

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

ADSORCION QUIMICA DE CO Y SO<sub>2</sub> SOBRE  
UN CATALIZADOR DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A N  
ARTURO DE JESUS MONTIEL CASTRO  
JESUS JAVIER GONZALEZ RIVERA

1977



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

CLAS. Tesis  
ADQ. 1977  
FECHA 11-18-81  
PROC. 11-18-81

ACADEMIA DE QUÍMICA Y CIENCIAS FÍSICO-QUÍMICAS  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
INGENIERO QUÍMICO  
SE PRESENTA  
ANEXO DE JUAN MANUEL GARCÍA  
JUAN MANUEL GARCÍA

PRESIDENTE Enrique García López.  
VOCAL Carlos H. Mena Brito.  
SECRETARIO Rodolfo Mora Vallejo.  
1er. SUPLENTE Gildardo Acosta Rufz.  
2o. SUPLENTE Agustín López Mungía C.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Laboratorio de Catálisis

Departamento de Ingeniería Química

División de Estudios Superiores.

Facultad de Química. UNAM.

SUSTENTANTES:

ARTURO DE JESUS MONTIEL CASTRO

Arturo Montiel Castro

JESUS JAVIER GONZALEZ RIVERA

J. González

ASESOR DEL TEMA:

DR. RODOLFO MORA VALLEJO.

R. Mora

A MIS PADRES ARTURO Y GRISELDA,  
POR REALMENTE SERLO.

A MIS PADRES:

JAVIER, por tu ejemplo, por tus consejos y por todo el apoyo que me has brindado a lo largo de mi vida.

MARY, por todo el amor, comprensión y aliento que me ofreciste en los momentos de tristeza y de alegría.

Este es el fruto de los tres.

Gracias Dios mío

A MIS HERMANOS:

Lidia, Lupita y Mario Alberto.

A TODOS MIS AMIGOS:

¡Gracias Carlos!

¡Gracias Pepe!

A TI... porque pronto estemos juntos.

Jesús González Rivera.

Queremos expresar nuestro mas profundo agradecimiento y admiración a los Doctores Rodolfo Mora Vallejo y -- Martín Hernández Luna, que en todo momento nos brindaron su apoyo y que despertaron en nosotros el interés por la investigación.

Agradecemos muy especialmente, por su colaboración en este trabajo, a los compañeros:

Javier Valderrábano Romero, Simón González Martínez, Eduardo Bárzana García, Agustín López Munguía, Dr. Jorge Ramírez Solís, Gildardo Avosta Ruiz, Dr. Francisco Lozano, Elías Sánchez A., Juana Saldaña Ramírez y José S. Segura - Jauregui.

A la sección de Espectroscopía Infrarroja de la D.E.S., al Depto. de Compras de la Facultad y al Taller Eléctrico nuestro reconocimiento por la ayuda y el interés mostrado en la realización de este trabajo.



Desde hoy dejaré de considerarme  
una persona lograda, aún tengo -  
mucho que aprender.

# I N D I C E

| cap. |   | pag. |
|------|---|------|
| I    | INTRODUCCION Y OBJETIVOS.   | 1    |
| II   | TEORIA DE ADSORCION.  | 3    |
|      | II.1 Introducci3n.  | 3    |
|      | II.2 Generalidades.   | 4    |
|      | II.3 Isotermas de adsorci3n.  | 10   |
|      | II.3.1. Isoterma de Langmuir.   | 12   |
|      | II.3.2. Isoterma de Brunauer-Emmett y<br>Teller. (B.E.T.)                 | 14   |
|      | II.3.3. Isoterma de Freundlich.   | 17   |
|      | II.3.4. Isoterma de Slygin-Frunkin o<br>Tempkin.                          | 17   |
|      | II.3.5. Ecuaci3n de Elovich   | 17   |
| III  | RESUMEN DE TRABAJOS RELACIONADOS.   | 19   |
|      | III.1. Trabajos relacionados con la adsorci3n<br>del mon3xido de carbono. | 19   |
|      | III.2. Trabajos relacionados con la adsorci3n<br>del di3xido de azufre.   | 27   |
| IV.  | DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO Y TECNICA<br>EXPERIMENTAL.               | 29   |
|      | IV.1 Sistema de vacio.  | 31   |
|      | IV.2. M3todo de operaci3n.  | 31   |
|      | IV.3. Preparaci3n de catalizadores.                                       | 34   |

| cap.  | pag. |
|---|------|
| IV.3.1. Técnica experimental.                   | 34   |
| IV.3.2. Análisis cualitativo.                   | 36   |
| IV.4. Procedimiento de cálculo.                 | 36   |
| Iv.5. Ajuste de isothermas.                     | 41   |
| v PRESENTACION DE RESULTADOS.                   | 44   |
| V.1 Resultados.                                 | 44   |
| V.1.1. Espectros de infrarrojo.                 | 44   |
| V.1.2. Areas superficiales.                     | 45   |
| V.1.3. Isothermas de adsorción.                 | 45   |
| V.1.4. Ajuste de curvas.                        | 45   |
| VI DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.      | 83   |
| VI.1 Medición de áreas superficiales.           | 83   |
| VI.2. Adsorción de monóxido de carbono.         | 84   |
| VI.3. Adsorción de dióxido de azufre.           | 86   |
| VI.4. Conclusiones y recomendaciones.           | 86   |
| APENDICE A. Espectros de Infrarrojo.            |      |
| APENDICE B. Parámetros de la ecuación de B.E.T. |      |
| APENDICE C. Parámetros de ajuste de isothermas. |      |
| APENDICE D. Programas de adsorción.             |      |
| BIBLIOGRAFIA.                                   |      |

## N O M E N C L A T U R A

|  |   |
|--|---|
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | : gamma alúmina o trióxido de aluminio.               |
| CO                                       | : monóxido de carbono.                                |
| c.                                       | : constante de la ecuación de B.E.T.                  |
| E  | : energía de activación.                              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | : óxido férrico.                                      |
| $\Delta G$                               | : cambio de energía libre de Gibbs.                   |
| $\Delta H$                               | : cambio de calor (entalpía).                         |
| I  | : ordenada al origen.                                 |
| k  | : constante de velocidad de adsorción.                |
| k'                                       | : constante de velocidad de desorción.                |
| K  | : constante de equilibrio de adsorción.               |
| p  | : presión parcial del líquido.                        |
| Q  | : calor de adsorción.                                 |
| r  | : radio de curvatura de la superficie.                |
| R  | : constante de los gases. Coeficiente de Correlación. |
| r <sub>a</sub>                           | : velocidad de adsorción.                             |
| r <sub>d</sub>                           | : velocidad de desorción.                             |
| r <sub>0</sub>                           | : distancia de separación de equilibrio.              |
| s  | : desviación standard.                                |
| SO <sub>2</sub>                          | : dióxido de azufre.                                  |
| $\Delta S$                               | : cambio de entropía.                                 |
| T  | : temperatura.  |
| v  | : volumen adsorbido.                                  |
| v <sub>m</sub>                           | : Volumen de una monocapa.                            |
| $\theta$                                 | : fracción de superficie cubierta.                    |

- $\sigma$  : tensión superficial.
- b : ordenada al origen
- m : pendiente de la recta.

## CAPITULO I.

### INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

Uno de los primeros problemas a resolver en el procesamiento - tanto de petróleo como de gas natural, es el de eliminación de  $H_2S$ , el cual siempre los acompaña en mayor o menor concentración dependiendo de la región.

Las razones para hacerlo son varias, entre las principales podemos citar:

- Evitar la corrosión de equipo producida por el ácido sulfhídrico.
- Aumentar la vida activa de muchos catalizadores empleados en diferentes procesos petroquímicos para los cuales el  $H_2S$  contribuye - con veneno muchas veces irreversible.
- Atenuar la contaminación atmosférica por  $SO_2$  resultante de la combustión del  $H_2S$  presente en combustibles.

La forma más efectiva de realizar dicha eliminación del  $H_2S$  en las llamadas plantas desulfuradoras, es a través de la reacción entre el  $H_2S$  y el  $SO_2$  producido por la combustión de ácido sulfhídrico en presencia de un catalizador a base de fierro soportado en  $\gamma$ -alúmina, reacción comúnmente conocida como de Claus:



Siendo México un país petrolero con una industria petroquímica - razonablemente diversificada, es obvia la importancia que en términos - económicos tiene el proceso en cuestión. En 1972, por ejemplo, el consumo del catalizador arriba mencionado alcanzó la cifra de 80 toneladas, siendo importado en su totalidad.

Por todo esto, dentro del Departamento de Ingeniería Química de la División de Estudios Superiores, se decidió, en 1973, iniciar una serie de trabajos (20,61,62,63) tendientes a realizar la experimentación -

necesaria a escala de laboratorio, para la eventual manufactura de dicho catalizador en nuestro país.

El estudio que aquí se presenta, está encuadrado dentro del con texto global de dicho proyecto de investigación, y cubre la parte, que no por ser básica es menos importante, de establecer criterios de compa ración de diferentes formulaciones catalíticas con base a dispersión de la fase activa sobre el soporte del catalizador. Para esto se pensó que estudios de adsorción química de monóxido de carbono sobre el catalizado r podrían resultar útiles como indicadores del grado de dispersión, ya que como se menciona en un capítulo posterior, la adsorción química del CO es selectiva en cuanto a que solo se efectúa sobre el fierro y no so bre la alúmina.

Para fines de comparación, se decidió también realizar estudios de adsorción de  $SO_2$  sobre el mismo catalizador para observar si dicho gas se adsorbe sobre ambos componentes del catalizador o solamente so bre el fierro como claman algunos autores.

En los capítulos subsecuentes se dan los fundamentos teóricos de este estudio, se describe el equipo experimental utilizado y se dis cuten los resultados obtenidos teniendo en cuenta las dificultades que se encontraron en la obtención de ellos.

## CAPITULO II.

### TEORIA DE ADSORCION.

#### II.1 INTRODUCCION.

Existe una gran cantidad de evidencias que muestran que la Catálisis por superficies sólidas involucra adsorción química de cuando me - nos uno de los reactantes. Por lo tanto el estudio del fenómeno de ad - sorción es de fundamental importancia para el conocimiento del mecanismo de reacciones catalíticas. Los trabajos de adsorción de gases sobre su - perficies sólidas que se han realizado, han concluido que dos son los - tipos de adsorción que se distinguen: Adsorción Física o de Van der Waals y Adsorción Química o Quimisorción.

La adsorción física no explica el comportamiento de los procesos catalíticos, es decir, la actividad catalítica; sin embargo, ha encontra - do gran aplicación en determinación de áreas superficiales y distribu - ción de tamaño de poros en catalizadores, propiedades importantes en la preparación de catalizadores. Por otra parte, en vista de la magnitud - de los cambios de energía involucrados en la adsorción química, la reac - tividad de las especies adsorbidas es en general diferente de la que po - seen las moléculas en fase fluida, lo cual lleva a considerar que la qui - misorción explica la actividad catalítica de un sólido dado. Estudios - de quimisorción junto con diversas técnicas experimentales (espectroscopía electrónica, resonancia paramagnética electrónica, microscopía elec - trónica, etc.) permiten obtener información acerca del número de centros activos de un catalizador, la energía involucrada, y en muchos casos, - información acerca del mecanismo de la reacción o reacciones que se lle - van a cabo sobre la superficie.

Los estudios de quimisorción se han enfocado a la obtención de información tanto del equilibrio como de la cinética. La cantidad de - gas o vapor adsorbido cuando se alcanza el equilibrio depende de la na - turaleza de la superficie, la naturaleza del adsorbato, la temperatura y la presión. Generalmente, la información obtenida experimentalmente acerca de la adsorción en el equilibrio se reporta en gráficas de volu



men adsorbido (STP) contra presión a temperatura constante (Isotermas), en forma menos frecuente se grafica volumen adsorbido contra temperatura a presión constante (Isobaras) o presión en el equilibrio contra temperatura a volumen adsorbido constante (Isosteras).

