or a mixture of ethane and hydrogen. The residence time, calculated in terms of the flow of inlet gas, was varied between 0 and 13 seconds, which covers the range of industrial interest (7). Typical product yields are presented graphically in figures 1, 2 and 3.

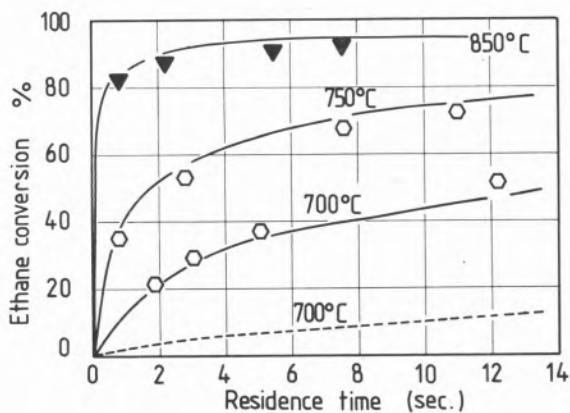


Fig. 1

Comparison of model prediction and experiments. Open symbols: pure initial ethane. Closed symbols: 54.8% of ethane in hydrogen. Broken lines: model with initial parameters

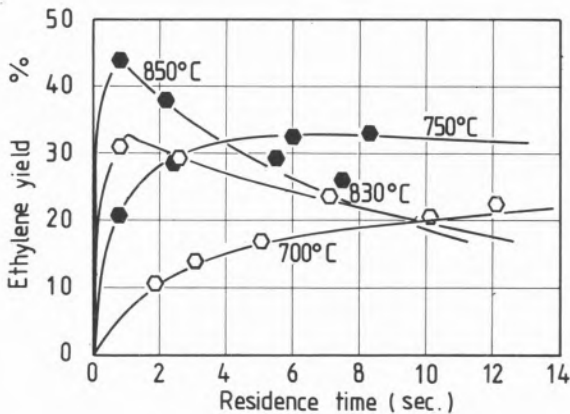


Fig. 2

Comparison of model predictions and experiments. Open symbols: pure initial ethane. Closed symbols: 54.8% of ethane in hydrogen in feed. Lines: computer model prediction

Investigation of the inter-relation between gaseous products and carbon formation was carried out using propane as the main reactant. Gas product spectra using different materials lining the reactor walls are shown in figure 4: no significant differences were observed in the products compositions, indicating the lack of sensitivity of gas compositions with respect to the nature of the wall. Measurements of rates of carbon deposition was carried out in two ways. In the first, a fresh sample of the same metal was hung from the microbalance, and the weight uptake recorded as a function of time on line (figure 5).

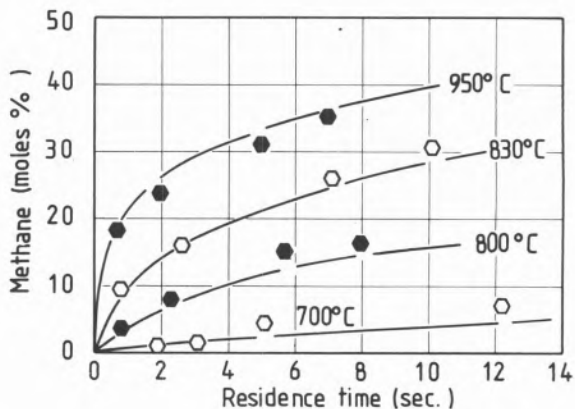


Fig. 3

Comparison of model predictions and experiments. Open symbols: pure initial ethane. Closed symbols: 54.8% of ethane in hydrogen in the feed. Lines: computer predictions

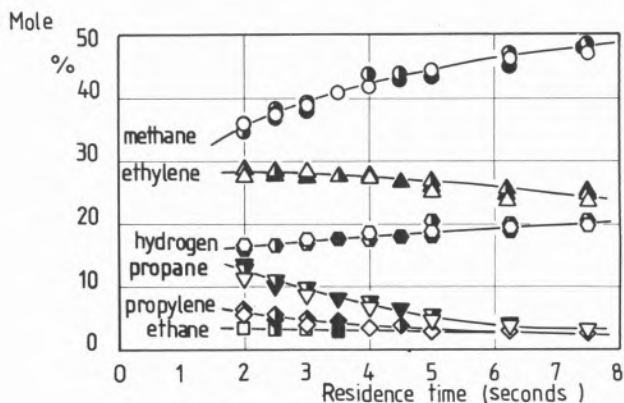


Fig. 4

Effect of different material liners on the product gas composition during the pyrolysis of propane. Open symbols: copper liner. Half closed symbols: nickel liner. Closed symbols: iron liner

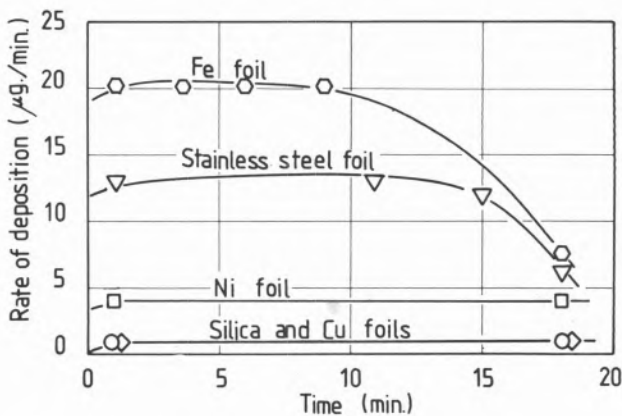


Fig. 5

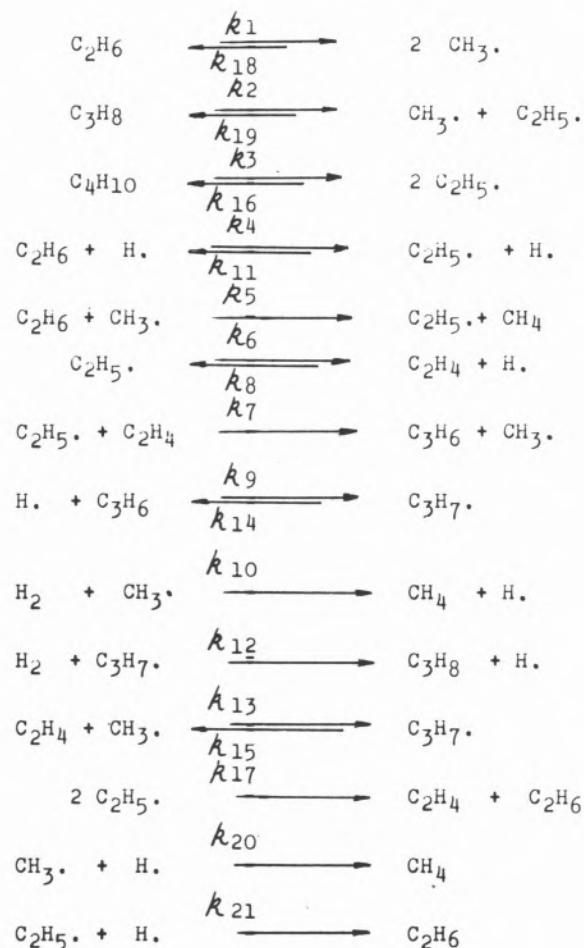
Effect of the nature of the sample collection foil on the rate of carbon deposition. Pyrolysis of propane at 810°C, 2 seconds residence time

4. DISCUSSION

4.1. MATHEMATICAL MODELLING OF GAS PRODUCT COMPOSITION

Inspection of the literature (1, 2, 3, 9, 10) allowed the generation of a plausible series of reactions, as shown in Scheme 1; kinetic

SCHEME 1
The free radical reaction model



parameters, again obtained from the literature, are given in table 1. As a first step, the set of kinetic equations coupled together with the multicomponent mass balance of ideal continuous reactors, gave a model that was solved to predict product composition. Detailed account of the mathematical technique of solution of free radical models has been presented elsewhere (7).

As can be seen in figure 1 (broken line), this procedure gave some error between the predicted and measured gas conversions. As a result of this, attention was focused on upgrading the kinetic parameters, as these are known to the subject to error. A regression technique, based on the Gauss-Seidel method for algebraic models

Table 1
Parameters of the model

Constant	Literature value	Source	After regression	Activation energy
i	log Ai		log Ai	Ei
1	16.79	(3)	16.63	86.0
2	18.2	(9)	18.26	85.0
3	17.9	(2)	17.9	86.3
4	12.58	(3)	15.28	7.0
5	11.40	(3)	8.92	10.8
6	14.72	(3)	15.87	40.8
7	9.6	(2)	11.52	19.0
8	13.73	(3)	15.91	5.4
9	10.79	(10)	10.79	4.5
10	11.28	(3)	11.28	9.5
11	12.25	(3)	10.43	11.4
12	9.0	(9)	9.0	8.0
13	8.0	(10)	8.0	7.0
14	14.41	(10)	14.41	39.5
15	11.70	(10)	11.70	25.0
16	13.78	(3)	13.96	0.0
17	13.0	(3)	13.0	0.0
18	13.84	(3)	13.84	0.0
19	13.84	(3)	14.13	0.0
20	8.0	(10)	8.0	0.0
21	12.0	(10)	12.0	0.0

(8) was used to obtain upgraded values of the kinetic parameters (table 1). Solution of the model using these parameters gave more accurate predictions as shown in figure 1, 2 and 3 for pyrolysis and hydrogenolysis.

Inspection of literature and updated kinetic parameters summarised in table 2 shows that the new values are near to those previously reported. Also, the calculated standard deviation between the model

Table 2
Comparison of the parameters obtained with literature values

Constant	Log Ai (regression)	Log Ai (literature)
1	16.63	16.29 (12), 16.70 (2)
2	18.26	18.2 (9)
4	15.27	14.32 (11)
5	8.91	12.2 (9), 8.5 (2)
6	15.87	14.0 (9), 14.72 (3)
7	11.52	9.6 (2), 12.8 (11)
8	15.91	14.1 (9), 13.8 (11)
11	10.43	11.7 (9)
16	13.96	12.88 (11), 13.78 (3)
19	14.13	13.4 (11), 13.85 (3)

predictions and the experimental results (4 %) is of the same order of magnitude as the experimental error (3 %). As a result, it can be seen that experimental results can be explained by a free-radicals homogeneous kinetic model.

Further proof that heterogeneous interactions do not play a significant role on the major gas reactions is given experimentally in figure 4, where composition differences amongst results obtained using different metal liners are well within the experimental error.

4.2. CARBON FORMATION

Inspection of the results summarised in figures 5 and 6 shows that this conclusion cannot be extended to the formation of carbon in the system. From figures 5 and 6 it can be seen that, in all cases the nature of the surface is affecting the rate of carbon formation, even when the surface that is being changed is physically separated from the surface on which carbon is being deposited (figure 6).

In that the chemical nature of the surface affects carbon formation, the shapes of the curves shown in figures 5 and 6 are not

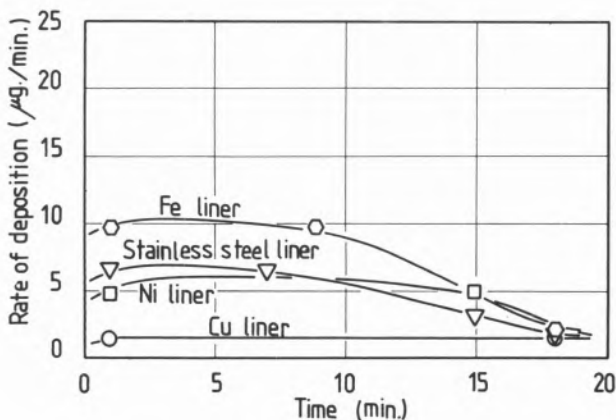


Fig. 6

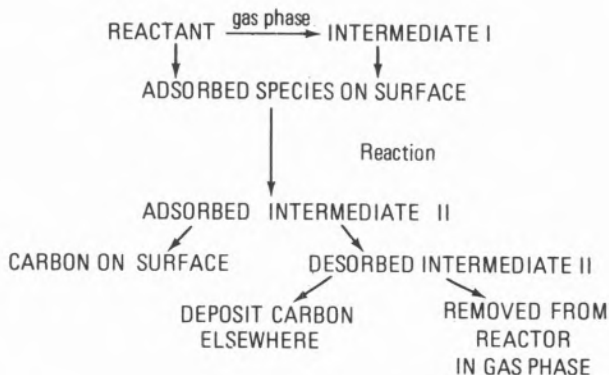
Effect of reactor wall lining material on the rate of carbon deposition on a copper foil. Pyrolysis of propane at 810 °C, 2 seconds residence time

unexpected. At the start of a reaction, the metal surfaces will be carbon-free, and reactions leading to initial carbon will be dependent on the nature of the original surface. As the reactions proceed, the metal will become covered with carbon and the reactions leading to more carbon will be dependent on the new surface. The rate of production of more carbon should then be asymptotic to the same value — that for carbon deposition on a carbon surface. The observation that all surfaces were encapsulated with ordered carbon at the end of the experiment is entirely in agreement with this.

The fact that changes in the rate of carbon production do not accompany changes in the gas phase product spectrum is not unexpected. Calculation of yields show that the production of carbon is a minor reaction, and the effect of its formation on the overall mass balance is below the level of detection of gas chromatography.

Perhaps the most acceptable explanation of the fact that gas phase products are produced by a free-radicals gas phase reaction, while carbon production is influenced by the surface, lies in the suggestion

that there are two concurrent processes occurring in the reactor, which may or may not interact. One of the processes is a free-radical reaction network as in Scheme 1; this is apparently independent of the surface. The other processes involves adsorption of a reactant or an intermediate on a surface, reaction to produce a carbon forming intermediate which may or may not desorb, followed by deposition of carbon elsewhere in the reactor.



The exact nature of these intermediates is open to question, although they are probably polynuclear aromatics. However, it is obvious that the extent of reaction on the surface, or even the nature of intermediate II, will depend on the chemical nature of the surface, as has been observed.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge, with gratitude, generous financial assistance from Air Products and Chemicals Inc. and a grant to A.L.C. from the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Republica Argentina.

REFERENCES

1. HERRIOT, G. E., R. E. ECKERT and L. F. ALBRIGHT, A. I. Ch. E. Journal 18, 84 (1972).
2. PACEY, P. D. and PURNELL, J. H., I. E. C. Fundam. 11, 233 (1972).
3. SNOW, R. H., The Journal of Physical Chemistry 70, 2780 (1966).
4. BUSH, S. F., Trans. Inst. Chem. Engrs. 47, T59 (1966).
5. MULCAHY, M. F. R., «Gas Kinetics», Thomas Nelson & Sons, London, 1973.
6. THOMPSON, B. H. and T. C. BROOKS, «The production of methane by thermal hydrogenation of hydrocarbon oils». Presented to the 165th A.C.S. National Meeting, Dallas, April, 1973.
7. LA CAVA, A. I., «Computer modelling and parameters estimation for ethane pyrolysis in the presence of hydrogen in a jet-stirred tank reactor». Thesis submitted for the M. Sc. Degree of the University of London, Imperial College, 1974.
8. SEINFELD, J. H., Industrial and Engineering Chemistry 62, 32 (1970).
9. KUNUGI T., T. SAKAI, K. SOMA and Y. SASAKI, Ind. Eng. Chem. Fundam. 9, 314 (1970).
10. BLACKEMORE, J. E. and CORCORAN W. H., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Dev. 8, 206 (1969).
11. RATAJCZAK and TROTMAN-DICKENSON A. F., «Supplementary tables of bimolecular gas reactions», Cardiff, University of Wales Institute of Science and Technology, 1967.
12. LEATHARD D. A. and J. H. PURNELL, Ann. Rev. Phys. Chem. 21, 197 (1970).

RESUMEN

Se han realizado estudios de la pirólisis de hidrocarburos ligeros en presencia y ausencia de hidrógeno inicial a temperaturas en el rango de 700 a 950 °C. La comparación entre las predicciones de modelos matemáticos y los resultados experimentales han mostrado que el espectro de productos de reacción en la fase gaseosa puede ser explicado por un esquema complejo de reacción basado en reacciones homogéneas de radicales libres, sin considerar ninguna interacción con las superficies. Este hecho ha sido confirmado por posteriores experimentos. La formación de carbón, por otra parte, es afectada por la naturaleza y actividad catalítica de las paredes del reactor.

DISCUSSION

J. L. FIGUEIREDO: I would like to know if your results refer only to the high temperature region (higher than 700 °C). You are reporting a rate of carbon formation on Fe higher than on Ni, and this is in fact the opposite to what happens at lower temperatures, where carbon deposition is catalytic (Cf. L. Lobo, D. L. Trimm, J. Figueiredo, Proc. 5th Int. Congr. Catal., Palm Beach, 1972).

A. LA CAVA: Yes, we worked at the high temperature region.

L. S. LOBO*

D. L. TRIMM

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

MICROSTRUCTURE OF DEPOSITS FORMED ON IRON BY THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF BUTENE

MICROESTRUTURA DE DEPÓSITOS FORMADOS SOBRE FERRO PELA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE BUTENO

The microstructure of deposits formed on iron foils by the catalytic decomposition of cis-2-butene at 550-615 °C was studied by scanning and transmission microscopy and by electron diffraction.

Growth takes place mainly in columnar form in restricted areas, but whiskers and platelet deposits were also observed. The deposit remaining after etching out the substrate by HCl, consisted mainly of polycrystalline graphite but a few apparently unreported new phases are also observed, which are tentatively suggested to be intermediate iron carbides.

1. INTRODUCTION

The process of carbon formation from carbon monoxide on iron has been widely studied (1-7). The interest of these studies is related to the search for good Fischer-Tropsch catalysts (2), the need to minimise «carbon transport» in high temperature nuclear reactors (4) and the inconvenience of carbon formation in ceramic furnaces (8). However, the actual mechanism of carbon formation has been a point of controversy, in particular as to the nature of the actual catalyst. Either iron carbides (4, 5, 7) or iron oxides (6) could be important in the process.

Carbon formation from hydrocarbons has been less studied (9-15), but a detailed kinetic study (15) shows many similarities among the various catalytic carbon deposition processes. The kinetics show, in general, the following pattern: the reaction accelerates initially and then decelerates; in the absence of hydrogen only a very slow deposition is observed; the rate of reaction increases with temperature up to a certain value and decreases above that value. The validity to the case of iron of a previously proposed mechanism for the deposition on nickel (16, 17), has been discussed (15).

The rates of deposition on iron are lower than on cobalt and much lower than that on nickel (15, 16). The relative rates of activity may be related with the relative stability of the carbides (15), but the activity is also found to vary with the crystal face of the metal surface exposed (1): high index faces are usually more active. The mode of pre-treatment of the metal may also influence the initial deposition rates considerably (16-18).

The present paper reports preliminary studies of the morphology and microstructure of deposits formed in experiments designed to elucidate the kinetics of carbon formation from light hydrocarbons on iron.

2. EXPERIMENTAL

High purity polycrystalline iron foils were used throughout this work (2N7, Metals Research Ltd.). The procedure for the carbon deposition experiments has been described previously (15, 16). The gas used here was cis-2-butene supplied by the Matheson Co. (99% purity or better).

The morphology of the deposit formed was observed under the optical microscope (Olympus - N Tr), the electron microscope (JEM - 7) and the stereoscan electron microscope (Cambridge MK 11 A). With the optical microscope, dark field illumination was found useful. Specimens for transmission electron microscopy were prepared by covering a piece of the sample foil with an amorphous carbon layer (about 250 Å thick) in a High Vacuum Coating Unit MICRO BA 3 (BALZERS). The metal foil was subsequently etched out by conc. HCl. For observation under the stereoscan electron microscope the foils were only stuck to the specimen stub by a conductive glue. Low voltage (10 kV) had to be used with the thinner deposits in order to get a good contrast between covered and uncovered areas.

The microstructure of the deposits was analysed by electron diffraction (JEM-7 electron microscope).

