



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN SISTEMA
EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE
SINTERIZACION DE CATALIZADORES
SOLIDOS.

T E S I S

Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a :
BENJAMIN DEL ARCO ORTIZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1979

M. C. 24

FECHA _____

PROG. _____



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	PROF.	PASCUAL LARRAZA SMITH
VOCAL	"	ESPERANZA SCHROEDER GUTIERREZ.
SECRETARIO	"	RODOLFO MORA VALLEJO.
1er. SUPLENTE	"	NATALIA DE LA TORRE ACEVES.
2o. SUPLENTE	"	MARTIN HERNANDEZ LUNA.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE INGENIERIA QUIMICA, D.E.S., FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE:

BENJAMIN DEL ARCO ORTIZ.

ASESOR DEL TEMA:

PROF. RODOLFO MORA VALLEJO.

a mis padres con
respeto y agradecimiento.

a mis hermanos con
cariño.

Al Dr. Rodolfo Mora V. con
gratitud y admiración.

a Luz María con todo mi amor.

I N D I C E .

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO.	3
A) Concepto de Sinterización	3
B) Teorías y mecanismos de Sinterización.	7
CAPITULO II. LA SINTERIZACION EN CATALISIS.	17
A) Mecanismos de Sinterización.	21
B) Datos experimentales y correlaciones empíricas.	30
CAPITULO III. DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL SINTERIZADOR.	52
A) Concepto General del Sinterizador.	52
B) Descripción del Sinterizador.	53
C) Calibración del Detector.	61
CAPITULO IV. ESTUDIO EXPERIMENTAL.	67
A) Preparación del Catalizador.	68
B) Técnica de operación.	69
C) Resultados.	71
CAPITULO V. CONCLUSIONES.	84
BIBLIOGRAFIA.	86

I N T R O D U C C I O N .

La sinterización, es esencialmente un fenómeno físico, el cual, en algunas disciplinas nos puede ser útil, por -- ejemplo en metalurgia, para la preparación de "Ladrillos - de Sinter", en la fabricación de acero y hierro forjado, - etc., sin embargo en otras y especialmente en Catálisis es indeseable, ya que afecta las propiedades de un cataliza-- dor, reduciendo su eficiencia a tal grado, que llega a cau-- sar serios problemas, los cuales ocasionan la pérdida del-- catalizador.

Es por estas razones, que innumerables investigadores-- han enfocado sus estudios para lograr el esclarecimiento - de este fenómeno, así mismo esta tesis pretende contribuir aunque sea en pequeña medida al entendimiento de este fenó meno, presentando los estudios mas recientes sobre el tema dentro de un estudio bibliográfico, y aportando datos expe rimentales por medio del aparato que se construyó y dise-- ño.

Es conveniente aclarar que este fenómeno dentro de la-- catálisis es relativamente nuevo y aunque experimentalmen-- te se han hecho diversos estudios, muchos de los investi-- gadores difieren en sus conclusiones. De esta forma en el-- aspecto teórico, se presentarán diversas teorías y mecanis-- mos los cuales tratan de dar la más lógica explicación al-- fenómeno, sin llegar ninguno de los estudios presentados a dominar sobre cualquier otro.

Y es precisamente esta duda por resolver el principal motivo de esta tesis, ya que siempre lo desconocido es lo que más atrae y con mayor intensidad la atención de los investigadores, y aunque quizá con este estudio no se logre esclarecer nada, sí será satisfactorio haber contribuido - en forma ínfima al aclaramiento de esta duda, aunque tal vez lo único que se consiga sea complicar más la cuestión.

Si dentro de la catálisis la sinterización es un fenómeno relativamente nuevo, en México es un campo completamente virgen; al realizar la revisión bibliográfica no se encontró ningún estudio de este tipo que se haya efectuado en México, debido a esta situación, el Departamento de --- Ingeniería Química muestra su interés por incursionar en este campo, y como primer paso se avoca a la construcción de un sistema experimental para el estudio de este fenómeno, apoyando la realización de esta tesis.

Por lo tanto el objetivo de esta tesis será dar los -- primeros pasos dentro de ámbito de la sinterización en México, construyendo y probando un sinterizador, el cual sirva para futuros investigadores.

CAPITULO I.

ESTUDIO BIBLIOGRAFICO.

A. Concepto de Sinterización.

El sinterizado es esencialmente, un proceso en el cual finas partículas de un metal (polvos), que se encuentran en contacto unas con otras, se aglomeran al ser calentadas a una temperatura conveniente.

Esta aglomeración es acompañada, usualmente, por un decremento en la porosidad y un incremento de la densidad del bulto de masa, así mismo, se presenta un decremento del área superficial y de la energía libre total del sistema.

Los cambios geométricos por medio de los cuales se obtiene la reducción del área superficial no es posible definirlos precisamente, ya que ellos dependen de la forma, tamaño, distribución y acomodo de las partículas.

Sí analizamos con detalle los primeros párrafos escritos nos damos cuenta que este fenómeno al que llamamos Sinterización, puede tomar perfiles muy particulares dependiendo del campo en que nos encontremos situados, así vemos como en Metalurgia este fenómeno es usado para la producción de acero y hierro forjado, puesto que antes de cargar un material al alto horno, es necesario efectuar un tratamiento de prebeneficio, el cual puede consistir de los siguientes pasos: concentración, calcinación e intemperación. Pues

bien, como consecuencia de este tratamiento se forman polvos, los cuales son ricos en hierro y por lo tanto deben aprovecharse, sin embargo en este estado de polvo no es posible cargarlos al alto horno, por lo que el polvo se mezcla con asfalto o con polvo de carbón y se le sinteriza para producir "Ladrillos de Sinter", los cuales sí es posible introducirlos al alto horno.

De igual forma la sinterización de polvos, es un método de producción de estructuras metálicas, que en los últimos años se ha hecho más importante, y particularmente útil cuando existe una gran diferencia en los puntos de fusión de metales que han de alearse.

También la sinterización se usa para producir distribución uniforme de algún constituyente insoluble en una estructura metálica. En las llamadas Chumaceras sin aceite, se comprime grafito pulverizado con cobre pulverizado y estaño para formar una chumacera de bronce; ésta se sinteriza entonces a unos 800°C y después se enfría en aceite lubricante. Este tratamiento resulta en una estructura que se asemeja a una esponja metálica, la cual al ser saturada en aceite lubricante, produce una chumacera autolubrificante.

Sin embargo, si ahora nos situamos en el ámbito de la catálisis, observaremos que el sinterizado es un fenómeno indeseable. Al analizar los catalizadores metálicos, nos damos cuenta de que son frecuentemente empleados en forma dispersa como pequeños cristales soportados sobre una superficie inerte, el uso de estos catalizadores soportados, in-

crementa el uso del metal como catalizador, ya que una gran fracción de los átomos se encuentran en la superficie de -- los pequeños cristales y el costo, comparativamente al uso del metal sólo, es mucho más bajo. Al presentarse la sinterización se ha observado, que afecta a la actividad catalítica, al área específica del metal, al número de átomos superficiales activos, en todos los casos decreyendo, lo cual provoca una baja de la eficiencia total del catalizador, el cual puede llegar a ser inservible.

El uso de catalizadores soportados en los mofles de los automóviles para evitar la contaminación, es un nuevo uso de estos catalizadores, pero se ha notado que las condiciones de operación, son muy severas, temperaturas superiores a 1000°C son comunes (lo cual provoca sinterización); esto y el envenenamiento del catalizador por depósitos carbónicos e impurezas limitan en gran medida la vida del catalizador y por tanto su uso comercial.

Establecer a priori que el sinterizado es indeseable en catálisis es una afirmación que tiene que meditar, sobre todo cuando se analizan resultados experimentales como los de Emelianova y Hasson (1), en los cuales sorprendentemente se observa una redispersión de platino tratado a 400-650°C y posteriormente enfriado rápidamente a temperatura ambiente; si el enfriamiento era lento no se observó redispersión.

De igual forma Spindler (et) (2), establece una completa redispersión al sinterizar platino soportado en arcilla-

y en aire u otro medio. Blume (et) (3), establece que se -- pueden remover los depósitos de carbón de los catalizadores de reformación, acompañada de una redispersión de platino, - sí se escogen condiciones adecuadas de sinterización.

Por otra parte algunos de los resultados experimentales sólo nos llevan a mayor confusión, por ejemplo, sí analizamos los resultados de Boudart (et) (4), al tratar un cata-- lizador de 1% Pt/Carbón a 900°C durante 16 horas en vacío;- en una muestra no se observó pérdida en dispersión, pero ob-- servó un decremento en dispersión en un factor de aproxima-- damente 3 para otra muestra.

Son estas razones las que hacen aún más interesante el estudio de este fenómeno, y son éstas mismas por las que en el presente trabajo de tesis y con objeto de ilustrar más - a fondo el fenómeno, primero se presentará en forma somera las más recientes teorías que sobre sinterización se han -- escrito, desde un punto de vista fisicoquímico puro, para - posteriormente presentar en detalle el amplio campo de la - sinterización en catálisis, el cual incluirá teorías y me-- canismos que tratan de explicar el fenómeno, así como los - más recientes estudios experimentales, también se incluirán los datos experimentales que se obtengan en el laboratorio y finalmente se presentarán las conclusiones.

B. Teorías y mecanismos de Sinterización.

Como ya se dijo en la sección anterior, la sinterización se produce por calentamiento del metal, el cual tiende a aglomerarse reduciendo su área superficial y aumentando la densidad del bulto, esto es lo que consideramos el proceso global, sin embargo, se pueden distinguir tres pasos durante el mismo que son:

- a) Pasos iniciales.
- b) Estado intermedio.
- c) Paso final.

los cuales se describirán a continuación:

a) Pasos iniciales.- Durante estos pasos la sinterización se caracteriza por un incremento con el tiempo de las áreas interpartículas de contacto, acompañado de un redondeamiento en la forma y un reacomodo de los ángulos formados por los puntos de contacto.

Conforme pasa el tiempo, mientras la densificación ocurre la distancia entre los centros de las partículas decrecen, ocasionando un decremento en el volumen del poro.

b) Estado intermedio.- Subsecuentemente conforme la sinterización procede, aparece el llamado Estado Intermedio.

Durante este estado desaparece la estructura original de las partículas, siendo reemplazada por un cuerpo policristalino con porosidad intergranular, además los poros permanecen interconectados.

En este estado el crecimiento de los granos ocurre conforme los poros se encogen y pueden tomar la forma de aumentos discontinuos en el cual, algunos granos crecen a expensas de sus vecinos.

c) Paso final.- Finalmente durante este paso, el espacio del poro se rompe, quedando aislado e incrementándose la densificación como resultado del encogimiento de los poros.

Una vez concluido este último paso se considera que la sinterización se ha llevado a cabo.

En general, se puede considerar que son cinco procesos de transporte los que contribuyen a los cambios configuracionales observados, los cuales se enlistan a continuación:

- 1) Flujo viscoso.
- 2) Flujo plástico.
- 3) Evaporación-Condensación.
- 4) Difusión de volumen.
- 5) Difusión de superficie.

Es necesario hacer notar, que no es el objetivo primordial de este capítulo hacer un estudio a fondo de las teorías y mecanismos, por lo que solamente se hará mención y se esbozará las principales.

Los primeros intentos para desarrollar una teoría cuantitativa fueron hechos por Frenkel (et) (5), quién supuso que al tratar con polvos amorfos y cristalinos ocurría el flujo viscoso debido a las influencias de las superficies

curvas de los poros, derivando expresiones para el crecimiento de la interfase entre dos partículas esféricas y -- para el fin de un poro esférico con el tiempo, Su trata--- miento fué seguido por Shaler y Wulff (6), en un intento - de derivar una expresión que explicara la densificación de una muestra de cobre compacto con el tiempo.

La primera demostración de que el flujo de masa por -- difusión de volumen ocurre durante el sinterizado de mate- riales cristalinos fué dada por el trabajo de Kuczynski -- (et) (7), quién comparó la dependencia del tiempo de cre- cimiento de gránulos entre esferas y planos con los predi- chos mecanismos de transporte (flujo viscoso, evaporación- condensación, difusión de volumen y difusión de superficie) Sus mediciones mostraron que con cobre y plata el diámetro del grano aumentaba como $t^{1/5}$, indicando que la difusión - de volumen, fué el mecanismo predominante.

Con esferas muy pequeñas de cobre (menor de 30 micras) observó una desviación de esta relación a las más bajas -- temperaturas usadas para sinterizar; lo cual, él interpre- tó como debido a un incremento en la contribución del ---- transporte por difusión de superficie.

La ecuación actual deducida por Kuczynski para el cre- cimiento del gránulo por difusión de volumen es:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^5 = \frac{40 \gamma \delta^3 D t}{a^3 R T}$$

donde x y a son el radio del gránulo y la partícula respec

tivamente; γ , la tensión superficial; δ^3 , el volumen del enrejado hueco; D, el coeficiente de difusión libre; t, el tiempo.

Mediante el uso de esta ecuación, la cual fué considerada para esferas en contacto o una esfera en un plano, -- Kuczynski pudo obtener valor de D para cobre y plata. Esto y la energía de activación obtenida por medio de la variación de temperatura, estuvieron en concordancia con los -- valores obtenidos usando trazas radiactivas.

El modelo de Kuczynski para el crecimiento de gránulos entre esferas por difusión de volumen, fué basado en la -- suposición de que la difusión de huecos ocurre radialmente a la superficie curva del gránulo, sumándose en la super-- ficie de las esferas.

Kingery y Berg (8) propusieron un modelo consistente - de partículas cristalinas con un grano entre ellas, el cual consideran actúa como un pozo de huecos. En los átomos se puede observar una difusión radial de las fronteras del -- gránulo a la superficie del mismo, causando el crecimiento del gránulo, mientras que al mismo tiempo, el material que se remueve de las fronteras del grano, puede causar el decremento de la distancia entre los centros de las partículas.

Sobre esta base, ellos derivan una expresión para el - crecimiento con el tiempo igual a la de Kuczynski, pero -- con un factor numérico mayor, y una para la aproximación - de centros, que muestran que L/L_0 (L_0 = distancia inicial

entre centros) debe ser proporcional a $t^{2/5}$. Todo su modelo fué basado siguiendo las observaciones de Alexander y Baluffi (9), en el sentido de que para cobre sólo los poros de la vecindad con la frontera del -- gránulo cierran rápidamente; y en la teoría de Navarro y Herring (10) -- en la que se postula que las fronteras del grano pueden actuar como ma nantiales de pozos para huecos.