## II.2 GENERALIDADES.

Un hecho bien establecido actualmente, es que las fuerzas activas en la superficie de un sólido, sea o no catalizador, están insaturadas. Aún en la más pulida superficie se encuentran pequeños picos y valles, estas irregularidades dan origen a campos residuales de fuerza. Así, cuando una superficie limpia (adsorbente) es expuesta a un cierto gas (adsorbato), éste es atraído hacia ella y se encuentra que hay una concentración mayor de las moléculas del gas en la superficie; bajo ciertas condiciones las moléculas del adsorbato son atraídas dando lugar al fenómeno de adsorción.

La adsorción puede ser de dos tipos: a) Adsorción Física, Fisisorción o Adsorción de Van der Waals; y b) Adsorción Química o Quimisorción, cuando existe formación de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato.

Para diferenciar entre los dos tipos de adsorción se analizan los siguientes factores (54). La adsorción física es causada por las fuerzas de la interacción molecular cuyo dipolo permanente induce atracción dipolar y cuadrupolar, lo que da origen al nombre de adsorción de Van der Waals; en cambio, en la adsorción química se involucran arreglos de electrones entre el gas y el sólido que están interactuando, con la consecuente formación de una ligadura química. O sea, la primera es similar al proceso de condensación o licuefacción de gases y la segunda es similar a una reacción química.

Uno de los mejores criterios para diferenciarlas es la magnitud del calor de adsorción. Durante la adsorción física el calor liberado por mol de gas adsorbido es, generalmente de 2 a 6 kcal/mol, o sea del mismo orden de magnitud al del calor de licuefacción del gas en cuestión, y la energía de activación es usualmente no mayor de 1 kcal/mol. Sin embargo, en la adsorción química, el calor de adsorción es de magnitud -

mayor y generalmente no es menor de 20 kcal/mol y puede ser tan alto como 120 kcal/mol. Debido al calor de quimisorción tan alto, la energía que poseen las moléculas quimisorbidas es muy diferente a la que poseen las moléculas solas. Así mismo para la desorción los rangos de calores son similares para ambos casos de adsorción.

Otro criterio para diferenciar ambas adsorciones es la velocidad a la cual ocurre el proceso. La adsorción física simula licuefacción, - se puede decir que es un proceso no activado y por tanto el proceso ocurre rápidamente; mientras que la energía de activación requerida para la quimisorción es similar a la de una reacción química, es decir, generalmente elevada.

El rango de temperaturas en el cual ocurre la adsorción es otro factor que las diferencia. La adsorción física solamente ocurre a temperaturas cercanas al punto de ebullición del adsorbato a la presión de operación, y la adsorción química involucra fuerzas mayores, ocurrirá a temperaturas mayores al punto de ebullición del adsorbato a la presión de operación. Otros tipos de diferencias (46) se resumen en la tabla - II.1, como por ejemplo, la quimisorción da lugar a la formación de una monocapa como límite superior, mientras que la adsorción física puede dar lugar a la formación de varias capas de moléculas adsorbidas.

Taylor (46,51) analizó por medio de un diagrama las diferencias entre fisisorción y quimisorción. Consideró un sistema de coordenadas donde se grafica cantidad adsorbida contra temperatura a una presión de terminada. La Fig. II.1 muestra esta gráfica. La curva ABCD representa la isobara para la adsorción total. En el intervalo BC la adsorción aumenta al aumentar la temperatura. La curva de equilibrio para la adsorción física está representada por ABB' y C'CD es la curva en equilibrio de quimisorción, que decrece al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas la velocidad de quimisorción es tan baja que la cantidad adsorbida durante el tiempo que comúnmente dura un experimento es despreciable. En B, esta velocidad es suficiente para contribuir a la cantidad total adsorbida; la contribución de la quimisorción aumenta a lo largo de BC debido a que la temperatura es lo suficientemente alta para proporcionar la energía de activación y producir reacción química. En C, el

| PARAMETRO                         | ADSORCION FISICA   | ADSORCION QUIMICA   |
|-----------------------------------|--|---|
| Adsorbente                        | Todos los sólidos  | Algunos sólidos   |
| Adsorbato                         | Todos los gases debajo de su temperatura crítica               | Algunos gases químicamente reactivos.   |
| Rango de Temperatura              | Temperatura baja   | Generalmente alta temperatura   |
| Calor de Adsorción                | Bajo ( $\approx \Delta H_{\text{cond}}$ )                      | Alto, orden del calor de reacción   |
| Velocidad (energía de activación) | Muy rápida, baja E   | No activada, baja E;<br>Activada, alta E  |
| Cubrimiento                       | Posibilidad de multicapas                                      | Monocapa  |
| Reversibilidad                    | Altamente reversible   | Irreversible a menudo   |
| Importancia                       | Para la determinación de áreas superficiales y tamaño de poros | Para determinación del área de los centros activos y elucidación de la cinética de reacción de superficie |

Tabla II.1 DIFERENCIAS ENTRE ADSORCION FISICA Y QUIMICA.

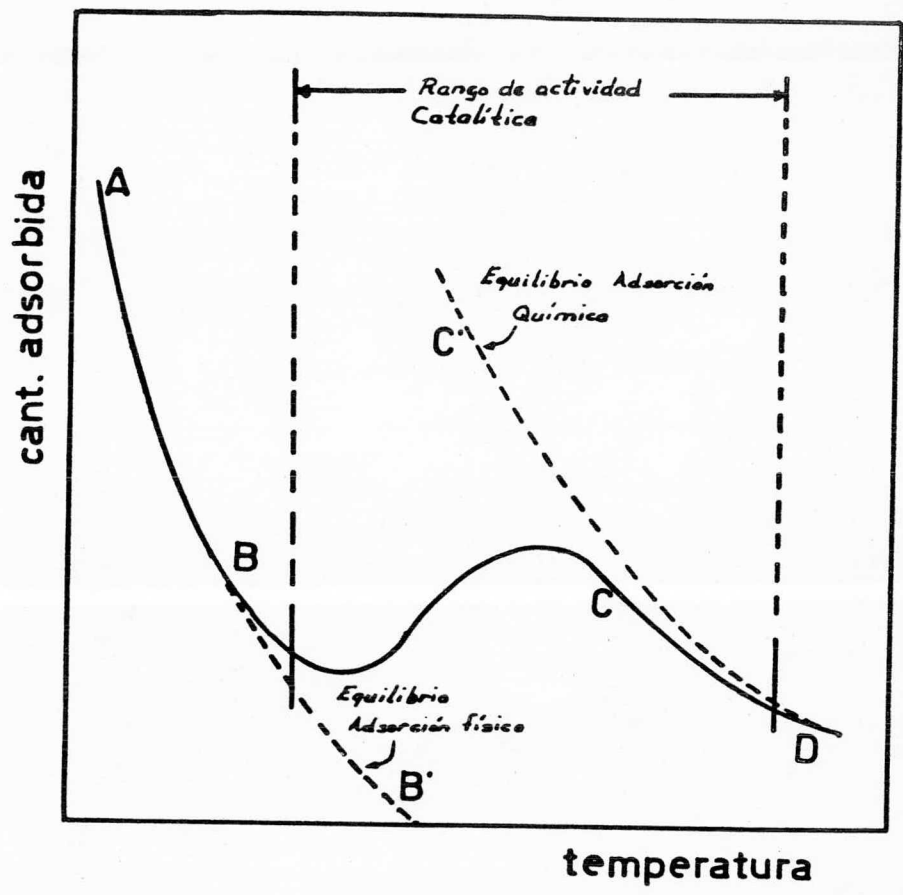


FIGURA II.1 diagrama de Taylor

fenómeno de quimisorción prácticamente alcanza el equilibrio, en éste punto la contribución por adsorción física es despreciable, debido a la temperatura tan alta.

Trabajos posteriores a Taylor (20,30) demuestran que la quimisorción es no siempre un proceso activado y que en algunos casos la fisisorción necesita de activación.

La quimisorción se efectúa a velocidades que disminuyen hasta hacerse cero. Se debe a que en un principio la superficie del sólido se encuentra limpia, o sea, todos los sitios activos sin ocupar. Conforme los sitios activos van siendo ocupados por moléculas quimisorbidas, la probabilidad de que una molécula de adsorbato sea quimisorbida va disminuyendo puesto que el número de sitios activos sin ocupar se vá reduciendo, lo cual provoca la disminución en la velocidad de quimisorción. Además, debido a la heterogeneidad de la superficie en cuestión, la energía de activación necesaria para la adsorción aumenta conforme aumenta la fracción de superficie cubierta.

Fué demostrado por Lennard-Jones (34,35,36) que es posible estimar la magnitud de los calores de adsorción física de ciertos gases en superficies de sólidos, calculando los campos de las fuerzas de Van der Waals en la superficie sólida externa. Elaboró también diagramas de energía potencial contra distancia del adsorbato a la superficie sólida, para representar en forma general la curva de la energía potencial para la adsorción física y la quimisorción.

En la Fig. II.2a se representa la forma general de la curva de energía potencial para la adsorción física de una molécula  $M_2$  de gas, en la superficie S de un sólido. Se puede observar que el calor de adsorción está dado por la diferencia de energía entre el estado X, donde la molécula está separada una distancia infinita, y el estado Y donde está a la distancia de equilibrio con respecto a la superficie. La energía potencial se incrementa rápidamente con el decremento en la distancia a la superficie. En el estado Z satisface el principio de que dos especies no pueden ocupar el mismo lugar.

La Fig. II.2b es una representación esquemática de la quimisorción de un átomo reactivo de gas M, en la superficie del sólido S. En

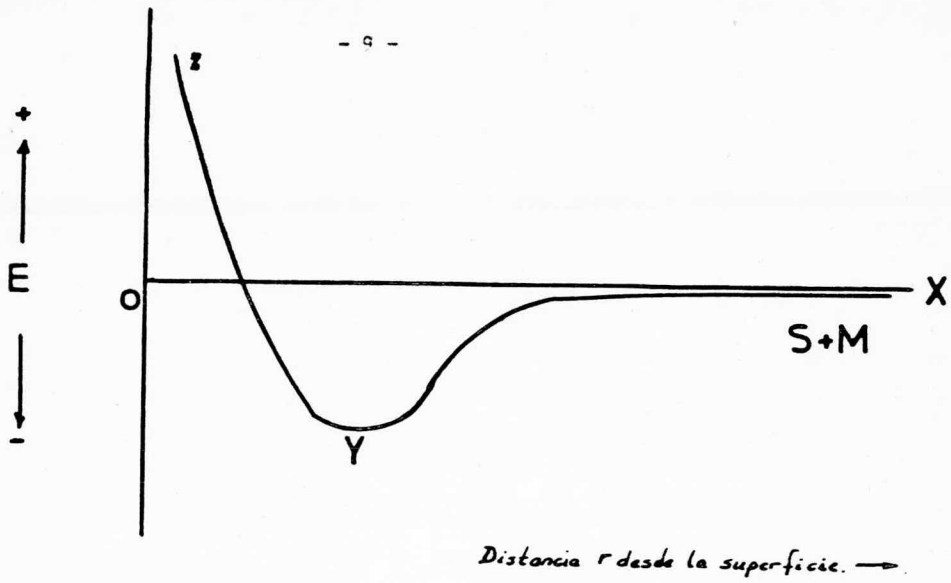


FIGURA II. 2a.