* Present address: Universidade Nova de Lisboa, Av. da República, 65, Lisboa, PORTUGAL

3. RESULTS

3.1. EARLY STAGES OF DEPOSITION

The stereoscan electron microscopy (SEM) photograph shown in figure 1 depicts the morphology of the deposit observed initially in the absence of hydrogen. Thinner regions could be observed by transmission electron microscopy (TEM) after dissolution of the metal substrate, as shown in figure 2. There seems to be a tendency to hexagonal morphology, resembling deposits obtained on Ni and Co from CO (21). Electron diffraction revealed, in general, that the deposit was polycrystalline graphite, occasionally showing preferred orientation of the *c* axis.

Another phase (phase S) was observed several times, associated either with regions as shown in figure 3a or in acicular form, as shown in figure 4a. The diffraction patterns are shown in figure 3b and 4b, and the preferred orientation of the crystals is reflected in the latter case. The similarity of the calculated *d*-spacings with those of the mineral priderite (ASTM card 6-0296) was of great help in indexing the rings (table 1). It has been calculated (22) that this phase has a body centered tetragonal cell with the dimensions $a = 10.23 \text{ \AA}$ and $c = 2.96 \text{ \AA}$.

In the presence of hydrogen, nucleation seems to be widespread (figure 5). Disruption of the metal surface is observed, indicating that carbon formation or carburization is taking place in the bulk of the metal, possibly at grain boundaries.

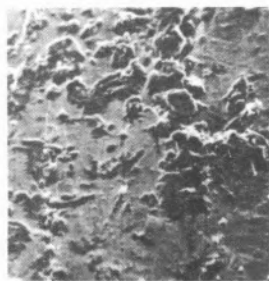


Fig. 1

Light deposit formed on an iron foil from *cis*-2-butene, (SEM $\times 1,700$). Temperature, $T = 595 \text{ }^\circ\text{C}$; Butene pressure, $P_B = 147 \text{ torr}$; weight of the deposit, $w = 25 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$; duration of the deposition, $t = 20 \text{ mins}$

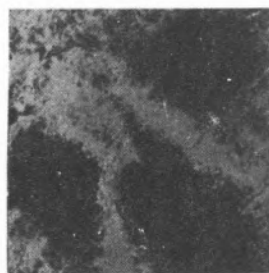


Fig. 2

Same deposit shown in figure 1 (TEM $\times 5,000$)

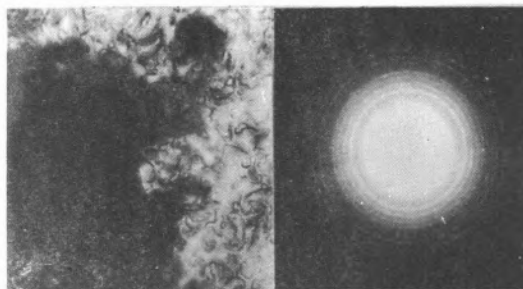


Fig. 3

- a) Microphotograph of the so called phase S (TEM $\times 46,000$).
b) Selected area diffraction pattern (SADP) of the area shown in figure 3a)

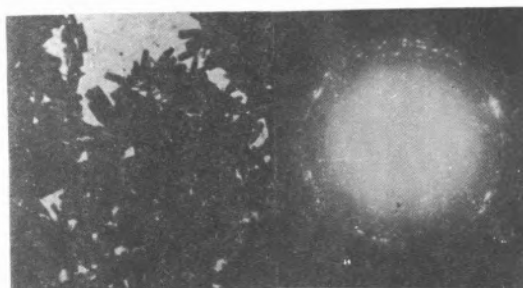


Fig. 4

- a) Microphotograph showing acicular crystals of phase S (TEM $\times 3,700$).
b) SADP of the crystals shown in figure 4a

Table 1

Observed *d*-spacings for phase S and calculated values from the tetragonal cell $a = 10.23 \text{ \AA}$, $c = 2.96 \text{ \AA}$. *d*-spacing for priderite (ASTM card 6-0296) are also given

Interlayer spacings, \AA			h k l	Priderite <i>d</i> , \AA
Fig. 3b	Fig. 4b	Calculated		
7.26	7.20	7.23	110	7.14
5.24	5.12	5.12	200	5.05
	3.59	3.59	220	3.58
3.23	3.20	3.23	310	3.20
2.50	2.47	2.48	211	2.47
2.23	2.23	2.23	301	2.23
2.05	2.05	2.05	321	2.04
1.90	1.89	1.90	411	1.89
1.71	1.72	1.71	600	1.69
1.60	1.59	1.61/1.57	521/620	1.59
1.48	1.47	1.48	002	1.48
1.41	1.40	1.41	640/541	1.40
1.35	1.37	1.35/1.36	312/631	1.35

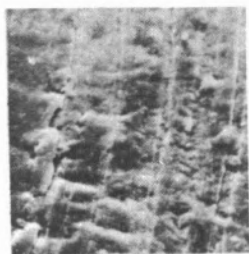


Fig. 5

Microphotograph of an iron foil after deposition from a *cis*-2-butene and hydrogen pressure (SEM x 3,800). $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_B = 100\text{ torr}$; $P_{H_2} = 30\text{ torr}$.

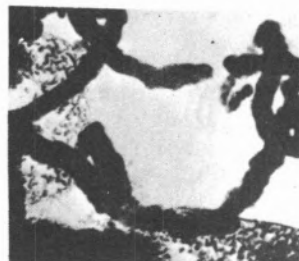


Fig. 8

Detail of a whisker of the deposit shown in figure 6 (TEM x 25,000)

3.2. LATER STAGES OF DEPOSITION

In the absence of hydrogen, the deposits grow in restricted areas, forming columns and other shapes as shown in figure 6. Whiskers are seen to grow occasionally from the top of agglomerates and columns (figure 7). Their diameters are between 0.2 and 0.4 μm , and they have a total length of the order of 10 μm .

In general, the deposits were too thick for TEM observation, with the exception of whiskers (figure 8), thin platelets, and details such

as the base of the columns. The whiskers appear to be very similar to those observed by Walker et al. (6, 21), while the base of the columns seemed to be associated with spiky growth.

Apart from the polycrystalline graphite, a few spotty electron diffraction patterns were also observed. Calculated *d*-spacings of two patterns, referred to as phases R and T, are listed in table 2 and compared with previously reported carbides with similar spacings. Identification is not obvious but phase T *d*-spacings can be derived from an orthorhombic cell of dimensions $a = 8.92\text{ \AA}$, $b = 5.00\text{ \AA}$ and $c = 13.20\text{ \AA}$.

It should be pointed out that, under the conditions of sample preparation for TEM used here, not only the metal but also low carbon carbides are dissolved away.



Fig. 6

Heavy deposit formed on iron from *cis*-2-butene (SEM x 1,800). $T = 615\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_B = 150\text{ torr}$; $w = 400\text{ }\mu\text{g}$; $t = 220\text{ mins}$

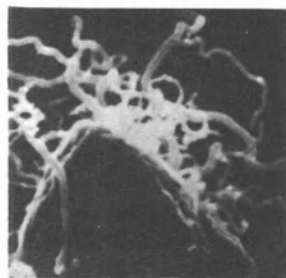


Fig. 7

Whiskers grown from the top of a column (SEM x 8,800). $T = 550 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_B = 150\text{ torr}$; $w = 350\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$; $t = 220\text{ mins}$

Table 2

Comparison of observed *d*-spacings for phases R and T as well as some previously reported iron carbides

This work		RENSHAW et al. (6)	RUSTON et al. (5)	ASTM	HERBSTEIN (20)
R	T	Δ	FeC	FeC	Fe ₃ C
			Fe ₇ C ₃ ?		Fe ₇ C ₃
	4.46		4.53		
4.41	4.36	4.38		4.56	
		4.17	3.87	3.86	
		3.66			
			3.52	3.56	
			3.38		
			2.67		
	2.53	2.56	2.53	2.50	2.54
	2.49				2.38
	2.23	2.23			2.26
2.21	2.18	2.19	2.22	2.20	2.20
			2.15	2.10	2.10
				2.08	2.06
			2.02		2.02
2.01				2.01	2.019
			1.895	1.95	1.989
			1.865	1.87	1.895
1.835		1.83		1.85	1.82

4. DISCUSSION

Considerable effort has been made over the years to understand the mechanism of carbon formation from CO disproportionation over

iron and there is still no agreement even on the nature of the active catalytic species (5, 6). Deposition from hydrocarbons may be basically different, but, if carbon atoms are involved, the same solid phase reactions and a similar mechanism for growth may be expected.

In both cases, any solid phases observed may be active catalysts, or may be only intermediates or by-products. In the present work, more unreported phases have added to the list of possible carbide structures (see table 3). The nature and composition of phases S and

Table 3

Comparison of the phases S and T with the various known or proposed iron carbides (23, 24)

N.º	Phase	Crystal system	Cell dimensions		
			a	b	c
1	Ferrite	B C C	2.86	—	—
2	γ -Fe	F C C	3.56 - 3.60	—	—
3	Martensite	tetragonal, b c	2.85	—	2.86 - 3.10
4	ϵ -Fe ₃ C	H C P	2.73	—	4.33
5	Fe ₃ C	Orthorhombic	4.52	5.09	6.74
6	Fe ₂ C	H C P	2.755	—	4.349
7	Fe-C	Orthohexagonal	4.3	2.5	6.7
8	(Fe ₂ -C)	Monoclinic	2.794	2.794	4.360
9	Fe ₇ C ₃	Hexagonal	6.882	—	4.540
10	Fe ₂₀ C ₉	Orthohexagonal	9.04	15.66	7.92
11	Fe ₂₄ C	Monoclinic	11.56	4.573	5.058
12	Fe-C	Orthorhombic	3.82	4.72	12.5
13	Fe-C	Hexagonal	6.27	—	21.4
14	Fe-C	Cubic	3.87	—	—
15	Fe-C	Monoclinic	2.79	—	4.36
16	Phase S	tetragonal, b c	10.23	—	2.96
17	Phase T	Orthohexagonal, bc	8.92	5.00	13.20

T are not known but it is unlikely that they are oxides, in view of the reducing atmosphere prevailing under reaction conditions. It is worthwhile comparing the crystal symmetry and cell dimensions with the numerous iron carbides that are well known or have been proposed (table 3). Phase T is seen to be related to cementite, having a cell with the same symmetry, with double a and c dimensions and with the same b dimension: this infers a cell four times as large as cementite. Similarly, phase S is related to α -iron and to martensite, although having approximately treble a and b dimensions. One satisfactory suggestion is that the concept of superlattices may be the key to the structure of these S and T phases, with the carbon atoms occupying selected octahedral interstices, as in the case of martensite. Further discussion of this point depends on more evidence from crystallography and is outside the scope of this paper. The mechanism based on γ -Fe₂O₃ (spinel structure) put forward by Walker et al. (6) does not apply to the case of hydrocarbons, where dehydrogenation or hydrogenolysis is involved. In addition, the decline of the rate above 600 °C, advanced as proof of the oxide intermediate, is also observed for the deposition from hydrocarbons (15-17), an observation that casts some doubts on the validity of the oxide mechanism. Possibly, intermediate metastable carbides

play a similar role in the context of a previously proposed mechanism (15-17).

The present work must be regarded as an exploratory survey. A careful study should consider the effects of pre-treatment, temperature, pressure, gas composition, etc. Observation under reaction conditions would be of interest in that active phases may decompose on cooling. However, as a result of the present work, it is possible to eliminate some alternatives, and to define more closely the questions that need to be posed in a full study.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge, with gratitude, helpful discussions with Dr. G. Parry.

REFERENCES

1. KEHRER V. J. and LEIDHEISER H., J. Phys. Chem. 58, 550 (1954).
2. HOFER L. J. E., in «Catalysis», vol. IV, ed. Emmett, Reinhold, 1956.
3. WALKER P. L., RAKSZAWSKI J. F. and IMPERIAL G. R., J. Phys. Chem. 63, 133 (1959).
4. EVERETT M. R., KINSEY D. V. and ROMBERG E., «Chemistry and Physics of Carbon», vol. 3 (1968).
5. RUSTON W. R., WARZEE M., HENNANT J. and WATY J., Carbon 7, 47 (1969).
6. RENSCHAW G. D., ROSCOE C. and WALKER P. L., J. Cat. 18, 164 (1970).
7. BOEHM H. P., Carbon 11, 583 (1973).
8. BERRY T. F., AMES R. N. and SNOW R. B., J. Am. Ceram. Soc. 39, 308 (1956).
9. TAMAI Y., NISHIYAMA Y. and TAKAHASHI M., Carbon 6, 593 (1968).
10. TAMAI Y., NISHIYAMA Y. and TAKAHASHI M., Carbon 7, 209 (1969).
11. ROBERTSON S. D., Carbon 8, 365 (1970).
12. ROBERTSON S. D., Carbon 10, 221 (1972).
13. BAKER R. T. R., HARRIS P. S., THOMAS R. B. and WAITR R. J., J. Cat. 30, 86 (1973).
14. EVANS E. L., THOMAS J. M., THROWER P. A. and WALKER P. L., Carbon 11, 441 (1973).
15. BERNARDO C. and LOBO L. S., in press.
16. LOBO L. S., FIGUEIREDO J. L. and TRIMM D. L., Proc. V Internat. Congr. Cat., Miami, 1972.
17. BERNARDO C. and LOBO L. S., J. Cat. 37, 267 (1975).
18. LOBO L. S. and TRIMM D. L., J. Cat. 29, 15 (1973).

19. LOBO L. S. and TRIMM D. L., in press.
20. HERBSTEIN
21. RENSHAW G. D., ROSCOE C. and WALKER P. L., J. Cat. 22, 394 (1971).
22. ANDREWS K. W. et al., «Interpretation of Electron Diffraction Patterns», ed. Hilger and Watts, London, 1967.
23. ASTM, X-Ray Powder Diffraction File.
24. HANSEN M., «Constitution of Binary Alloys», and supplements (1955, 1965, 1969).

RESUMO

Estudou-se a microestrutura de depósitos formados em folhas de ferro pela decomposição catalítica de cis-2-buteno a 550 - 615 °C, usando microscopia de «scanning» e de transmissão, e difracção electrónica.

O crescimento do depósito ocorre em zonas restritas e principalmente sob a forma colunar, mas foram observados também filamentos e placas finas.

O depósito restante depois de dissolvido o substrato com HCl consistiu principalmente em grafite policristalina, mas algumas fases novas, e aparentemente não descritas na literatura, também foram observadas, as quais tentativamente se identificam como carbetos de ferro de composição intermédia.

C. A. BERNARDO*

L. S. LOBO**

* Department of Chemical Engineering
Imperial College
London SW7 (on leave from Univ. do Minho, Portugal)

** Universidade Nova de Lisboa
Av. da República, 65, 1.
Lisboa
PORTUGAL

KINETICS OF CARBON FORMATION FROM ACETYLENE AND 1-BUTENE ON IRON

CINÉTICA DA FORMAÇÃO DE CARBONO SOBRE FERRO, A PARTIR DE ACETILENO E 1-BUTENO

The microstructure of deposits formed on iron foils by the catalytic decomposition of cis-2-butene at 550-615 °C was studied by scanning and transmission microscopy and by electron diffraction.

Growth takes place mainly in columnar form in restricted areas, but whiskers and platelet deposits were also observed. The deposit remaining after etching out the substrate by HCl, consisted mainly of polycrystalline graphite but a few apparently unreported new phases are also observed, which are tentatively suggested to be intermediate iron carbides.

1. INTRODUCTION

Silver is the unique metal to catalyze epoxidation of ethylene. Commercial catalysts, however, usually contain varying amounts of an additive, most commonly an alkaline earth compound, which is expected to improve activity and/or selectivity. Although a great number of papers dealing with the subject have been published in the past 35 years, there are only some guiding principles as to the mechanism of the oxidation processes which are generally accepted. The problems encountered and the crucial questions to be resolved include: the chemical composition as well as the configuration and the physical properties of the actual catalyst matrices under nonreactive and reactive conditions for «pure» silver and compound catalysts; the catalyst stability with respect to activity and selectivity; the kind of chemisorbed species and their relative amounts including both reactants and products; the mechanism of the action of additives to silver to enhance activity and/or selectivity; and the mechanism and kinetics according to which ethylene, chemisorbed or impinging from the gas phase, reacts with either of the chemisorbed oxygen species, i. e. atomic or molecular, resulting in epoxidation and total combustion.

Due to the high exothermicity of the oxidation reactions, accurate activity, selectivity and rate data must be generated in a strictly gradientless reactor.

2. PREPARATION

Both «pure» silver catalysts and catalysts modified by addition of 2-10 mole % of an alkaline earth compound (essentially peroxides) have been investigated. The catalyst components AgO and AgO + peroxide (typically BaO₂), resp., are homogenized in dry alcohol or acetone and then sprayed as a thin layer (about 0,1 mm) over both sides of 7 x 3 cm sheets of silver (this set being employed for activity, selectivity and rate studies) or over 2 cm diameter silver discs (used for the contact potential and desorption studies as well as for scanning electron microscopy). Different from other investigations, no alien carrier material has been used. 14 to 18 silver sheets are arranged in either a gradientless flow type or continuous stirred tank reactor. Conditioning of the raw catalysts (sheet or discs) is done in a continuous stream of air/ethylene (corresponding to the standard feed of composition $x_{O_2}^0 = 0,20$; $x_E^0 = 0,03 - 0,05$; balance to 1 being N₂) at 300 °C for 15 to 45 hrs.

3. CHEMICAL COMPOSITION, CONFIGURATION AND PHYSICAL PROPERTIES

From chemical analysis, thermogravimetric and X-ray studies as well as scanning electron microscopy the AgO - component during conditioning was shown to decompose into metallic silver forming a spongy network of interlaced rods and lumps the size of them being very sensitive to temperature. At 300 °C the mean diameter of the metal rods is about 2,5 μm, (1), (2). The BET surface area varies from 0,3 to 0,5 m²/g depending on preparation details. With compound catalysts the alkaline earth additive during conditioning quantitatively transforms into the respective carbonate of markedly increased BET surface area (an average of 32 m²/g was found for BaO₂ → BaCO₃). As revealed from scanning electron microscopy the forming carbonate is covering the underlying silver matrix by a

at fixed temperature (550 °C) and hydrogen pressure (100 torr) and various acetylene pressures are presented in fig. 3.

As in the case of nickel, an acceleration of the rate is followed by a deceleration. However, the maximum rates observed on iron are 10 to 20 times lower.

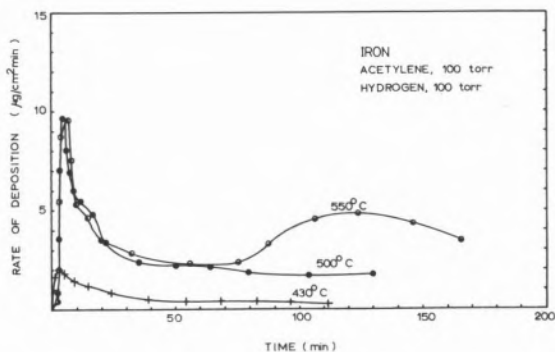


Fig. 1

Carbon deposition on iron from 100 torr acetylene/100 torr hydrogen mixtures at various temperatures. Rate of deposition vs. reaction time

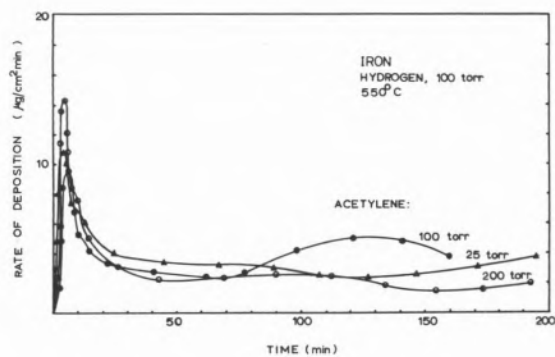


Fig. 2

Carbon deposition on iron from 100 torr acetylene at 550 °C and various hydrogen pressures. Rate of deposition vs. reaction time

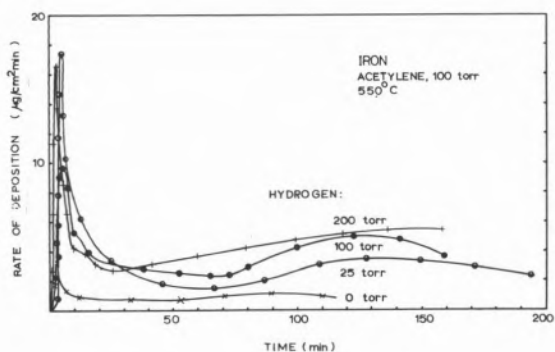


Fig. 3

Carbon deposition on iron from various acetylene pressures with 100 torr hydrogen at 550 °C. Rate of deposition vs. reaction time

The effect of temperature is important below 500 °C, but is only slight in the range 500-550 °C (fig. 1). Hydrogen plays a very important role in the process, but increasing the pressure above a certain value (25 torr) seems to have little effect on the rate (fig. 2). This should be compared with cobalt (12) where the effect is much more pronounced. The influence of acetylene pressure on the rate seems to be weak (fig. 3).