Posteriormente Coble (et) (11), reexaminó el modelo de Kingery y - Berg, obteniendo expresiones similares para crecimiento de gránulo y - encogimiento de poros, pero con algunas constantes numéricas diferen-- tes:

$$\left(\frac{X}{a}\right)^5 = \frac{320 \tau \delta^3 D t}{a^3 K T} \quad \text{Y} \quad \frac{\Delta L}{L_0} = \left[\frac{10 \tau \delta^3 D t}{a^3 K T} \right]^{2/5}$$

El mismo Coble (et) (12) más tarde, desarrolló unos modelos teóri-- cos para el estado intermedio del sinterizado y para el estado final - de poro cerrado. Durante estos estados, consideró un cuerpo consisten-- te de un tetracaidecaedro regular (catorce lados poliedros, teniendo - seis caras cuadradas y ocho caras hexagonales) arreglado en un cuerpo-- cúbico central, empaçado y cerrado. En este arreglo, cada poliedro tie-- ne caras iguales con el poliedro en contacto con él, tres poliedros - colocados a la orilla de cada cara y cuatro en cada esquina.

En el estado intermedio los poros fueron considerados como forma-- dores de canales continuos a lo largo de tres zonas por la orilla, --- cada poro se interconectaba longitudinalmente por tres caras (fronte-- ras de los granos) podría tener un canal continuo de poros rodeando -- sus orillas. El volumen fraccional del poro está dado por:

$$P = 1.06 \frac{\ell^2}{r^2}$$

donde r es el radio del poro y ℓ , la longitud de la orilla del poliedro. La difusión radial de huecos, se supuso que ocurría con simetría cilíndrica para cada frontera plana - de los poros que se encuentran ahí.

En el estado final se consideró a los poros como huecos esféricos situados a cuatro secciones intergranulares, y se supuso una difusión radial de bulto de los huecos a las fronteras del grano.

En ambos casos se predijo un decremento lineal de la porosidad con el tiempo, a un tamaño constante de grano.

La ecuación de densificación es:

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{N D \gamma s^3}{\ell^3 K T}$$

donde P es la porosidad fraccional y N , un factor numérico que tiene un valor de 10 en el estado intermedio y $\frac{6\pi}{2}$ en el estado de estrechamiento del poro.

F.V. Lenel y G.S. Ansel (et) (13) proponen una teoría en la cual, relacionan los fenómenos de sinterizado con las teorías de las deformaciones plásticas, y dicen lo siguiente: "Se conoce como deformaciones plásticas el cambio en la forma de un cristal sólido debido a la aplicación de una fuerza, el cual, no recobra su forma original. Sobre esta base, los cambios geométricos que acompañan al-

sinterizado en algunos materiales son el resultado de deformaciones plásticas ya que las condiciones de temperatura y presión encontradas en la sinterización son análogas a aquellas que se presentan en el tipo de deformaciones plásticas, usualmente referidos como arrastre a altas temperaturas; por tanto se puede considerar que el mecanismo de transporte de material que opera durante el sinterizado, debe seguir los tratamientos teóricos y analíticos que son susceptibles de aplicarse al comportamiento de arrastre a altas temperaturas".

Los autores de esta teoría proponen que los cambios en la forma pueden deberse a fuerzas gravitacionales, tensión superficial, cargas externas o combinaciones de las mismas.

Mientras que el mecanismo de transporte puede efectuarse por fallas, apareamiento, difusión de volumen, difusión de superficie o evaporación-condensación.

En la deformación plástica de un material cristalino, el mecanismo de transporte de material que opera, depende de la magnitud de la fuerza que actúa entre el material, este mecanismo de transporte de material es, sin embargo, independiente de la naturaleza de la fuerza directriz que cause la tensión, sea esta tensión superficial, gravitacional, o una carga externa aplicada.

Los autores concluyen su trabajo de la siguiente forma: "Es sobre la base de los análisis teóricos y experimentales que hemos llegado a nuestra conclusión de que los

cambios en la forma que ocurren en la sinterización son el resultado de una deformación plástica, en el cual el ----- transporte de material ocurre por deslizamiento y difusión. El predominio de cualquier modo de transporte es dictado por la geometría total y por lo tanto por la tensión durante el sinterizado. Generalmente el transporte de material ocurre rápidamente por deslizamiento y eventualmente, más despacio conforme la tensión decrece por algunos procesos de difusión".

Estas conclusiones están en desacuerdo con dos recientes discusiones de mecanismos de sinterización, la de Leslie L. Siegle (et) (14), "Movimiento de los átomos durante la sinterización en estado sólido" y la de J. Hornstra (et) (15) "La interacción de las fronteras de los gránulos y dislocaciones con huecos en el proceso de sinterización".

La aproximación tomada por Siegle en su tratamiento "Movimiento de los átomos durante la sinterización en estado sólido", tiene básicamente la misma dirección que la teoría de Lenel y Ansel. Las velocidades de cambio de forma esperadas que resultan de las diversas formas de transporte de material son consideradas como una función de la fuerza, fuerza que es relacionada con un arreglo geométrico particular. Sobre la base de este análisis, Siegle concluye que durante el sinterizado de metales, el transporte de material ocurre primeramente por transporte difusional, en contraste con la teoría de "Flujo plástico".

En este punto, es claro, que el término "Flujo plástico" es usado por Seigle para caracterizar el transporte de material por deslizamiento, o por movimiento de dislocación.

Uno de los principales esfuerzos por Seigle, es desarrollar ecuaciones para dos relaciones, una es la $\dot{\zeta}_{PF} / \dot{\zeta}_{VD}$, en la cual, $\dot{\zeta}_{PF}$, $\dot{\zeta}_{VD}$ son respectivamente las velocidades de contracción de un poro esférico por "Flujo plástico" y por "Difusión de volumen". La otra relación es $\dot{\chi}_{PF} / \dot{\chi}_{VD}$, en la cual, $\dot{\chi}_{PF}$ Y $\dot{\chi}_{VD}$ son respectivamente las velocidades de crecimiento del grano por "Flujo plástico y por Difusión de volumen". El crecimiento del gránulo, se expresa como el cambio en la relación del radio del gránulo x al radio de la partícula a , en vez de considerar directamente el cambio en radio del gránulo.

Siempre que las relaciones sean considerablemente más pequeñas que la unidad, se concluye que el estrechamiento del poro o crecimiento del gránulo causado por flujo plástico puede ser despreciable, debido al más rápido estrechamiento o crecimiento del gránulo por "Difusión de volumen".

Sobre la base de sus cálculos, Seigle concluye, que la difusión de volúmen es el proceso que controla la velocidad de estrechamiento del poro en el rango de menores de 0.1 a mayores de 20 micrones, por ejemplo sobre el rango de mayor importancia en metalurgia de polvos. El flujo plástico es importante, sólo para poros con radio inferior o superior a este rango, igualmente, la difusión de volumen es la velocidad controlante para el crecimiento de granos con la ----

usual distribución de tamaños, excepto, cuando el radio -- del gránulo comparado con el radio de la partícula es ---- extremadamente pequeño.

Todos los estudios aquí mencionados nos muestran los - avances más recientes que sobre sinterización se tiene, en la siguiente sección se presentará al fenómeno sinteriza-- ción visto desde un punto de vista catalítico.

CAPITULO II.

LA SINTERIZACION EN CATALISIS.

Cuando se habla de sinterización de catalizadores metálicos soportados, se refiere a los procesos que dan por resultado cambios en el tamaño y distribución de los cristales soportados, los cuales ocasionan a su vez alteraciones en las propiedades catalíticas.

A través de la experiencia práctica, se ha podido observar que el sinterizado afecta a: la actividad catalítica, el área específica del metal soportado, el número de átomos superficiales activos. En general, no hay que olvidar que en otros experimentos los resultados han sido diferentes, y toma perfiles especiales dependiendo del metal que se estudie y su soporte, del tiempo y temperatura de sinterización, así como de la atmósfera en que se desarrolle la experiencia; más adelante se presentarán algunas experiencias prácticas dentro del campo de la catalisis.

Como se puede notar después de lo que aquí se ha escrito, sólo el campo experimental puede aportar los conocimientos que nos lleven al perfecto esclarecimiento de este fenómeno, es por eso que en esta tesis se dá un realce especial al aspecto experimental, y es por esta misma razón que las técnicas de evaluación del proceso de sinterización tienden a ser lo más precisas posibles.

Como el tratamiento térmico al que son sometidos los -

catalizadores metálicos soportados provocan cambios en el área superficial del metal y en el tamaño promedio de partícula, es necesario obtener el área metálica superficial y el tamaño de partícula como una función de las condiciones del tratamiento. Normalmente, el tamaño de la partícula se expresa en términos de dispersión, la cual se define como la relación de átomos en la superficie al total de -- átomos del metal.

Existen varios métodos para obtener la dispersión de - catalizadores metálicos soportados, cada uno de los cua-- les tiene sus ventajas y limitaciones; no es el propósito de este trabajo analizar en detalle cada una de estas téc-- nicas, sin embargo, una breve descripción de las más im--- portantes es necesario para los estudios experimentales -- sobre sinterizado, las técnicas de evaluación más usadas - son:

1) Microscopio Electrónico. (La óptica electrónica -- difiere muy poco en sus principios físicos de la óptica)-- geométrica, en ésta estudiamos el curso de los rayos lumi-- nosos a través de los medios dispersivos, mientras que en aquella (se consideran trayectorias electrónicas en presen-- cia de campos magnéticos y electrostáticos.) En los medios-- transparentes a la luz visible, nos servimos de una dis--- tribución ideal según capas de diferente densidad o de de-- terminada superficie limitante, y (en los sistemas electró-- nicos, de campos eléctricos y magnéticos.)

(Un sistema óptico electrónico está constituido por las

llamadas lentes magnéticas y lentes electrostáticas producidas por bobinas y condensadores especiales. Los lentes magnéticos, generalmente preferidos a los eléctricos en las aplicaciones, son siempre convergentes y su distanciafocal dependientes, en primer término de la forma misma de la bobina.

Cuando actúan a la vez un campo electrostático y otro magnético, se comprende que resulte el medio en alto grado anisótropo para un chorro de electrones como el de los rayos catódicos. Esta propiedad permite fabricar acoplamiento de bobinas y condensadores que cumplan, respecto a los electrones, la función óptica de las lentes cristalinicas.

En el microscopio electrónico, tanto el ocular como el objetivo están formados por lentes magnéticos, cuyos campos hasta de 200 Gauss, permiten conseguir aumentos centenares de veces superiores al aumento máximo de un microscopio óptico. En los microscopios electrónicos más modernos y con el fin de reducir su tamaño, en vez de las mencionadas lentes se utilizan los llamados espejos electrónicos, que se obtienen por el mismo procedimiento que aquellas.

Para la caracterización de catalizadores metálicos soportados, pueden usarse tres técnicas de microscopio electrónico:

- a) Transmisión en campo brillante (TEM)
- b) Transmisión en campo oscuro.

c) Exploración de Barrido (SEM).

(2) Rayos X.- El tamaño de las partículas metálicas -- puede ser obtenido por dos métodos diferentes usando los rayos X:

a) Por ensanchamiento de las líneas de difracción de rayos X: la presencia de pequeñas partículas cristalinas - en una muestra examinada por difracción de rayos X provoca un ensanchamiento en las líneas de difracción, el cual es relacionado al tamaño de las partículas. Esta técnica --- puede detectar partículas cristalinas con un tamaño mayor de 2 a 4 nm.) La dificultad de detectar pequeñas partículas limita el uso de esta técnica para la determinación de catalizadores sólidos.

(b) Dispersión de los pequeños ángulos de rayos X ---- (SAXS): pequeñas partículas en un radiador de rayos X, disipará los rayos X debido a la discontinuidad en la densidad electrónica entre las partículas y el medio circundante. SAXS ha sido usado por muchas décadas para determinar el tamaño en el rango de 1 a 50nm., pero su aplicación en catalizadores metálicos es reciente. La principal razón - para no aplicar SAXS a catalizadores metálicos soportados es que el bajo ángulo de dispersión provocado por el poro del soporte obscurece la disipación provocada por la partícula metálica.)

(3) Adsorción Selectiva de Gases.- Este es el método - más comúnmente empleado para medir la dispersión de los --

metales de los catalizadores metálicos soportados. El método consiste en medir la cantidad del gas adsorbido por el metal en el catalizador y convertir esta cantidad a dispersión metálica, suponiendo una adsorción estequiométrica. -- Se entiende por adsorción estequiométrica, como la relación de número de átomos de adsorbato o moléculas adsorbidas por superficie átomo de metal.)

A. MECANISMOS DE SINTERIZACION.

Dos modelos matemáticos, basados en mecanismos postulados para sinterización de catalizadores metálicos soportados, han aparecido recientemente en la literatura. El modelo desarrollado por Ruckenstein y Pulvermacher (et) (16) encaran el sinterizado de catalizadores metálicos soportados como una migración de cristalitos sobre la superficie del soporte, provocando la colisión y fusión de partículas metálicas, lo cual a su vez ocasiona una pérdida en dispersión, este modelo será referido en lo subsiguiente como el "Modelo de Migración Cristalina". El segundo modelo, propuesto por Flynn y Wanke (et) (17) considera la sinterización como una disociación atómica o de especies moleculares del cristal metálico, esos átomos o especies moleculares -- migran sobre la superficie del soporte y se incorpora al -- cristalito metálico por colisión con cristalitos metálicos estacionarios. Este modelo será referido como "Modelo de -

Migración Atómica".

Los dos mecanismos presentados no son nuevos. El modelo de migración cristalina es similar al mecanismo propuesto por Smoluchowski (et) (18), para la coagulación de suspensiones coloidales por movimiento Browniano, mientras que el modelo de migración atómica es similar al propuesto por Ostwald (et) (19).

Un tercer posible mecanismo para la sinterización de catalizadores metálicos soportados, es el transporte del metal a través de la fase vapor, sin embargo, no se considerará este mecanismo, ya que las temperaturas encontradas normalmente en reactores catalíticos son muy bajas para considerar un apreciable transporte en la fase vapor.