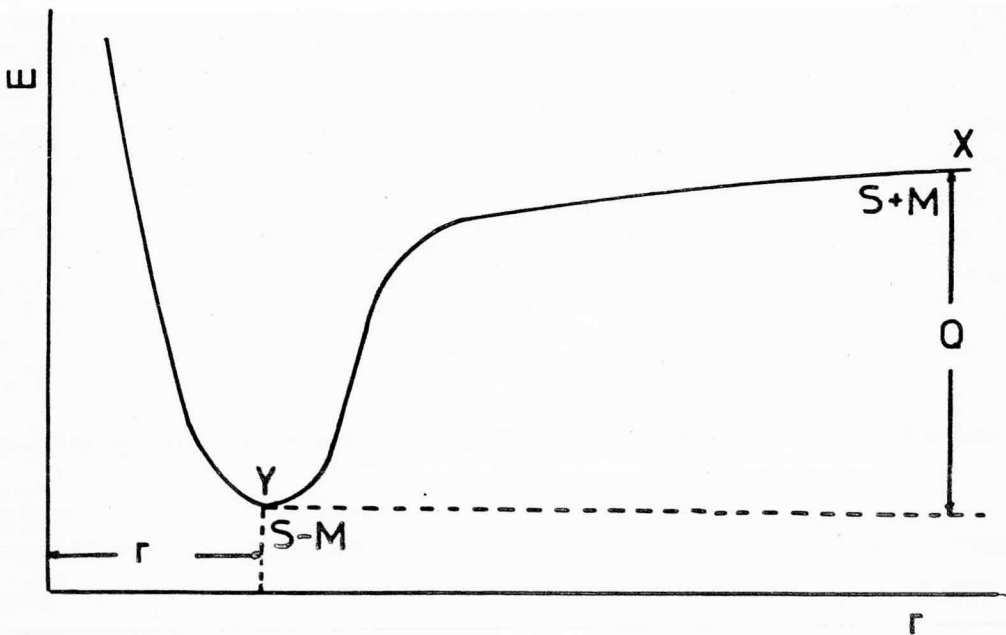


FIGURA II. 2b.

donde  $Q$  es la energía o calor de adsorción y  $r_0$  es la distancia de separación de equilibrio. El calor de adsorción es numéricamente igual a la diferencia entre los niveles  $X$  y  $Y$ . Es conveniente notar que el calor de desorción es igual a la misma diferencia de niveles de energía.

Un caso especial que frecuentemente ocurre en quimisorción es que la molécula adsorbida presente disociación. Esto se ha comprobado con moléculas de hidrógeno que se adsorben en tungsteno (27); los enlaces entre los átomos de hidrógeno están separados y los átomos adsorbidos resultantes son más reactivos que las moléculas libres. S. Brunauer y P. H. Emmett (60) realizaron experimentos con  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  y  $O_2$  sobre catalizadores de hierro soportados en alúmina, encontrando que la quimisorción de  $CO$  y  $CO_2$  se lleva a cabo en forma molecular, mientras que en el caso de  $H_2$ ,  $N_2$  y  $O_2$  hay disociación y la adsorción se lleva a cabo en forma atómica. Concluyeron algo muy importante para nuestro estudio, que en el caso del  $CO$  la adsorción es en forma molecular. Para el  $O_2$  y el  $H_2$  la adsorción es con disociación atómica.

### II.3 ISOTERMAS DE ADSORCION.

Si un sólido poroso es expuesto a una atmósfera de un gas o vapor contenido en un recipiente cerrado y a una presión determinada, el gas será adsorbido por el sólido. Esto se puede determinar midiendo el aumento de peso en el sólido o midiendo la nueva presión en dicho sistema, que será menor puesto que se ha adsorbido el gas una vez alcanzado el equilibrio. La cantidad adsorbida puede ser calculada si se conoce la disminución en la presión del gas, el volumen del recipiente y el del sólido. La adsorción es también consecuencia de la condensación del gas en los poros del sólido que está descrita por la ecuación de Kelvin, que no describe la adsorción en las superficies planas y convexas:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\sigma V}{rRT} \quad \dots (1)$$

donde  $p$  es la presión de vapor del líquido en la superficie hemisférica,  $p_0$  es la presión de vapor del líquido exhibiendo una superficie plana,  $\sigma$  es la tensión superficial del líquido,  $V$  es el volumen molar del líquido y  $r$  es el radio de curvatura de la superficie (20).

Esta ecuación dice que cuanto menor sea el radio de curvatura, el valor de la presión de vapor del líquido en el capilar será menor, por consiguiente, la fase líquida puede existir en un medio poroso con vapor no saturado en equilibrio.

Los poros son considerados como cilindros de radio  $r$  que están parcialmente llenos de un líquido que exhibe un menisco, y por lo tanto, una superficie hemisférica de radio  $r$ .

Quando ocurre la adsorción, las moléculas del gas restringen su movimiento a desplazamiento en dos dimensiones; por lo tanto, los procesos de adsorción van acompañados también de una disminución en la entropía (18). Debido a que la adsorción vá acompañada también de una disminución en la energía libre, y teniendo en cuenta la relación termodinámica:

$$\Delta G = H - T\Delta S \quad \dots (2)$$

$\Delta H$  debe ser negativo, es decir los procesos de adsorción son exotérmicos (54). La magnitud de la adsorción en condiciones de equilibrio aumenta conforme disminuye la temperatura de acuerdo a la ecuación de Van't Hoff. En los procesos de adsorción endotérmica, el cambio de entropía no solamente debe ser positivo, sino que también el término  $T\Delta S$  debe exceder numéricamente al término  $\Delta G$ . Como ejemplo de adsorción endotérmica, es la del hidrógeno en vidrio (10) con un calor de adsorción de  $-15$  kcal/mol y como quimisorción endotérmica, la de  $O_2$  en una superficie de plata (11).

La Isoterma de Adsorción es el resultado de graficar el volumen adsorbido o moles de adsorbato adsorbidas por gramo de adsorbente contra diferentes presiones en equilibrio. Existen cinco tipos diferentes de isotermas de adsorción, según la clasificación de Bruanuer (4,8,18) como se puede ver en la Fig. II.3.

El tipo I se refiere a la Isoterma de Langmuir que corresponde a isotermas experimentales de adsorción en monocapa. Los tipos II, III, IV y V son referidos a la adsorción multicapa. Como la quimisorción se lleva a cabo en una sola capa, su isoterma está restringida a la del ti



po I. La adsorción multicapa en sólidos altamente porosos es descrita - por los tipos IV y V; la parte achatada de las isotermas cercana a la - presión de saturación ( $p_0$ ) es atribuida al fenómeno de condensación capi - lar. La del tipo II es la de forma de S con aproximación asintótica en  $p_0$ . Los tipos III y V son raros.

### II.3.1 ISOTERMA DE LANGMUIR.

Langmuir (31,32,33,46) derivó un método para la adsorción en una capa basándose en las siguientes consideraciones: 1) Las entidades adsor - bidas son adheridas en la superficie del adsorbente en sitios localiza - dos y definidos; 2) En cada sitio se aloja una y sólo una entidad adsor - bida; y 3) La energía de las entidades adsorbidas es la misma en todos - los sitios de la superficie y es independiente de la presencia o ausen - cia de otras entidades adsorbidas en los sitios cercanos.

Como la adsorción está limitada al cubrimiento total por una mo - nocapa, la superficie se puede dividir en dos partes. La fracción  $\theta$  - cubierta por las moléculas adsorbidas y la fracción  $(1-\theta)$  la cual está vacía, de acuerdo a :

$$r_a = kp(1-\theta) \quad \dots(3)$$

donde  $r_a$  es la velocidad de adsorción,  $k$  es la constante de velocidad de adsorción y  $p$  es la presión (46,54).

De la misma forma, la velocidad de desorción es proporcional a - la fracción de superficie cubierta,  $\theta$ , y se expresa por:

$$r_d = k'\theta \quad \dots(4)$$

donde  $r_d$  es la velocidad de desorción y  $k'$  es la constante de velocidad de desorción.

En equilibrio dinámico, la velocidad de adsorción y la velocidad de desorción son iguales, o sea, las moléculas de adsorbato en la fase - gas están en equilibrio con las moléculas adsorbidas. Igualando las ecs. (3) y (4), se tiene:

$$k_p(1-\theta) = k'\theta \quad \dots(5)$$

que resolviendo para  $\theta$ , queda:

$$\theta = \frac{k_p}{k' + k_p} \quad \dots(6)$$

y si se designa a K, a la constante de equilibrio de adsorción, como - -  $K = k/k'$ , la ec. (6) se convierte en :

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \dots(7)$$

como la fracción  $\theta$  es proporcional al volumen de gas adsorbido ( $v_m$ ), por lo que la adsorción es menor que una capa monomolecular, entonces la - - ec. (7) se puede reorganizar como función de la presión del gas y del volumen adsorbido:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} = \frac{v}{v_m} \quad \dots(8)$$

donde  $v_m$  es el volumen adsorbido cuando todos los centros activos están cubiertos, o sea, cuando existe una capa monomolecular completa (46,54). La ec. (8) es la que representa la isoterma de Langmuir. Si se despeja v de ésta ec.; queda:

$$v = \frac{v_m Kp}{1 + Kp} \quad \dots(9)$$

que a muy bajas presiones ( $Kp \ll 1$ ) predice una relación lineal entre la - cantidad adsorbida y la presión de equilibrio ( $v = v_m Kp$ ). Si la presión es muy alta (se aproxime a infinito) se puede deducir que v se aproxima a  $v_m$  asintóticamente. A presiones intermedias donde Kp es, ni muy gran - de ni mucho menor que la unidad, se puede decir que  $\theta = Kp^m$ ; donde m - decrece desde la unidad hasta cero conforme la presión aumenta.

La aplicación de la isoterma de Langmuir es para el cálculo de -  $v_m$  y K. La ec. (9) puede ser expresada en las tres formas siguientes (54):

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{K v_m} + \frac{p}{v_m} \quad \dots(10)$$

$$\frac{v}{v_m p} + \frac{K v}{v_m} = K \quad \dots(11)$$

$$\frac{v_m}{v} = \frac{1}{Kp} + 1 \quad \dots(12)$$

las cuales representan líneas rectas, y si se grafica  $p/v$  contra  $p$ ;  $v/p$  contra  $-v$  y  $1/v$  contra  $1/p$ , se pueden calcular fácilmente  $v_m$  y  $K$ . Esta isoterma se aplica para la quimisorción (una sola capa) y para la adsorción física.

### II.3.2 ISOTERMA DE BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)

La teoría B.E.T. (3,4,5,6,15,18,46,54) se basa en consideraciones idénticas a las de la Teoría de Langmuir, y tomando en cuenta además que el tratamiento para la monocapa puede ser extendido a multicapas, de la siguiente forma: Cada especie adsorbida en la primera capa sirve como sitio de adsorción para la segunda; cada especie adsorbida en la segunda capa sirve como sitio de adsorción para la tercera y así sucesivamente. Es conveniente señalar que se asumen superficies homogéneas y que se desprecian las interacciones laterales. Por otra parte, se considera que la velocidad de condensación (adsorción) en la superficie vacía es igual a la velocidad de evaporación (desorción) de la primera monocapa, y que expresiones de velocidad de condensación en la primera monocapa y de la velocidad de evaporación en la segunda, pueden ser igualadas.

Brunauer, Emmett y Teller establecieron también que el calor de adsorción ( ó condensación) en la segunda capa y en cada una de las subsecuentes, es igual para cada una e igual también al calor de licuefacción del gas, ya que las características de condensación- evaporación son las mismas; no siendo así para la primera monocapa puesto que el calor de adsorción y el de licuefacción son asumidos como diferentes.