3.1.2. ACTIVATION ENERGY

The reaction rate increases continuously with temperature up to 650 °C at least. There seems to be no maximum in rate at intermediate temperatures in this system. A stable steady state of deposition is difficult to obtain. In fact, the activation energies estimated from runs in which the temperature had been decreased were usually higher (24 kcal/mole) than when it had been increased (21 kcal/mole), probably showing that a progressive deactivation was taking place.

3.1.3. ORDERS OF REACTION

Orders of reaction with respect to both acetylene and hydrogen were determined under batch or flow steady state conditions (table 1). The values observed are in good agreement with the other systems. In fact, orders are close to zero at low temperatures and close to one at high temperatures. This is to be expected if the surface coverage decreases with increasing temperatures.

Table 1

Carbon deposition from acetylene on iron: orders with respect to both gases under different experimental conditions

TEMPERATURE (°C)		PRESSURES (torr)					CONDITIONS
		25	50	100	200	300	
450	Orders	0.6	0.1	0.1	< 0		Acetylene pressure: 100 torr
550	to	1	0	0		Batch	
500	Hydrogen	0.7	0.5	0.2	0	Flow	
450	Orders	0	0	0	-		Hydrogen pressure: 100 torr
550	to	0.2	0.2	0.7	< 0	Batch	
550	Acetylene	0.3	0.6	0.2	0	Flow	

3.2. DEPOSITION FROM 1-BUTENE ON IRON

3.2.1. GENERAL FEATURES

The carbon deposition reaction follows a kinetic pattern very similar to the previous cases (fig. 4). The presence of hydrogen is necessary for any appreciable deposition to be observed. However, if hydrogen is admitted prior to the hydrocarbon, the reaction is inhibited. A minimum ratio of hydrogen to hydrocarbon of about 1 is necessary to develop the fast carbon formation process. This is similar to what is observed on nickel (13) and cobalt (12).

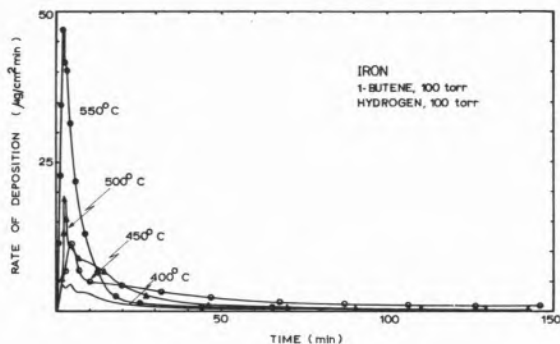


Fig. 4

Carbon deposition on iron from 100 torr 1-butene/100 torr hydrogen mixtures at various temperatures. Rate of deposition vs. reaction time.

3.2.2. ACTIVATION ENERGY

The activation energy evaluated in single experiments gives a consistent value of value of 45 ± 1 kcal/mole (fig. 5). Evaluation of the temperature dependence from the curves in fig. 1 gives values of 10 to 15 kcal/mole. This figure is of course influenced by the history of each run, and does not reflect a pure temperature effect.

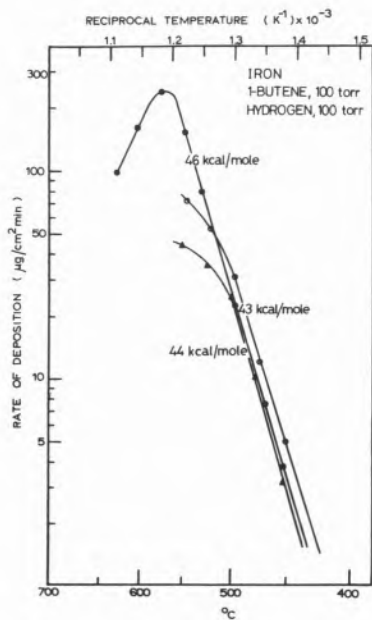


Fig. 5

Arrhenius plots for the deposition of carbon on iron from 100 torr 1-butene/100 torr hydrogen mixtures

3.2.3. ORDERS OF REACTION

The orders of reaction were determined at 500 °C. Provided a minimum hydrogen to hydrocarbon ratio of about 1 is used, zero

orders were observed both to 1-butene and hydrogen in the range 25 to 200 torr.

The admission of air to the system had no effect on the rate up to 25 torr, and only a moderately inhibiting effect at higher pressures.

4. DISCUSSION

Carbon deposition from unsaturated hydrocarbons on iron was found to exhibit a kinetic pattern similar to the reaction on nickel. However, three main differences were observed:

- with acetylene, a maximum rate at an intermediate temperature (T_{max}) is not observed;
- High initial acceleration-deceleration rates were observed;
- The deposition is one or two orders of magnitude smaller.

The relative activities of nickel and iron may be related to the relative stability of their carbides. In fact cementite is quite stable, although reducible by hydrogen. This may explain the role of hydrogen, namely the low coking rates that are observed in its absence.

Moreover, comparing rates of reaction not using H_2 as a reactant may be misleading, because a secondary effect is unavoidable (3). In fact, hydrogen is being produced in the system although in the case of iron conversions are too small for any significant autocatalytic effect to take place. In the present work, measurable deposition rates were observed at 430 °C for C_2H_2/Fe in the presence of hydrogen, while Baker et al. (14) only observed deposition at 650 °C.

These authors admitted (11) carbon diffusion to be driven by a temperature gradient due to the heat of the exothermic decomposition. This does not seem to be of importance in view of the present work, where an exothermic ($C_2H_2, -\Delta H^\circ = 54$ kcal/mole at 800 °K) and an endothermic ($1-C_4H_8, -\Delta H^\circ = -5$ kcal/mole at 800 °K) decomposition were studied, showing similar behaviour. This same independence from the heat of the hydrocarbon decomposition was pointed out by Figueiredo for carbon formation on nickel (4).

It seems well established that bulk diffusion is involved in the process of carbon formation on nickel, particularly in view of recent information (21). In addition, the bulk diffusion step seems to be rate controlling at low temperatures (1-4, 18).

With iron the situation is not so clear. The activation energies are quite different for C_2H_2 and $1-C_4H_8$ and its values cannot be adjusted to the value of 32 kcal for the activation energy for diffusion (29), even considering the small correcting value of 5 kcal (32). Also, the shape of the deposition curves (figs. 1, 2, 3, 4) does not reflect a true steady-state situation. The existence of stable carbides of iron at these temperatures suggests that various solid phases may be involved, as found in carbon formation from CO (5,6). The low rate of carbon deposition on iron may be more a consequence of surface carburization than low catalytic activity.

The present kinetic studies were complemented by a preliminary study of the microstructure of the deposits formed. This is presented in a separate paper (20).

A similar study of the process of carbon formation on cobalt has now been completed and will be published elsewhere, together with an overall discussion of the process of carbon formation on Fe, Co and Ni.

REFERENCES

1. LOBO, S. L., TRIMM, D. L. and FIGUEIREDO, J. L., Proc. Int. Cong. Catal. 5th p. 1125 (1972).
2. BAKER, R. T. K., BARBER, M. A., FEATES, F. S., HARRIS, P. S. and WAITE, R. J., J. Catal. 26, 51 (1972).
3. BERNARDO, C. A. and LOBO, S. L., J. Catal. 37, 267 (1975).
4. FIGUEIREDO, J. L., Ph. D. Thesis, University of London, 1975.
5. RENSHAW, G. D., ROSCOE, C. and WALKER, P. L., J. Catal. 18, 164 (1970).
6. EVERETT, M. R., KINSEY, D. V. and ROMBERG, E., Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 3, p. 289 (1968).
7. PODGURSKY, H. H., KUMMER, J. T., DE WITT, T. W. and EMMET, P. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 5382 (1950).
8. TAMAI, Y., NISHIYAMA, Y. and TAKAHASHI, M., Carbon, 6, 593 (1968).
9. TAMAI, Y., NISHIYAMA, Y., and TAKAHASHI, M., Carbon, 7, 209 (1969).
10. ROBERTSON, S. D., Nature, 221, 1044 (1969).
11. BAKER, R. T. K., GADSBY, G. R., THOMAS, R. B. and WAITE, R. J., Carbon, 13, 211 (1975).
12. BERNARDO, C. A., and LOBO, L. S., to be published.
13. LOBO, S. L., and TRIMM, D. L., J. Catal., 29, 15 (1973).
14. BAKER, R. T. K., HARRIS, P. S., THOMAS, R. B. and WAITE, R. J., J. Catal., 30, 86 (1973).
15. BAKER, R. T. K., GADSBY, G. R. and TERRY, S., Carbon, 13, 245 (1975).
16. BAIRD, T., FRYER, J. R. and GRANT, B., Carbon, 12, 591 (1974).
17. EVANS, E. L., THOMAS, J. M., THROWER, P. A. and WALKER, P. L., Carbon, 11, 441 (1973).
18. BERNARDO, C. and LOBO, S. L., in preparation.
19. WADA, T., WADA, H., ELLIOT, J. F. and CHIPMAN, J., Metallurgical Transactions, 2, 2199 (1971).
20. LOBO, L. S. and TRIMM, D. L., paper presented in this symposium.

RESUMO

Na sequência de trabalho já publicado com níquel, fez-se o estudo da cinética da formação de carbono a partir de acetileno e 1-buteno em folhas de ferro usando uma microbalança de vazio e trabalhando quer com um sistema fechado quer em regime contínuo, e entre 400 e 600 °C. À semelhança de estudos anteriores foi possível observar condições de deposição em regime estacionário, uma vez passado um período transiente inicial. Nestas condições, fez-se a avaliação da energia de activação e das ordens de reacção. Contrariamente à deposição em níquel, no caso do ferro a reacção não parece ser controlada, a baixas temperaturas, pela difusão do carbono através do metal: a carburização lenta da superfície, seguida da decomposição do carvão formado, parece controlar a velocidade do processo.

J. V. SINISTERRA*
C. JIMENEZ
V. BORAU
J. M. MARINAS

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Química
Universidad Complutense de Madrid
Madrid
ESPAÑA

EL SISTEMA $\text{AlPO}_4 - \text{SiO}_2$ COMO CATALIZADOR DE CRAQUEO

II — Estudio de la desactivación en la reacción de craqueo de p - cimeno

THE $\text{AlPO}_4 - \text{SiO}_2$ SYSTEM AS CRACKING CATALYST II — Study of the deactivation in the p-cymene cracking reaction

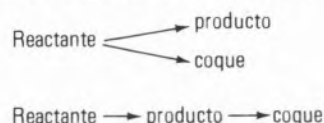
En el presente trabajo se estudia el comportamiento de diversos sistemas $\text{AlPO}_4/\text{SiO}_2$, gelificados en distintos medios, como catalizadores en la reacción de craqueo de p-cimeno. Se comparan las conversiones obtenidas con estos sistemas, con las obtenidas con ortofosfatos de aluminio puros, comprobándose que son mejores catalizadores de craqueo que éstos. Se estudia, asimismo, la resistencia a la desactivación producida por la deposición del carbón generado en el transcurso de la reacción. También se analiza la influencia del método de síntesis de estos catalizadores sobre la resistencia a la desactivación. Los valores de la conversión total, obtenidos a distintos tiempos de reacción, se ha comprobado que se ajustan perfectamente a una ecuación del tipo $X = X_0 e^{-\beta t}$.

1. INTRODUCCION

Quizá uno de los problemas mas graves con los que se enfrenta la Industria Química, es la desactivación de los catalizadores utilizados en sus procesos. Ello ha movido a los investigadores de todo el mundo a estudiar extensamente el fenómeno del envejecimiento y desactivación de los catalizadores sólidos desde los comienzos de la catálisis (1).

Dentro de estos estudios revisten especial interes aquellos que se centran en la desactivación de los catalizadores de craqueo catalítico, producida por deposición de coque generado en el transcurso de la reacción.

Por lo que se refiere a su aspecto químico, la reacción de coquización puede considerarse como un proceso en paralelo ó en serie con la reacción de craqueo de acuerdo con los esquemas :



Por ello es muy difícil asignar una cinética concreta al proceso de desactivación por deposición carbón, lo cual hace que varios autores lleguen a la conclusión de que el envenenamiento es un fenómeno específico para cada reacción (2). Las expresiones matemáticas propuestas son específicas para cada proceso y sistema. Así Blanding (3) propone una ecuación de desactivación potencial para la reacción de craqueo de G.O., mientras que Mills (4) postula una ecuación exponencial del tipo $X = X_0 e^{-\beta t}$ para el craqueo de cumeno, utilizando en ambos casos catalizadores convencionales.

Debido a la gran importancia que presenta el fenómeno en el estudio de la optimización de catalizadores para procesos de craqueo de hidrocarburos, nos hemos propuesto estudiar la desactivación del sistema $\text{AlPO}_4/\text{SiO}_2$ en la reacción de craqueo de p-cimeno, analizando la influencia del método del síntesis de estos sistemas en la resistencia al envenenamiento. En el trabajo se comparan también los sistemas anteriormente citados, con los ortofosfatos de aluminio puros, a fin de establecer los diferentes y analogías entre unos y otros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. SINTESIS DE CATALIZADORES

Se han utilizado diversos sistemas $\text{AlPO}_4/\text{SiO}_2$, obtenidos en diferentes medios, a fin de poder correlacionar dicho método de síntesis con la resistencia a la desactivación. Los procedimientos de obtención han sido descritos por los autores en la bibliografía (5).

Los sistemas E y EL han sido obtenidos en medio de óxido de etileno. El primero ha sido calcinado a 650 °C después de seco y el segundo calcinado después de ser lavado con isopropanol.

Los catalizadores P2 y PM2 han sido sintetizados en medio de óxido de propileno. El primero calcinado una vez seco y el segundo macerado con isopropanol.

Por último el F72 ha sido obtenido en medio amoniacal. Los ortofosfatos B y S han sido sintetizados en las mismas condiciones que los sistemas EL y F72 respectivamente.

La composición cuantitativa de los sistemas es 20% AlPO_4 y 80% de SiO_2 .

*Dirección actual : Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Crtra de Valldemossa, km 7,5, Palma de Mallorca, ESPAÑA

2.2. PROPIEDADES TEXTURALES Y DE ACIDEZ

Las propiedades texturales han sido calculadas utilizando el método BET (6) y la acidez por el método de Johnson (7).

2.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor CAT-A convencional y los productos han sido analizados por cromatografía de gases.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

3.1. PROPIEDADES TEXTURALES Y DE ACIDEZ

En la tabla 1 se indican los valores de dichas propiedades para todos los catalizadores estudiados.

Tabla 1

Propiedades texturales y de acidez de los catalizadores

CATALIZADOR	\bar{r}_p (Å)	Sesp (m ² /g)	ΣV_p (ml/g)	Acidez total (meq/g) (*)
Sistemas AlPO ₄ /SiO ₂				
F72	35	280	0'46	0'34
E	24	395	0'55	0'27
P2	35	410	0'52	0'19
EL	24	420	0'57	0'26
PM2	35	465	0'63	0'25
SiO ₂ PURA	20	380	0'40	0'00
AlPO ₄ PUROS				
B	20	304	0'53	0'62
S	40	145	0'79	0'42

(*) Frente a *p*-dimetil amino azo benceno ($pK_a = +3'3$)

En la tabla puede observarse que los sistemas AlPO₄/SiO₂ presentan mayores valores de superficie específica que los ortofosfatos de aluminio obtenidos en el mismo medio. Así, el ortofosfato B, obtenido en un medio de óxido de etileno, tiene 304 m²/g de superficie específica, mientras que el EL, sintetizado por el mismo procedimiento, presenta un valor muy superior, 420 m²/g. Lo mismo sucede con el ortofosfato S (145 m²/g), y el sistema F72 (280 m²/g).

La acidez, asimismo, presenta valores inferiores en los sistemas AlPO₄/SiO₂ que en los ortofosfatos puros. Esto es fácilmente comprensible si se tiene presente que la sílice utilizada en los sistemas no hace virar al *p*-dimetilaminazobenceno (5), siendo la acidez debida, prácticamente, al ortofosfato de aluminio.

Por otra parte, comparando entre sí los catalizadores F72, E, EL, P2 y PM2, puede apreciarse que los obtenidos en medios orgánicos presentan mejores propiedades texturales (Sesp, \bar{r}_p y ΣV_p) que el obtenido en medio amoniacal, F72. Esto coincide con los resultados obtenidos por nuestro equipo de investigación, al estudiar los ortofosfatos de aluminio puros.

3.2. ACTIVIDAD CATALITICA

Se han determinado unas condiciones óptimas de reacción,

conducentes a máxima conversión a tolueno. Estas corresponden a W/F = 425 g/cat/galim/seg., a una temperatura de reacción de 550 ± 10 °C y a una presión de operación de 670 torr.

En las condiciones de operación el craqueo térmico fue inferior al 2%. En la figura 1 aparece la variación de la conversión con la T de reacción.

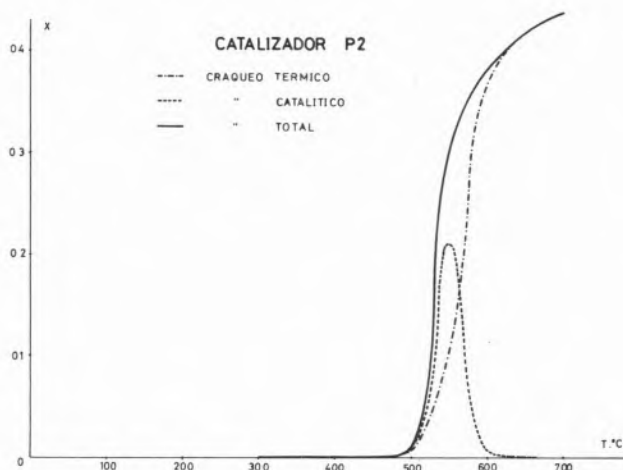


Fig. 1

Variación de la conversión con la temperatura de reacción

3.3. DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

Las curvas de variación de la conversión con el tiempo de reacción son las características de este tipo de experiencias, apareciendo en la figura 2 la obtenida para el catalizador P2. La conversión se expresa en tanto por uno, en peso, sobre la alimentación. Para los demás catalizadores utilizados se han obtenido curvas análogas a la de la figura 2.

Los puntos experimentales se han ajustado, mediante ordenador, a diferentes funciones matemáticas, encontrándose los mejores resultados en el ajuste a una ecuación exponencial del tipo (1):

$$X = X_0 e^{-\beta t} \quad (1)$$

donde X_0 es la conversión a tiempo cero, X es la conversión a tiempo t , β es un coeficiente asociado a la desactivación y t el tiempo de reacción. Diversos autores han llegado a expresiones análogas al estudiar el proceso de desalquilación de hidrocarburos alquilaromáticos con diversos catalizadores (4). La ecuación (1) fue posteriormente linealizada transformándose en la expresión (2):

$$\ln X = \ln X_0 - \beta t \quad (2)$$

ajustándose los puntos experimentales mediante un programa de cálculo de regresión lineal. De esta forma se obtuvieron los valores de la ordenada en el origen, $\ln X_0$, y de la pendiente, $-\beta$. En todos los casos el coeficiente de correlación de la recta de regresión estuvo comprendido entre 0'99 y 0'96.