1.- MODELOS DE MIGRACION CRISTALINA:

Este modelo postula que los pequeños cristales del metal migran como entidades a lo largo de la superficie del soporte. Una rápida difusión de los átomos del metal sobre la superficie de los cristales del metal, causarán el acumulamiento de los átomos del metal sobre un lado del cristal por fluctuaciones al azar. Esta rápida difusión en la superficie al azar causarán un tipo de movimiento Browniano de las partículas sobre el soporte. Una evidencia directa de esta migración es difícil de obtener, el microscopio electrónico se usa para investigar este fenómeno, y sus resultados muestran diversos movimientos cris-

talinos, tales como pequeñas rotaciones, o movimientos --- anómalos de las grandes partículas, que parecen moverse -- más rápidamente que las pequeñas partículas. Si existiese una apreciable migración de las partículas, esta estaría - restringida a partículas cristalinas de un diámetro mayor- de 5nm. Por lo tanto el modelo de Ruckenstein y Pulverma- cher estaría restringido a los primeros pasos de la sinterización, cuando los cristales tienen un tamaño mayor de - 5 nm.

Los autores desarrollaron dos casos limitantes para su modelo de migración cristalina:

- 1) La difusión en la superficie es el paso controlante.
- 2) La sinterización es el paso controlante.

Para ambos casos los autores redujeron las ecuaciones- cinéticas del proceso de sinterizado a funciones exponen- ciales, donde el valor de la potencia n , depende del pro- ceso controlante. La función tiene la siguiente forma:

$$-\frac{dD}{dt} = K D^n$$

donde la constante k se supone obedece la ley de Arrhenius

$$K = Ae^{-E/RT}$$

a temperatura constante y suponiendo k constante, se pue- den integrar considerando $n=1, n \neq 1$

$$K = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{D_0}{D} \right) \quad \text{para } n=1$$

$$K = \frac{D_0^{1-n}}{t [n-1]} \left[\left(\frac{D_0}{D} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad \text{para } n \neq 1$$

Para el caso en que la sinterización controla, n es igual a 2 o 3, y para el caso en que la difusión en la superficie controla, $n \geq 4$.

Ruckenstein y Pulvermacher, concluyen también que para el caso en que la difusión controla, la distribución del tamaño de partícula como una función del tiempo, puede ser representada por una única distribución adimensional después de un corto tiempo de sinterización. Este tipo de función de distribución único adimensional ha sido usado por Swift y Friedlander (20) para describir los procesos de coagulación.

2.- MODELO DE MIGRACION ATOMICA.

Este modelo presentado por Flynn y Wanke muestra al sinterizado como un proceso constituido por tres pasos:

- 1) Escape de los átomos del metal (o moléculas tales como óxidos metálicos en una atmósfera de oxígeno) de los pequeños cristales hacia la superficie del soporte.

- 2) Migración de estos átomos a lo largo de la superficie del soporte.
- 3) Captura de estos átomos migrantes por cristales -- metálicos por colisión.

Este proceso ocasiona el crecimiento de los cristales grandes y el decremento de los cristales pequeños, ya que la velocidad de pérdida de átomos es más pequeña que la -- velocidad de captura de átomos para cristales grandes, --- mientras que para cristales pequeños, la velocidad de pérdida es mayor que la velocidad de captura de átomos. Esto ocurre debido a que los cristales grandes se encuentran en equilibrio con una baja concentración de átomos migrantes.

Dos casos de este modelo fueron analizados por Flynn y Wanke:

- 1) La velocidad de captura de los átomos migrantes es grande (esto ocasiona concentraciones pequeñas, despreciables, de átomos migrantes en la superficie).
- 2) La velocidad de captura es pequeña (esto ocasiona una apreciable concentración de átomos migrantes - en la superficie). Para ambos casos se supuso que la velocidad de migración fuera grande.

La velocidad de pérdida de átomos se tomó como inde--- pendiente del tamaño del cristal; esta suposición aproxima la velocidad de pérdida de átomos a lo predicho por Kelvin en su ecuación para cristales metálicos con tamaño de 2 a 50 nm. La dependencia de la temperatura de la velocidad - de pérdida de los átomos de los cristales se supuso sigue-

la ley de Arrhenius.

Para ambos casos el modelo de migración atómica predice una fuerte dependencia de la velocidad de sinterización con la distribución de tamaños de partícula (PSD). Catalizadores con un PSD amplio o bimodal se sinterizan más rápidamente que aquellos que presentan un PSD estrecho.

Para el caso de captura rápida, la dispersión del metal decrece monotónicamente con el tiempo, mientras que -- para el caso de bajas velocidades de captura, la disper--- sión del metal se puede incrementar inicialmente y después decrecer. Este incremento en la dispersión es debido a -- los átomos migrantes en la superficie, los cuales tienen -- una dispersión de la unidad. La redispersión ocurrirá sí -- estos átomos migrantes son atrapados por sitios de alta -- energía en la superficie del soporte.

La velocidad de pérdida, la cual gobierna parcialmente la concentración de átomos migrantes, es influenciada ---- grandemente por la atmósfera, debido a la influencia de la atmósfera sobre la interacción soporte-metal. Grandes interacciones soporte-metal incrementan la facilidad con la cual los átomos o moléculas pueden escapar de los cristales hacia el soporte.

El modelo de migración atómica, puede ser usado para -- explicar muchas de las observaciones de los estudios de -- sinterizado, pero desde un punto de vista mecanístico tiene una marcada deficiencia; para poder predecir velocida-- des de sinterizado apreciables por este modelo a tempera--

turas de 500 a 800°C, la energía de activación para escape de los átomos (o moléculas) del metal del cristal, tiene que ser mayor o igual a 80 Kcal/ gr átomo.

El calor de sublimación del platino, por ejemplo, es de 135 Kcal/ gr átomo, y por lo tanto la interacción soporte-metal tiene que ser del orden de 55 Kcal/gr átomo o mayor. Como se verá más adelante, las interacciones soporte-metal mayores que las interacciones de Vander Walls, requieren de energía mayores o iguales a 55 Kcal/ gr átomo, por lo tanto en base a este estudio, este tipo de interacciones no deben aparecer para que exista el sinterizado. Un problema para la aplicación práctica de este modelo es que, es necesario conocer el PSD, y es muy difícil obtener datos reales de éste.

3.-COMPARACION DE LOS MODELOS DE MIGRACION ATOMICA Y CRISTALINA.

Se han efectuado diversos experimentos para determinar cual de los mecanismos es el responsable directo de la sinterización de los catalizadores metálicos soportados, sin embargo, nada se ha logrado esclarecer, ya que el proceso en sí del sinterizado es sumamente complejo.

Si la superficie de los soportes fueran energéticamente homogéneas, se podría realizar algún tipo de prueba para distinguir los tipos de mecanismos de sinterización. Por ejemplo, el modelo de migración cristalina predice, --

que para catalizadores con PSD uniforme el sinterizado se efectuará rápidamente, mientras que el modelo de migración atómica predice que tal catalizador se sinterizará extremadamente despacio.

Sin embargo, las superficies son energéticamente heterogéneas por lo tanto se encontrarán áreas de adsorción y sitios de alta energía, por lo tanto, cualquier modelo contará con una gran cantidad de fenómenos y cualquier discriminación resultaría extremadamente difícil.

Algunos datos útiles en la discriminación entre los dos mecanismos son:

- 1.- La redispersión observada (Tabla 8)
- 2.- La formación de un PSD bimodal durante el sinterizado.
- 3.- La ausencia de un apreciable sinterizado en vacío a 800 y 900°C.
- 4.- El incremento en la velocidad de sinterización debido a un PSD bimodal inicial.
- 5.- La observación de un crecimiento continuo del cristal del metal en regiones donde es imposible la migración cristalina.

Todas estas observaciones están de acuerdo con el modelo de migración atómica, con excepción de la redispersión y el crecimiento de cristales grandes, las observaciones pueden ser también explicadas por el modelo de migración cristalina en soporte heterogéneo. La identificación experimental del mecanismo de sinterizado es un pro-

blema en espera de solución.

4.- INTERACCIONES SOPORTE - METAL.

Considerando la aglomeración del metal, el cual des--- cansa sobre un sustrato, las interacciones entre los cristales metálicos y el material de soporte tienen una especial significancia. Gues (et) (21) revisó datos sobre la interacción de los átomos y cristales metálicos con varios soportes de lo cual emergen las siguientes conclusiones: - para sustratos de haluros alcalinos, óxidos y vidrio, --- cuando se encuentran condiciones de alta pureza y se em--- plea completa reducción, las interacciones entre el metal y el sustrato son debidas a fuerzas de Vander Waals, en - estos casos se observan energías de adhesión menores o --- iguales a 20 Kcal/ gr átomo. Sin embargo, la presencia de oxígeno, sea gaseoso o disponible químicamente en la in--- terfase puede cambiar la interacción de adsorción física - a una adsorción química, la cual, presenta una energía de adhesión mucho mayor. Estos efectos son particularmente - muy significativos en sustratos como el vidrio y los ---- óxidos.

Las atmósferas y superficies contaminadas, también --- afectan la adhesión de los átomos del metal y el sustrato igualmente los depósitos de hidrocarburos sobre la super--- ficie afectan la adhesión entre los átomos del metal y la superficie del soporte.

B.- DATOS EXPERIMENTALES Y CORRELACIONES EMPIRICAS.

En muchos estudios se efectuaron tratamientos térmicos para cambiar el tamaño del cristal metálico, con objeto de determinar el efecto de este cambio sobre la adsorción o las velocidades de reacción. En estos estudios, sin embargo, la velocidad de crecimiento de la partícula metálica como una función de las condiciones del tratamiento no fue de interés, y por lo tanto las condiciones usadas no se describen en detalle. Aún en estudios donde las condiciones del tratamiento son presentadas en detalle, los datos son difíciles de interpretar por:

- 1) Los problemas asociados con la medida de la dispersión metálica.
- 2) El material de soporte puede sufrir cambios, tales como estrechamiento de la estructura del poro, ocasionando el atrapamiento del metal. (Este problema es muy común cuando se usa silica como soporte).
- 3) El estado del metal (elemental, óxido o sales) durante el tratamiento o al menos parte del tratamiento no se conocen.

Despreciando estas limitaciones, se pueden hacer conclusiones generales del efecto de las diversas condiciones de tratamiento sobre la sinterización del metal. Para facilitar la comprobación de los diferentes estudios, todos-

los datos reportados como área metálica superficial, tamaño de partícula, etc., son convertidos a dispersión. Los métodos usados para esta conversión son descritos en detalle a continuación.

Para poder efectuar las conversiones antes mencionadas fué necesario suponer, en algunos casos, o conocer datos - como la adsorción estequiométrica, área superficial por -- átomo metálico, etc. Los valores usados, se encuentran -- tabulados en la siguiente tabla:

VALORES Y SUPOSICIONES USADOS PARA CALCULAR LA DISPERSION METALICA.

METAL	Pt	Ni	Rh	Pd
Area por átomo metálico superficial -- (nm ²)	0.089	0.065	-	-
Densidad (gr/cm ³)	21.45	8.90	-	-
Adsorción estequiométrica en CO	Una molécula de CO por átomo metálico superficial para todos los metales.			
Adsorción estequiométrica en O ₂ y H ₂	Una molécula de H ₂ y una de O ₂ por -- átomo metálico superficial para todos los metales.			
Forma del cristal	Esférica para todos los metales.			

Usando los valores y suposiciones enlistadas en la tabla anterior, se pueden obtener las siguientes relaciones:

- 1.- Dispersión como una función del área metálica superficial A y la fracción en peso del metal x, ob-

tenemos:

$$D = 3.63 \times 10^{-3} A/x \quad \text{para platino.}$$

$$D = 1.50 \times 10^{-3} A/x \quad \text{para níquel.}$$

Donde A es el área metálica superficial por gramo de catalizador.

2.- Dispersión como una función del tamaño promedio de los cristales, obtenemos:

$$D = 0.509/r \quad \text{para platino.}$$

$$D = 0.505/r \quad \text{para níquel.}$$

Donde r es el radio del cristal en nm. Esta relación es válida para $r \leq 1$ nm.

3.- Dispersión como una función del gas adsorbido, U - y la fracción metálica en peso, obtenemos:

$$D = (M) (I) (U)/x$$

Donde M es el peso atómico del metal, U está en moles de gas adsorbido por gramo de catalizador, I = 2 para O_2 y H_2 , e I = 1 para CO.

Los principales factores que afectan la velocidad de sinterización de un catalizador específico son: La temperatura, el tiempo, y la atmósfera; por lo que se han aprovechado estas variables para agrupar los experimentos que sobre el tema se han efectuado, y así facilitar la presentación de los mencionados.

A) Sinterización de Pt, con el tiempo y la temperatura variable.

Herrman (et) (22), fué el primero en reportar con detalle sus estudios sobre sinterización de un catalizador de Pt/Al₂O₃, tratado a diferentes temperaturas y períodos de tiempo en una atmósfera de N₂. Sus resultados, se encuentran resumidos en la tabla 1.

Para determinar el área de Pt, usó adsorción química de H₂ a una temperatura de 200°C y una presión de 9 Torr.

La dispersión del catalizador fresco, D/Do es la relación de la dispersión de una muestra sinterizada a la del catalizador fresco.

Somorjai (et) (23), reporta los efectos de la sinterización en atmósferas oxidantes y reductoras a 600 y 700°C, por períodos de tiempo menores de 96 horas sobre, el tamaño promedio de partícula metálica de un catalizador de las siguientes características, 5% Pt/Al₂O₃. Somorjai utilizó SAXS para determinar el tamaño promedio de los cristales de Pt, sus resultados se encuentran resumidos en la tabla 2.

Recientemente Bett (et) (24), investigó el sinterizado de Pt/carbón en atmósferas de Nitrógeno e Hidrógeno a 600, 700 y 800°C. Ellos midieron el área del Platino por medio de una técnica electroquímica; los resultados de sus estudios se encuentran resumidos en la tabla 3. Los métodos de preparación de catalizadores se encuentran descritos en la tabla 4.