De la Fig. II.3 se puede apreciar que las isotermas tienen un punto de inflexión. A presiones bajas aumentan verticalmente, pero -

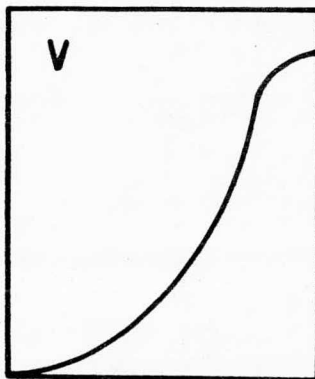
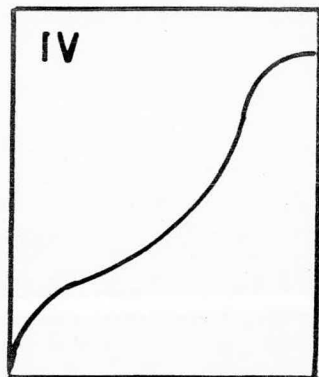
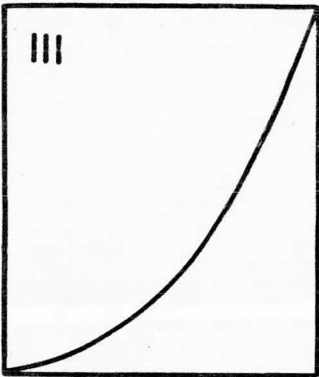
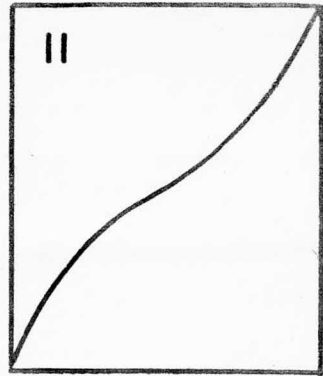
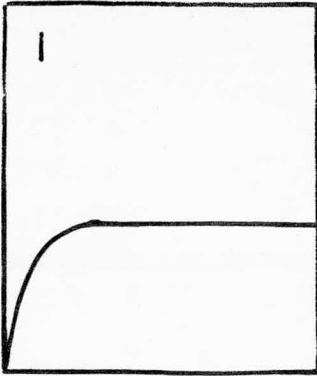


FIGURA II.3. vol.ads. v s  $p/p_0$ .

pierden curvatura y se asemejan a secciones lineales a presiones medias. Por medio de análisis cuidadosos se concluyó que la parte baja de la sección lineal corresponde a la adsorción monomolecular completa. Si el punto se pudiera localizar con precisión, se leería directamente de la gráfica el volumen de una capa monomolecular de gas ( $v_m$ ). La teoría de B.E.T. localiza éste punto aplicando la teoría de Langmuir sucesivamente para multicapas, empleando la ec. (10), para dar:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{c v_m p_0} \quad \dots (13)$$

donde  $p_0$  es la presión de saturación o de vapor y  $c$  es una constante para una temperatura particular y el sistema gas-sólido (46). Si se denomina  $x = p/p_0$ , que substituyendo en la ec. (13) y reorganizando da:

$$\frac{1}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m} + \frac{1}{v_m c} \frac{(1-x)}{x} \quad \dots (14)$$

La ec. (13) ó (14) describe la isoterma de B.E.T. La segunda es la forma más conocida. Si se hace una gráfica de  $p/v(p_0 - p)$  contra  $p/p_0$  ó  $p$  se obtiene una línea recta, que se puede extrapolar a  $p/p_0 = 0$  y el inverso de la suma de la pendiente ( $S$ ) y la ordenada al origen ( $I$ ), da el volumen adsorbido que corresponde a una capa monomolecular (46). Lo cual se puede expresar de la siguiente forma:

$$I = \frac{1}{v_m c} \qquad S = \frac{c-1}{v_m c} \quad \dots (15)$$

$$v_m = \frac{1}{I + S}$$

La ec. (14) se reduce a la forma de Langmuir cuando  $p/p_0$  es muy pequeño y  $c$  es grande. La constante  $c$  es función exponencial de los calores de adsorción y de licuefacción para la primera capa.

La teoría de B.E.T. es útil para calcular áreas superficiales y para describir el fenómeno de adsorción física en multicapas.

### II.3.3 ISOTERMA DE FREUNDLICH.

Es una variación de la ecuación de Langmuir para la adsorción. Supone que los sitios de adsorción están distribuidos exponencialmente con respecto a la energía (calor) de adsorción; lo cual es aplicable a una superficie heterogénea. La Ecuación de Freundlich predice un progresivo incremento de superficie cubierta al incrementarse la presión, pero está restringida a bajos cubrimientos (54). La ecuación de Freundlich se expresa por:

$$\theta = k p^{1/n} \quad \dots (16)$$

donde ( $n > 1$ ). Se aplica para la quimisorción y la adsorción física. También sirve para representar la ec. de Langmuir en valores intermedios de  $\theta$ .

### II.3.4 ISOTERMA DE SLYGIN-FRUMKIN O TEMPKIN.

Slygin y Frumkin (45,52,54) supusieron que el descenso en el calor de adsorción es lineal con respecto al incremento de la superficie cubierta. Es una suposición aceptable principalmente para sistemas con cubrimientos de superficie medios o bajos, los que presentan una tendencia lineal dependiente de  $\Delta H/\theta$ . La linealidad puede ser causada por la repulsión entre las especies del adsorbato en una superficie uniforme tanto como por la heterogeneidad de la superficie del adsorbente. Su expresión matemática es:

$$\frac{v}{v_m} = \theta = \frac{1}{a} \ln c_0 p \quad \dots (17)$$

$c_0$  y  $a$  son constantes (54). La gráfica del  $\ln p$  contra la cantidad adsorbida ( $\theta$ ) es lineal, por lo que se deduce que el calor de quimisorción se reduce linealmente. Tal situación (15) se obtiene cuando cierto catalizador de hierro adsorbe  $N_2$  a elevadas temperaturas. La aplicación de esta Isoterma es para la quimisorción.

### II.3.5 ECUACION DE ELOVICH.

Elovich derivó una ecuación para el tratamiento de la cinética de la quimisorción, especialmente si es baja (54). Su forma diferencial es:

$$\frac{dq}{dt} = a \exp(-\alpha q) \quad \dots(18)$$

donde  $q$  es la cantidad adsorbida en el tiempo  $t$ ;  $a$  y  $\alpha$  son constantes para cada sistema a temperatura fija. En la forma integrada es:

$$q = \frac{1}{\alpha} \frac{\ln(t + t_0)}{t_0} \quad \dots(19)$$

donde  $t_0 = 1/a \alpha$ .

Si se hace una gráfica de  $\log(t + t_0)$  contra  $q$  ó  $\log(dq/dt)$  contra  $q$  se obtendrá una línea recta.

### CAPITULO III.

#### RESUMEN DE TRABAJOS RELACIONADOS.

Numerosos investigadores han llevado a cabo estudios de ad - sorción desde hace muchos años. Este tipo de investigación se suscitó - debido a la gran importancia que en la actualidad tienen los catalizadores, y que anteriormente, su comportamiento y características inquietaban y provocaban a los científicos para éste propósito.

Los estudios de adsorción del monóxido de carbono ofrecen muchas ventajas sobre el de otros gases, ya que presenta una gran estabilidad frente a los metales, tiene una fuerza de unión de 256.7 kcal/mol - (19), y la quimisorción de su molécula diatómica se lleva a cabo en forma disociativa; esto no ocurre con el NO ni el NO<sub>2</sub> frente al fierro. La importancia de los estudios de adsorción del CO, sobre catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados en alúmina, recáe principalmente en la propia importancia que tienen dichos catalizadores. Este es uno de los mas utilizados para la reacción de Claus, por tener mayor actividad y lograrse mayor selectividad; en el cual se aprovecha el SO<sub>2</sub> de los gases de desperdicio, para recuperar azufre elemental. Otro aspecto, de los estudios de adsorción que tiene gran beneficio, es la contaminación ambiental. La contaminación atmosférica tiene gran importancia y los estudios de adsorción han logrado gran avance en cuanto a la utilización de gases de desperdicio, o al menos evitar arrojarlos por medio de un adsorbente.

#### III.1 TRABAJOS RELACIONADOS CON LA ADSORCION DEL MONOXIDO DE CARBONO.

Emmett y Brunauer (7) hicieron experimentos de quimisorción con CO y CO<sub>2</sub> sobre catalizadores de fierro y fierro promovidos por alúmina, K<sub>2</sub>O y ZrO<sub>2</sub>. Encontraron que el CO<sub>2</sub> se quimisorbe en los álcalis que contienen algunas moléculas superficiales, mientras que el CO reacciona con los átomos de fierro en forma molecular. Suponen formación de - - Fe-pentacarbonil.



Winter (56) también realizó experimentos de adsorción de CO y CO<sub>2</sub> en óxidos de metales de transición. Encontró que en muchos óxidos la quimisorción de CO producía la oxidación del CO a CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas. Concluyó que el oxígeno de las moléculas del CO y CO<sub>2</sub> es intercambiado con el oxígeno del óxido metálico durante la quimisorción, con una energía de activación de 14.5 kcal/mol.

Laidler (30) afirma que la adsorción del CO sobre las superficies de metales no involucra la disociación de moléculas, ya que el CO tiene electrones disponibles para la formación de uniones covalentes.

Suzdalev y Shkarin (49) investigaron la oxidación catalítica de monóxido a dióxido de carbono sobre óxido férrico con un área específica de aproximadamente 150 m<sup>2</sup>/g. Encontraron quimisorción entre 40° y 150°C y la formación de CO<sub>2</sub>. Después de que el CO reacciona con la superficie del catalizador, aparece un catión de hierro bivalente, que está ligado establemente a la superficie del óxido férrico. Esto se debe a que el CO reacciona con el oxígeno del óxido férrico y se desorbe en la superficie del catalizador en forma de CO<sub>2</sub>, dejando iones Fe<sup>2+</sup>. Los iones bivalentes que aparecen en la superficie forman el compuesto FeO.

Ozaki y Kimura (40) demostraron que los sitios activos en los óxidos de los metales de transición, como por ejemplo: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden ser ocupados tanto por el CO como por el H<sub>2</sub>O. Estos investigadores realizaron sus experimentos a temperatura ambiente y a una presión inicial de 7 x 10<sup>-2</sup> mmHg con una muestra de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada por descomposición del óxido férrico, estimando que el número de centros activos o de adsorción es de aproximadamente 1 x 10<sup>14</sup> cm<sup>2</sup>, después de evacuar a 470 °C. Concluyeron que la superficie del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se activa por deshidrogenación y que la cantidad adsorbida de CO se incrementa al aumentar la temperatura de evacuación. La inactividad del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se debe a la dificultad que presenta el ión metal para exponerse en la superficie y no a la falta de centros activos.

Renshaw, Roscoe y Walker (42) realizaron estudios sobre la desproporción catalítica del CO sobre cristales de hierro y 3.5% Si-Fe en el rango de temperaturas de 550° a 800°C, obteniendo que para

ambos el  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es la especie catalítica activa y que es una reacción de órden complejo.

Posteriormente Ozaki y Tanaka (41) encontraron que los iones metálicos expuestos en la superficie del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son centros activos para la quimisorción del CO después de evacuar a 200° y 400°C llevando a cabo las mediciones a temperatura ambiente con una presión inicial de aproximadamente  $7 \times 10^{-2}$  mmHg. Con un aparato B.E.T. determinaron que el área es de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Observaron que la quimisorción se incrementa al elevar la temperatura de evacuación. No observaron quimisorción al enfriar el óxido férrico con vapor de agua después de la evacuación a 490°C y reevacuando a 170°C durante 3 hr. El número de centros activos de adsorción estimado es de  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ , después de evacuar a 470°C.