Los valores de las constantes X_0 y β , así como de la conversión residual, X_∞ , aparecen indicadas en la tabla 2, tanto para los sistemas AlPO₄/SiO₂ como para los AlPO₄ puros.



Fig. 2

Variación de la conversión con el tiempo de reacción

Tabla 2

Comparación entre sistemas $AlPO_4/SiO_2$ y $AlPO_4$ puros

SISTEMA	X_0	$\beta \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$	X_{∞}
$AlPO_4/SiO_2$			
E	0'99	0'41	0'94
EL	0'98	0'65	0'89
P2	0'48	0'90	0'17
PM2	0'83	1'28	0'73
F72	0'90	0'29	0'68
$AlPO_4$			
B	0'72	3'3	0'45
S	0'63	7'4	0'38

3.4. RELACION ENTRE EL PROCEDIMIENTO DE SINTESIS Y LA RESISTENCIA A LA DESACTIVACION

En la figura 3 se muestran las cinéticas de desactivación, expresadas en forma lineal, para el catalizador E (obtenido en medio de óxido de etileno), P2 (en óxido de propileno) y F72 (en medio amoniacal). Puede apreciarse el efecto del método de síntesis sobre la resistencia a la desactivación, ya que los tres han sido sometidos al mismo

tratamiento una vez gelificados (ver parte experimental). Se comprueba que el catalizador obtenido en medio de óxido de etileno es el que origina mayores conversiones iniciales y el más resistente a la desactivación. Efectos análogos fueron encontrados al estudiar el comportamiento de los ortofosfatos de aluminio, gelificados en diversos medios, como catalizadores de este proceso (8).

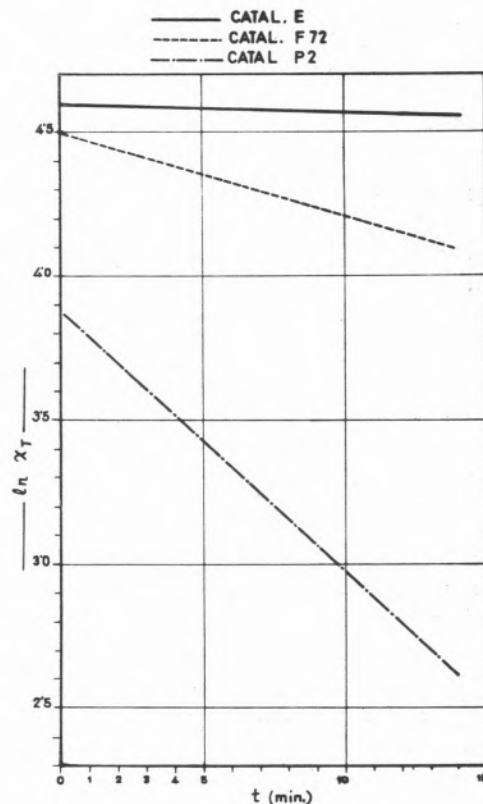


Fig. 3

Cinéticas de desactivación de los sistemas $AlPO_4/SiO_2$

En la figura 4 se compara la influencia que ejerce el tratamiento posterior a que es sometido el catalizador, una vez gelificado, sobre la resistencia a la desactivación, en el caso de los compuestos obtenidos en medio de óxido de etileno: E y EL.

Se observa claramente que el tratamiento posterior con isopropanol (2 ml/g), antes de la calcinación, no afecta grandemente a la actividad catalítica de los sistemas, de forma semejante a lo que sucede con los ortofosfatos de aluminio (9).

En las figuras 4 y 5 se comparan los sistemas $AlPO_4/SiO_2$ con los ortofosfatos de aluminio puros, obtenidos según el mismo procedimiento de síntesis. Los sistemas $AlPO_4/SiO_2$ presentan mayor resistencia a la desactivación y originan mayores conversiones que los ortofosfatos puros. Los valores de conversiones iniciales y residuales aparecen indicados en la tabla 2. Así, por ejemplo, el catalizador, EL, origina un 98% de conversión inicial y un 89% de conversión residual, mientras que el ortofosfato B, obtenido en las mismas condiciones presenta unos valores de 72% y 45%, respectivamente, para dichas magnitudes. Conclusiones análogas se desprenden de los

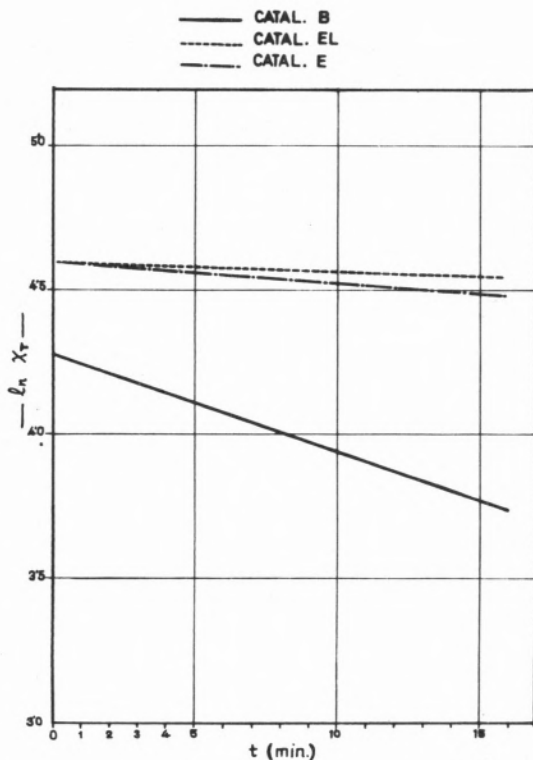


Fig. 4

Cinéticas de desactivación de los catalizadores obtenidos en medio de óxido de etileno.

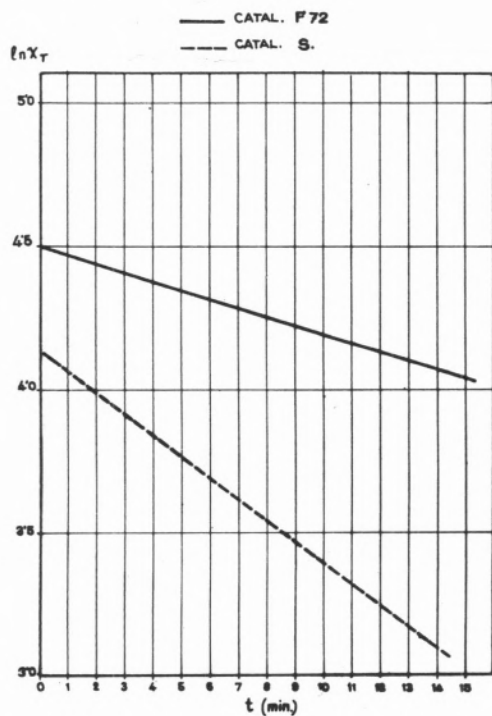


Fig. 5

Cinéticas de desactivación de los catalizadores obtenidos en medio amoniacal.

valores correspondientes al sistema F72 y al ortofosfato S, obtenidos en medio inorgánico.

BIBLIOGRAFIA

1. HERINGTON E. y RIDEAL E., Trans Faraday Soc. 40, 505 (1944).
2. GRECO G., ALFANI F., GIOGIA F., J. Catal. 30, 155 (1973).
3. BLANDING B., Ind. Eng. Chem. 45, 1187 (1953).
4. MILLS G., BEODECKER E. y OBLAD A., J. Am. Chem. Soc. 72, 1554 (1950).
5. JIMENEZ C., MARINAS J. M., PEREZ A-OSSORIO R. y SINISTERRA J. V., An. Quím., Trabajo en prensa.
6. BRUNAUER S., EMMETT P. y TELLER E., J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
7. JOHNSON C., J. Phys. Chem. 59, 823 (1955).
8. SINISTERRA J. V., Tesis doctoral, Fac. de Química, Universidad Complutense de Madrid, Marzo (1975).
9. MARINAS J. M., Tesis doctoral, Fac. Ciencias, Universidad Complutense de Madrid, Serie A, n.º 141 (1971).

ABSTRACT

In the present paper the behaviour of some systems $AlPO_4/SiO_2$, gelified in several mediums as catalysts in the *p*-cymene cracking reaction is studied. The conversions attained with these systems are compared with those ones obtained with pure $AlPO_4$. Of these values are deduced that the $AlPO_4/SiO_2$ systems are better catalyst than aluminium orthophosphates in the cracking reactions. The strenght of these catalysts to the deactivation produced by the coal are studied, too. The values of the total conversion obtained to several reaction times, are perfectly adjusted to an exponential equation $X = X_0 e^{-Bt}$.

JOSÉ LUÍS FIGUEIREDO*
DAVID L. TRIMM** 132

* Centro de Engenharia Química
Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
Porto
PORTUGAL

**Imperial College of Science and Technology
Department of Chemical Engineering and
Chemical Technology
London SW 7 2 BY
UNITED KINGDOM

KINETICS OF CARBON DEPOSITION ON STEAM-REFORMING CATALYSTS

CINÉTICA DA DEPOSIÇÃO DE CARBONO SOBRE CATALISADORES DE STEAM-REFORMING

A kinetic study of the reactions leading to carbon formation on nickel catalysts under steam-reforming conditions was carried out in a gravimetric system. Large amounts of carbon could accumulate without deactivating the catalyst. This is explained in terms of a mechanism for carbon formation previously proposed.

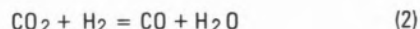
1. INTRODUCTION

The catalytic reaction of hydrocarbons with steam is of considerable industrial importance, both in the production of synthesis gas and of substitute natural gas.

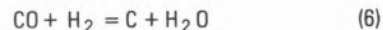
After the initial breakdown of the hydrocarbon,



the following equilibria are established :



In commercial operation, excess steam is used in order to minimize carbon formation by reactions such as :



However, carbon formation may also be due to olefin decomposition over the nickel catalyst, since olefins are known intermediates in the reaction. Olefins may be formed by hydrocarbon cracking, and their presence under steam-reforming conditions has been detected at low contact times (1, 3).

In the present communication, we describe the kinetics of carbon deposition from propene over nickel catalysts under steam-reforming conditions.

2. EXPERIMENTAL

A gravimetric system, consisting of a C. I. Electronics Mk. 2B recording microbalance with associated flow reactor, was used to record continuously the amount of carbon deposited over the catalyst. This was coupled with on-line gas-chromatographic analysis of the reactor effluent (fig. 1).

Technical grade gases were used. Water vapour was produced in a pick-up bubbler system where a nitrogen carrier gas was saturated at known temperatures.

A nickel-on-alumina catalyst, kindly supplied by I. C. I. Agricultural Division, was extensively used. Comparison runs were carried out with a nickel-on-kieselguhr catalyst (Peter Spence & Sons) and an alkali promoted steam-reforming catalyst (ICI 46-1). Their properties are shown in table 1.

A portion of catalyst, crushed and sieved to 40-60 mesh BSS (0.235 - 0.360 mm), was weighed, suspended in a basket from the microbalance and reduced with hydrogen at 600 °C. Loads of 15 - 17 mg were used in carbon formation runs, but larger loads (about 50 mg) were of advantage when studying the steam-reforming kinetics because :

- i) increased concentrations of products were obtained in the effluent stream, therefore permitting improved chromatographic analysis ;
- ii) hydrogen was then produced in sufficient amount to prevent catalyst oxidation.

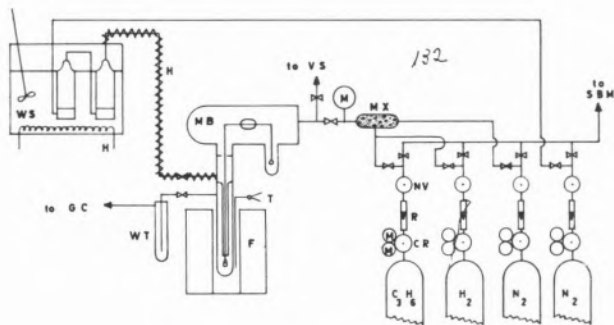


Fig. 1

The reaction system

- MB — Microbalance; WS — Water saturator; F — Furnace; H — Heater;
 WT — Water trap; GC — Gas chromatograph; VS — Vacuum system;
 T — Thermocouple; M — Manometer; MX — Mixer; NV — Needle valve;
 R — Rotameter; CR — Two-stage pressure regulator; SBM — Bubble meter

Table 1

Properties of the nickel catalysts used

Catalyst	Ni content (%)	Total area (m ² /g)	Metal area (m ² /g)	Density (g/cm ³)
ICI 46-1	18	22	0.6	2.25
Ni/Al ₂ O ₃ *	18	14	0.4	2.15
Ni/kieselguhr	45	37	1.7	1.85

* Prepared by soaking α -Al₂O₃ pellets in aluminium nitrate melt, calcining at 400 °C and then soaking in nickel nitrate melt and calcining at 450 °C.

- Total surface area (BET) determined by nitrogen adsorption at liquid nitrogen temperature.
- Metal surface area determined by carbon monoxide chemisorption at room temperature.

The reactants were diluted with nitrogen and the reactor could be treated as differential, low conversions (< 10 %) being always measured.

Care was taken to assure that the actual steam-ratio exceeded the thermodynamic minimum (3) so that carbon formation by the Boudouard reaction (reaction 4) could be prevented. At 600 °C this means that the ratio of steam to propene in the feed (molar basis) must be at least equal to 4.

Propene conversions, being of the same order of magnitude as the errors involved in the gas analysis, could not be reliably used as the basis for kinetic calculations.

However, the rates of hydrogen and carbon dioxide production

could be determined accurately, and so, from the mass balances,

$$R_p = (R_H - R_{CD}) / 6$$

When carbon formation was a side reaction, the rate of steam-reforming was calculated as :

$$R'_p = (R_H - R_C - R_{CD}) / 6$$

3. RESULTS

3.1. STEAM-REFORMING KINETICS

The steam-reforming of propene was studied in the range of temperatures from 773 to 913 K, and the results are summarised in table 2. The gas products of the reaction were hydrogen, carbon oxides and occasional traces of methane (table 3).

Table 2

Steam-reforming of propene. Conditions and results

Runs	T	P _p	P _w	Flow rate x 10 ⁴	R _C x 10 ⁵	R _p x 10 ⁵
1	873	9.8	54.5	1.69	1.58	1.39
2	873	10.1	55.2	1.64	1.64	1.39
3	893	9.4	54.4	1.80	0.58	1.58
4	913	9.2	52.0	1.79	0.28	2.03
5	893	10.4	52.5	1.58	0.56	1.64
6	873	3.7	28.4	2.90	0.056	0.75
7	873	7.4	28.4	2.90	0.50	1.19
8	873	7.4	40.5	2.95	0.30	1.19
9	873	15.0	40.5	2.95	1.50	1.75
10	773	3.8	28.7	2.75	1.17	0.22
11	823	3.8	28.7	2.75	0.39	0.56
12	853	3.8	28.7	2.75	0.17	0.67
13	913	3.8	28.7	2.75	0.0	1.19
14	873	9.8	54.8	1.66	11.11	6.33
15	873	10.7	51.1	1.57	0.0	1.47

Flow rate in mole/second

Runs 1 to 13 : catalyst Ni/Al₂O₃

Run 14 : catalyst Ni/kieselguhr

Run 15 : catalyst ICI 46-1.

Table 3

Product gas composition from propene steam-reforming at 873 K

Runs	Dry effluent composition, mole %					
	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₃ H ₆
1	8.8	70.5	0.3	—	2.7	17.7
14	19.7	60.5	2.3	0.4	4.0	13.1
15	9.6	67.7	1.2	0.3	4.1	17.1

A reaction order of 0.64 in propene was determined with the nickel-on-alumina catalyst at 873 K in the range of partial pressures from 3.7 to 15 kN/m². Since excess steam was used, its partial pressure did not affect significantly the rate of reaction. The activation energy, determined in the range 773–913 K, was 67 ± 4 kJ/mole. Comparison of the activities of the three nickel catalysts is shown in table 4.

Table 4
Activities of nickel catalysts for propene steam-reforming at 873 K

Runs	Catalyst	Activity, mole/s.m ² *
1	Ni/Al ₂ O ₃	3.5 × 10 ⁻⁵
14	Ni/kieselguhr	3.7 × 10 ⁻⁵
15	ICI 46-1	2.5 × 10 ⁻⁵

* Activity calculated as $R_p / (\text{metal surface area})$

3.2. CARBON FORMATION KINETICS IN PRESENCE OF STEAM

Carbon deposition on the catalyst occurred under most conditions, except when the alkali promoted catalyst was used. With this catalyst (ICI 46-1) carbon build-up was very slow at 873 K (< 0.3 μg/s.g) and non-existent at 923 K. However, substantial amounts of carbon could be deposited after a large number of runs were performed with the same catalyst sample or when the steam-ratio was too low (fig. 2).

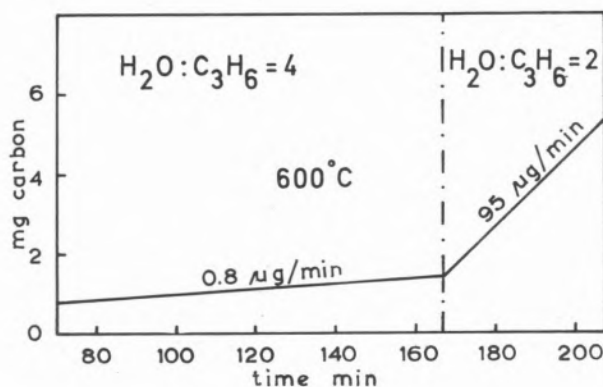


Fig. 2

Effect of steam-ratio on carbon deposition

With the nickel-on-alumina catalyst, carbon formation was studied in the range of temperatures from 673 K to 943 K. The performance of the catalyst could be taken as steady after the start-up period, and deactivation was rarely observed, even under severe coking conditions. In effect, constant rates of carbon deposition and of propene conversion could be measured for extended periods of time. The effect of temperature on carbon formation is shown in figure 3.

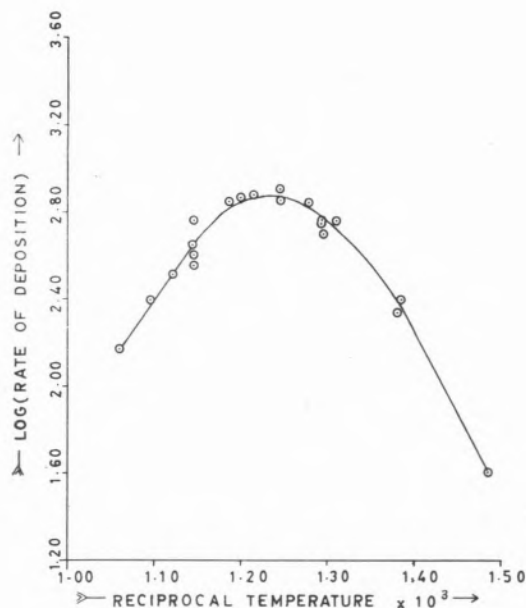


Fig. 3

Arrhenius plot for carbon formation on Ni/Al₂O₃. $P_p = 3.3$ kN/m²; $P_h = 27$ kN/m²; $P_w = 27$ kN/m²; 17 mg catalyst

Up to about 823 K an activation energy of 126 kJ/mole was determined, but above 823 K the rates of deposition were found to decrease with an increase in temperature, paralleling the results obtained in the absence of steam (4). This effect was accompanied by a change of reaction order in the propene partial pressure from fractional to unity, as shown in table 5.

Table 5
Carbon deposition on Ni/Al₂O₃ catalyst in the presence of steam: reaction orders in propene

Temperature (K)	Range of C ₃ H ₆ partial pressures (kN/m ²)	Reaction orders
723	3.3 – 13.4	0.4
773	3.3 – 6.7	0.8
823	3.3 – 13.4	1.0
873	3.3 – 13.4	1.0
923	3.3 – 26.7	1.0

Conditions: $P_h = 27.3$ kN/m²; $P_w = 27.3$ kN/m²

The effect of steam was not systematically studied, being always present in excess. However, an increase in partial pressure was found to bring about a decrease in the rate of coking.