Hughes (et) (25), usó adsorción química de CO para medir los cambios en dispersión de Pt de un catalizador de -

las siguientes características, 0.4%Pt/Al₂O₃, provocados - por la sinterización en hidrógeno a 900 y 1000 °C, con pe- ríodos de tiempo menores de 1000 horas. Como resultado -- encontró que la adsorción de CO (U), como una función del- tiempo de sinterización, podía correlacionarse por una --- función de la forma:

$$U = a t^b \quad (1)$$

donde a y b son constantes fijadas por la temperatura. Su- poniendo que la adsorción de CO, se efectúa como una molé- cula de CO por cada átomo superficial de Pt (una suposi--- ción cuestionable), se podría expresar la dispersión (D) - como una función del tiempo, y obtendríamos:

$$D = 0.73 t^{-0.13} \quad \text{a } 900^\circ \text{ F} \quad (2)$$

y

$$D = 0.67 t^{-0.14} \quad \text{a } 1000^\circ \text{ F} \quad (3)$$

t se expresa en horas. Los resultados expresados por las- ecuaciones 2 y 3 son válidos para $2 \leq t \leq 1000$ hrs.

b) Sinterización de Pt soportado tomando el tiempo -- constante y la temperatura variable.

Un método común para variar la dispersión del metal es tratar una muestra de un catalizador fresco, a diferentes- temperaturas para un período fijo de tiempo. En la tabla- 5 se encuentran los resultados de un gran número de tales- estudios. Los métodos de preparación del catalizador ----

(columna 3) y los métodos usados para la medición de la dispersión de Platino (columna 8) se encuentran descritos en las tablas 4 y 6 respectivamente.

c) Sinterización de Pt soportado considerando la temperatura constante y el tiempo variable.

Otro método para variar la dispersión del catalizador soportado, es tratar el catalizador a una elevada temperatura por varios períodos de tiempo. Los resultados de tales estudios se encuentran resumidos en la tabla 7.

Gruber (et) (26), efectuó estudios de este tipo con dos catalizadores de Pt/ η -Al₂O₃; un catalizador contenía 0.7% de Pt y fué preparado por impregnación con Pt(NH₃)₄(OH)₂; el otro, contenía 0.6% Pt y fué preparado por impregnación con H₂PtCl₆. El área del soporte fué de 200 m²/g. El tratamiento térmico fué efectuado en una atmósfera de H₂ a 500 °C por lapsos de tiempo que fueron de 1 a 82 días. La dispersión de platino se midió por adsorción de CO, usando He como corriente de acarreo e introduciendo pulsos de CO.

Los resultados fueron correlacionados con la ecuación 1, obteniéndose las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para } 0.6\% \text{ Pt/ } \eta - \text{Al}_2\text{O}_3 \quad D = 0.38t^{-0.10} \quad (4)$$

y

$$\text{Para } 0.7\% \text{ Pt/ } \eta - \text{Al}_2\text{O}_3 \quad D = 0.465t^{-0.073} \quad (5)$$

con t en horas, estas ecuaciones son válidas para $24 \leq t \leq 2000$ horas.

Huang y Li (et) (27), estudiaron el sinterizado de ---

crisales grandes de Pt (mayores de 150 nm), sobre varias caras cristalinas de óxido de aluminio (zafiro) a 900°C en aire y a una presión de 1/2 a 1 atmósfera; usaron SEM para medir el cambio en el tamaño de la partícula de Pt como -- una función del tiempo del tratamiento, el cual fué supe-- rior a 4 días. Los resultados fueron correlacionados por -- una función potencial con la siguiente forma:

$$\bar{r}^{-4} - r_0^{-4} = Kt$$

donde \bar{r} es el diámetro promedio de la partícula de Pt a un tiempo t , y \bar{r}_0 es el diámetro promedio de partícula para $t = 0$.

La constante de velocidad k , varió por más de un factor de 10 dependiendo sobre cualquier cara del cristal de Al_2O_3 fué usada como soporte.

d) Sinterización de Pt soportado, obteniéndose como -- resultado una redispersión.

Generalmente el sinterizado de catalizadores metálicos soportados a altas temperaturas (mayor de 500°C) ocasiona un decremento en el área superficial del metal, sin embargo, bajo ciertas condiciones parece ser posible provocar -- una redispersión del catalizador metálico sinterizado, lo cual es muy deseable para la regeneración de catalizadores deactivados.

Por ejemplo, un catalizador de Pt soportado fué regene-- rado por un tratamiento a $370 - 550^{\circ}\text{C}$ en una corriente de--

gas inerte, la cual contenía de 0.5 a 2% de O_2 . Algo interesante, que pudo observarse, fué que el catalizador regenerado, tenía una mayor actividad que el catalizador original fresco.

Existen en la literatura algunos estudios que indican la redispersión del metal ocurrida después de un tratamiento térmico; dichos resultados se encuentran resumidos en la tabla 8.

e) Sinterización de catalizadores soportados de Rh, Pd y Ni.

La mayoría de los estudios reportados en la literatura son para Pt soportado; mucha menor información encontramos para la sinterización de cualquier otro catalizador de metal noble soportado. En la tabla 9 se presentan algunos de los resultados del efecto de la sinterización sobre la dispersión de catalizadores soportados de Rh, Pd y Ni.

f) Resultados diversos sobre Sinterización.

Un gran número de información diversa sobre sinterizado es posible encontrar en la literatura, ya que muchos investigadores realizan estudios sin pretender clasificarlos en alguna forma, sólo tomando los aspectos que ellos consideran más interesantes; así vemos como Armstrong (et) (23), estudió el efecto de la sinterización a 1000 - 1200 °C, para mezclas de metales soportados, como: Pt, Ir, Pd-Ru, Pd-Pt, Pd-Ir, Ir-Pt, Pt-Ru y Pt-Rh. Es difícil interpretar sus resultados en términos de pérdida de dispersión, ya que se encontró una considerable alteración en el

soporte, al trabajarse a tan elevadas temperaturas. También es interesante notar, que algunos de los catalizadores (Pt-Rh y Pt-Ru) muestran después de tratamiento, un incremento en actividad.

Algunos resultados son conflictivos, por ejemplo, Bou Dart (et) (4), encontró que al tratar un catalizador de 1% Pt/Carbón a 900°C por 16 hrs en vacío, para una muestra, no observó pérdida en dispersión, pero para otra muestra, observó un decremento en dispersión en un factor de aproximadamente 3. El atribuyó esta diferencia en comportamiento a un pobre vacío en el último caso y concluye que el sinterizado en vacío a temperaturas superiores a 900°C no provocan pérdida en dispersión. Estas conclusiones concuerdan con los resultados de Spindler (et) (2), quien efectuó un tratamiento en alto vacío a 800°C, provocando una dispersión en el metal, la cual es esencialmente la misma que se obtiene por reducción en H₂ a 500°C. Estas observaciones no concuerdan con los resultados de Renouprez (et) (29), los cuales se encuentran reportados en la tabla 5, ya que en sus estudios se observa una pérdida en dispersión para sinterización en vacío a temperaturas, incluso, inferiores a 600°C.

Casi todos los investigadores concuerdan en que la sinterización en hidrógeno por períodos prolongados de tiempo (mayores de 15 hrs) a temperaturas mayores de 500°C provoca una pérdida en dispersión para un catalizador de Pt soportado, (estos datos pueden observarse en las tablas 5 y 7)

Wilson y Hall (et) (30), encontraron que la calcinación de un catalizador secado y sin reducir de 0.75% Pt/Al₂O₃, preparado por impregnación con H₂PtO₆, en una atmósfera de N₂ puro a 600 °C, por 4 hrs, no producía reducción en la dispersión del Pt.

Se han observado velocidades inesperadas de crecimiento de partículas de Pd soportadas en carbón de leña a temperaturas inferiores a 50 °C. Pope (et) (31), observó una pérdida en superficie de Pd del 30%, debida a la reducción de un catalizador de 10% Pd/carbón de leña a 25 °C por 2 -- hrs. Brownlie (et) (32), empleó un catalizador de Pd/carbón de leña, preparado por depósito de Pd, para la hidrosomerización de 1 - buteno; Brownlie, observó por TEM un cambio en el tamaño promedio en el cristal de Pd, de 14 nm para el catalizador fresco, a 130 nm para el catalizador usado en la reacción. La reacción se efectuó a 43 °C, y la alimentación consistía de una mezcla 1:1 de 1 - buteno: -- hidrógeno, y la presión total inicial fué de 100 Torr. --- También, se observó un crecimiento de la partícula, pero - en menor grado para otro catalizador de Pd/carbón de leña, el cual fué preparado por impregnación con cloruro de paladio y expuesto a la misma reacción.

Varios investigadores reportan técnicas de regeneración por sinterización, pero sin específicas condiciones, por - ejemplo, Spindler (et) (2), establece que puede obtenerse una completa redispersión de un catalizador de Pt soportado en arcilla, al ser sinterizado en aire u otro medio. --

Blume (et) (3), establece que se pueden remover los depósitos de carbón de los catalizadores de reformación, acompañada de una redispersión de platino, si se escogen condiciones adecuadas de sinterización. Emelianova y Hasson (et) (1), reportan una redispersión de Pt, tratado a 400-650°C y posteriormente enfriado a temperatura ambiente rápidamente; si el enfriamiento era lento no se observó redispersión.

Plank (et) (33), sinterizó un catalizador comercial de Pt/Al₂O₃ en atmósferas de H₂, hidrocarburos y O₂; él nunca observó redispersión de Pt, pero sí observó que al sinterizar en atmósferas de H₂ e hidrocarburos el cambio en dispersión metálica era mucho más lenta que al sinterizar en O₂.

Para determinar el tamaño de los cristales de Pt, uso la técnica de ensanchamiento de las líneas de difracción de rayos X.

TABLA I.
EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO SOBRE LA
DISPERSION DE UN CATALIZADOR Pt/Al₂O₃.

Tipo de catalizador	Condiciones		Adsorción H ₂	
	T°C	Hr	cc (STP/g Cat.D/D ₀)	
0.77% Pt/↑ -Al ₂ O ₃	Fresco		0.68	1.00
Area de soporte 225 m ² /g				
Preparado por impregnación con una solución de H ₂ PtCl ₆	564	44	0.431	0.63
		70.5	0.372	0.55
		167	0.292	0.43
		353	0.116	0.17
	594	24	0.326	0.48
		48	0.215	0.32
		93	0.135	0.20
	625	4	0.355	0.52
		8	0.141	0.21
		18	0.123	0.18
		40	0.080	0.12
	0.375%Pt/↑ -Al ₂ O ₃	Fresco		0.300
Area de soporte 176 m ² /g				
Catalizador comercial para reformación	564	44	0.136	0.45
		47.5	0.057	0.19
		70.5	0.045	0.15
		167	0.051	0.17
	594	353	0.030	0.10
		24	0.117	0.39
		48	0.077	0.26
	625	93	0.043	0.14
		4	0.088	0.29
		8	0.035	0.12
		18	0.030	0.10
	40	0.023	0.08	

TABLA 2
 EFECTO DE LA TEMPERATURA , TIEMPO Y ATMOSFERA
 DE UN CATALIZADOR DE 5% Pt/ η -Al₂O₃.

Atmósfera	T °C	Hr	Tamaño promedio partícula de Pt nm.	Dispersión
Aire	600	1	12.4	0.082
		6	20.0	0.051
		24	23.6	0.043
		48	25.4	0.040
	700	1	22.0	0.046
		3	27.0	0.038
		6	29.6	0.034
		24	32.9	0.031
		48	34.3	0.030
	H ₂ (ó H ₂ /CO)	600	1	10.8
3			17.0	0.060
6			18.4	0.055
24			20.4	0.050
48			21.4	0.048
96			22.1	0.046
700		1	13.6	0.075
		3	18.6	0.055
		6	20.0	0.051
		24	22.4	0.045
	48	23.4	0.044	
	96	24.4	0.042	

TABLA 3.
 EFECTO DE UN TRATAMIENTO TERMICO SOBRE LA
 DISPERSION DE UN CATALIZADOR Pt/ CARBON .

<u>Descripción del catalizador</u>		<u>Condiciones</u>					
Composición	Método de preparación	Atmósfera	T °C	Hrs. Dispersión			
5% Pt/Carbón	1h	N ₂	Fresco		0.31		
			600	0.5	0.30		
				1	0.30		
				6	0.29		
				16	0.27		
				30	0.23		
				65	0.24		
				90	0.21		
				700	1	0.24	
					2	0.21	
					6	0.21	
					16	0.19	
					800	0.3	0.23
						1	0.21
						2	0.18
12% Pt/Carbón	VII	N ₂	Fresco		0.27		
			600	3.5	0.26		
				8	0.26		
				16	0.24		
				23	0.19		
				46	0.19		
	96	0.19					
20% Pt/Carbón	1h	N ₂	Fresco		0.26		
			600	0.5	0.16		
				1.5	0.16		
				2	0.16		
				6	0.16		
				16	0.14		
	65	0.13					

TABLA 4.

METODOS DE PREPARACION DE CATALIZADORES.

Designación del método	Descripción del método
I	Impregnación con soluciones acuosas conteniendo las siguientes sales disueltas:
a	H_2PtCl_6
b	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$
c	$Pt(NH_3)_4(OH)_2$
d	$RhCl_3$
e	H_2PdCl_4
f	$Ni(NO_3)_2$
g	H_2PtCl_6 seguido por un tratamiento -- con H_2S
h	$Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$
II	Intercambio de iones con $Pt(NH_3)_4^{2+}$
III	PtS coloidal depositado sobre $Al(OH)_3$ en suspensión acuosa.
IV	Pt depositado con vacío sobre $\gamma-Al_2O_3$ en micro cristales.
V	Catalizador comercial.
a	Cynamid Ketjen Katalysator, CK306
b	Engelhard, Lot 18-381
VI	Coagulación de alumina sol y solución -- de H_2PtCl_6 por adición de amonía acuosa.
VII	Depósito de Pt coloidal.

TABLA 5.

Efecto de la sinterización sobre la Dispersión de catalizadores de Pt soportado.

Descripción del Catalizador			Condiciones tratamiento			Dispersión		método- para medir la dispersión.
Composi- ción.	área soporte M ² / g	método prepa- ración	tiempo hrs.	Atmós- fera.	T ° C			
3.7% Pt/ η -Al ₂ O ₃	131	1a	6	Fresco VACIO	0.38	0.38	0.42	1a. 5, 6
					600 0.33	0.34	0.44	
					700 0.26	0.23	0.31	
					800 0.26	0.22	0.19	
1% Pt/ SiO ₂	285	1a	5	aire	250 0.39			1b
					400 0.35			
					500 0.27			
					600 0.15			
					700 0.11			
1% Pr/SiO ₂	285	II	5	aire	400 1.0			1b
					500 1.9			
			700 0.56					
			16		700 0.47			
1% Pt/SiO ₂	285	1b	5	aire	100 0.063			1b
					350 0.056			
					500 0.048			
					600 0.041			
					650 0.039			
1.6% Pt/SiO ₂	370	Ia	2	H ₂	500 0.66			1c
					700 0.51			
					800 0.40			

Continúa TABLA 5

Efecto de la sinterización sobre la Dispersión de catalizadores de Pt soportado.