Zhabrova, Shkarin, Shibanova y Fattakhova (58) encontraron que la actividad catalítica específica para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con área superficial de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  fué mayor entre 20° y 130°C que para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con área superficial de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . La energía de activación para ambos casos es de 12 kcal/mol. Sugieren que la actividad catalítica depende de las propiedades magnéticas del catalizador.

Korenevskaya y Rozovskii (28) hicieron estudios con tres métodos diferentes para estimar el área superficial del Fe en catalizadores soportados. Los métodos utilizados se describen a continuación:

1.- El Método de Brunauer y Emmett. Se determina la isoterma de adsorción del CO a -183°C; posteriormente se evacúa a -78°C y se determina otra isoterma de adsorción de CO a -183°C. Este método propone que la diferencia que existe entre las dos isotermas de adsorción obtenidas, corresponde a la monocapa de CO quimisorbida sobre la superficie del hierro.

2.- El Método de Lachinov y colaboradores. Este método se fundamenta en el de Brunauer y Emmett en éste caso la adsorción se lleva a cabo a 178°C y la desorción a 20 °C.

3.- El Método de Samchenko y Rusov. Propone estimar el área superficial del hierro por quimisorción de CO a 20 °C, determinando su isoterma de adsorción.

Estos investigadores realizaron experimentos de quimisorción

de CO sobre fierro puro, preparado por el método ARMCO, investigando la influencia de la temperatura de quimisorción con el propósito de comparar los tres métodos mencionados. Encontraron que al cambiar la temperatura de evacuación y quimisorción se provoca un cambio en la cantidad quimisorbida, que se incrementa de 1.5 a 2 veces cuando la temperatura se eleva de 178°C a 50°C. Encontraron también, que un cambio en la temperatura de adsorción ( de -195° a 78°C) no afecta la cantidad de CO quimisorbida, sino solamente la fisisorbida, es decir, en éste rango de temperaturas no existe adsorción química. Al comparar los tres métodos, demostraron que el de Bruanuer y Emmett es el mejor, aunque los tres son aplicables. Compararon también que el CO puede estar unido al fierro en forma lineal y de puente. Así mismo, para la temperatura de 20°C lo más probable es que el CO esté unido al fierro en forma lineal. Encontraron que al graficar los resultados de  $\log \theta$  contra  $1/T$  se obtiene una línea recta para temperaturas que excedan el punto de ebullición del CO, bajo las condiciones experimentales de 178°C como mínimo.

Posteriormente hicieron otros estudios con el propósito de determinar la influencia de impurezas, tales como los promotores:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ , en la cantidad adsorbida. Se varió la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desde 0 hasta 6% mol. Encontraron que el óxido de aluminio se comporta como un inerte con respecto a la quimisorción del CO. Sin embargo, conforme se incrementa su contenido aumentan también la superficie total del cristal, la superficie específica del catalizador y la superficie del fierro. Concluyeron que el área específica máxima del fierro corresponde al catalizador con un contenido de alúmina de 1-2% mol.

La adición del  $\text{V}_2\text{O}_5$  presenta propiedades parecidas a las del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El  $\text{SiO}_2$  decrece la fracción de superficie cubierta por el fierro, y no se presentan cambios aparentes con una mayor cantidad, ya que tiene alta solubilidad en los óxidos ferroso-férricos. De éste estudio concluyeron finalmente que la cantidad quimisorbida de CO depende esencialmente de la temperatura.

Kovalev, Kagan y Krylova (29) investigaron la adsorción del CO sobre un catalizador de fierro fundido soportado por alúmina. Estos investigadores encontraron que la cantidad adsorbida de CO fué menor a -

23°C que a -30°C ó 110°C. A temperaturas bajas encontraron la formación de carburo de hierro y a 110°C la presencia de CO<sub>2</sub>. Establecieron también que a -30°C y 23°C el CO quimisorbido aparece como CO<sup>-</sup> y CO<sup>+</sup> en la superficie del catalizador, teniendo órdenes de unión y momentos dipolares diferentes. A temperaturas mayores de 110 °C solamente encontraron CO<sup>-</sup>.

Andreev (1) determinó que el calor de adsorción para el CO sobre el hierro es de 32 kcal/mol. Hizo estudios sobre la naturaleza de la unión en la quimisorción y encontró que el CO puede estar unido al Fe en forma lineal o formando puentes, lo cual concuerda con conclusiones de otros investigadores.

Beeck y Eischens (13) proponen diferentes formas de unión para el CO con el metal. Para el níquel metálico proponen la unión de una molécula de CO con un átomo de níquel. Con estudios de infrarrojo notaron que la molécula del CO puede unirse con dos átomos de metal y proponen las siguientes estructuras para las especies adsorbidas:



Las determinaciones de quimisorción que efectuaron para encontrar el volumen de la monocapa son similares a las propuestas por Brunauer y Emmett (16,17).

Samchenko y Rusov (44) hicieron estudios de quimisorción de CO sobre catalizadores de hierro conteniendo 8% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Encontraron que a -183°C se presenta solamente adsorción física. Suponen que la parte lineal de la isoterma, a las presiones más bajas, corresponde a adsorción física y el resto de la isoterma a la adsorción química. Las isotermas de adsorción fueron realizadas a -183°C y encontraron que la cantidad de CO quimisorbido, que fué removido durante la evacuación a -78°C, está unido al hierro con ligadura tipo puente; que es más estable a temperaturas bajas. La cantidad de CO quimisorbido remanente tiene ligadura lineal.

Elyutin, Pavlov y Polyakov (14) concluyeron que el óxido férrico reacciona con el CO a 260°C. La velocidad de reacción aumenta con la temperatura. La energía de activación es de 13.7 kcal/mol.

Uvarova, Rusov y Samchenko (55) concluyeron que es posible medir superficies de fierro en catalizadores parcialmente reducidos por medio de la quimisorción de CO a 20°C.

Kavfaradze (26) realizó estudios sobre la estructura del compuesto que forman el CO y el Fe, encontrando que durante la quimisorción se forman compuestos con estructuras lineales y de puentes.

Hoang-Van y Teichner (23) realizaron estudios sobre la oxidación catalítica del CO en alúminas amorfas en un aparato a volumen constante y al mismo tiempo trataron de determinar el orden de la reacción usando la caída de presión con respecto al tiempo. En sus experimentos utilizaron la misma cantidad de alúmina (510 g) previamente tratada con aire a 400°C durante 20 hr; con una mezcla estequiométrica de CO y O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>/CO = 1/2) a presiones entre 2.5 y 2.7 torr. La temperatura fué de 450°C.

Estos investigadores encontraron que la oxidación catalítica del CO sigue uno de los dos siguientes mecanismos: a) A temperaturas bajas, 150°C ó menos, tanto el O<sub>2</sub> como el CO se quimisorben en la superficie del catalizador, ocurriendo reacción entre las dos especies adsorbidas sin modificar la superficie del catalizador; se forma CO<sub>2</sub> en un estado adsorbido con desorción posterior. b) A temperaturas altas el CO tiende a reaccionar con el óxido del sólido para formar el dióxido, reduciéndose así el catalizador.

Dedujeron que la ecuación para determinar el orden de reacción es:

$$\frac{1}{1-n} ( p_o^{1-n} - p^{1-n} ) = kt$$

donde n = orden de la reacción.

y la ecuación para el orden con respecto a cada reactante:

$$-\frac{dp}{dt} = k p_{CO}^x p_{O_2}^y$$

que para el orden total  $n = x + y$ .

Concluyeron que la actividad catalítica de las alúminas amorfas es determinada por el tipo de defectos estructurales en la superficie, es decir, los espacios vacantes de oxígeno o aluminio ( $Al^{3+}$ ), los cuales son típicos en las alúminas amorfas puras. El orden de reacción se incrementa desde cero hasta la unidad.

Posteriormente Hoang-Van y Teichner (24) corroboraron sus estudios anteriores y encontraron además, que en la activación al vacío entre  $500^\circ$  y  $700^\circ C$  predominan los defectos aniónicos, ó sea, espacios disponibles de iones oxígeno en la superficie; así como entre  $730^\circ$  y  $800^\circ C$  predominan los catiónicos (iones  $Al^{3+}$ ). Existe la posibilidad de que el CO se adsorba en el defecto catiónico. Estudios de adsorción con  $O_2$  confirmaron que existen los defectos aniónicos en estas alúminas.

Yakerson, Lafer, Danyushevskii y Rubistein (57) usaron espectroscopía infrarroja con el objeto de determinar las estructuras del CO sobre catalizadores de  $\gamma$ -alúmina. Encontraron que a  $200^\circ C$  hay adsorción débil y que es mayor a  $300^\circ C$ . Suponen que se forma  $CO^-$  que forma carbonatos y bicarbonatos. Concluyeron que la adsorción del CO se lleva a cabo a través de los grupos OH en la superficie de la alúmina.

Stanislaus, Evans y Mann (47) también encontraron que hay adsorción de CO por  $Al_2O_3$  entre  $151^\circ C$  y  $295^\circ C$ , midiendo el decremento de presión en un sistema cerrado. Analizaron los resultados obtenidos con la ecuación de Elovich y concluyeron que a esas temperaturas ocurren los dos tipos de adsorción. Sugieren además, que los sitios más probables de adsorción son los iones óxidos en la superficie.

Los investigadores Gulyaev, Kolvanovskii y Roketashvili (21) estudiaron la oxidación catalítica del CO en  $\gamma$ -alúmina en recipientes de vidrio sellados con volumen conocido, usando el método de cambio de presión. Encontraron que a  $27^\circ C$  está alcanzado el equilibrio entre 34 y 40 seg con una presión de 0.1 a 0.5 torr. La cantidad adsorbida máxima,  $3.3 \times 10^{18}$  molecs/g, corresponde a un valor de superficie cubierta de

$\theta = 2.1 \times 10^{-3}$ . Encontraron que la constante de equilibrio de desorción se incrementó de  $6.85 \times 10^{-4}$  a  $6.01 \times 10^{-1}$  al elevar la temperatura de  $-20^\circ$  a  $300^\circ\text{C}$ .

Yung-Yang Huang y Emmett (25) realizaron estudios sobre el efecto del  $\text{N}_2$  quimisorbido sobre la adsorción del CO a  $-195^\circ\text{C}$  en un catalizador de hierro no soportado. Los resultados indican que la adsorción de  $1 \text{ cm}^3$  de  $\text{N}_2$  a  $300^\circ\text{C}$  causa un decremento de  $0.5 \text{ cm}^3$  en la cantidad adsorbida de CO a  $-195^\circ\text{C}$ . Parece ser que la inhibición es mayor conforme es mas baja la temperatura a la cual es quimisorbido el  $\text{N}_2$ , siendo tan alta como  $0.75 \text{ cm}^3$  cuando el  $\text{N}_2$  es adsorbido a  $200^\circ\text{C}$  y tan baja como  $0.25 \text{ cm}^3$  cuando es adsorbido a  $400^\circ\text{C}$ . El efecto inhibitorio del  $\text{N}_2$  es mayor en el catalizador de hierro puro que en el catalizador de hierro soportado.

Takezawa y Emmett (50) desarrollaron estudios sobre el efecto de la quimisorción del  $\text{N}_2$  en la adsorción del CO sobre un catalizador de hierro. Encontraron que la adsorción de  $\text{N}_2$  a  $450^\circ\text{C}$  no afecta la cantidad de CO quimisorbida llevada a cabo a  $183^\circ$  ó  $-195^\circ\text{C}$ ; por lo que estos investigadores encontraron que hay quimisorción de CO a éstas temperaturas. Por otra parte, en el rango de temperatura de  $130^\circ$  a  $300^\circ\text{C}$  la inhibición se incrementa con el decremento en la temperatura, que corresponde, en la temperatura más baja, a un decremento de cuanto mucho  $0.7 \text{ cm}^3$  de CO quimisorbido por  $\text{cm}^3$  de  $\text{N}_2$  quimisorbido. Las observaciones del efecto del  $\text{N}_2$  quimisorbido a  $450^\circ\text{C}$  en la adsorción del CO se sujetan a las de Brunauer y Emmett obtenidas bajo las mismas condiciones, que indican que no hay efecto inhibitorio; y demostraron también, que el  $\text{N}_2$  quimisorbido a temperaturas bajas produce una inhibición considerable.