Hydrogen was introduced in the feed in order to keep the catalyst well reduced in the presence of steam at high temperatures. In the absence of hydrogen, or when the hydrogen concentration was held at low levels for extended periods of time, deactivation occurred. However, at low temperatures, (673–723 K) hydrogen inhibited carbon deposition, as shown in table 6.

Table 6

Inhibiting effect of hydrogen on carbon deposition under steam-reforming conditions at low temperature (17 mg Ni/Al₂O₃)

Conditions	Partial pressure of H ₂ in feed (kN/m ²)	Rate of C formation (μg/s)
A	27.3	0.33
	0	0.66
B	27.3	8.3
	0	12.0

Conditions :

A : $P_p = 3.3 \text{ kN/m}^2$, $P_w = 27.3 \text{ kN/m}^2$, 673 K

B : $P_p = 26.7 \text{ kN/m}^2$, $P_w = 27.3 \text{ kN/m}^2$, 723 K

3.3. CARBON FORMATION IN THE ABSENCE OF STEAM

The decomposition of propene over the nickel-on-alumina catalyst was also characterized by constant rates of carbon lay-down. Hydrogen was found to have no effect on the kinetics of the process. An activation energy of about 122 kJ/mole was determined in the range 623 – 733 K (table 7), the reaction being of zero order. The reactor effluent was analysed chromatographically, and the only gaseous product detected in this temperature range was hydrogen. A full account of the results obtained is to be published elsewhere (5).

Table 7

Specific rates of carbon formation from propene on Ni/Al₂O₃ catalyst. No steam present. $P_p = 13.3 \text{ kN/m}^2$

Temperature (K)	Specific rate (ng.s ⁻¹ .cm ⁻²)
623	16.5
633	24.2
643	32.4
653	47.5
663	68.7
673	88.2
693	158
713	265
723	349
733	371

3.4. GASIFICATION OF CARBON DEPOSITS

The carbon deposits obtained on the Ni/Al₂O₃ catalyst were gasified with hydrogen and steam, and the kinetic results have been previously reported (6) :

- Gasification by hydrogen was second order with respect to the gaseous reactant, while gasification by steam was zero order.
- Gasification with steam on supported catalysts was diffusion limited under the experimental conditions used, but the true kinetics could be determined with coked nickel foils.
- Gasification with hydrogen was much slower and was not limited by mass transfer. Activation energies for carbon gasification, with steam and with hydrogen, were 134 kJ/mole in both cases.
- The following rate constants can be calculated from the results obtained (6, 10) :

Gasification by steam :

$$k_w = 4.30 * 10^{10} \exp(-16000/T) \text{ ng.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Gasification by hydrogen :

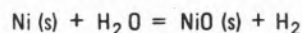
$$k_h = 1.79 * 10^6 \exp(-16000/T) \text{ ng.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot (\text{kN/m}^2)^{-2}$$

4. DISCUSSION

4.1. CARBON DEPOSITION

The alkali promoted catalyst 46-1 (ICI) showed higher resistance to coking, as expected, since it contains K₂O, a known promoter for carbon gasification by steam (3). The fact that carbon started building up after a series of runs carried out with the same sample is possibly explained by the loss of alkali.

At high temperatures hydrogen must be present in reasonable concentration in order to prevent the oxidation of nickel, otherwise deactivation is observed :



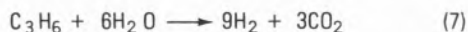
$$(K_{873} = 8.5 * 10^{-3})$$

However, the surprising effect of hydrogen inhibition at low temperatures (see table 6) is difficult to explain. Hydrogen could be thought to prevent carbon deposition by removing coke precursors from the surface, but no such effect was observed with propene pyrolysis over the supported nickel catalysts (5): in the absence of steam, the rates of carbon deposition were not affected by hydrogen.

Although carbon deposition on the nickel-on-alumina catalyst occurred simultaneously with the steam-reforming reaction, significant catalyst deactivation was not observed. This may be explained in terms of the previously proposed mechanism for carbon formation on nickel catalysts (5, 7): carbon atoms formed at the nickel surface are taken in solution and diffuse through the metal, precipitating at the rear of the particle. In this way, nickel crystallites will be transported with the growing carbon and a clean surface is always available for further carbon formation, and no loss of activity is observed.

4.2. STEAM REFORMING

The steam reforming process could be approximately described by the equations:



Equilibrium calculations, based on schemes (7), (2) and (3), were carried out (10) at various conversion levels for 873 K; they agree well with the experimental results obtained, apart from the fact that CO is present in much higher concentration than predicted. This indicates that CO is a primary product of reaction.

These calculations also predict that no carbon can coexist in equilibrium with the product gases. The experimental fact that carbon accumulates in the system shows that carbon formation is faster than gasification. This has been confirmed (4, 6).

The results of table 4 show that the catalytic activity was approximately the same for silica and alumina supports; however, there was a marked decrease in activity with the commercial catalyst (ICI 46-1) containing K_2O . Such effect has been previously reported (9).

The kinetic results for the steam-reforming reaction were analysed using Langmuir-Hinshelwood models. Surface reaction was taken as the slow step, since a fractional order of reaction was determined for propene (0.64). This order of reaction is in good agreement with results obtained for ethane reforming on nickel/alumina catalysts (9), and also for propene reforming on nickel films/silica (11).

Since excess steam was always used, a zero order dependency in steam was expected, as observed, and the adsorption coefficient for steam could not be determined.

A three parameter model was found to fit the kinetic data with an average deviation of 6%:

$$R_p = 2.81 \cdot 10^{-2} \frac{P_p}{1 + 0.09 P_p} \cdot \exp(-8000/T) \text{ mole} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

The reaction model discussed by Rostrup-Nielsen (9), based on the mechanisms of hydrogenolysis, was also tested but did not correlate the data well.

Proposed mechanisms for steam reforming are of two types (3):

MECHANISM I — Assumes complete decomposition of the hydrocarbon to carbon and hydrogen followed by steam gasification of the carbon.

MECHANISM II — Assumes the formation of an adsorbed hydrocarbon intermediate, which then reacts via parallel paths.

If mechanism I were true, we should be able to calculate the net rate of carbon deposition (under steam-reforming conditions) from the measured rate of carbon formation in the absence of steam, minus the rate of gasification.

The results of such calculations, at 723 K, are presented in table 8, showing that the calculated «net rate» largely exceeds the actual rate of carbon deposition under steam-reforming conditions.

In the light of this finding, mechanism I could only be accepted if lower rates for each individual step were to be expected under steam-reforming conditions. Thus, for example, possible competition for sites between hydrocarbon and steam could lead to such a result. However, it is generally agreed that such competition does not exist, in that the two gases are believed to adsorb on different sites (9).

As a result, mechanism I seems to be unfavoured, leaving as most

probable the scheme:

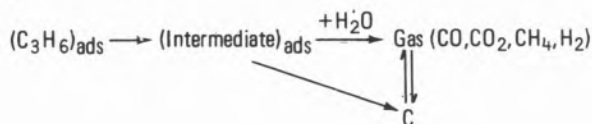


Table 8
Rates of carbon formation and gasification at 723 K

Process	Partial pressures, kN/m ²			Rate (ng.s ⁻¹ .cm ⁻²)
	P _p	P _w	P _h	
Carbon formation	13.3	—	—	349
Gasification, H ₂ O	—	26.7	—	11
Gasification, H ₂	—	—	26.7	0.3
Net rate, calculated				337.7
Carbon formation in presence of steam	13.3	26.7	26.7	106

ACKNOWLEDGEMENTS

J. L. F. wishes to thank the University of Porto for leave of absence and Instituto de Alta Cultura for support.

NOMENCLATURE

- R_p = rate of steam-reforming, mole . g⁻¹ . s⁻¹
 R_H = rate of hydrogen production, mole . g⁻¹ . s⁻¹
 R_{CD} = rate of carbon dioxide production, mole . g⁻¹ . s⁻¹
 R_C = rate of carbon formation, mole . g⁻¹ . s⁻¹
 P_p = partial pressure of propene, kN/m²
 P_w = partial pressure of water, kN/m²
 P_h = partial pressure of hydrogen, kN/m²
 T = temperature, K
 k_w = specific rate constant for carbon gasification by H₂O
 k_h = specific rate constant for carbon gasification by H₂

REFERENCES

1. C. R. SCHNELL, J. Chem. Soc. (B) 158 (1970).
2. G. W. BRIDGER, W. WYRWAS, Chem. Proc. Eng. 48, 101 (1967).
3. «Catalyst Handbook» — Wolfe Scientific (1970).
4. J. L. FIGUEIREDO, D. L. TRIMM, 4th. London Int. Carbon and Graphite Conf. (1974).
5. J. L. FIGUEIREDO, D. L. TRIMM, to be published.
6. J. L. FIGUEIREDO, D. L. TRIMM, J. Catal. 40, 154 (1975).
7. L. S. LOBO, D. L. TRIMM, J. L. FIGUEIREDO, 5th. Int. Congr. Catalysis, Palm Beach (1972).
8. J. R. ROSTRUP-NIELSEN, J. Catal. 33, 184 (1974).
9. J. R. ROSTRUP-NIELSEN, J. Catal. 31, 173 (1973).
10. J. L. FIGUEIREDO, Ph. D. Thesis, London Univ. (1975).
11. M. MOAYERI, Ph. D. Thesis, London Univ. (1974).

RESUMO

Estudou-se a cinética das reacções que conduzem à deposição de carvão em catalisadores de níquel usados em «steam-reforming», utilizando um sistema gravimétrico. Verificou-se que se podiam acumular quantidades apreciáveis de carvão sobre o catalisador sem perda de actividade, o que se explica à custa de um mecanismo proposto anteriormente.

DISCUSSION

F. FIGUERAS: The mechanism you propose for coking seems to be closely related with hydrogenolysis; in that case the introduction of a few per cents of copper should stabilize the catalyst. Have you some data on that point?

J. L. FIGUEIREDO: In general, we would agree with this suggestion, although we, ourselves, have not studied coking on Ni-Cu alloys. Some Japanese workers have reported studies of the system (Y. Nishiyama, Y. Tamai; Journal of Catalysis 33, 98 (1974)) but we have some reservations as a result of the fact that the known tendency of these alloys to segregate may affect the results observed.

J. V. SINISTERRA: Como organico queria saber que mecanismo habeis encontrado para la transformación de la olefina en coque.

J. L. FIGUEIREDO: Durante o processo de steam-reforming encontram-se 2 tipos de depósito sobre o catalisador:

- agregados polinucleares aromáticos, que se formam a baixa temperatura (digamos, 450 °C) e que efectivamente desactivam o catalisador, cobrindo a superfície;
- carvão «turbostrático» formado a temperaturas mais elevadas e que, como vimos, não desactiva o catalisador.

Os depósitos que observámos eram deste último tipo e admitimos que, a alta temperatura e em presença de um catalisador extremamente activo como é o níquel, se formam espécies adsorvidas com um só átomo de carbono. Os átomos de carbono difundem através do níquel e precipitam depois sob a forma de cristalites gráficas que crescem sem orientação preferencial. Este mecanismo foi proposto anteriormente por L. S. Lobo, D. L. Trimm e J. L. Figueiredo (Proc. 5th Intern. Congr. Catalysis, Palm Beach, 1972).

C. A. BERNARDO*

D. L. TRIMM

Department of Chemical Engineering and
Chemical Technology
Imperial College
London, S. W. 7
UNITED KINGDOM

STUDIES OF THE NEGATIVE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE RATE OF CARBON FORMATION ON NICKEL

ESTUDO DA VELOCIDADE DE FORMAÇÃO DE CARBONO EM NÍQUEL : DEPENDÊNCIA NEGATIVA DA TEMPERATURA

The kinetics of carbon formation from the hydrocracking of several light hydrocarbons over nickel has been studied. The dependences of the rate on the pressures of hydrocarbon and hydrogen and on the temperature were established. This gave the basis for fitting various theoretical mechanisms. A computer analysis of the results shows that a Langmuir-Hinshelwood type mechanism can explain most of the experimental data, including the negative temperature dependence of the rate. The models also predict that the temperature dependences will vary if the pressures used are substantially changed. This was confirmed in some systems and the results can be used to calculate heats of adsorption.

1. INTRODUCTION

In recent years, considerable attention has been focused on carbon formation on nickel, in an effort to understand and to minimise carbon deposition on nickel based catalysts (1-8). Using a combination of morphological and kinetic studies, it has been possible to build up a picture of the processes involved in carbon formation, and to suggest conditions under which the problem can be minimised.

One very interesting feature of the studies has been the temperature dependence of carbon formation (6). Significant deposition of carbon on nickel starts at about 375 °C, and the rate of deposition increases with increasing temperature up to about 550 °C. Kinetic studies have shown that the rate controlling step in this temperature regime is the diffusion of carbon in nickel (6-8). As the temperature is increased from ca 550 °C to ca 675 °C, the rate of carbon deposition decreases with increasing temperature, and kinetic studies indicate that a reaction on the surface becomes rate controlling (6, 8). Following a suggestion made by zur Strassen (9), the negative apparent activation energy has been explained in terms of the relative magnitudes of the true activation energy and the heats of adsorption of reactants (10).

Further study of the deposit formed in this temperature range shows that the observations are complicated by the presence of two types of carbon deposit (11). The first consists of disordered carbon containing nickel particles, which is catalytically active. The second consists of ordered carbon deposited on and encapsulating nickel (11, 12) to poison any catalytic activity. This second type of deposit may be minimised by adding sufficient hydrogen to the feed to gasify the encapsulating carbon (7, 11).

In that the role of the encapsulating carbon has been established only recently, some of the earlier kinetic studies are open to doubt, in that insufficient hydrogen was added to the feed to maintain a non-encapsulated surface (7). The object of the present studies is to investigate the kinetics of this surface reaction under conditions where encapsulation was minimised by the addition of sufficient hydrogen, using a range of olefin feedstocks, and try to derive values for the true activation energy of the reaction and the heats of adsorption of the reactants.

2. EXPERIMENTAL

The apparatus used throughout this work has been described previously (4, 8). A sample of nickel foil was cut to a convenient size (area 3 cm²) and hung from one arm of a CI Mark 2B microbalance, in such a way that the sample was suspended in a reactor through which gases were passed at known flow rates. The total flows used were 250 cc/min and above, measured at room temperature and atmospheric pressure. This ensured a constant reaction rate for a given partial pressure of the reactants. Both the inlet and the outlet gases could be analysed gas chromatographically, the hydrocarbons being separated on a 1/8 inch stainless steel column, 2.5 metres long, packed with activated alumina and analysed using a dual FID detector system. Occasionally, permanent gases were separated at room temperature using a 1/4 inch stainless steel column, 2 metres long, packed with dried silica and analysed using a katharometer detector. Argon was used as a carrier. The gases, supplied by BOC, were CP grade, and were dried prior to the admission into the

* On leave from the Universidade do Minho PORTUGAL.

reactor. The nickel foil (purity 99.9% or better, thickness 0.125 mm) was supplied by Goodfellow Metals.

3. RESULTS

Preliminary experiments were carried out to check that homogeneous reactions did not interfere with the results. Two effects could be expected and these were checked in turn. In the first set of experiments, a silica «foil» of the same area as the nickel was used under the normal reaction conditions. No carbon uptake was observed at temperatures less than 675 °C.

The second possible interference results from gas phase reactions which alter the nature or concentration of the gases in the reactor. The importance of this effect was assessed by analysis of the outlet gases over a range of temperatures. Typical results, obtained from an inlet gas mixture of C₂H₄ (25 cm³/min), H₂ (50 cm³/min) and N₂ (200 cm³/min) are shown in figure 1, and results for other gases are summarised in table 1. Reported values of T_{max} refer to

the results. These were considered as upper limits of temperature in subsequent experiments with the nickel foil. Under reaction conditions mass transfer effects were not rate limiting and hydrogen was found to be the major product. In that the ratio of the hydrogen to hydrocarbon necessary to minimise encapsulation of nickel has not been established in all cases, tests were devised to check for encapsulation. These involved scanning the rate of carbon production over the temperature range concerned, with increasing and decreasing temperature. Reproducibility of the results has been shown to be a feature of lack of encapsulation (7): this was confirmed to ± 10% for a minimum hydrogen to hydrocarbon ratio of ca 0.5 and a hydrogen partial pressure greater than 60 torr. Reaction rates were determined at various reactant compositions for fixed values of temperature, to give the basis for comparison with various theoretical predictions.

Since the experimental results showed that the rate depended on the partial pressure of both hydrocarbon and hydrogen, reaction models based on monomolecular processes were not considered. The most relevant equations that were tested are summarised in table 2:

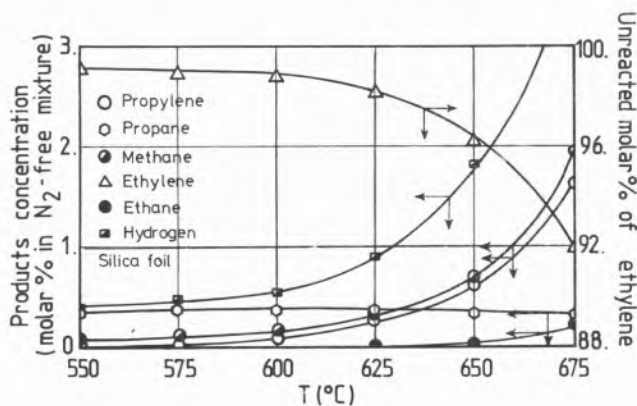


Fig. 1

Outlet composition vs temperature

(feed: 275 cm³/min; x_{1-C₂H₄} = 0.09, x_{H₂} = 0.18, x_{N₂} = 0.73)

Table 1

Hydrocarbon	T _{lim} (°C)	Conversion (molar %)	Main product (excluding H ₂)	Concentration (molar % in hydrocarbon mixture)
C ₂ H ₂	625	9.10	C ₂ H ₄	2.2
			C ₃ H ₆	3.4
C ₂ H ₄	675	8.10	CH ₄	2.0
			C ₃ H ₆	1.6
1-C ₄ H ₈	650	9.28	C ₂ H ₂	2.1
			CH ₄	3.0

temperatures below which the gas phase conversion, expressed as a percentage of the initial composition, is within the reproducibility of

Table 2

Mechanism (bimolecular reaction)	Rate equation	
Langmuir-Hinshelwood (adsorbed A reacts with adsorbed B)	Competitive (1)	$\frac{kb_H P_H b_C P_C}{(1 + b_H P_H + b_C P_C)^2}$
	Non-competitive (2)	$\frac{kb_H P_H b_C P_C}{(1 + b_H P_H)(1 + b_C P_C)}$
Rideal-Eley (adsorbed A reacts with gaseous B)	Hydrocarbon adsorbed (3)	$\frac{kb_C P_C P_H}{(1 + b_C P_C)}$
	Hydrogen adsorbed (4)	$\frac{kb_H P_H P_C}{(1 + b_H P_H)}$

adsorption of products is included in the equations, in view of the fact that the major product, hydrogen, is also a reactant. The experimental results were tested against these models using a computer programme, a model being considered acceptable when the standard deviation (σ) was of the order of the experimental error (without systematic deviations). Based on this comparison the best fit and the parameters obtained for ethylene are presented in table 3 a, together with the experimental results. Table 3 b lists, in a more condensed way, the results for all hydrocarbons. An analysis of the rate expressions shows that the experimental «apparent activation energy» must depend on the value of the reactants pressure at which it was determined. Thus it is necessary to evaluate the temperature dependences as derived from the equations. This can be done easily by plotting rates, calculated with the best values of the parameters, as a function of the pressure of one reactant when the pressure of the other is kept constant. Figure 2 refers to one such plot for 1-butene at 625 °C. It can be concluded from the figure that for very low and very high pressures of hydrogen, the rate expression can be simplified and written as the product of a pressure and a temperature dependent factor. The temperature dependent factors and their applicability are listed in table 4 for various hydrocarbons, together with the «apparent activation energies» observed and the conditions under which they were obtained.