Descripción del Catalizador			Condiciones tratamiento			Dispersión	método- para medir la dispersión
Composi- ción.	área soporte M ² / g.	método prepa- ración.	tiempo hrs.	Atmós- fera.	T °C		
1.6% Pt/SiO ₂	370	II	2	H ₂	500 1.0		1c
					700 0.87		
					800 0.69		
0.5% Pt/ Al ₂ O ₃	-	I _g	2	aire	500	0.57	4
					600	0.54	
					650	0.53	
					700	0.39	
					800	0.23	
0.4% Pt/Al ₂ O ₃	-	III	4	aire	550	0.48	4
					600	0.48	
					650	0.04	
					700	0.01	
2.8% Pt/SiO ₂	250	I _a	I	H ₂	500	0.52	1b
					600	0.28	
			4	aire	800	0.003	
3.6% Pt/SiO ₂	250	II	I	H ₂	460	0.97	1b
					500	0.81	
					556	0.88	
					770	0.28	

TABLA 6.

DESCRIPCION DE METODOS USADOS PARA MEDIR LA DISPERSION	
Designación del método	Descripción del método usado.
1	Adsorción química de H_2 , bajo las sigts.conds.
a	Sistema de flujo a $200^\circ C$ con adición de pulsos contenido 5.% de H_2 en N_2 .
b	Sistema estático a $25^\circ C$ usando extrapolación, cero - presión se tomo como monocapa cubierta.
c	Sistema de flujo a $0^\circ C$ con adición continua de ---- 0.13% de H_2 en una corriente de argón.
d	Sistema estático a $250^\circ C$ considerando 100 Torr como-monocapa cubierta.
e	Sistema de flujo a temperatura ambiente con adición-de pulsos de H_2 puro y N_2 de acarreador.
f	Sistema estático a $70^\circ C$ considerando 1 Torr como monocapa cubierta.
g	Sistema estático a $-78^\circ C$ considerando 250 Torr como-monocapa cubierta.
h	Sistema estático a $200^\circ C$ considerando 9 Torr como - monocapa cubierta.
2	Adsorción químico de O_2 en un sistema de flujo a temperatura ambiente con adición de pulsos de O_2 puro - usando He como acarreador.
3	Adsorción de CO bajo las siguientes condiciones:
a	Sistema estático a temperatura ambiente.
b	Sistema de flujo a temperatura ambiente con adición-continua de 0.5% de CO en He.
4	Titulación con H_2 de O_2 a $25^\circ C$ en un sistema de flujo.
5	SAXS.
6	TEM.
7	Ensanchamiento de las líneas de difracción de rayos-X.

TABLA 7.

Efecto de la Sinterización sobre la dispersión de catalizadores de Pt soporte.

<u>Descripción del Catalizador</u>		<u>Condiciones tratamiento</u>					Dispersión	método para medir dispersión.
Composición.	área soporte m ² /g	método preparación.	Tiempo hrs.	Atmósfera.	T°C			
Pt/γ-Al ₂ O ₃	-	IV	1	aire	700	0.062	6	
			3			0.051		
			16			0.035		
			70			0.023		
Pt/γ-Al ₂ O ₃	-	IV	1	2%O ₂ en N ₂	700	0.064	6	
			3			0.053		
			16			0.050		
			70			0.044		
0.6% Pt/γ-Al ₂ O ₃	179	Va	0	aire	780	0.85	1h	
			2			0.73		
			4			0.26		
			10			0.12		
			17			0.055		
			72			0.018		
1.1% Pt/γ-Al ₂ O ₃	210	1c	0	H ₂	500	0.82	1d	
			72			0.52		
			200			0.43		
			1200			0.32		

TABLA 8

Experimentos de sinterización en los cuales se obtuvo Redispersión.

Descripción del Catalizador			Condiciones tratamiento				método - para medir	
Composición	área soporte M ² / g	método prepa- ración.	Tiempo hrs.	Atmós- fera.	T°C	Dispersión.	Dispersión	
0.4% Pt/Al ₂ O ₃	-	Ia	Usado después de reacción	FRESCO		0.53	4	
						0.37		
0.55% Pt/η-Al ₂ O ₃	160	Ia	-	aire	480	0.72	4	
			4	H ₂	500	0.54		
			4	seguido ² aire	500	0.76		
			4	H ₂	600	0.53		
			4	seguido ² aire	600	0.60		
0.5% Pt/γ-Al ₂ O ₃	160	Ia	4	H ₂	500	0.54	4	
			4	seguido ² aire	500	0.65	4	
			4	H ₂	600	0.63		
			4	seguido ² aire	600	0.37		
0.5% Pt/Al ₂ O ₃	-	Vb		FRESCO	O ₂	0.23	1e	
						0.32		
						0.26		
						0.10		
					450	0.01		
					600			
					700			
					800			
2.0% Pt/Alon	100	Ia		FRESCO	O ₂	0.25	2	
						0.26		
						0.17		
						0.07		
						0.03		
					575			
					610			
					630			
					700			

Continúa TABLA 8

Experimentos de sinterización en los cuales se obtuvo Redispersión.

Descripción del Catalizador			Condiciones tratamiento				método - para medir	
Composi	área soporte m ² /g	método prepa- ración	Tiempo hrs.	Atmós- fera.	T °C	Dispersión.	Dispersión	
2.0% Pt/Alon	-	Ia	16	FRESCO O ₂	575	0.20	2	
					610	0.22		
					630	0.09		
						0.006		
0.6% Pt/Al ₂ O ₃	-	V	Usado en reacción		440	0.020	3a	
					480	0.29		
					505	0.32		
					505	0.48		
					505	0.35		
0.58% Pt/Al ₂ O ₃	210	VI	5 35% H ₂ O-aire 2 O ₂ (5Atm) 5 H ₂ O 2 O ₂ (5Atm) FRESCO		705	0.12	1h	
					620	0.58		
					750	0.15		
					620	0.19		
						1.00		
0.3% Pt/Al ₂ O ₃	210	VI	5 35% H ₂ O-aire 2 O ₂ (5Atm)		705	1.00	1h	
					620	0.13		
						0.83		
0.3% Pt/Al ₂ O ₃	250	Ia	5 35% H ₂ O-aire 2 O ₂ (5Atm) 5 H ₂ O 2 O ₂ (5Atm)		705	1.00	1h	
					620	0.45		
					750	0.47		
					620	0.05		
						0.07		

TABLA 9

Efecto de la Sinterización sobre la Dispersión de Catalizadores soportados de Rh, Pd y Ni.

Descripción Catalizador			Condiciones tratamiento				método para Dispersión.
Composición.	área soporte m ² /g.	método preparación	Tiempo hrs.	Atmósfera.	T°C	Dispersión	
5% Rh/ η -Al ₂ O ₃	-	Id	3	FRESCO	600	0.79	Ib
				O ₂		0.59	
				O ₂		0.37	
			8	O ₂	800	0.12	
5% Rh/SiO ₂	-	Id	4	FRESCO	538	0.53	Ib
				aire		0.26	
			4	aire	800	0.086	
0.3% Rh/Al ₂ O ₃	-	V	72	FRESCO	900	0.77	3b
				N ₂		0.25	
				Deactivado		0.01	
5% Pd/Al ₂ O ₃	-	Ie	20	H ₂	400	0.41	I f
					600	0.15	
					800	0.06	
2% Pd/SiO ₂	-	Ie	20	H ₂	400	0.40	I f
					600	0.30	
					800	0.13	
					900	0.08	
3% Ni/Al ₂ O ₃	-	I f	72	FRESCO	900	0.021	3b
				N ₂		0.002	
10% Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂		I f	1	H ₂	370	0.112	I g
					450	0.066	
					500	0.051	
					580	0.039	
					700	0.028	
6.7% Ni/SiO ₂		I f	16	FRESCO	450	0.144	7
				aire		0.092	

CAPITULO III.

CONSTRUCCION Y DISEÑO DEL SINTERIZADOR.

A. Concepto General del Sinterizador.

Para diseñar un sinterizador es necesario tener una -- idea clara y precisa de lo que es la sinterización, de que ésta se produce por calentamiento, el cual puede ser generado durante una reacción química o por las condiciones a las que la misma se debe efectuar, que debido a las altas temperaturas a las que se presenta el sinterizado, pueden existir interacciones no sólo entre el metal - soporte que se use como catalizador si no entre el material con el cual -- está construido el reactor y el sistema catalizador.

Por lo tanto, en esencia, un sinterizador debe ser un aparato que proporcione el suficiente calor para inducir la sinterización en un catalizador, ya que el sinterizado en sí es un fenómeno físico el cual se puede generar por las - altas temperaturas que se obtendrían por medio de una reacción química, o a través de un aparato que proporcione el - calor requerido.

Contar con un medio a través del cual se logre inducir la sinterización es el punto de partida, pero de que sirve si no se dispone de un medio de evaluación del grado de --- sinterización. Ya se mencionó en el Capítulo II que para - medir la sinterización se disponen de tres medios que son: microscopio electrónico, rayos X y adsorción química; más -

adelante se explicará el criterio que se usó para la elección del sistema de detección.

Finalmente, las interacciones que se presentan durante este fenómeno, pueden llevarnos a falsas conclusiones, por tal razón reducirlas o eliminarlas es indispensable cuando se piensa contruir un sinterizador.

B.- Descripción del Sinterizador.

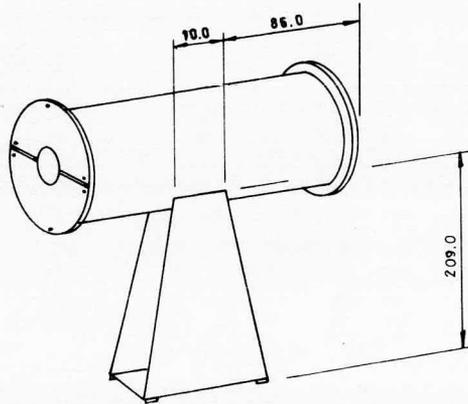
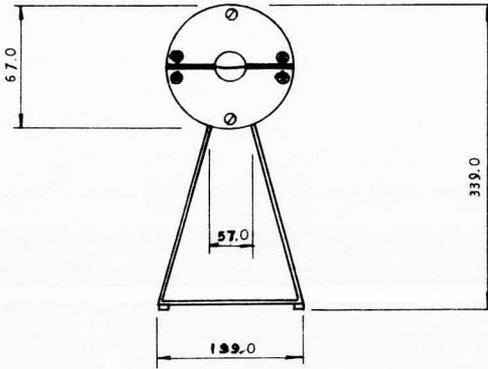
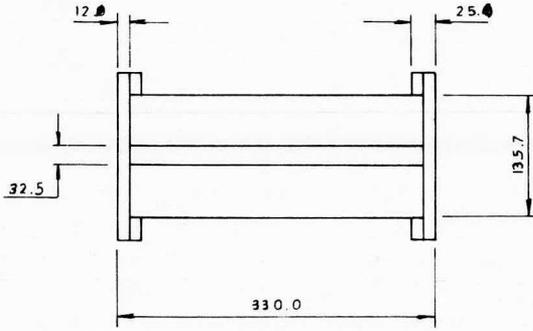
La construcción de un sinterizador se resume en tres premisas:

- a) Disponer de un medio de calentamiento.
- b) Disponer de un medio de detección.
- c) Evitar interacciones reactor- metal - soporte.

También es conveniente mencionar, ya que además sirvió como criterio para el diseño del sinterizador, que este aparato pretende poder ser usado para cualquier tipo de catalizador metálico soportado, sin importar si es Pt, Ag, Pd Ni, etc, soportado sobre silica, alúmina, carbón mineral u otro soporte.

Ahora enfoquemos nuestra atención a los tres puntos antes mencionados y empecemos por analizar el punto (a):

Este punto fué fácilmente resuelto, ya que en el laboratorio se cuenta con un horno cilíndrico, el cual se ilustra en la Fig. 1., adaptándose este horno muy bien a los propósitos del experimento, ya que proporciona un calentamiento uniforme y temperaturas superiores a 1000°C, éste se



ACOT. MM
ESC. ~

FIGURA Nº 1

verificó en una serie de pruebas en las cuales se calentó paulatinamente el horno hasta alcanzar las temperaturas a las cuales se efectúa normalmente el sinterizado, deteniéndose las pruebas al llegar a los 1400° C.

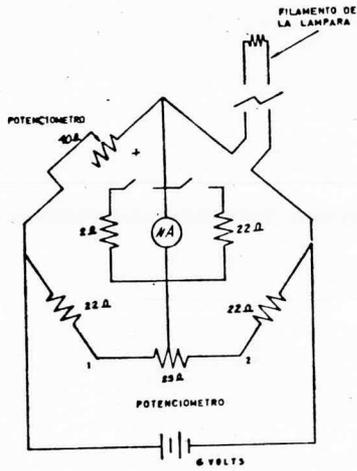
Las características y dimensiones del horno se encuentran en la figura del mismo y es una unidad múltiple Trade-Mark, Heavy Duty Electric Company, Milwaukee, Wis.

Con respecto al punto (b), para detectar y evaluar el grado de dispersión del metal sobre su soporte, así como el efecto del sinterizado sobre la dispersión se contaba con los tres métodos ya mencionados.

Aunque la Universidad dispone de Microscópio electrónico y Rayos X se rechazaron, ya que durante la experiencia o futuras experiencias no sería posible contar con los aparatos en el momento que fuesen necesarios ni con la celeridad adecuada, ya que éstos no se encuentran únicamente a la disposición del laboratorio donde se desarrolló la tesis, lo cual retarda los resultados y por lo tanto una investigación que lleve tiempo se vería seriamente afectada por estos retrasos.