De toda esta información disponible, se puede concluir a grandes rasgos, que la quimisorción del monóxido de carbono en los metales, se lleva a cabo en forma molecular con producción de dióxido de carbono. El monóxido de carbono y el hierro pueden estar unidos en forma lineal o formando puentes. Las temperaturas de quimisorción reportadas están en el rango de  $-30^\circ$  a  $500^\circ\text{C}$ , temperaturas que están muy por encima de la crítica del monóxido de carbono. Los sistemas de vacío empleados para la e

vacuación alcanzan presiones muy bajas; el rango de temperaturas utilizado en estos casos, para activar el catalizador, está entre 200° y 700°C. El valor del área superficial del hierro se encuentra entre 20 y 150  $m_2/g$ . La energía de activación para la reacción oscila entre 11 y 14 kcal/mol. Se concluye finalmente, que la quimisorción del CO sobre el hierro, se incrementa al aumentar la temperatura de evacuación, y la de quimisorción hasta un cierto valor.

### III.2 TRABAJOS RELACIONADOS CON LA ADSORCION DEL DIOXIDO DE AZUFRE.

M. A. Matveev, Kharitonov y G. M. Matveev (38) encontraron que la alúmina es totalmente inactiva al dióxido de azufre y que el óxido férrico es activo.

Lowell y colaboradores (37) reportan que la adsorción del dióxido de azufre en presencia de oxígeno, es termodinámicamente favorable la formación de sulfatos con casi todos los óxidos de los metales; para cualquier temperatura entre el rango de 25° a 800°C. Algunos óxidos metálicos favorecen la formación de sulfitos en presencia de  $O_2$ , a pesar de que son termodinámicamente inestables con respecto a los sulfatos.

Neumann (39) en estudios de la oxidación catalítica del dióxido de azufre reporta la formación de sulfatos, usando diferentes óxidos metálicos con mezclas de  $SO_2$ -aire entre 400° y 700°C como temperatura de quimisorción.

DeBarry y Sladek (9) realizaron experimentos con catalizadores que contienen de 10 a 50 mg de óxido metálico y 1 g de alúmina, con una corriente de gas (0.35% de  $SO_2$ ). Manejaron un rango de temperaturas de 200° a 500°C. Encontraron que el  $Fe_2O_3$  provoca una conversión del 50% y que la alúmina es totalmente inactiva al  $SO_2$ . Para el rango de concentraciones de 0.1 a 0.35% de  $SO_2$  en la mezcla de gases, determinaron que la reacción es de primer orden, con una energía de activación de 9.16 kcal/mol. Para la constante de Arrhenius determinaron el valor:  $3.3 \times 10^3 \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  entre 342° y 400°C. Corroboraron también experimentos de Lowell, afirmando que entre 25° y 800°C casi todos los óxidos for

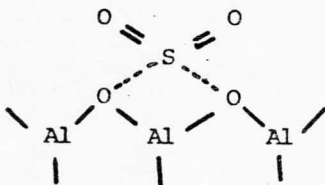


man sulfatos y algunos forman sulfitos.

Blyholder y Cagle (2) encontraron que el complejo formado en la superficie metálica por oxidación del  $\text{SO}_2$ , por medio de estudios infrarrojos, tiene una densidad electrónica menor que la del ión sulfato formando un complejo; como consecuencia de tener unión débil y frecuencias bajas. Afirman la formación de grupos  $\text{SO}_4$  en la superficie de los metales, a partir de  $\text{SO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ . Suponen que el  $\text{SO}_4$  es un intermedio para la formación del  $\text{SO}_3$ . Al comparar los complejos que forma el  $\text{SO}_2$  con el fierro y el níquel, encontraron que el de fierro es más estable.

Haas y Khalafalia (22) realizaron estudios acerca de la adsorción del  $\text{SO}_2$  sobre un catalizador de  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Encontrando que no hay reacción con alúmina pura a  $600^\circ\text{C}$ . Una pequeña cantidad del  $\text{SO}_2$  reaccionó con fierro puro. Cuando la alúmina fué peletizada con 41% de fierro se obtuvo 9 veces mayor conversión que cuando el fierro fué mezclado con  $\text{SiO}_2$ , y dos veces mayor conversión que con el fierro puro.

Deo y Dalla Lana (12) afirman que el  $\text{SO}_2$  se adsorbe físicamente en la  $\gamma$ -alúmina, a  $400^\circ\text{C}$  y a altas presiones de vapor. Por medio de estudios infrarrojos encontraron que está fuertemente unido al oxígeno de los grupos OH de la superficie. A temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$  detectaron quimisorción de  $\text{SO}_2$  y sugieren la siguiente estructura para el complejo:



#### CAPITULO IV.

##### DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO Y TECNICA EXPERIMENTAL.

Para los diferentes experimentos de adsorción química, adsorción física y determinación de áreas superficiales se utilizó un sormetro estático que fué diseñado por R. A. Terán y F. de J. Olmos (53). La descripción gráfica del aparato se hace en la figura IV.1 y consta de las siguientes partes:

El aparato está construído en su totalidad de vidrio, exceptuando los aditamentos propios para su funcionamiento y está sostenido en un armazón de fierro por medio de pinzas. Todas las válvulas V son de alto vacío; en los dispositivos marcados por C y C' se tiene sílica gel con indicador azul y cuya finalidad es eliminar los rastros de humedad que pudieran llevar los gases utilizados. Los recipientes marcados con A y B son de almacenamiento.

Dispone el aparato de un manómetro McCleod (MI) para medir las presiones tan bajas que se logran en el sistema. Las buretas B1 y B2 son de sección transversal constante y contienen mercurio; su función es proporcionar un cambio de volumen en el sistema de adsorción y por lo tanto un cambio de presión del mismo.

La muestra del catalizador sólido se coloca en el bulbo (BM) y dependiendo del tipo de determinación que vaya a realizarse y de la temperatura de operación, se sumerge en un baño de nitrógeno líquido (-196°C), mezcla acetona-hielo seco (-90°C), hielo de agua (0°C) o se pone en un dispositivo de calentamiento (HC), que consiste de un cilindro de cobre aislado con asbesto, provisto de 2 resistencias Chromalox de cartucho (220volts, 300 watts) y que forma parte de un sistema de control de temperaturas altas.

Este sistema es básicamente una fuente de tensión variable con un control de temperatura. Proporciona valores de tensión desde cero

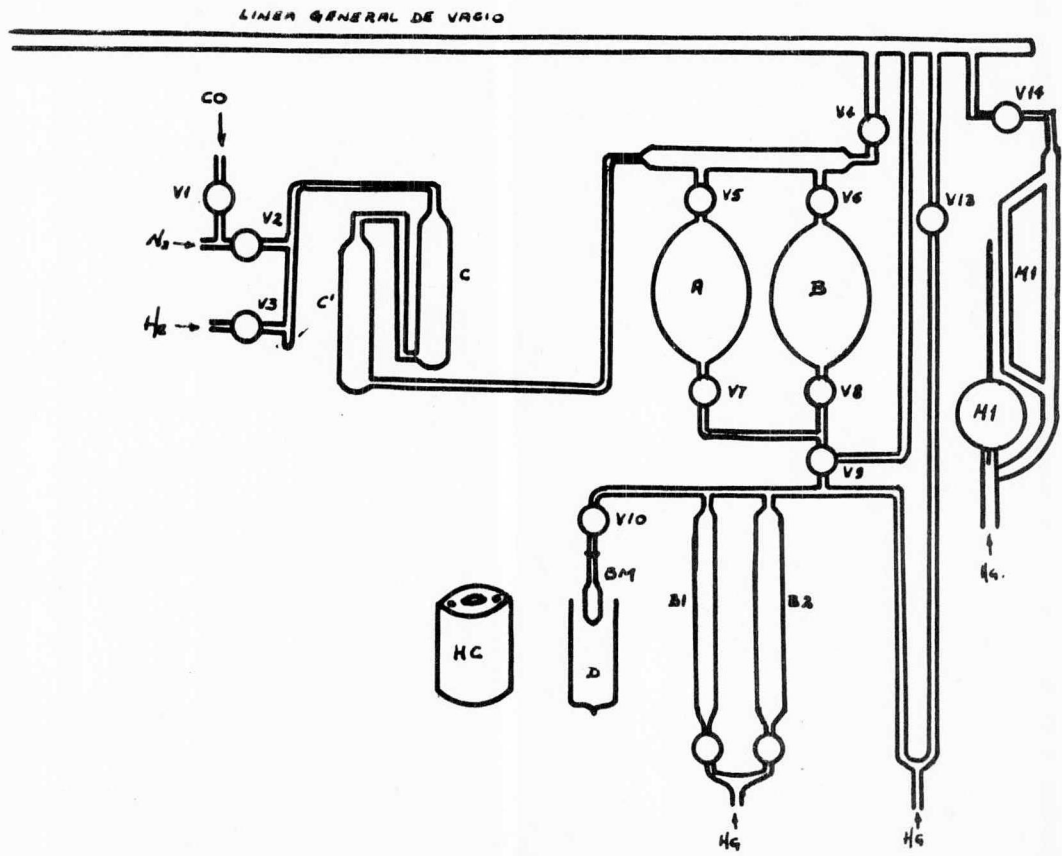


FIGURA 4.1. SORMETRO ESTÁTICO. B.E.T.

hasta 140 V.C.A. y una potencia máxima de 700 watts. Los componentes del aparato son los siguientes:

- a) Un variac, tipo autotransformador; tensión de entrada 127 V.C.A./140 V.; corriente alterna de salidas; potencia 700 watts y corriente de 5 amperes.
- b) Control automático de temperatura de  $\pm 0.5$  °C.
- c) Un voltmetro de corriente continua con rectificador y un rango de 0 a 300 volts.
- d) Un amperímetro con hierro móvil, 5 amperes.
- e) Un relevador con tensión de entrada de 127 V.C.A., 5 amperes.
- f) Bornes para conexión del termopar y del pirómetro que puede ser de indicación directa o registrador.

El diagrama descriptivo del aparato se muestra en la Fig. IV.2 y el diagrama eléctrico en la Fig. IV.3.

#### IV.1 SISTEMA DE VACIO.

El vacío se logra por una conexión en serie de dos bombas: una mecánica que se utiliza para el arranque, con una capacidad de vacío del orden de  $10^{-1}$  mmHg. y una bomba de difusión de mercurio, cuyo funcionamiento se efectúa aprovechando el vacío que proporciona la bomba mecánica y que alcanza un vacío del orden de  $10^{-4}$  mmHg detectable con el manómetro McCleod.