Table 3a

Total flow (cm ³ /min)	Pressure (torr)		Rate ($\mu\text{g}/\text{min cm}^2$)		Relative error (%)
	C ₂ H ₄	H ₂	measured	calculated	
400	380	190	320	327	2.3
350	109	217	149	137	-8.0
325	58	234	83	81	-2.6
400	190	190	229	204	-10.9
280	109	109	92	94.1	2.3
450	84	668	112	127.6	13.9
350	109	434	177	164	-7.5
275	138	69	73	83	13.6

Selected mechanism - 1

Standard deviation - 11.1%

Table 3b

Hydro carbon (H _c)	Temp. (°C)	Partial pressures (KN m ⁻²)		Sel- ected Mech- anism	σ (%)	$k \times 10^{-1}$	$b_c \times 10^3$	$b_H \times 10^2$
		H _c	H ₂					
C ₂ H ₂	600	3-51	11-67	1	10.0	1.3	9.3	2.2
C ₂ H ₄	625	6-51	8-89	1	11.1	11.5	7.3	1.6
1-C ₄ H ₈	625	3-51	14-74	2	9.5	4.2	0.45	1.5

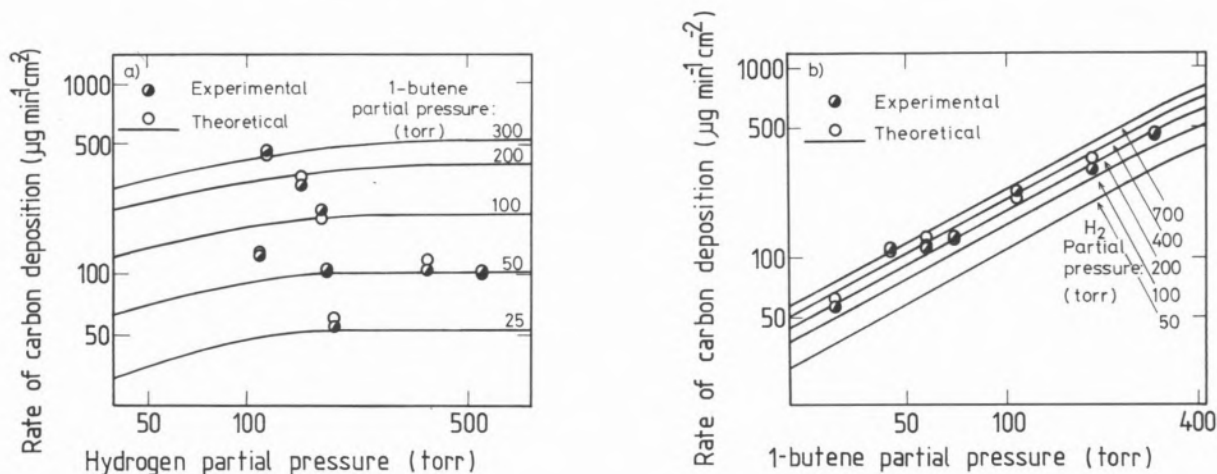
 σ - standard deviation k - specific rate (μg of carbon deposited/sec cm²) b_H - adsorption equilibrium constant for hydrogen [(KNm⁻²)⁻¹] b_c - adsorption equilibrium constant for the hydrocarbon [(KNm⁻²)⁻¹]

Fig. 2

Experimental and theoretical rates of carbon deposition from 1-butene at 625 °C vs partial pressure of the reactants:
 a) Partial pressure of 1-butene is kept constant; b) Partial pressure of hydrogen is kept constant

4. DISCUSSION

The existence of a surface reaction controlling step in the catalytic decomposition of hydrocarbons over nickel at temperatures between ca 550 and 675 °C has been suggested previously (6-8), but no attempt has been made to determine the kinetics under conditions where the nickel surface area is not encapsulated during reaction. In the present system, designed to minimise or eliminate encapsulation, the reaction rates are found to be dependent on the partial pressure of both hydrocarbon and hydrogen.

The role of hydrogen is somewhat complex. It is known that the addition of hydrogen prevents encapsulation, and that hydrogen will gasify carbon over the temperature range of interest (7, 11). However, hydrogen is also a major product of the reaction, and may inhibit, to some extent, the carbon forming reaction by preferential adsorption.

The overall rate expression reflects all of these factors, and particularly the adsorption effect.

The fit of the experimental results to theoretical models shows that a Langmuir-Hinshelwood type mechanism may be operating for all of the hydrocarbons. The results allow measurement of specific rates, k , of adsorption equilibrium constants, b_H , b_c , (table 3) and of apparent activation energies (table 4).

Some idea of the accuracy of the values may be obtained from the dependence of b_H on temperature. Over a short temperature range, the heat of adsorption of hydrogen, ΔH_{H_2} may be calculated directly from the Van t'Hoff equation. This leads to a value of -17 to -20 kcal mole⁻¹ (600-625 °C), which is quite different from the initial heat of adsorption of hydrogen on nickel reported in the literature [-31 kcal mole⁻¹ (13)]. In that desorption is favoured

at these high temperatures the results would be expected to be closer, the heat of adsorption measured being less than the initial heat of adsorption.

One other measure of the heat of adsorption of hydrogen may be obtained from the results summarised in table 5. The apparent activation energies reflect both the true activation energies and the heats of adsorption, as shown in the table.

From these, it is possible to calculate ΔH_{H_2} . The values obtained differ little from that reported in the literature and are quite consistent.

In the case of 1-butene, when high reactant pressures were used, it was possible to measure the true activation energy for the reaction and to derive the heat of adsorption of the hydrocarbon, $\Delta H_{1-C_4H_8}$ (tables 4 and 5). Although the value of the

T_{max} . This was taken as good evidence that the mechanism suggested on the basis of one temperature held over the complete temperature range. This was checked, in the case of ethylene, for 600 and 625 °C. As a consequence of the present results it has been possible to establish tentatively the nature of the rate determining step and the true rates of the surface reactions producing carbon in the temperature range between 550 and 675 °C. However, experimental determination of the heats of adsorption of all the hydrocarbons on nickel at these temperatures would be necessary to calculate properly the true activation energies of the surface reactions involved and to determine the nature of the adsorbed species.

Table 4

Hydrocarbon (H _c)	Temperature dependent factor	Conditions	Applicability: pressure (KN/m ²)	
			H _c	H ₂
C ₂ H ₂	kb _H b _{C₂H₂}	Sparsely covered surface	< 12	< 7(?)
	kb _{C₂H₂}	Maximum in rate	< 12	46-50
C ₂ H ₄	kb _H b _{C₂H₄}	Sparsely covered surface	< 14	< 13
	k b _{C₂H₄}	Strong hydrogen adsorption	< 14	> 50
1-C ₄ H ₈	kb _H b _{1-C₄H₈}	Sparsely covered surface	< 25	< 14(?)
	k b _{1-C₄H₈}	Strong hydrogen adsorption	< 25	> 27
	k	Reactants strongly adsorbed	> 55(?)	> 27

Table 5

Hydrocarbon	Temperature dependences	$\langle E_a \rangle$ measured (kcal/mole)	ΔH_{H_2} calculated (kcal/mole)	ΔH_{H_c} (kcal/mole)	E calculated (kcal/mole)
C ₂ H ₂	E + $\Delta H_{C_2H_2}$	-53	-	-	+ 14
C ₂ H ₄	E + ΔH_{H_2} + $\Delta H_{C_2H_4}$	-75	-	-	-
	E + $\Delta H_{C_2H_4}$	-51	-24	-	+ 7
1-C ₄ H ₈	E + $\Delta H_{C_4H_8}$	-64	-	-	-
	E	+ 5	-	-69	-

E - True activation energy of the reaction
 ΔH_{H_c} - Heat of adsorption of hydrogen

temperature dependence may be affected by the fact that the measured rates are not completely independent of the hydrocarbon adsorption (as can be seen in figure 2), the value of $\Delta H_{1-C_4H_8}$ obtained (-69 kcal mole⁻¹) is similar to the reported values for other hydrocarbons. In the case of acetylene and ethylene, initial heats of adsorption on nickel have been reported [-67 kcal mole⁻¹ and -58 kcal mole⁻¹ (13), respectively]. This allows the direct estimation of the true activation energies given in table 5.

Experimental results could be represented as Arrhenius plots by straight lines with standard deviations smaller than 10 % up to

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to Mr. M. Jeronimo for advice in the treatment of the data. C. A. Bernardo gratefully acknowledges Comissão Permanente Invotat for a grant, and the Universidade do Minho for leave of absence.

REFERENCES

- PRESLAND, A. E. B. and WALKER Jr., P. L., Carbon 7, 1 (1969).
- TESNER, P. A., ROBINOVICH, E. Y., RAFALKES, I. S. and AREFIEVA, E. F., Carbon 8, 435 (1970).
- SAITO, T. and GEYJO, T., Carbon 9, 93 (1971).
- LOBO, L. S., Ph. D. Thesis, University of London (1971).
- BAKER, R. T. K., BARBER, M. A., HARRIS, P. S., FEATES, F. S. and WAITE, R. J., J. Catalysis 26, 51 (1972).
- LOBO, L. S., TRIMM, D. L. and FIGUEIREDO, J. L., Proc. Int. Congr. Catal. 5th, 1972, p. 1125 (1973).
- FIGUEIREDO, J. L. Ph. D. Thesis, University of London (1974).
- BERNARDO, C. A. and LOBO, L. S., J. Catalysis 37, 267 (1975).
- ZUR STRASSEN, H. Z., Phys. Chem. (Leipzig) A169, 81 (1934).
- LOBO, L. S. and TRIMM, D. L., Nature 234, 44, 15 (1971).
- NISHIYAMA, Y. and TAMAI, Y., J. Catalysis 33, 98 (1974).
- DERBYSHIRE, F. J., PRESLAND, A. E. B. and TRIMM, D. L., Carbon 10, 114 (1972).
- TRAPNELL, B. M. W., Chemisorption, Butterworths, London (1955).

RESUMO

Estudou-se a cinética da formação de carbono a partir do «hydrocracking» de hidrocarbonetos leves em níquel. Estabeleceram-se as dependências velocidade-pressões de hidrocarboneto e hidrogénio, e velocidade-temperatura, que serviram de base para o «ajuste» de vários mecanismos teóricos.

Analisando os resultados por computador, conclui-se que um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood pode explicar a maioria dos dados experimentais, incluindo a dependência negativa da temperatura. Os modelos também predizem que as dependências da temperatura variarão se as pressões forem mudadas subatancialmente. Este efeito foi confirmado em alguns sistemas, e o resultado pode ser usado para calcular calores de adsorção.

B. VALDMAN*

R. HUGHES

Dept. of Chemical Engineering
University of Salford M5 4WT
ENGLAND

POISONING OF POROUS CATALYSTS BY IMPURITY IN THE REACTANTS

ENVENENAMENTO DE CATALIZADORES POR IMPUREZA DE REAGENTES

The effect of the presence of poisoning in the feed stream was calculated for the case of reversible poisoning in porous catalyst pellets under non-isothermal conditions. The main reaction was considered as a Langmuir-Hinshelwood type of mechanism with adsorption of reactant as well as the poison component on the active sites. For small values of the Thiele modulus the results shows a slow decrease of activity yielding a low value of reaction rate. For large values the decrease is fast with approximately the same relative drop of activity as shown for the smaller value of the Thiele modulus.

1. INTRODUCTION

The activity decay in a catalyst is a very important problem in industry. Butt (1972) (1) has given a very comprehensive review in catalyst deactivation and classified the decay processes into three categories: poisoning, fouling and aging.

While fouling and aging are in general unavoidable and irreversible processes, poisoning is associated with a component which does not take part in the reaction itself but occupies some active sites which otherwise would be available to the reactant.

In some aspects, parallel and independent fouling are similar to poisoning, but in those cases the gas phase concentration of poison component and reactant are the same. In reversible poisoning, the gas phase concentration of poison and reactant are independent, and the removal of the poison from the feed allows the catalyst to recover its initial activity.

Hegedus and Petersen (1973) (4) studied the fouling of catalyst for parallel, series and triangular mechanisms, assuming two possible situations, namely (a) that poison covered the active sites and reacted producing a product P which was adsorbed irreversibly or (b) that the poison reacted inside the active sites and produced a residual product W following a non-linear kinetics. In these cases the number of active sites decreased continuously with time. Hegedus (1974) (5) extended this previous work to consider external mass resistance. Wolf and Petersen (1974) (11) extended this work considering the main reaction with an order $n \neq 1$.

Chu (1968) (2) studied the independent, series and parallel fouling case where the decay is due to irreversible adsorption of product B and the main reaction followed a Langmuir-Hinshelwood type mechanism.

Kam et al. (1975) (6) extended this model for any general kinetics using the orthogonal collocation method to obtain numerical solutions.

All these authors referred to so far assumed an irreversible and continuous poisoning which yields the complete extinguishing of the reactions. It appears that little work has been done in the reversible case, where a new steady state is reached at a lower value of activity. Gioia (1971) (3) studied the effect of a reversible poison adsorption which follows a Langmuir-Hinshelwood adsorption isotherm in a catalyst where a first order reaction is taking place. This type of poison is very common in industrial practice when a bifunctional catalyst is used in order to adjust the overall performance. Valdman et al. (1975) (9) extended this model for the case where the main reaction is represented by a Langmuir-Hinshelwood model in an isothermal pellet.

It is the objective of this work to study the effects of non-isothermal conditions on the catalyst activity decay.

2. THEORY

The simplest particle geometry to be mathematically analyzed is of a slab, and the results for this can be easily extended for any shape (Aris 1957). Let L be the half thickness of the slab and r be the distance from the surface. Assuming that the edges of the slab are sealed, and there is no cross-coupling of diffusion coefficients, a

* On leave of absence from Escola de Química - U.F.R.J. - Brasil

mass balance in an incremental element dr yields :

(a) Main reaction

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(D_A \frac{\partial C}{\partial r} \right) = R(C, T) + \frac{\partial C_A}{\partial t}, \quad -L < r < L \quad (1)$$

(b) Poison

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(D_P \frac{\partial C_P}{\partial r} \right) = \frac{\partial \bar{C}_P}{\partial t} \quad (2)$$

where :

- D_A effective diffusion coefficient of component A
- C_A concentration of A at the gas phase inside the catalyst
- R reaction rate of component A
- T temperature inside the pellet
- D_P effective diffusion coefficient of poison P
- C_P concentration of P in gas phase void space inside the catalyst
- \bar{C}_P concentration of P adsorbed in the catalyst
- t time.

A heat balance in the incremental element gives :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[K_e \frac{\partial T}{\partial r} \right] = \Delta H + R(C_A, C_P, T) \quad (3)$$

where

- K_e is the effective thermal conductivity of the pellet
- ΔH is the heat of reaction.

Assuming that the effective diffusivity, and thermal conductivity are invariant with position and hence temperature and that the gas phase accumulation is negligible, equations (1), (2) and (3) can be written in dimensionless form as :

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} = L^2 R(C_A, C_P, \theta) \quad (4)$$

$$D_P \frac{\partial^2 C_P}{\partial X^2} = L^2 \frac{\partial \bar{C}_P}{\partial t} \quad (5)$$

$$K_e \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} = L^2 \Delta H R(C, \theta) \quad (6)$$

In order to solve the above system, one more equation must be written. It will be assumed that the gas and adsorbed phases of the poison are always in equilibrium, so they can be correlated by means of a Langmuir-Hinshelwood isotherm, which implies that (i) all sites are equivalent, (ii) each adsorbed molecule occupies only one site, (iii) there is no interaction between adsorbed molecules, (iv) no competition among the several species for available active sites. Then, the following equations can be written :

$$\frac{\bar{C}_P}{C_{P, \max}} = \frac{K_P C_P}{1 + K_P C_P} \quad (7)$$

Substituting equation (7) in (5) yields :

$$\frac{\partial^2 C_P}{\partial X^2} = \frac{1}{(1 + K_P C_{P,0} C_P)^2} \cdot \frac{\partial C_P}{\partial t} \quad (8)$$

where :

$$\tau^{-1} = \frac{L^2 K_P \bar{C}_{P, \max}}{D_P t} \quad (9)$$

The problem now consists in solving simultaneously equations (4), (6) and (8), which involves two independent variables t and X .

Assuming that: (i) the catalyst is uniform, that is, all the points at the surface are identical, (ii) there is no external heat or mass transfer resistance, (iii) the catalyst has a symmetrical geometry, we can write (Dirichlet boundary conditions) :

At the surface,

$$X = 0 \quad C_A(0) = C_P(0) = T(0) = 1 \quad (10)$$

At the centre,

$$X = 1 \quad \left. \frac{\partial C_A}{\partial X} \right|_{X=1} = \left. \frac{\partial C_P}{\partial X} \right|_{X=1} = \left. \frac{\partial T}{\partial X} \right|_{X=1} = 0 \quad (11)$$

Furthermore, Damkohler (1943) suggested a correlation between the temperature rise and concentration of reactant within a spherical catalyst pellet, generalized later by Prater (1958) (7), which is :

$$T = 1 + \beta (1 - C) \quad (12)$$

which allows the removal of equation (6) reducing the number of equation by 1. The parameter :

$$\beta = \frac{-\Delta H D_A C_S}{K_h T_S} \quad (13)$$

represents the ratio of heat of reaction and heat dissipated through the catalyst. Evidently, if the catalyst is a very good conductor or the heat of reaction small, the system will approach the isothermal case, where β has the value zero.

3. NUMERICAL SOLUTION

A large number of reactions in chemical engineering context can be represented by the Langmuir-Hinshelwood type of kinetics. Hougen and Watson (1949) give many samples for catalytic reactions and similar examples occur in biological contexts with the so-called Michaelis-Menton Kinetics, [Ramachandran (1975) (8)].

To illustrate the applicability of this model we will consider the case where the adsorption of reactant A, or substrate, is the controlling step and a certain number of active sites are occupied by a poison component. The same mechanism applies when the rate controlling mechanism is the surface reaction involving single active sites of the catalyst. The corresponding mathematical expression in dimensionless variables is :

$$R = \frac{K(T) C_{A,0} C_A}{1 + K_A C_{A,0} C_A + K_P C_{P,0} C_P} \quad (14)$$

which substituted in equation (4), gives :

$$\frac{d^2 C_A}{dX^2} = \phi^2 \frac{C_A \exp \left[-\gamma \beta (1 - C_A) / 1 + \beta (1 - C_A) \right]}{1 + K_A C_{A,0} C_A + K_P C_{P,0} C_P} \quad (15)$$

where :

$$\gamma = \frac{E}{RT_0} \quad \text{and} \quad \phi^2 = \frac{L^2 K(T_0) C_{A,0}}{D_e} \quad (16)$$

Equations (15) and (9) were solved simultaneously subject to the boundary conditions (10) and (11). As it represents a 2 point boundary value problem, a trial and error procedure was used, by estimating the concentration gradient of reactant and poison at the surface. The two previous values of $\partial C / \partial X \big|_{X=0}$ and their corresponding values of $\partial C / \partial X \big|_{X=1}$ were used to calculate the next trial value of $dC/dX \big|_{X=0}$, by the Newton-Raphson method for determining the roots of the equation. For the case when the Thiele modulus is small enough for the concentration at the centre to be larger than 0.10, the convergence was achieved in less than 10 iterations. For the range of Thiele modulus where the change in initial concentration gradient is steep, the initial guess was very important and gave rise to divergence in some trials. The system was solved for 4 values of dimensionless time, namely, zero, 0.11, 0.04 and infinity. The value of the parameter γ was taken as 10 and four values of β , namely zero, 0.2, 0.4 and 0.3 were considered in the analysis.