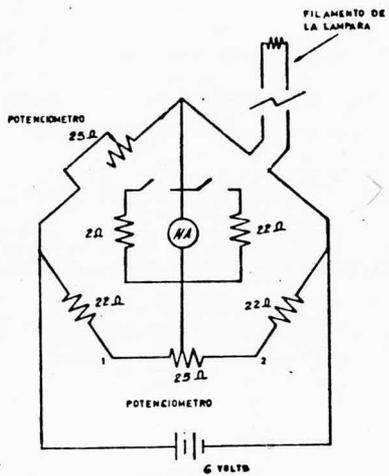
El modo más adecuado para efectuar la detección es --- usar la adsorción química, aunque este sea un método indirecto, y siendo este fenómeno muy conocido dentro del ámbito de la catálisis, resultó ser lo más práctico para la --- experimentación.

Antes de mencionar la forma en la que se hizo la adsorción, mencionare' las características del detector.



CIRCUITO DEL PUENTE DE WHEATSTONE

FIGURA N° 3



CIRCUITO DEL PUENTE DE WHEATSTONE

FIGURA N° 2

El sistema de detección usado fué un detector de conductividad térmica, el cual basa su funcionamiento en la relativa efectividad de los gases como conductores del calor. Este sistema consta de un filamento caliente, el cual es puesto en contacto con la corriente de los gases enfriando el filamento a una determinada velocidad. La resistencia eléctrica del filamento cambia con la temperatura y puede ser medida constantemente por medio de un Puente de Wheastone, las variaciones del Galvanómetro del puente reflejan los cambios en la composición de las fracciones del gas que pasan a través de él.

El circuito eléctrico conocido como Puente de Wheastone, se obtuvo del artículo de Stong C.L. (34), la fig. 2 muestra el circuito original, mientras que la fig. 3 muestra el circuito usado con las modificaciones que se efectuaron.

El filamento usado es de las siguientes características,

Hélice simple, material tungsteno,
clave 13-003 (W-2)

GOW-MAC instrument Co., Madison, N.J., USA.

Para terminar con el detector, es necesario especificar la fuente de poder que se usó. En el artículo mencionado, del cual se obtuvo el circuito eléctrico, marcaba como fuente de poder una batería de automóvil nueva de 6 Volts, debido a que es muy importante mantener un voltaje constante y uniforme, sin embargo en el laboratorio se dis-

ponía de una fuente de poder que garantizaba el voltaje --- constante y uniforme, y que además es más confiable, ya que conforme pasa el tiempo no se descarga como sucedería con una batería de automóvil. Las características de esta fuente de poder son:

Marca: SENCORE Universal Power Supply & Charger
Modelo UPS 164.

La determinación del grado de dispersión del catalizador se describirá más adelante.

Reanudando nuestro análisis sobre las tres premisas -- que se presentaron en la construcción del sinterizador, analicemos la última; Evitar interacciones reactor-metal-soporte.

Primeramente enfoquemos nuestra atención en las interacciones metal-soporte, como ya se habló en el capítulo II, las interacciones de este tipo no es posible evitarlas, pero sí se trató de minimizarlas dando un tratamiento previo a la alúmina que se utilizó como soporte, el cual consistió básicamente en calentarla a una temperatura de 850 a 900°C con el propósito de eliminar cualquier cambio posterior en su superficie y características durante los estudios de sinterización,

Finalmente las interacciones que pudieran presentarse entre el material con el cual está construido el reactor y el sistema metal-soporte, fueron fácilmente eliminados, ya que se dispuso de un tubo de cuarzo, el cual fue usado como

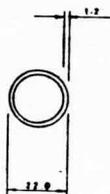
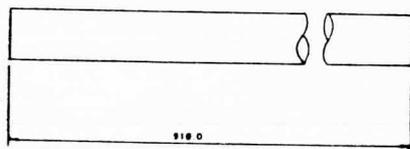
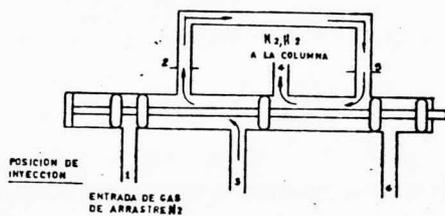
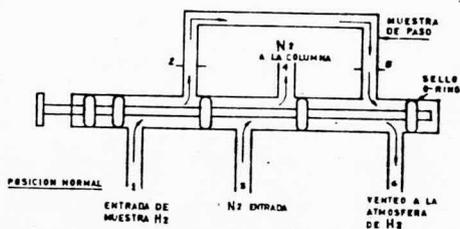


FIGURA N° 4

ACOT. MM
ESC. ~

ESQUEMA DE UNA VALVULA DE MUESTRO PARA GASES

FIGURA N° 5

reactor y cuyas características se ilustran en la fig. 4 -

No es necesario profundizar acerca de la nula reactividad del cuarzo con el oxígeno y el hidrógeno, lo cual garantiza la inexistencia de interacciones entre el reactor y el sistema catalizador usado.

El horno, el detector y el tubo de cuarzo constituyen el equipo principal que se usó en la construcción del sinterizador, pero también se necesitó equipo auxiliar, el cual servía para fines muy específicos, y los cuales se enlistan a continuación:

Válvula muestreadora de Hidrógeno; a través de ésta, se introducían cantidades perfectamente cuantificadas de Hidrógeno, más adelante se mencionará el modo de operación se aclarará este punto, la figura 5 muestra un diagrama de esta válvula.

Baño colora. Con objeto de mantener a temperatura constante el detector, éste se sumergía en agua a 30°C, lo cual se logró mediante el baño colora. El objeto de esta operación es aumentar la sensibilidad del detector, ya que el principio de operación de éste es un cambio en el valor de la resistencia eléctrica debido a un cambio en la temperatura, el cual debe ser provocado por la corriente de los gases en contacto con el filamento, y no por otra causa.

Medidor de flujo: Para poder determinar el flujo del gas acarreador, se construyó un burbujómetro con una pipeta una "T" de vidrio y una perilla, a la cual se le pone jabonadura. Este medidor se colocó a la salida del detector

Cilindros de nitrógeno, hidrógeno y oxígeno, así como sus respectivos manómetros reguladores.

Termómetro con termopar de Fe, constantano el cual -- tiene un rango de 0 - 1200 °C.

Manómetro de agua para registrar la presión del hidrógeno, el cual se conectó a la entrada de la válvula mues--- treadora. La fig. 6 muestra un diagrama esquemático del -- sinterizador.

C. Calibración del Detector.

Una vez armado y probado el sistema de detección, fue necesario asociar las deflecciones del galvanómetro a una - cierta cantidad de hidrógeno, o sea obtener la curva de ca- libración del detector. Para lograr esto se procedió de la- siguiente forma:

1) Encontrar la máxima cantidad de hidrógeno que lo-- graba medir el galvanómetro, o sea que quedara dentro de la escala del microamperímetro (50 μ A).

2) Verificar que cuando no se pasaba nada de hidróge- no, no había deflección del galvanómetro.

3) Determinar los puntos intermedios de la curva, --- cuando $0 \leq y \leq 1$. (y, fracción mol de hidrógeno).

Para lograr aclarar el punto (1); por medio del medi-- dor de presión conectado a la entrada de la válvula mues--- treadora, se ajustaba la presión del hidrógeno, variándola- a voluntad. Usando como acarreador nitrógeno con un flujo-

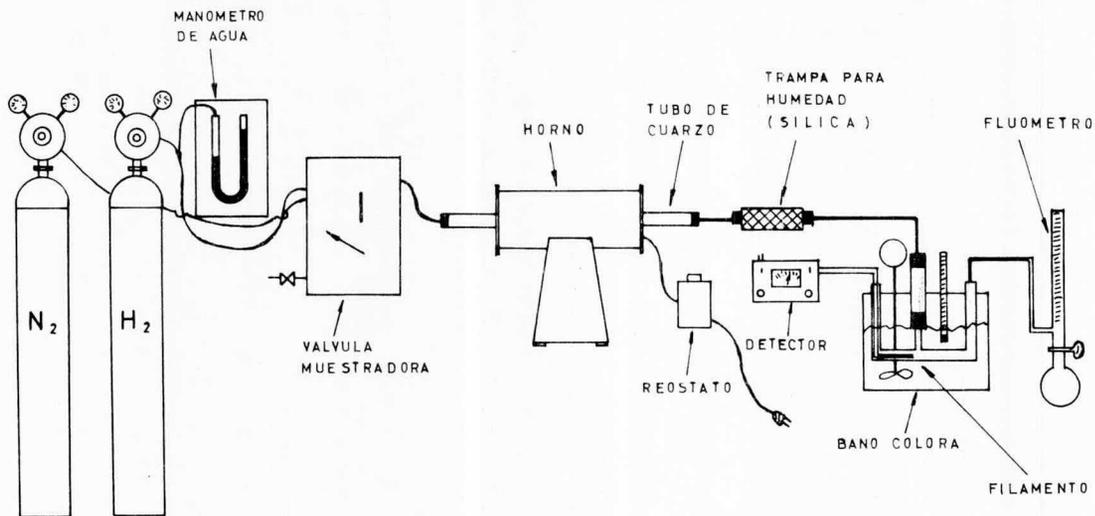


FIGURA N° 6
DIAGRAMA GENERAL SINTERIZADOR

de 90 ml por minuto, se inyectaba la cantidad de hidrógeno contenida en la válvula y se tomaba la lectura en el microamperímetro, logrando obtener una lectura dentro de rango cuando la presión del hidrógeno fue de 11 cm de agua, -- por lo que durante todas las corridas se mantuvo a partir -- de este momento esa presión en la válvula inyectora.

La señal obtenida en el galvanómetro fue de 37 μ A, en un tiempo de 2' 40.5", medido a partir del inicio de la deflexión al término de la misma.

El punto (2), fue muy fácil resolverlo, se conectó nitrógeno a la válvula muestreadora, y usando nuevamente un flujo de 90 ml/min de gas acarreador (nitrógeno), se introducía el contenido de la válvula, observándose ninguna deflexión de la aguja del galvanómetro.

Para poder efectuar el punto (3), era necesario tener en la válvula muestreadora una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, la cual debía estar perfectamente cuantificada. Esto se logró mediante un sistema de tuberías y medidores de flujo, a través de los cuales se lograba variar la composición de la mezcla en la válvula muestreadora.

La curva de calibración se puede observar en la Tabla 10.

Es conveniente hacer notar que en realidad se obtuvo la fracción volúmen de los gases, sin embargo para éstos, la fracción volúmen se puede considerar igual a la fracción mol. y es por esta razón que en la tabla 10 se tabula la fracción mol y no la fracción volúmen.

Ya que se conocía la curva de calibración, era necesario conocer el volúmen de la válvula muestreadora para poder determinar la cantidad de hidrógeno que contenía, esto se efectuó de la siguiente forma:

Usando aire en la válvula muestreadora, a una presión de 18 cm de agua, y como acarreador nuevamente nitrógeno -- con un flujo de 90 ml/min, se obtuvo una señal de 3.5 μ A, - en un tiempo de 1' 15". Posteriormente con una jeringa se inyectó un volúmen de aire, encontrándose que, cuando se -- inyectó 1.65 ml se obtenía la misma señal en el mismo tiempo, por lo tanto;

$$P \text{ jeringa} = 585 \text{ mm Hg} \quad V \text{ jeringa} = 1.65 \text{ ml}$$

$$P \text{ válvula} = 18 \text{ cm de agua} \quad V \text{ válvula} = ?$$

$$P \text{ válvula} = 18 \text{ cm agua} \times \frac{1 \text{ mm Hg}}{1.3594 \text{ cm agua}} = 13.24 \text{ mm Hg}$$

$$P_v V_v = P_j V_j$$

$$V_v = \frac{P_j V_j}{P_v}$$

$$V_v = \frac{585 \text{ mm Hg} \times 1.65 \text{ ml}}{598.24 \text{ mm Hg}} = 1.61348 \text{ ml}$$

Considerando al hidrógeno un gas ideal, se puede obtener fácilmente los μ mol contenidos en la válvula a través de la ecuación general de los gases.

$$PV = nRT$$

$$P = 11 \text{ cm de agua} = 8.0918 \text{ mm Hg}$$

$$V = 1.61348 \text{ ml}$$

$$R = 0.08204 \text{ atm lt/gmol } ^\circ\text{K}$$

$$T = 298 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$n = PV/RT$$

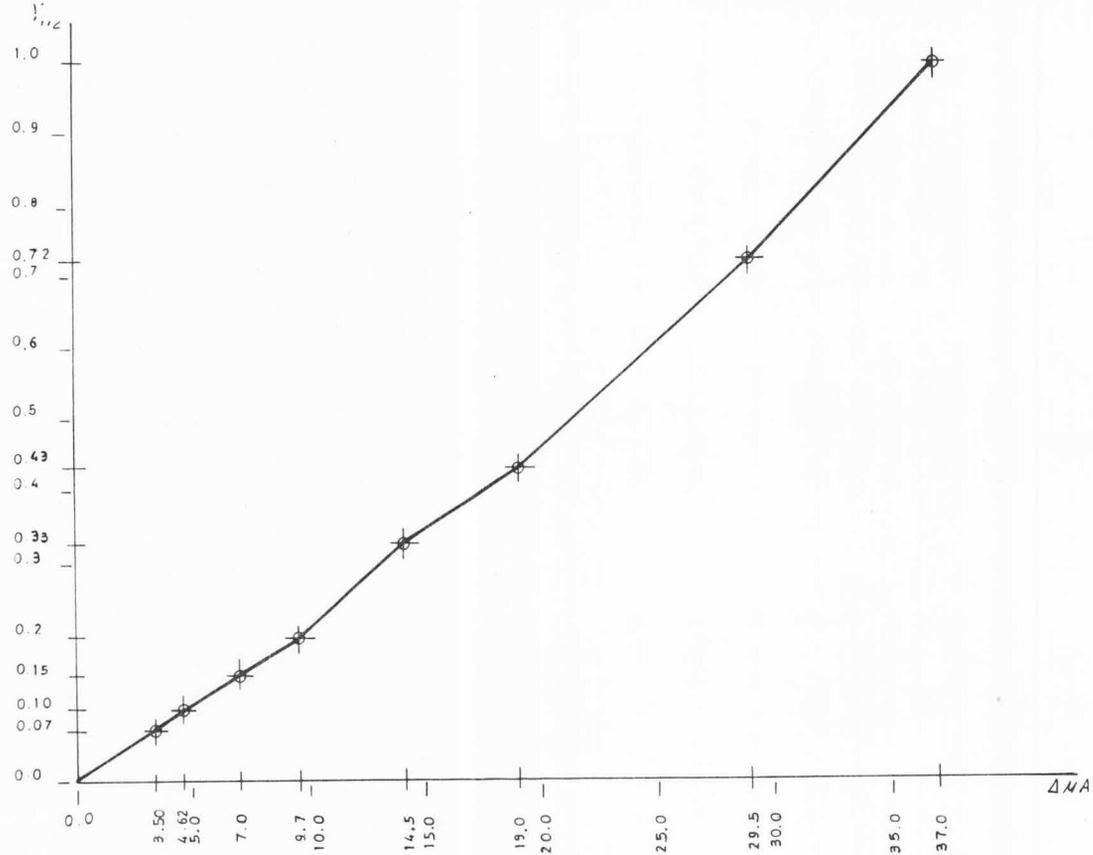
$$n = \frac{0.78038 \text{ atm} \times 1.61348 \times 10^{-3} \text{ lt}}{0.08204 \frac{\text{atm lt}}{\text{gmol } ^\circ\text{K}} \times 298 \text{ } ^\circ\text{K}}$$

$$n = 5.150244 \times 10^{-5} \text{ gmol}$$

En la figura 7 se puede observar la curva gmol vs μ A la cual se uso para las corridas que posteriormente se efectuaron. Se puede observar que ésta es practicamente una --recta, la cual se ajustó por el método de mínimos cuadrados obteniendo la siguiente ecuación:

$$y = 1.3641765 * 10^{-6} x - 1.54044001 * 10^{-6}$$

donde y = gmol de hidrógeno, x = μ A



CURVA DE VALORACION DEL DETECTOR

FIGURA N° 7

CAPITULO IV.