#### IV.2 METODO DE OPERACION.

El parámetro que se desea obtener básicamente al experimento

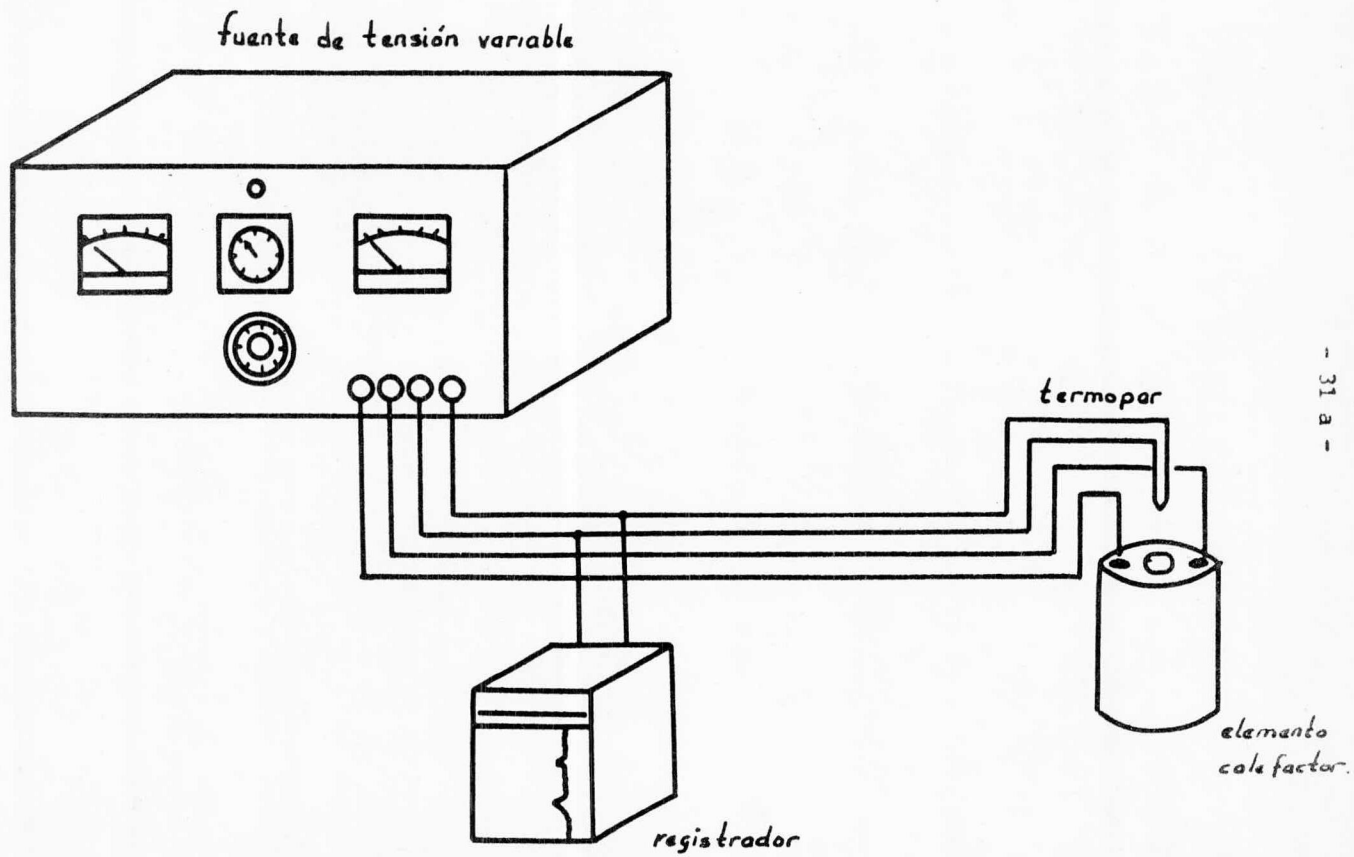


FIGURA 4.2

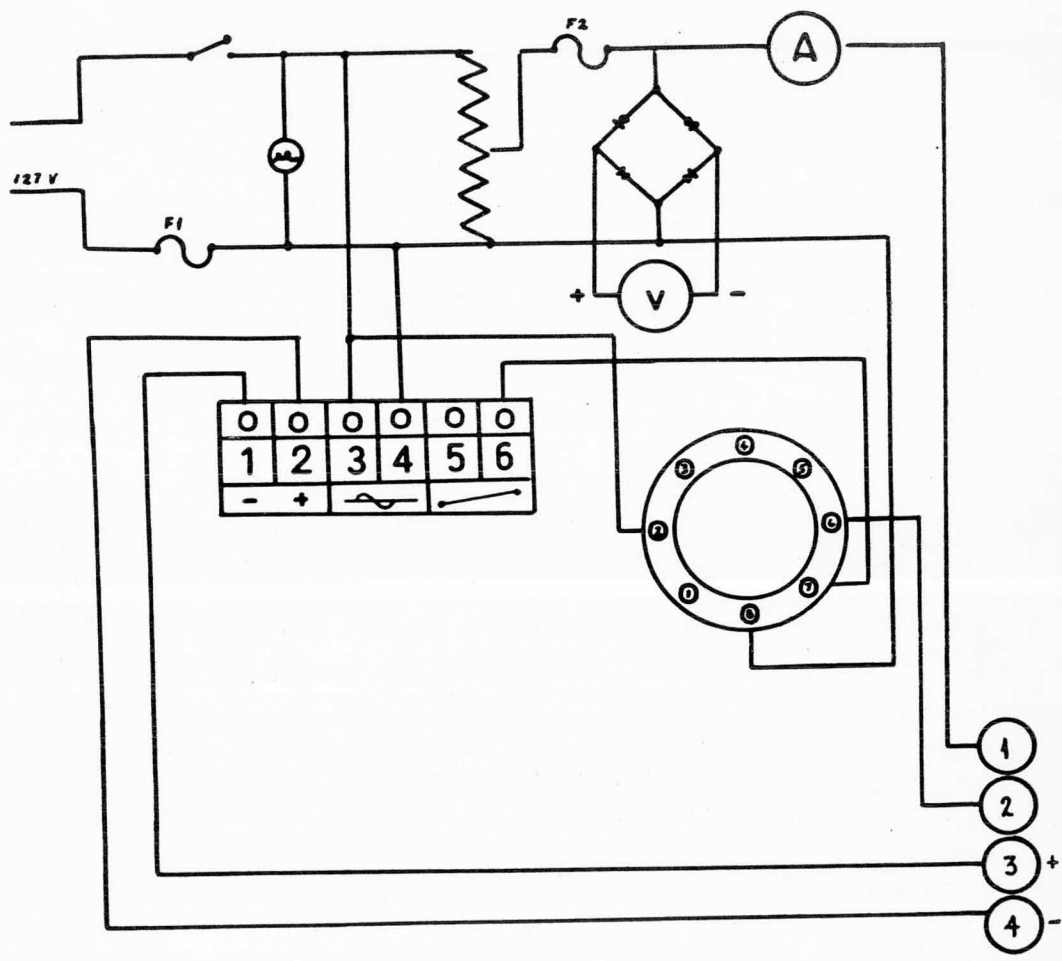


FIGURA 4.3 diagrama eléctrico de la fuente de tensión variable con control de temperatura.

tar en este aparato es el volumen adsorbido física o químicamente sobre la muestra a diferentes presiones.

Su operación es relativamente sencilla: inicialmente se hace funcionar la bomba mecánica de vacío y enseguida la bomba de difusión de mercurio. La muestra de catalizador previamente pesada se coloca en el bulbo de muestra BM.

Se procede a evacuar todo el sistema durante un período aproximado de 1 hora. El siguiente paso es medir el volumen de espacios libres del sistema, esto con el objeto de conocer el volumen del bulbo de muestra lo cual se hace utilizando helio (gas) que no presenta interacción con la muestra a estudiar.

Se evacúa el helio del sistema durante un período aproximado de 1 hora, nuevamente, y se procede a colocar la muestra a la temperatura de operación con los sistemas que se han planteado en este mismo capítulo para lograr altas o bajas temperaturas.

Se procede, entonces, a admitir el gas que se desea adsorber sobre la muestra. En el caso de adsorción física el gas adsorbato que se utilizó fué gas nitrógeno como lo establece el método tradicional de Brunauer, Emmett y Teller. En los experimentos de adsorción química, los gases usados fueron monóxido de carbono (CO) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), ambos con una pureza de 99.99 %.

Antes de dar acceso al gas adsorbato, se baja el nivel de mercurio en las buretas B1 y B2 a la altura mínima permitida, registrándose esta; enseguida se le da acceso al gas al sistema de buretas y manómetro, anotándose la presión inicial  $p_0$ . Se abre la válvula de acceso

al bulbo de muestra y se registra ahora la presión  $p_1$  a la cual ocurre -- la primera adsorción, así como la altura de mercurio en las buretas. Antes de variar la presión por medio del mercurio en las buretas, se deja pasar un tiempo en el cual se considera que el sistema ha llegado al -- equilibrio.

Cabe hacer notar, que en el caso de adsorción química este -- tiempo fué mayor que en el caso de adsorción física, 10 minutos contra -- 5 minutos respectivamente. Esto se debe a que la quimisorción por tener una energía de activación mayor es un proceso mas lento.

Ya que ha transcurrido este tiempo, se eleva el nivel del -- mercurio en las buretas; se registra este nivel, así como la nueva pre-- sión  $p_2$ .

Todos los niveles, tanto de buretas, como del manómetro, se leen mediante un catetómetro.

Así sucesivamente se sigue el proceso hasta que se alcance -- el nivel máximo de las buretas.

#### IV.3. PREPARACION DE CATALIZADORES.

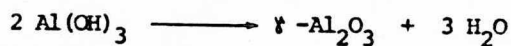
Para el estudio que se pretende en este trabajo se prepara-- ron cinco catalizadores que son mezclas de  $\gamma$ -alúmina y fierro, siendo -- éste el promotor, con las siguientes concentraciones: 2.0, 2.3, 2.5, 2.7 y 3.0 % de Fe en peso.

##### IV.3.1. TECNICA EXPERIMENTAL.



La técnica empleada es la conocida con el nombre de llenado de poros (43), para lo cual se prepararon soluciones con diferentes cantidades de la sal  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con 26 ml. de agua destilada que corresponden al volumen medio de poros que contienen 100 g de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Se calcina la gibsita o trihidróxido de aluminio en una mufla a  $450^\circ\text{C}$  durante 1 hora para formar la  $\gamma$ -alúmina siguiendo la reacción:



Se prepara la solución para cada catalizador de acuerdo con la siguiente relación:

$$\text{PM de } \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 270.34$$

$$\text{PM de Fe} = 55.84$$

$$270.34 \text{ g de } \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ ————— } 55.84 \text{ g de Fe}$$

$$x \text{ g de } \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ ————— } y \text{ g de Fe}$$

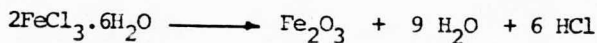
$$x = \frac{(270.34)(y)}{55.84}$$

Que para los cinco catalizadores se puede resumir en la tabla siguiente:

|      | Y       | X   |                |
|------|---------|---|----------------|
| Cat. | % de Fe | Cant. en g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | agua dest. ml. |
| 1    | 2.0     | 9.6827  | 26             |
| 2    | 2.3     | 11.1351   | 26             |
| 3    | 2.5     | 12.1033   | 26             |
| 4    | 2.7     | 13.0716   | 26             |
| 5    | 3.0     | 14.5240   | 26             |

Se pesan 100 g de  $\gamma$ -alúmina y se le agragan lentamente los 26 ml. de la solución, homogeneizando continuamente la mezcla en un mortero.

Después de secar en una estufa a 110 °C, se activa el catalizador durante una hora a 450 °C en una mufla. Ocurriendo la reacción:



#### IV.3.2. ANALISIS CUALITATIVO.

Se determinaron los espectros de infrarrojo para cada catalizador y se pudo comprobar cualitativamente su composición, comparándolos con los resultados obtenidos de reactivos analíticos.

#### IV.4. PROCEDIMIENTO DE CALCULO.

Para calcular el volumen adsorbido a cada presión se siguió el siguiente procedimiento: los datos obtenidos en el sórmetro experimentalmente son:

Altura del manómetro de mercurio al alimentar helio al sistema manteniéndose la válvula que comunica el bulbo de muestra cerrada = HPHE1. (cm.)