4. RESULTS

A convenient way to analyse the solution of these equations, is by defining an effectiveness factor as being the ratio of the actual rate of reaction to the one which would be obtained in absence of any poison or external resistance to the actual reaction rate. At any particular value of time the rate of disappearance of reactant A will be equal to the flux of A which crosses the surface of the pellet, and the effectiveness factor can be calculated by the equation :

$$\eta = \frac{S \left[D_A \frac{dC_A}{dx} \bigg|_{X=0} \right]}{V R(C_{A0}, C_{P0})}$$

For the case of a slab of thickness equal to 2L, and the reaction rate presented earlier, we have :

$$\eta = \frac{1 + K_A C_{A0}}{\phi^2} \cdot \frac{dC_A}{d\varepsilon} \bigg|_{\varepsilon=0} \quad \phi^2 = \frac{L^2 v}{v_A}$$

The application of this model for the case where the constant of adsorption of the reactant is equal to 1 and that for the poison equal to 10 was analysed. The effects of temperature rise were considered for three values of the product ($\gamma \beta$), namely 2, 4, 6 and compared with the isothermal case [Valdman et al. (1976) (9)]. The state of poisoning was considered at the two steady states and at two intermediate values of time, namely $\theta = 0.01$ and 0.04. For small values of the Thiele modulus the distribution of reactant inside the catalyst, prior to the process of poisoning is almost

uniform. The presence of poisoning leads to less reaction of A, decreasing further the disappearance of reactant. For large particles or high values of Thiele modulus, the reaction is completed, in the absence of poisoning, within a thin shell next to the surface of the pellet. The presence of poisoning will take some active sites from the reactant, and consequently the reactant will penetrate deeper into the pellet using the non-occupied sites.

The effectiveness factor as function of Thiele modulus is shown in figs. 1 to 4. From these figures it can be seen that for small values of Thiele modulus, the drop in activity is quite large. This is the expected behaviour since in this case the smaller number of active sites are totally used even in the absence of poison. Likewise, the small particle dimensions allow a uniform temperature. So, for low values of Thiele modulus the effectiveness factor is only a function of the time of poisoning and shows a large drop from the initial value. For large values of the Thiele modulus the drop in reaction rate is smaller. With respect to time the large particle presents a larger area for the poison to penetrate and consequently the particle will reach the poisoned steady state in less time.

Therefore, for the particular set of constants used, it can be said that for Thiele modulus less than 0.1 the drop in reaction rate in different non-isothermal systems is very slow, showing the same

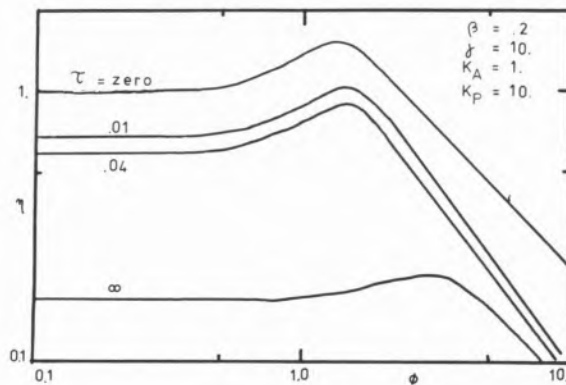


Fig. 1

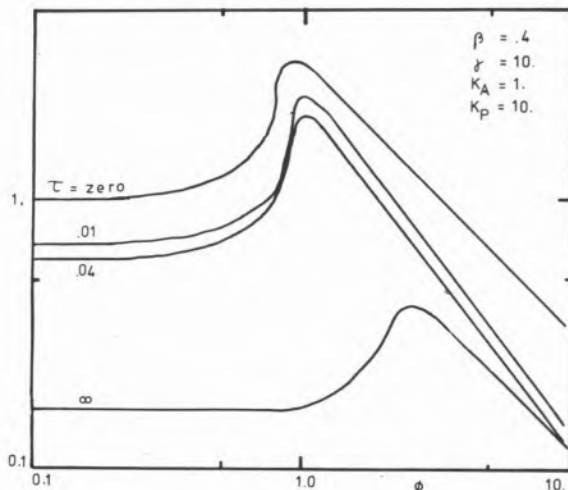


Fig. 2

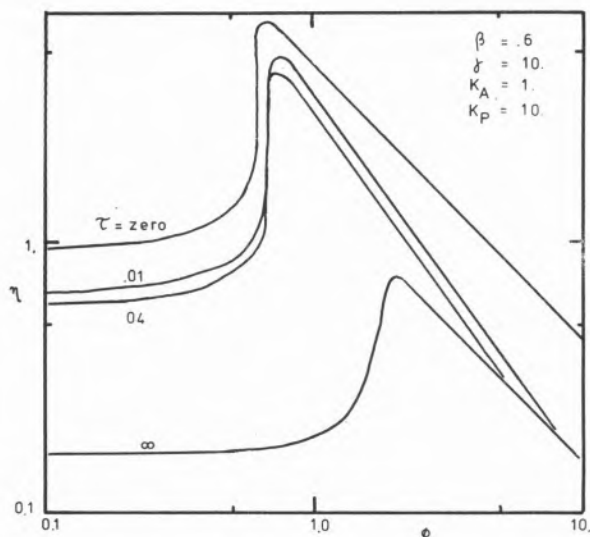


Fig. 3

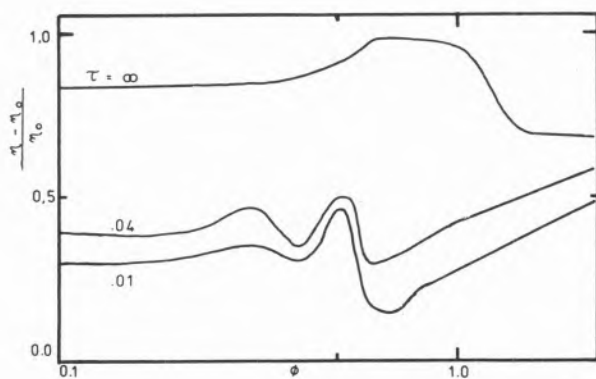


Fig. 4

effect of poisoning regardless of the value of the thermicity of the reaction. For Thiele modulus larger than 5 the poisoned steady state is reached in approximately 0.04 dimensionless time. These two limiting cases correspond respectively to the uniform poisoning and pore-mouth mechanism suggested by Wheeler (1950) (10). Between these 2 limiting cases, the drop in reactant concentration towards the centre of the particle and the rise of temperature due to heat of reaction interacts presenting reaction rates larger than the reaction rates at the surface conditions. As the poison penetrates into the pellet, the reaction rate decreases through the occupancy by poison of active sites used previously for the reaction. Therefore less heat is produced and consequently the effectiveness factor decreases progressively to the final steady state.

As the product ($\gamma \beta$) increases a particular pattern is presented. For a certain range of Thiele modulus the drop in effectiveness factor is almost negligible during a certain period of time. For example, figure 3 shows that for Thiele modulus in the range 0.8 to 0.95 the effectiveness factor at times equal to 0.01 and 0.04 are almost the same. This can be explained by a compensated change in temperature and concentration profiles, which means that although

the temperature rise is diminished, the concentration of reactant is increased by the presence of poisoning.

Figure 4 shows the percentage drop of initial reaction as a function of the Thiele modulus. For large or small Thiele modulus the final relative drops are not really sufficient to justify a choice of small or large particle. On the other hand the velocity of activity drop is slower at a lower value of Thiele modulus and hence, the pellet will be more active for a longer period of time. However, for a particular range of Thiele modulus the relative drop is smaller as well as the corresponding rate of activity drop, which at the end will lead to the lowest value.

5. CONCLUSIONS

The poisoning of non-isothermal reactions which follow a Langmuir-Hinshelwood model by poison adsorption, has been studied. At the poisoned steady state the effectiveness factor for low Thiele modulus is equal for isothermal and non-isothermal systems. The velocity and relative drop in reaction rate for small Thiele modulus, where the system is kinetically controlled, are slower and larger, while for large Thiele modulus, where diffusion is the controlling step, they are quicker and smaller.

For an intermediate range of Thiele modulus, the drop in activity is slower yielding for long periods of time to a lower reaction rate. This suggests that from a production point of view the performance of a small particle is better than that of a large one, although there is a particular value of Thiele modulus which should be preferred if the system is subject to poison only for short times of contact.

ACKNOWLEDGMENT

Financial assistance to one of us (B.V.) from the British Council is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. BUTT, J. B., *Advances in Chemistry Series* 109, 259 (1972).
2. CHU, C., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 7, 509 (1968).
3. GIOIA, F., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 10, 204 (1971).
4. HEGEDUS, L. L. and PETERSEN, E. E., *Chem. Eng. Sci.* 28, 69 (1973).
5. HEGEDUS, L. L., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 13, 190 (1974).
6. KAM, E. K. T., RAMACHANDRAN, P. A. and HUGHES, R., *Journal of Catalysis* 38, 282 (1975).
7. PRATER, C. D., *Chem. Eng. Sci.* 8, 284 (1958).

8. RAMACHANDRAN, P. A., *Biotechnological and Bioengineering* 17, 211 (1975).
9. VALDMAN, B., RAMACHANDRAN, P. A., HUGHES, R., *Journal of Catalysis*, in press.
10. WHEELER, A., *Adv. Catal.* 3, 250 (1958).
11. WOLF, E. and PETERSON, E. E., *Chem. Eng. Sci.* 29, 1500 (1974).

RESUMO

O efeito da presença de impurezas na alimentação na reacção de uma pelota operando em condições não isotérmicas foi estudado para diferentes graus de termicidade. A reacção principal foi considerada do tipo Langmuir-Hinshelwood com absorção de reagente e componente envenenador. A adsorção de veneno foi considerada reversível e a taxa de reacção suficientemente alta para ser desprezado o acúmulo de reagente no catalisador durante o processo de envenenamento. Para pequenos valores de módulo de Thiele os resultados mostram uma lenta deterioração da actividade terminando em um baixo valor da taxa de reacção. Para valores grandes, o valor final é atingido mais rapidamente, porém o decréscimo relativo é semelhante ao correspondente a pequenos valores.

R. BERG
A. H. GULBRANDSEN
G. A. NEEFJES
Institutt for Atomenergi
Kjeller
NORWAY

THE INFLUENCE OF AGING ON THE CHEMISORPTION CAPACITY OF IMPREGNATED CHARCOAL CATALYSTS

A INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA CAPACIDADE DE QUIMISORÇÃO DE CATALISADORES OBTIDOS POR IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO DE MADEIRA

The effect of aging on the cyanogen chloride capacity of Copper-Chromium-Silver impregnated charcoal has been studied by X-ray powder diffraction, scanning electron microscope and porosimetry techniques. Changes of crystal structures and pore textures have been studied in connection with aging time and aging atmosphere. The results reveal the growth of two types of crystallites. The observed X-rays diffraction patterns strongly indicate the existence of copperoxide and basic copper carbonate crystallites. The growth of these crystallites is accompanied by a reduction of the cyanogen chloride capacity. Reduction of the total pore volume with the aging time as well as changes of pores as a result of the aging process. X-ray diffraction patterns and scanning electron micrographs reveal that the presence of ammonia during the aging process promotes the growth of the cupric oxide crystallites.

1. INTRODUCTION

This paper deals with the aging of copper-, chromium-, silver-impregnated charcoal in relation to their cyanogen chloride capacity. Cyanogen chloride is only weakly bound to activated charcoal by physical adsorption. The most common way to achieve high cyanogen chloride capacity in protection filters is to use copper and chromium oxide impregnants. The exact form of the impregnants is not known in detail, nor is the exact reaction mechanism of the sorbate with the impregnants. It is assumed that cyanogen chloride is decomposed according to the over-all reaction scheme:



It is well established that the cyanogen chloride capacity is strongly dependent on the moisture content of the charcoal (1). A problem frequently encountered in protection filters using commercial charcoal exposed to humid atmosphere for some time is the loss in cyanogen chloride capacity even after desorption of the water. This phenomenon is usually called aging and must be distinguished from the loss of capacity due to poisoning of the impregnants. The mechanism of the irreversible inactivation of the charcoal's impregnation is not understood, and attempts to correlate the loss in chemisorption capacity with the results from chemical analysis of the water soluble part of the impregnation, have failed (1). The effect of aging on commercial charcoals of different origins and impregnated with copper, chromium and silver salts has been demonstrated by X-ray diffraction technique (2). The diffraction pattern technique reveals crystallite growth on the charcoal. In this preliminary study we try to understand the nature of the aging process in terms of changes in the physical-chemical properties occurring on the charcoal surface.

The techniques used were scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, Hg-porosimetry, N₂ isotherms (BET) measurements.

In view of the complexity of this subject, the results must be interpreted as qualitative effects limited to the case being investigated.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALS

2.1.1. COPPER-CHROMIUM-SILVER IMPREGNATED CARBON

Commercially impregnated carbon of the type Pittsburgh ASC 12 x 30 was used for the artificial aging experiments. The physical properties and chemical analysis of the charcoal samples used in these experiments are shown in table 1.

Table 1
Physical properties and chemical analysis
of the impregnated charcoal samples

Type of charcoal Impregnation	Pittsburgh ASC 12 x 30 Cu-Cr-Ag compounds,
Composition W %	Cu 6,0, Cr 2,5, Ag 0,05
Surface area m ² /g	911
Pore volume cm ³ /g pore size 15 - 200 Å	0,50
Pore volume cm ³ /g pore size 200-75000 Å	0,21
Bulk density g/cm ³	0,45
Water content* %	2,5

* Weight loss after 24 hr at 115 °C

2.1.2. THE ARTIFICIAL AGING PROCEDURE

5 g of charcoal were placed in a open glas crucible. The crucible was transferred to a special designed aging chamber of 50 cm³ volume, where the carbon was equilibrated in a saturated water vapour atmosphere at 72 °C over a period of 2–20 days. Before the cyanogen chloride test, the charcoal was evacuated overnight at room temperature.

2.1.3. THE BREAK THROUGH TEST

The sorption capacity of the different charcoal samples for cyanogen chloride was measured according to the test parameters specified in table 2. The cyanogen chloride capacity was reported in terms of break-through time, which is the time from the start of the test to the time when the concentration of the cyanogen chloride in the effluent is reaching a preset value of 1 ppm.

Table 2
Test – parameters

Carrier gas	air
CNCl concentration, mg/ml	2,4
Moisture content of the influent %	~0
Bed height, cm	3
Bed area, cm ²	2,4
Linear velocity, m/min	10
Filter temperature, °C	18
Break through criterion, ppm	1

2.1.4. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM)

The SEM used in this work is a Siemens U-1 Autoscan with an energy dispersive spectrometer with Si(Li) crystal. The acceleration potential was max. 30 keV and the resolution of the microscope, 100 Å. The resolution of the energy analyzer was 143 eV (at 5,9 keV) and the detector area 10 mm².

The carbon granules were fixed to the sample-holder by means of aluminium paint. A gold layer (~200 Å) was evaporated on the charcoal samples before transferring them to the microscope. In the case of ED analysis, pure carbon layer was brought on to the impregnation by means of a sputtering device.

2.1.5. X-RAY DIFFRACTION

The X-ray diffraction powder patterns were obtained by means of standard technique. The instrument used was a Philips X-ray diffractometer.

The radiation was the K(α)-doublets of copper (1,54 Å). The corresponding compounds were identified by means of the 1970 Inorganic Index to the Powder Diffraction File (3).

2.1.6. PORE VOLUME, SURFACE AREA

The total specific area (BET surface) was determined by uptake of the N₂ isotherm at 77 °K. The pore size and pore size distributions

were calculated from the desorption isotherm using the classical BET sorption method. For this purpose a conventional glass type apparatus was employed. The larger transition and macropores were measured by using Hg-porosimetry technique covering the pore range 117–75000 Å. The porosimeter used was a Carlo Erba of the serie 800, operating in the pressure range 1–640 kg/cm². The pore size distribution was calculated according to the method of Ritter and Drake (4).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. AGING IN HUMID AIR

3.1.1. SEM

The result of the aging process on the cyanogen chloride capacity are shown in figure 1 A. The change of the capacity with the aging time is expressed as percent of the original capacity (16,1 mg CNCl/cm³ carbon). The capacity decrease is pronounced after 5 days aging.

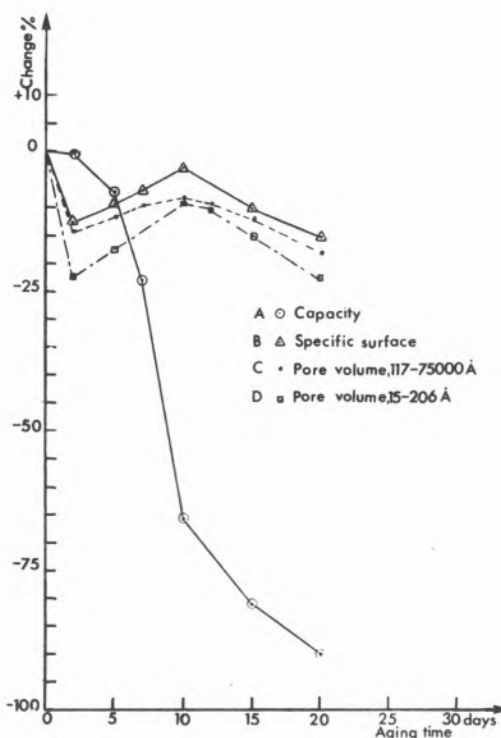


Fig. 1

Percentage change of cyanogen chloride capacity, specific surface and pore volume of Cu-Cr-Ag impregnated charcoal in dependence of the aging time in humid air at 72 °C

The cause of this capacity decay is partly revealed by the SEM pictures of figure 2 A-D. Figure 2 A demonstrate a typical fresh copper and chromium impregnated carbon having a high cyanogen chloride capacity. The crystallites of the impregnants are too small to be observed on the micrograph even at magnifications of the order of 40000 X. The resolution of the microscope is 100 Å, the

crystallite dimension is consequently smaller than this size. The same charcoal samples as shown in figure 2 A on being aged for 2 and 10 days in humid air reveal growth of at least two types of crystallites which can be observed from figures 2 B and 2 C.

A qualitative observation from the micrograph of the number of the «spheroidal» shaped crystallites indicates a maximum after 10 days of aging. A simultaneous growth of both needle shaped and spheroidal shaped crystallites occurs in the aging period 2 – 10 days. Figure 2 D indicates the domination of the needle shaped crystals after 20 days of aging. The main element occurring in both types of crystallites was revealed by energy dispersive analysis of X-rays. Figure 3 A shows a typical magnified picture of those crystallites. Figure 3 B and 3 C demonstrate the results of the energy dispersive analysis of the X-rays emitted by the elements of the impregnants. The distribution map of copper, figure 3 B, reveals that this element is the dominant one in both types of crystallites. The distribution of chromium in figure 3 C shows no concentration tendency on the crystallites regarding this element. A qualitative comparison of the corresponding energy dispersive spectra is shown in fig. 4 A, B, C.

The spectra reveal that the $K(\alpha)$ intensities of copper in the two cases, 4 B and 4 C, corresponding to the crystallites of fig. 3 B and 3 C, is higher than the average peak heights referring to the whole area of fig. 3 A. The $K(\alpha)$ peak of chromium suffers a loss of intensity when comparing the same cases as for copper. This indicates that chromium is not embodied in the crystallites as a main element. The chromium peaks obtained in case 4 B and 4 C could, however, result from small amounts of chromium distributed on the crystal surface or near the crystallites, refer fig. 3 C.