ESTUDIO EXPERIMENTAL.

Es necesario dejar perfectamente claro que en esta tesis no se pretende desarrollar un extenso trabajo experimental, sino servir de base para futuras experiencias, por lo que el trabajo práctico que se desarrolló, solo pretende demostrar que el sinterizador funciona y que además es confiable. Es esta la razón por la que el alcance de esta tesis es limitado pero muy amplio para otros experimentadores.

Con objeto de probar el sinterizador, se decidió usar un catalizador de platino soportado sobre alúmina, al cual se le determinaría el grado de dispersión en estado fresco, posteriormente se sinterizaría por 30 min., 1, 2, 4 y 8 hrs y en cada caso se determinaría el nuevo grado de dispersión. En todas las corridas se trabajó en una atmósfera de aire y a la presión de la ciudad de México. La temperatura de sinterizado se mantuvo constante y fue de 750 - 800 °C.

Es bien conocido que el sinterizado no solo afecta a la dispersión del metal sobre el soporte, sino también a la actividad catalítica, a la eficiencia del catalizador etc., pero en este trabajo solamente se determinó el efecto sobre la dispersión, debido al objetivo mismo de esta tesis.

La forma en la que se midió el grado de dispersión del metal se ilustra en detalle en la sección de resultados de-

este mismo capítulo.

A.- Preparación del Catalizador.

Se usó un catalizador de Pt/Al_2O_3 , la razón de usar éste y no algún otro, es debido a que resulta muy buen patrón para, comparar los resultados que se obtuvieran, ya que es el sistema catalizador que con mayor frecuencia se usa en estudios de sinterización.

Para la preparación del catalizador se disponía de píldoras cilíndricas de alúmina Davison, con un diámetro y una altura de 3/16" y un área específica de $222 \text{ m}^2/\text{gr}$. A esta alúmina, se le dio un tratamiento previo, consistente en lavarla en una solución de ácido clorhídrico al 15% y después calentarla a $850 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas; lo primero para eliminar impurezas de hierro, lo segundo para evitar cualquier cambio posterior en sus características al efectuar el sintetizador.

Para la preparación de catalizadores soportados existen diferentes métodos, como pueden ser; impregnación con soluciones acuosas, intercambio de iones, depósito con vacío etc en la preparación de éste, se decidió usar el método de impregnación, ya que se contaba con 1 gr. de ácido cloroplatínico, de los laboratorios Fluka A.G. Buchs SG Suiza., el cual se diluyó hasta tener una solución al 2.5% (%en peso). El soporte se sumergió en esta solución durante 30 min, en seguida se filtró se secó por 24 hrs. a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, se calcinó -

la muestra a 300 °C y finalmente se redujo en una corriente de hidrógeno por 4 hrs., a 300 °C.

Para determinar la cantidad de Pt que se depositó sobre el soporte, se consideró la diferencia de peso del soporte:

Peso alúmina = 17.8999 gr.

Peso Pt/Al₂O₃ = 17.9357 gr.

Pt depositado 0.0358 gr.

Por lo tanto al final se obtuvo un catalizador 0.1996% Pt/Al₂O₃. Al catalizador ya preparado se le dio un último tratamiento con objeto de eliminar cualquier clase de impurezas y el cual consistió en calentarlo a 300 °C durante -- 3 hrs., a una presión de vacío de 580 mm Hg.

B. Técnica de Operación.

Para los experimentos de sinterización se usaron 5 gr. de catalizador preparado, al cual en estado fresco se le -- determinó el grado de dispersión (D₀), posteriormente se -- sinterizó durante 30 min y nuevamente se determinó la dispersión del metal (D), esto último se repitió al sinterizar durante 1, 2, 4 y 8 hrs., el objeto es determinar como afecta a la dispersión, la variación del tiempo de sinterización. El tiempo se consideró en forma acumulativa.

La manera en que se cuantificó el grado de dispersión del metal sobre el soporte fue a través de la ecuación propuesta en la ref. (35), la cual es:

$$D = 3.63 * 10^{-3} S_{pt}/x$$

donde D, dispersión del platino, S_{pt} , área superficial del metal, x, fracción peso del metal.

Para determinar S_{pt} , se usó la siguiente ecuación tomada, de los trabajos de Salah A. Hassan, Fikry H. Khalil y Farouk G. El-Gamal (36), la cual es:

$$S_{pt} = 2 * A_{O_2} * N * \sigma_{pt}$$

donde A_{O_2} , es el número de átomos de oxígeno adsorbidos, N, es el número de Avogrado, y $\sigma_{pt} = 8 \text{ \AA}^2$, siendo el área seccional de un átomo de platino.

Por lo tanto el problema se reducía a determinar el número de átomos adsorbidos de oxígeno, lo cual se logró por medio del siguiente sistema experimental:

Al catalizador fresco o sinterizado, se le hacía pasar una corriente de oxígeno a una temperatura de 250 - 300 °C, con objeto de adsorberlo en la superficie del catalizador.

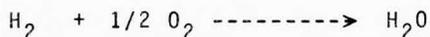
Una vez hecho esto, se procedía a determinar la cantidad de oxígeno por medio de hidrógeno, el cual se inyectaba en pulsos de una cantidad perfectamente cuantificada para desorber el oxígeno, haciendolo reaccionar para dar agua; el hidrógeno que no reaccionara pasaba acarreado por el nitrógeno, y en el detector se medía la cantidad de hidrógeno; si no había respuesta en el galvanómetro es que todo el hidrógeno había reaccionado.

Así se inyectaba pulso tras pulso de hidrógeno, hasta que se observará en el galvanómetro una señal constante e igual a 37 μA , lo cual indicaba que estaba pasando todo el

hidrógeno, por lo tanto no había ya oxígeno para reaccionar y éste se había desorbido totalmente.

Debido a que el agua que se formaba durante el proceso podía ocasionar problemas alterando la señal en el galvanómetro e incluso dañando el filamento del detector, se empacó una sección del reactor con sílica para eliminar la humedad.

Con los datos obtenidos de las lecturas del galvanómetro, la curva de calibración del mismo, se pudo obtener el número de átomos de oxígeno adsorbidos, considerando la reacción:



Todos estos datos se resúmen en las tablas 11, 12, 13, 14, 15 y 16, las cuales se presentan en la sección de resultados.

Las condiciones de operación en todas las corridas fueron las siguientes:

Presión de hidrógeno	=	11 cm H ₂ O
Presión de Nitrógeno	=	0.5 Kg/cm ² (gas acarreador)
Flujo de Nitrógeno	=	90 ml/min
Temperatura reactor	=	50 - 60 °C
Temperatura detector	=	30 °C
Corriente al circuito	=	200 mA
Voltaje al circuito	=	11 volts

C. Resultados.

El objeto de condensar todos los resultados en esta -- última parte del capítulo, es poder facilitar la compara-- ción de estos datos con cualesquiera otros.

Es importante hacer notar que en la ecuación de Hassan Khalil y El-Gamal, ref (34) para el cálculo del área espe-- cífica del catalizador, el término que en ésta nombramos -- como A_{O_2} lo refieren a la cantidad de átomos de hidrógeno - adsorbidos sobre la superficie del metal, o sea los átomos- que se han adsorbido químicamente, ya que si recordamos, -- existen dos tipos de adsorción, la física y la química, en- el primer tipo la adsorción no es específica, siendo simi-- lar a los procesos de condensación, en los que las fuerzas- que unen al gas con el sólido son pequeñas, del orden de -- 0.5 a 5 Kcal/gmol; mientras que en el segundo tipo, la ad- sorción es específica e involucra fuerzas mucho más fuertes del tipo que se presentan entre los átomos y las moléculas, esto se vuelve evidente al observar los calores de adsor-- ción, que van del orden de 5 a 100 Kcal/gmol, o sea del de- una reacción química.

Para efecto de los cálculos, el término original de la ecuación se cambio por el de: número de átomos de oxígeno - adsorbidos sobre el metal, ya que en los experimentos se -- utilizó oxígeno. Sin embargo, se presentaba un dilema, como saber que solo se estaba cuantificando los átomos de oxíge- no adsorbidos químicamente, por lo tanto en la superficie - del metal, ya que también se presenta adsorción física so-- bre la superficie del soporte que no se encuentra cubierta-

por el metal.

La respuesta la da el mismo sistema experimental, ya-- que la cuantificación del oxígeno se efectuó por medio de-- la reacción de formación del agua, la cual tiene una ener-- gía de formación de 68380 calorías, o sea que para que ---- fuese posible efectuar la reacción era necesario catalizar-- la, y entonces el hidrógeno reaccionaría selectivamente con las moléculas de oxígeno adsorbidas en el metal, y lo que-- no reaccionara, seguiría su paso libre hacia el detector.

Obviamente, el cálculo del número de átomos de oxíge-- no adsorbidos, se calculó por medio de la estequiometría -- de la reacción, y de la siguiente forma:

Se conocía la cantidad de hidrógeno que contenía la -- válvula inyectora; se leía en el galvanómetro la señal al-- paso del hidrógeno, y por medio de la curva de calibración-- se determinaba la cantidad de hidrógeno que no reaccionaba-- este dato se restaba a la cantidad total de hidrógeno con-- tenida en la válvula, y así se obtenía el hidrógeno consu-- mido; finalmente, a través de este último dato y por medio-- de la estequiometría de la reacción, se determinaba el nú-- mero de átomos de oxígeno que reaccionaban.

La tabla 11 muestra el número de átomos de oxígeno que se adsorben en el catalizador fresco, las tablas 12, 13, 14 15 y 16 nos muestran también los átomos de oxígeno adsorbi-- dos pero después de efectuado el proceso de sinterizado por 1/2, 1, 2, 4 y 8 horas respectivamente.

Todos estos resultados se condensan en la tabla # 17 -

junto con los cálculos de S_{pt} y de la dispersión. Finalmente la figura 8 muestra claramente el efecto del tiempo de sinterización sobre la dispersión, se grafica tiempo de sinterizado vs D/Do ya que es la forma común de presentar los resultados en la mayoría de los estudios sobre sinterizado.

TABLA # 10

CURVA DE CALIBRACION DEL DETECTOR.

Q N ₂ (ml/ség)	Q H ₂ (ml/ség)	Y H ₂	uA	gmol H ₂ * 10 ⁻⁶	θ
0.000	2.352	1.000	37.00	51.50244	2' 40.5"
0.8802	2.352	0.727	29.50	37.44227	2' 35"
2.9940	2.352	0.439	19.00	22.60957	2' 22.3"
4.7610	2.352	0.330	14.50	16.99581	2' 02.5"
9.090	2.352	0.205	9.70	10.55800	1' 51.8"
12.980	2.352	0.153	7.00	7.87987	1' 48"
20.000	2.352	0.105	4.62	6.40776	1' 42.3"
27.777	2.352	0.078	3.50	4.01719	1' 28.4"
27.777	0.000	0.000	0.00	0.00000	0' 00"

TABLA # 11

CATALIZADOR FRESCO. DETERMINACION DEL NUMERO DE -
 ATOMOS DE OXIGENO ADSORBIDOS (A_{O_2}).

Corrida # 1

Pulso	μA	$gmol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	16.0	31.216016
2	26.0	17.574251
3	23.0	21.666781
4	22.0	23.030957
5	30.0	12.117545
6	30.0	12.117545
7	30.0	12.117545
8	31.5	10.071280
9	31.5	10.071280
10	37.0	<u>0.000000</u>
TOTAL		149.983200

CORRIDA #2

Pulso	μA	$gmol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	10.5	38.718987
2	26.5	16.892163
3	26.5	16.892163
4	27.5	15.527986
5	28.0	14.845898
6	28.0	14.845898
7	29.0	13.481722
8	30.0	12.117545
9	33.0	8.025015
10	37.0	<u>0.000000</u>
TOTAL		151.347377

TABLA # 12

CATALIZADOR SINTERIZADO 1/2 HORA. DETERMINACION DEL-
NUMERO DE ATOMOS DE OXIGENO ADSORBIDOS (A_{O_2}).

Corrida # 1

Pulso	μA	$gmol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	23.0	21.666781
2	29.0	13.481722
3	29.0	13.481722
4	29.5	12.799633
5	31.5	10.071280
6	31.5	10.071280
7	31.5	10.071280
8	31.5	10.071280
9	37.0	0.000000
		<u>0.000000</u>
TOTAL		101.714978

Corrida # 2

Pulso	μA	$gmol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	24.0	20.302604
2	30.0	12.117545
3	30.0	12.117545
4	31.5	10.071280
5	31.5	10.071280
6	31.5	10.071280
7	32.5	8.707104
8	32.5	8.707104
9	32.5	8.707104
10	37.0	0.000000
		<u>0.000000</u>
TOTAL		100.872846

TABLA # 13.