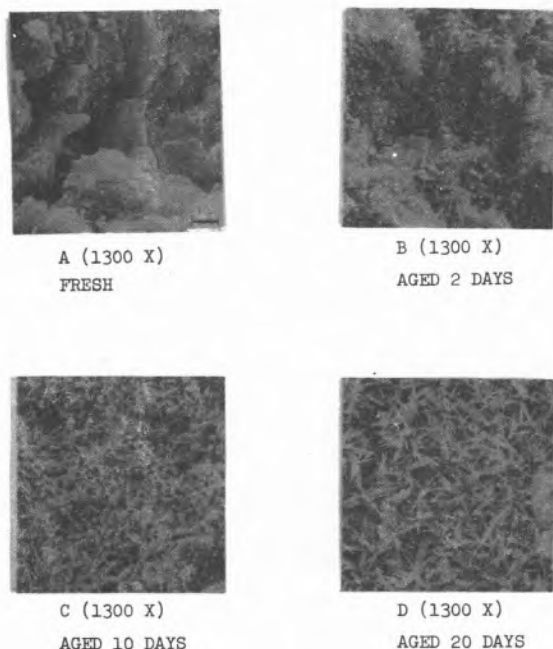


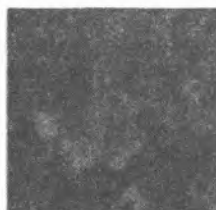
Fig. 2

Scanning electron micrograph of Cu-Cr-Ag impregnated charcoal, artificially aged in humid air at 72 °C



A (3000 X)

SEM MICROGRAPH OF Cu-Cr-Ag
IMPREGNATED CHARCOAL



B (3000X)

DISTRIBUTION MAP OF Cu- K_{α}
8,0 keV, SAME AREA AS A



C (3000 X)

DISTRIBUTION MAP OF Cr- K_{α}
5,4 keV, SAME AREA AS A

Fig. 3

Energy dispersive analysis (X-ray) of artificially aged charcoal. Aging time 10 days

3.1.2. X-RAY DIFFRACTION PATTERN

Figure 5 A-D demonstrates examples of X-ray powder pattern of fresh and artificially aged charcoals. Figure 5 A shows broad bands but no other reflection, which is typical for fresh Cu-Cr-Ag impregnated charcoal of this type. The lack of reflections is consistent with fig. 2 A.

The influence of the aging atmosphere is shown in fig. 5 B-D. As can be observed, the presence of humidity is a necessary condition in order to obtain reflections and indicate that the copper and chromium impregnation is amorphous, non crystalline, to X-rays. They still might be present in the form of small crystallites less than 100 Å, fig. 2 A. X-ray reflections, fig. 5 C, observed as crystallites, are obtained on the same samples as those shown in fig. 2 B, C.

X-ray diffraction examination regarding the influence of artificial aging on impregnated charcoal exposed to humid air, is compiled in fig. 6 A-E. The relative widths of the reflections are indicated on the diagram as lines with different broadness.

The observed X-ray pattern consists partly of narrow reflections and partly of diffuse bands. Some of the reflection's maxima cannot be exactly identified due to the diffuse appearance (broadening) and low intensity. However, repeated diffraction runs confirmed the existence of the low intensity reflections. The patterns are characterized by two or more strong lines and some small and diffuse lines, mainly concentrated in the high angle part of the diffraction diagram. The intensity of the main reflections $d = 2,52$ and $d = 2,31$ increase during the aging time 2-10 days, fig. 6 A-C. They indicate the existence of CuO belonging to the monoclinic system with the unit cell $a_0 = 4,68 \text{ \AA}$, $b_0 = 3,42 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,12 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 28'$.

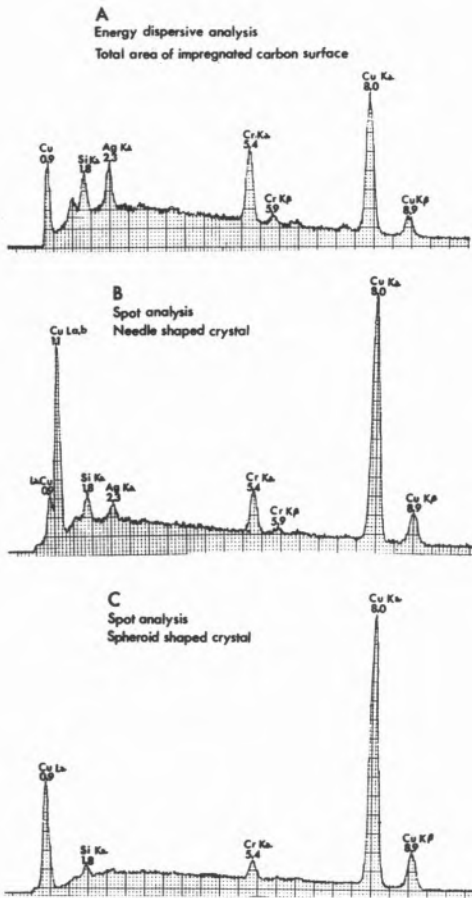


Fig. 4

Energy dispersive spectra of the sample shown in figure 3

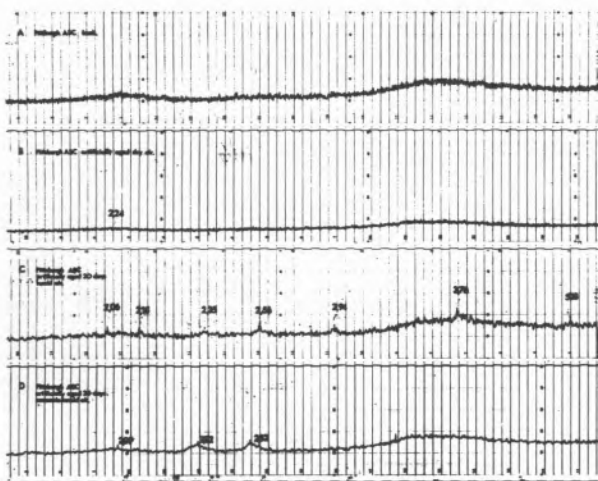


Fig. 5

X-ray diffraction patterns of unaged and artificially aged charcoal in dependence of different aging atmosphere

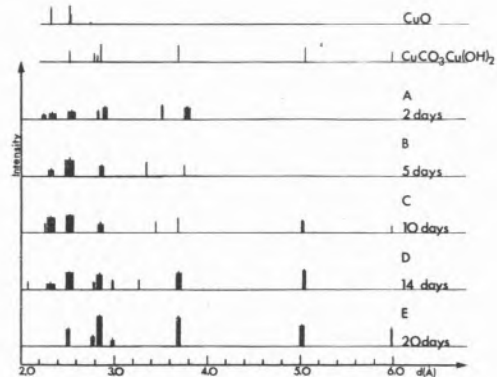


Fig. 6

X-ray diffraction pattern of Cu-Cr-Ag impregnated charcoal in dependence of the aging time in humid air at 72 °C

The growth of the crystals in the directions of the three axes would be expected to result in a crystallite body having an appearance which does not favour any of these directions. This is confirmed by the «spheroidal» shaped crystallites shown on the SEM picture, figure 2 B-C. Further aging up to 20 days results in the disappearance of the line $d = 2,31$ which coincides with the increase of the reflections $d = 5,99, 5,02, 3,69, 2,86, 2,52$, fig. 6 C-E. These lines were identified as the main reflections of $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ with the unit cell $a = 5,61 \text{ \AA}, b = 14,03 \text{ \AA}, c = 5,40 \text{ \AA}, \beta = 98^\circ$ in the monoclinic system. By regarding the b-axes it is expected that the crystallite growth will be pronounced in one of the crystallographic directions compared with the two others. This assumption is confirmed in fig. 2 C-D where needle shaped crystallites are observed. Figure 2 D also confirms the disappearance of the spheroidal shaped crystallites which is in accordance with the disappearance of the CuO line 2,31, fig. 6 E. The growth of $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ seems to occur at the expenses of the copper oxide crystallites. The change of cyanogen chloride capacity, fig. 1 A, coincides with the growth of both types of crystallites. During the first aging period of 7 days, the remaining capacity is more than 75 %. In this period the presence and growth of CuO crystallites are dominant.

In the aging period, where the concentration of the needle shaped crystals dominates, the capacity is drastically reduced. This indicates that these crystallites do not have any chemisorption effect regarding cyanogen chloride. Reflections from crystallites of silver compounds were not detected, probably due to the low concentration of silver salts, table 1.

3.1.3. PORE VOLUME, SURFACE AREA

The influence of the aging on the pore volume and on the specific surface is shown in fig. 1 B-C. A loss of pore volume as well as specific surface is observed after 20 days of aging. There exists, however, no correlation between the capacity loss and the pore volume change. The remarkable increase of pore volume and specific surface in the 2 – 10 days aging period, fig. 1 B-C, indicates the opening of blocked pores. This phenomenon is explained by the following hypothesis :

As a result of the impregnation process, part of the pore volume is supposed to be blocked by impregnants. Charcoal possesses a large

variety of pore shapes and pore size. It is assumed however that some pores occur as «ink bottle» pores. The blocking effect of these types of pores is supposed to take place in the neck of the pore, leaving the inner surface of the pore unimpregnated. During the aging process the impregnants migrate into multilayers of water or capillary condensed water occurring in the open pores due to the high humidity. The dissolution of the impregnants which block the pore necks implies a gradual opening of the pores resulting in an increase of the pore volume and the surface area. Fig. 1 B, C, D supports the fact that both surface area and pore volume increase in the order of 10% (B), 6% (C), 12% (D) respectively. If the inside of the «ink bottle» pores had been covered with fresh impregnants, a trend shift of the chemisorption capacity curve would be expected after opening of the «bottle neck». The capacity curve fig. 1 A reveals, however, that no trend shift occurs within the aging period 2 – 10 days.

Fig. 7 demonstrates the result of aging regarding the pore size

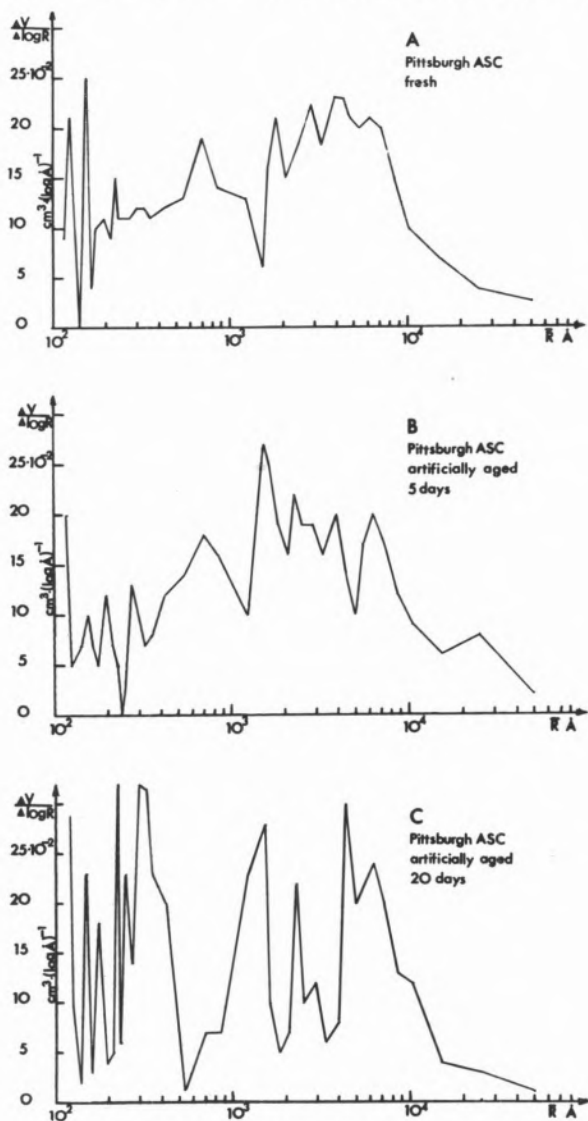


Fig. 7

Pore size distribution of Cu-Cr-Ag impregnated charcoal in dependence of aging time in humid air at 72 °C.

distribution in the transition and macropore range measured by means of Hg-porosimetry technique. The simplified model of cylindrical pores limits the interpretation of the data to qualitative comparison of the effects obtained during the different aging periods.

The pore size distribution spectra show that blocking within certain pore intervals in the transition and macropore range takes place. A general feature observed as a result of the blocking mechanism caused by the aging process, is an increase of the pore selectivity of the charcoal. This is supported by the observation, fig. 7 C, that the pore volume peaks increase around the pore radii 300 Å, 1500 Å and 2300 Å compared with the volumes occurring on the original product at the same pore size, fig. 7 A. The disappearance of pores after 20 days of aging is pronounced in the radius range 500 – 900 Å and 1600 – 4000 Å.

The pore size distribution covering the pore range ~15 – 150 Å of artificially and naturally aged charcoal is shown in fig. 8 A-C. The

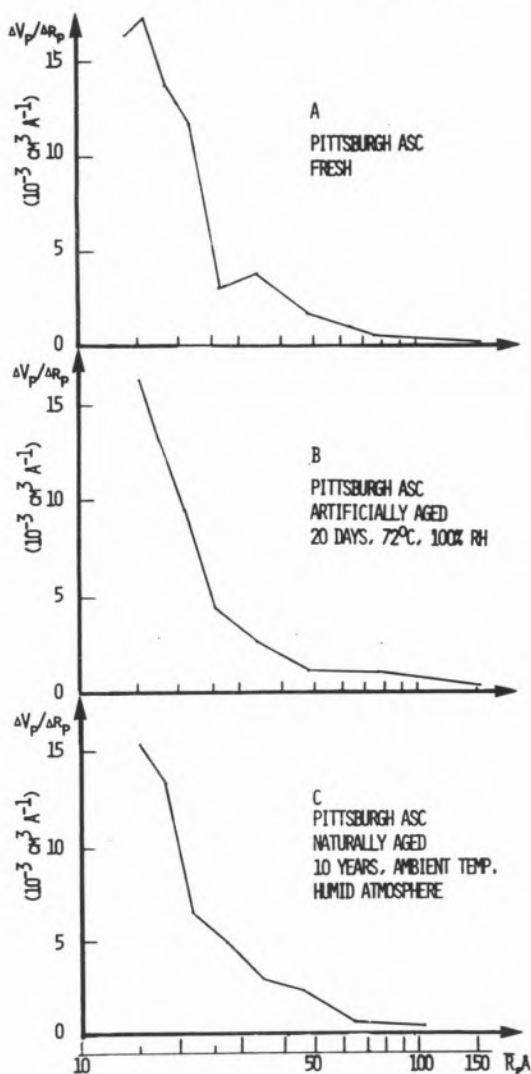


Fig. 8

Pore size distribution of Cu-Cr-Ag impregnated and aged charcoal calculated from the nitrogen desorption isotherm

distribution curve is calculated on the basis of the nitrogen desorption isotherm. Comparison of the pore size spectra of aged charcoals with the spectrum of the fresh product, reveals loss of pore volume in the pore size range below 50 Å.

Assuming a network hypothesis of smaller pores branching off from larger pores, the loss of pore volume within the pore interval 15–50 Å might be explained as a result of the plugging of larger pores shown in fig. 7. Impregnants covering the surface of these pores will thus be inaccessible to chemisorption.

3.1.4. AGING IN AMMONIA-HUMID AIR

Analysis of the Cu-Cr-Ag impregnated charcoal regarding ammonia is shown in table 3 together with the pH of the NH₃ containing solution (50 ml solution/5 g charcoal).

Table 3
Ammonia content and cyanogen chloride capacity
of unaged and aged charcoal,
Pittsburg ASC 12 x 30

Aging procedure	Cyanogen chloride capacity mg CNCl/ml charcoal	NH ₃ mmol/g charcoal	pH
Unaged	16,1	0,14	8,0
Artificial aged 8 days	6,4	0,02	7,7
Naturally aged	2,0	0,0027	5,5

Table 3 reveals that unaged charcoal contains significantly more ammonia compared to aged charcoal. The artificial aging demonstrates that the ammonia content is reduced after the aging process. The presence of ammonia seems to promote the growth of CuO crystallites. Figure 5 D demonstrates the presence of X-ray reflections $d = 2,32$ and $d = 2,52$ which indicate the existence of copper oxide. The result of aging during a period of 20 days in an atmosphere containing ammonia in humid air, is shown in SEM picture, fig. 9 B. The observed crystallites are quite different from the needle shaped crystals resulting from aging in humid air for 20 days, fig. 9 A. The size of these crystallites (1800–2900 Å) is shown in fig. 2 B-C. Fig. 9 C shows SEM micrograph of naturally aged carbon (Pittsburgh ASC) revealing crystallites which resemble those of fig. 9 B. However, they are to some extent more coarse grained, having a more heterogeneous shape. ED analysis reveal the presence of copper as the main element in these crystallites.

HYPOTHESIS CONCERNING AGING OF IMPREGNATED CHARCOAL AND LOSS OF CYANOGEN CHLORIDE CAPACITY

The occurrence of crystallite growth on the surface of charcoal is presumed to take place as a result of solubility-recrystallisation in the capillary condensed water of the pores, or in multilayers of water on the carbon surface. The cyanogen chloride capacity loss

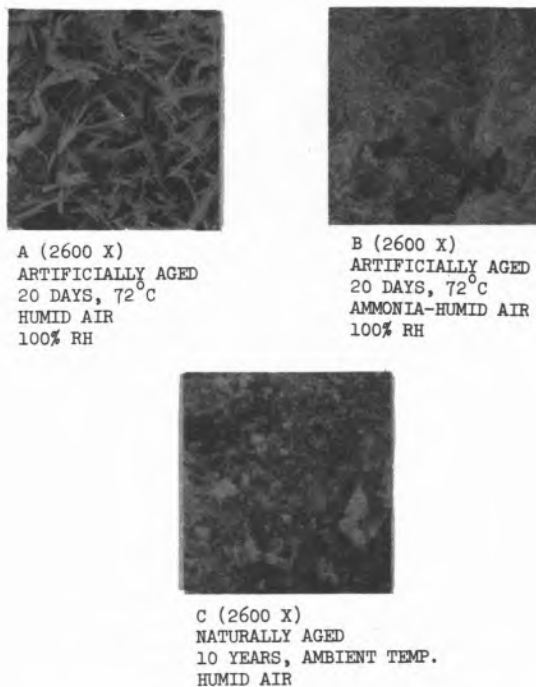


Fig. 9

Scanning electron micrograph of artificially and naturally aged charcoal impregnated with Cu-Cr-Ag compounds.

caused by the aging mechanism in the present cases, is tentatively explained by three qualitative effects:

- reduction of the chemisorption area due to growth of crystallite size;
- transformation of the original active catalyst into a nonactive state or chemical conversion to a noncatalytic compound;
- blocking of pores such that the impregnants within the interior of the pores become inaccessible to cyanogen chloride.

4. CONCLUSIONS

Aging of copper-chromium-silver impregnated charcoal in the presence of humidity involves growth of crystallites of copper compounds on the carbon surface. The growth of these crystallites is accompanied by a pronounced reduction of the cyanogen chloride capacity. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques strongly indicate monoclinic, cupric oxide and copper carbonate hydroxide.

The presence of ammonia on the charcoal promotes the growth of cupric oxide crystallites whereas the growth of cupric carbonate hydroxide crystals is suppressed.

Some reduction of the total specific surface area and the pore volume of the aged charcoal is observed as a result of aging, but no mathematical correlation with the cyanogen chloride capacity decrease could be identified.

Comparison of the pore size spectra reveals the disappearance of transition and macro pores within certain pore ranges on the aged carbons.

REFERENCES

1. M. VAN ZELM, P. C. STAMPERIUS. Protection against toxic vapours. NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. E, 13, 509 (1975).
2. H. P. HJERMSTAD, R. BERG. Aging of impregnated charcoal studied by powder X-ray diffraction, American Industrial Higiene Association Journal (38) 5, 211 (1977).
3. 1970 Inorgic Index to the Powder Diffraction File. Publication PD 15 - 20i. Joint Committee on Powder Diffractions Standard, Philadelphia, USA.
4. H. L. RITTER, L. C. DRAKE, Ind. Eng. Chem. anal. Ed. 17, 782, 784 (1945).

RESUMO

Estudou-se o efeito do envelhecimento sobre a capacidade de fixação de cloreto de cianogénio do carvão impregnado com cobre-crómio-prata por difracção de raios X, microscopia electrónica e técnicas de porosimetria. As variações da estrutura cristalina e da textura dos poros foram estudadas em relação com tempo de envelhecimento e com a atmosfera de envelhecimento. Os resultados mostraram o crescimento de dois tipos de cristalites. Os espectros de difracção de raios X indicam a existência de cristalites de óxido de cobre e carbonato básico de cobre. O crescimento dessas cristalites é acompanhado por uma diminuição da capacidade de fixação de cloreto de cianogénio. Observa-se uma redução do volume total dos poros com o tempo de envelhecimento, assim como uma alteração da estrutura dos poros. Os espectros de difracção de raios X e a microscopia electrónica revelam que a presença da amónia durante o processo de envelhecimento favorece o crescimento das cristalites de óxido cúprico.