CATALIZADOR SINTERIZADO 1 HORA. DETERMINACION DEL-
 NUMERO DE ATOMOS DE OXIGENO ADSORBIDOS (A_{O_2}).

Corrida # 1

Pulso	μA	$gmol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	23.0	21.666781
2	29.5	12.799633
3	30.0	12.117545
4	30.0	12.117545
5	30.0	12.117545
6	37.0	<u>0.000000</u>
	TOTAL	70.819049

Corrida # 2

Pulso	μA	$gmol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	25.0	18.938428
2	31.0	10.753369
3	31.0	10.753369
4	31.0	10.753369
5	31.5	10.071280
6	29.5	12.799633
7	37.0	<u>0.000000</u>
	TOTAL	74.069448

TABLA # 14.

CATALIZADOR SINTERIZADO 2 HORAS. DETERMINACION DEL-
 NUMERO DE ATOMOS DE OXIGENO ADSORBIDOS (A_{O_2}).

Corrida # 1

Pulso	μA	$gmol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	28.0	14.845898
2	32.0	9.389192
3	33.0	8.025016
4	33.0	8.025016
5	37.0	<u>0.000000</u>
	TOTAL	40.285122

Corrida # 2

Pulso	μA	$gmol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	27.0	16.210075
2	32.5	8.707104
3	32.0	9.389192
4	33.0	8.025016
5	37.0	<u>0.000000</u>
	TOTAL	42.331387



TABLA # 15.

CATALIZADOR SINTERIZADO 4 HORAS. DETERMINACION DE-
 NUMERO DE ATOMOS DE OXIGENO ADSORBIDOS (A_{O_2}).

Corrida # 1

Pulso	μA	$g mol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	24.0	20.302604
2	28.0	14.845898
3	33.0	8.025016
4	37.0	<u>0.000000</u>
	TOTAL	43.173518

Corrida # 2

Pulso	μA	$g mol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	26.0	17.574251
2	33.0	8.025016
3	33.0	8.025016
4	33.0	8.025016
5	37.0	<u>0.000000</u>
	TOTAL	41.649299

TABLA # 16.
 CATALIZADOR SINTERIZADO 8 HORAS. DETERMINACION DEL-
 NUMERO DE ATOMOS DE OXIGENO ADSORBIDOS (A_{O_2}).

Corrida # 1

Pulso	μA	$gmol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	27.0	16.210075
2	33.0	8.025016
3	33.0	8.025016
4	33.0	8.025016
5	37.0	<u>0.000000</u>
TOTAL		40.285123

Corrida # 2

Pulso	μA	$gmol H_2 * 10^{-6}$ (consumido)
1	25.0	18.938428
2	33.0	8.025016
3	33.0	8.025016
4	33.0	8.025016
5	37.0	<u>0.000000</u>
TOTAL		43.013476

TABLA # 17.

DETERMINACION DEL GRADO DE DISPERSION DEL METAL SOBRE
EL SOPORTE DE ACUERDO CON EL TIEMPO DE SINTERIZACION.

Tiempo de sinterizado Fresco	$\text{gmol H}_2 * 10^{-6}$ (consumido)	$A_{O_2} * 10^{19}$	$S_{Pt} * 10^{19}$	$D * 10^{20}$
	150.665289	1.823050	2.916880	5.304747 (Do)
1/2 Hr	101.293912	1.225656	1.961050	3.566439
1 Hr	72.444249	0.876575	1.402521	2.550677
2 Hr	41.308255	0.499829	0.799728	1.454415
4 Hr	42.411409	0.513178	0.821085	1.493255
8 Hr	41.649300	0.503956	0.806330	1.466423

* Se usaron 5 gr de catalizador para los experimentos.

TABLA # 18.

RELACION DEL GRADO DE DISPERSION DEL METAL CON RESPECTO A LA DIS-
PERSION INICIAL, Y DE ACUERDO AL TIEMPO DE SINTERIZADO.

Tiempo de sinterizado	D/Do
fresco	1.0000
1/2 Hr	0.6723
1 Hr	0.4808
2 Hr	0.2742
4 Hr	0.2815
8 Hr	0.2764

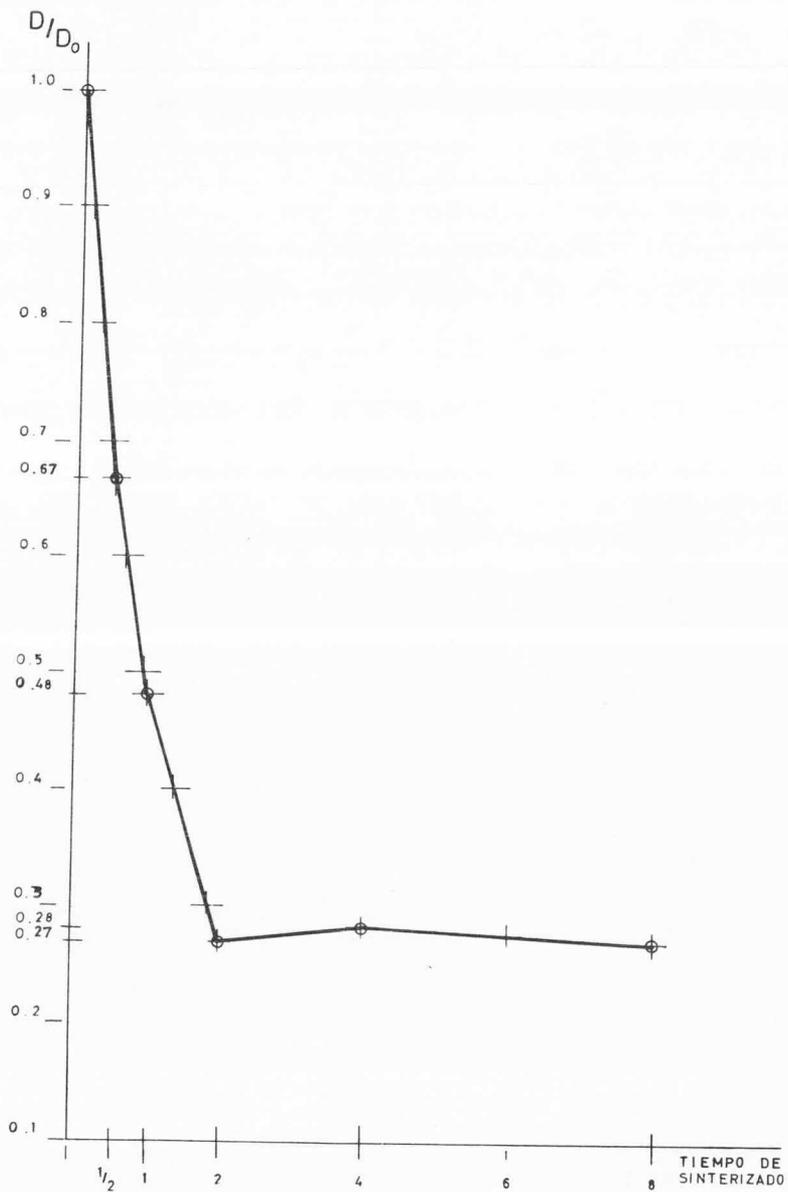


FIGURA N° 8

CONCLUSIONES.

Esta parte de la tesis es una de las más difíciles por que, ¿cómo concluir algo que intenta abrir una brecha para futuros estudios?, ¿cómo concluir algo que desde su concepción se planeo como un instrumento que sirva de base a otros experimentadores?; aunada a esta contraposición el hecho de que este fenómeno no está perfectamente determinado y precisamente a través de la experimentación se busque su definición, son los factores que hacen de las conclusiones algo que hasta cierto punto de vista puede parecer fuera de lugar.

Sin embargo si analizamos los resultados obtenidos y las comparamos con algunos otros realizados anteriormente, la única conclusión posible es que el sistema experimental funciona y es factible estudiar a través de él la sinterización.

Por lo tanto, en esta última parte de la tesis se incluyen algunas recomendaciones para poder mejorar el sinterizador, lo cual no implica que los medios con los que se cuenta actualmente no funcionen:

- 1.- Substituir el baño colora por un sistema de control de temperatura más preciso.
- 2.- Colocar un potenciómetro continuo en el Puente de Wheastone de 5 ohms en vez de los 2 de pasos de 2.5 ohms que tiene actualmente; con esto se lograría un ajuste mucho más fino del galvanómetro. La razón por la que no se usó, es que en México no se fabrican, solamente en EE.UU.
- 3.- Colocar un registrador para poder graficar y cuantificar en forma más precisa la señal del detector.
- 4.- Comparar los resultados obtenidos con aquellos usando las técnicas del Microscopio Electrónico y Rayos X para la determinación de la dispersión.

Estos cuatro puntos son los que pueden conducir a una afinación del sistema experimental sin quitarle su sencillez y características.

Por otro lado al analizar el estudio bibliográfico -- que se efectuó en la primera parte de este trabajo, se puede concluir que logra un objetivo, ya que situa rápidamente al investigador dentro del campo de la sinterización y además proporciona un resumen actualizado del estado general de la sinterización.

Finalmente este trabajo espera cumplir su principal cometido sirviendo a futuros investigadores como un instrumento para el estudio del sinterizado en catalizadores, -- sin embargo de esto nada se puede concluir y sólo queda el esfuerzo y la satisfacción del deber cumplido como prenda y garantía de esta tesis.

B I B L I O G R A F I A.

- 1.- G. I. Emelianova y S.A. Hassan, Proceeding of The --
International Congress on Catalysis, 4th Rice Univ--
Printing, Houston 1969, Pag. 1329
- 2.- A. Spindler, Int. Chem. Eng. 14, 725 (1974); Tam---
bién en Z. Chem. 15, 1 (1973).
- 3.- A. Blume, C. Sekibik, F. Pfeiffer; A. Klotzsche, E.-
R. Strich, K. Becker y G. Weidenback, Chem. Teche.
(Leipzig), 18,449 (1966)
- 4.- M. Boudart, A. W. Aldag. L.D. Ptak, y J. E. Benson -
J. Catal., 11,35 (1968).
- 5.- Frenkel, J., J. Phys. U.S.S.R., 9,385 (1945).
- 6.- A. J. Shaler y J. Wulff, Industr. Eng. Chem., -----
40,838 (1948).
- 7.- G. C. Kuczynski, J. Metals, 1, 169 (1949).
- 8.- W.D. Kingery y M. Berg, J. Appl. Phys; 26,1205 -----
(1950).
- 9.- B. H. Alexander y R. W. Baluffi, J. Metals, 2,1219 -
(1950).
- 10.- F. R. N. Nabarro y C. Herring, J. Appl. Phys, 21,437
(1950).
- 11.- R. L. Coble, J. Amer, Ceram. soc. 41,55 (1958).
- 12.- R. L. Coble, J. Appl, Phys. 32,787, 793 (1961).

- 13.- F. V. Lenel y G.S. Ansell, "Creep Mechanisms of Metal Pouders". Modern Developments In Powder Metalurgy, Ed. Por A. H. Hausner, N. Y. 1966, Vol. I Pag. 281.
- 14.- L.L. Seigle, Progress In Powder Metalurgy, Vol. 20 -- (1964) Pag. 221.
- 15.- J. H-rnstra. "The Interactions of Grain Boundaries -- and Dislocations with vacancies en the Sintering ---- Process." symposium sur La Metalurgie Des Poudres ---- Paris Juin 1964, st. germain En laye, vol. 28 (1957) pag. 1185.
- 16.- E. Ruckenstein y B. Pulvermacher, AICHE J. 19,356 --- (1973) y J. Catal; 29,224 (1973).
- 17.- P. C. Flynn y S. E. Wanke J. Catal. 34,390 (1974).
- 18.- M.V. Smolouchowski, Z. Phys Chem, 92,129 (1917).
- 19.- W. Ostwald J. Catal 34,495 (1900)
- 20.- D.F. Swiff y J. Friedlander, colloid Soc., 19,621 --- (1964)
- 21.- J. W. Geus, In Chemsopption and reactions on Metallic-films (J. R. Anderson Ed). Academic, London 1971, --- Chap 3.
- 22.- R. a. Herman, S.F. Adler, M.S. Goldstem y R. M. De -- Baun, J. Catal. 65,2189 (1961).
- 23.- G. A. Somorjai, in X-Ray and Electron Methods of ---- Analysis (H. van Olphen And W. Parrish, Eds.).

Plenum, N. Y. 1968, Chap. 6.

- 24.- J. A. Bett, R. Kinoshita, K. Routsis, y P. Stonehart
J. Catal 35,307 (1974).
- 25.- T.R. Hughes, R.J. Houston y R. P. Sieg, Ind, Eng ---
Chem. Process Des. Develop., 1, 96 (1962).
- 26.- A. L. Gruber, anal. Chem. 34,1828 (1962).
- 27.- F. A. Huang. y C. Li. SCR. Metall, 7,1239 (1973)
- 28.- W. E. Armstrong. T. J. Jennings, y H. A. Voge, J. ---
Catal 24,502 (1972).
- 29.- A. Renouprez, C. Hoang-Van y P.A. Compagnon, J. Catal
34,411 (1974).
- 30.- G. R. Wilson y W. K. Hall, J. Catal, 17,190 (1970).
- 31.- D. Pope, W. L. Smith, M. J. Eastlake y R.L. Moss, J.
Catal, 22,72 (1971).
- 32.- I.C. Brownlie, J. R. Fryer y G. Webb J. Catal. 14, --
263 (1969).
- 33.- C.J. Plank, G.T. kokotailo, y C. Drake, 140th Meeting
of the american chemical Society, División of -----
Colloid chemistry; Chicago, september 1961, Paper 45.
- 34.- C.L. Stong, "How To Build a Gas Chromatograph and --
use it to separete the components of mixtures", ----
The amateur Scientist, Scientifc american Vol. 214,
No. 6, Pag. 124 (1966).

- 35.- S.E. Wanke y P. C. Flynn, *Cat. Review*, 12,93 (1975)
- 36.- S. a. Hassan, I. H. Khalil, F.G. El-Gamal, *J. Catal.*
44,5 (1976).



TESIS "CLASICAS"
PASEO DE LAS FACULTADES 32-D
FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA 20. D. F.