Altura del manómetro de mercurio al alimentar helio al bulbo de muestra = HPHE2. (cm.)

Estos datos se utilizan para calcular los volúmenes de espacios libres.

Peso de la muestra = PM. (gr.)

Altura del manómetro de mercurio con el gas adsorbato en el sistema = PE(I). (cm.)

Altura de la bureta gruesa = HG(I). (cm.)

Altura de la bureta delgada = HD(I). (cm.)

Donde el índice (I) corresponde al número de medición. Así para la medición no. 1, la altura del manómetro de mercurio corresponderá al valor numérico PE(I).

#### CALCULOS.

- PRESION REAL DEL SISTEMA.

$$P(I) = PE(I) - PREF / 76.0$$

donde:

P(I) = presión real del sistema. (atm.)

PREF = altura de referencia del manómetro = 28.765 cm.

- CALCULO DEL VOLUMEN MUERTO DEL BULBO DE MUESTRA.

$$PH1 = HPHE1 - PREF / 76.0$$

$$PH2 = HPHE2 - PREF / 76.0$$

donde:

PH1 = presión real de helio en el sistema antes del bulbo.

(atm.)

PH2 = presión real de helio en el sistema incluyendo el bulbo.  
(atm.)

- AJUSTE DE LOS ESPACIOS LIBRES DEL SORMETRO A CONDICIONES STANDARD DE PRESION Y TEMPERATURA.

$$VELS1 = (PH1) (TS) (VEL) / (PS) (TA)$$

donde:

TS = temperatura standard = 273 °K.

VEL = volumen de espacios libres constantes del aparato  
= 12.05 c.c.

PS = presión standard = 76.0 cm. de Hg.

TA = temperatura ambiente media = 293 °K.

VELS1 = volumen de espacios libres del aparato a S.T.P. (c.c.)

-AJUSTE DE LOS ESPACIOS LIBRES DEL SORMETRO A CONDICIONES STANDARD DE PRESION Y TEMPERATURA INCLUYENDO EL BULBO DE MUESTRA.

$$VELS2 = (PH2) (TS) (VEL) / (PS) (TA)$$

donde:

VELS2 = volumen de espacios libres a S.T.P. incluyendo el bulbo.  
= (c.c.)

- CALCULO DEL VOLUMEN DEL BULBO A CONDICIONES STANDARD DE PRESION Y TEMPERATURA.

$$VBS = VELS1 - VELS2$$

donde:

VBS = volumen del bulbo a S.T.P. (c.c.)

- CALCULO DEL VOLUMEN REAL DEL BULBO A CONDICIONES STANDARD DE PRESION Y TEMPERATURA.

$$VBR = (PS) (TA) (VBS) / (PH2) (TS)$$

donde:

VBR = volumen real del bulbo a S.T.P. (c.c.)

- CALCULO DE LOS VOLUMENES DESPLAZADOS DENTRO DE LAS BURETAS.

$$VBT(I) = (HREFD - HD(I)) SBD + (HREFG - HG(I)) SBG$$

donde:

HREFD = altura de referencia de la bureta delgada = 67.99 cm.

SBD = sección de la bureta delgada = 2.1724 cm<sup>2</sup>.

HREFG = altura de referencia de la bureta gruesa = 67.8 cm.

SBG = sección de la bureta gruesa = 3.138 cm<sup>2</sup>.

VBT(I) = volumen desplazado dentro de las buretas. (c.c.)

- CALCULO DEL VOLUMEN TOTAL EN LAS BURETAS A CONDICIONES STANDARD DE PRESION Y TEMPERATURA.

$$VBBS(I) = (VBT(I)) (TS) (P(I)) / (PS) (TA)$$

donde:

VBBS(I) = volumen total en las buretas a S.T.P. a cada presión.

(c.c.)

-CALCULO DEL VOLUMEN DEL BULBO A CONDICIONES STANDARD DE PRESION Y TEMPERATURA A CADA PRESION.

$$VBBS(I) = (TS) (VBR) (P(I)) / (TN) (PS)$$

donde:

TN = temperatura de operación. (°K)

VBBS(I) = volumen del bulbo a S.T.P. a cada presión. (c.c.)

- CALCULO DEL VOLUMEN DE GAS ALIMENTADO INICIALMENTE ANTES DE SER ADMITIDO AL BULBO DE MUESTRA.

$$VVTA = VBBS(1) + VELS(1)$$

donde:

VWTA = volumen alimentado de gas inicialmente antes de ser admitido al bulbo de muestra. (c.c.)

VTBS(1) = volumen total de buretas inicial a S.T.P. (c.c.)

VELS(1) = volumen de espacios libres inicial a S.T.P. (c.c.)

- CALCULO DEL VOLUMEN ADSORBIDO A CONDICIONES STANDARD DE PRESION Y TEMPERATURA.

$$VADS(I) = VWTA - (VTBS(N) + VELS(N) + VBRS(N))$$

donde el subíndice (N) va desde 2 hasta la última medición, ya que en las mediciones anteriores con índice 1 todavía no se da acceso a la muestra al gas adsorbato y por lo tanto no se ha iniciado el proceso de adsorción. En esta ecuación:

VADS(I) = volumen adsorbido a S.T.P. (c.c.)

- CALCULO DEL VOLUMEN ADSORBIDO POR GRAMO.

$$VADSOR(N) = VADS(I) / PM$$

donde:

VADSOR(N) = volumen adsorbido por gramo a S.T.P. (c.c.)

Se procede a graficar el volumen adsorbido por gramo a S.T.P. contra la presión correspondiente, obteniéndose así la ISOTERMA DE ADSORCIÓN.

Este método de cálculo se implemento a través de un programa de computación en Fortran IV, el cual se corrió en una computadora — Burroughs 6500.

En virtud de la discontinuidad que presentan las isotermas de adsorción a altas temperaturas, se pensó que se debía a que el método de cálculo anterior era inadecuado, por lo cual se planteó otro modelo para la determinación del volumen adsorbido encontrándose la misma anomalía.

Este procedimiento también se programó. (ver listado apéndice 2D). Para checar esto se pueden ver las gráficas 5.18 y 5.18A, las cuales corresponden a un mismo catalizador trabajado a las mismas condiciones.

La figura 5.18 corresponde al procedimiento de cálculo antes citado (apéndice 1D) y la figura 5.18A al que se plantea en el apéndice 2D, notándose una gran similitud, por lo tanto todas las isotermas se determinaron por el método propuesto en este capítulo.

Se determinaron las siguientes gráficas:

- a) a composición y presión constantes, volumen adsorbido por gramo contra temperatura, con el objeto de determinar en que punto se inicia la adsorción química.
- b) a temperatura y presión constantes, volumen adsorbido por gramo contra % en fierro en el catalizador.

#### IV.5 AJUSTE DE ISOTERMAS.

Se trató de ajustar las isotermas desde  $-90^{\circ}\text{C}$  hasta  $300^{\circ}\text{C}$ , utilizando las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Tempkin, para poder predecir el comportamiento que sigue cada una de ellas.

En el caso de la ecuación de Langmuir:

$$V_{ads} / V_m = K_p / K_p + 1$$

donde:

$V_{ads}$  = volumen adsorbido a cada presión.

$V_m$  = volumen necesario para completar una monocapa.

$K$  = constante de adsorción.

$p$  = presión de equilibrio.

y:

$$Vads = Kp Vm / Kp + 1$$

para ajustar la curva mas facilmente, se linealizó la ecuación, quedando de la siguiente forma:

$$1 / Vads = Kp + 1 / Kp Vm$$

$$1 / Vads = 1 / Vm + 1 / KVm 1/p$$

siendo esta la ecuación de una recta. Ajustando por el método de mínimos cuadrados:

$$1 / Vm = \text{ordenada al origen.}$$

$$1 / KVm = \text{pendiente de la recta.}$$

En el caso de la ecuación de Freundlich:

$$Vads = kp^{1/n} \quad (n > 1)$$

linealizando la ecuación:

$$\ln Vads = \ln kp^{1/n}$$

$$\ln Vads = \ln k + 1/n \ln p$$

aplicando el método de mínimos cuadrados:

$$\ln k = \text{ordenada al origen.}$$



$1/n =$  pendiente de la recta.

En el caso de la ecuación de Tempkin:

$$V_{ads} = 1/a \ln C_0 p$$

$$V_{ads} = V_m / a (\ln C_0 + \ln p)$$

$$V_{ads} = V_m / a \ln C_0 + V_m / a \ln p$$

y aplicando el método de mínimos cuadrados:

$$V_m/a \ln C_0 = \text{ordenada al origen.}$$

$$V_m/a = \text{pendiente de la recta.}$$

## CAPITULO V.

### PRESENTACION DE RESULTADOS.

Se preparó una serie de catalizadores por el método de llenado de poros (Cap. IV) y se les determinó espectro de infrarrojo área superficial e isotermas de adsorción a cinco diferentes temperaturas (-196, -90, 0, 100 y 300 °C) con CO, y con SO<sub>2</sub> a 300 °C para la serie de catalizadores.

Los espectros de infrarrojo fueron determinados en la División de Estudios Superiores, Departamento de Química Analítica.

El área superficial de cada catalizador, así como su isoterma de adsorción se efectuó en el mismo aparato para medir fenómenos de adsorción, del cual ya se hizo mención, y al que se la hicieron las adaptaciones pertinentes para trabajar a altas o bajas temperaturas. Por lo tanto, se pudieron obtener los valores de los parámetros de la ecuación de B.E.T. para la determinación de áreas superficiales y el volumen adsorbido contra presión en el caso de isotermas.

#### V.1 RESULTADOS.

##### V.1.1 ESPECTROS DE INFRARROJO.

En los catalizadores analizados por medio de espectro de infrarrojo, se encontró una mezcla de  $\gamma$ -alúmina y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los espectros se encuentran en el Apéndice A. La Fig. A.1 corresponde al espectro de  $\gamma$ -alúmina, reactivo analítico, y la Fig. A.2 corresponde al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reac

tivo analítico. De la Fig. A.3 a la A.7 corresponden a los espectros de los catalizadores impregnados (2.0, 2.3, 2.5, 2.7 y 3.0 % de Fe).

#### V.1.2 AREAS SUPERFICIALES.

Las áreas superficiales de los catalizadores se calcularon mediante el método tradicional de B.E.T. adsorbiendo  $N_2$  a  $-196$  °C. Los resultados obtenidos fueron:

| CATALIZADOR               | AREA SUPERFICIAL ( $m^2/g$ ) |
|---------------------------|------------------------------|
| γ - $Al_2O_3$ activada    | 155.64                       |
| γ - $Al_2O_3$ /2.0% de Fe | 150.71                       |
| γ - $Al_2O_3$ /2.3% de Fe | 128.61                       |
| γ - $Al_2O_3$ /2.5% de Fe | 136.01                       |
| γ - $Al_2O_3$ /2.7% de Fe | 126.92                       |
| γ - $Al_2O_3$ /3.0% de Fe | 132.81                       |

En el Apéndice B se encuentran los parámetros de la ecuación de B.E.T.

#### V.1.3 ISOTERMAS DE ADSORCION.

Las isotermas de adsorción se determinaron a cinco diferentes temperaturas para el CO y a una temperatura para el  $SO_2$ . Los volúmenes adsorbidos contra presión se encuentran graficados de la Fig. 5.1 a la 5.30 para el CO y de la Fig. 5.31 a la 5.35 para el  $SO_2$ .

#### V.1.4 AJUSTE DE CURVAS.

El ajuste de los datos experimentales a las expresiones de las diferentes isothermas (Langmuir, Freundlich y Temkin), se realizó a través del método de mínimos cuadrados, previa linealización de las expresiones.

Los resultados para cada isoterma experimental se muestran en el Apéndice C.

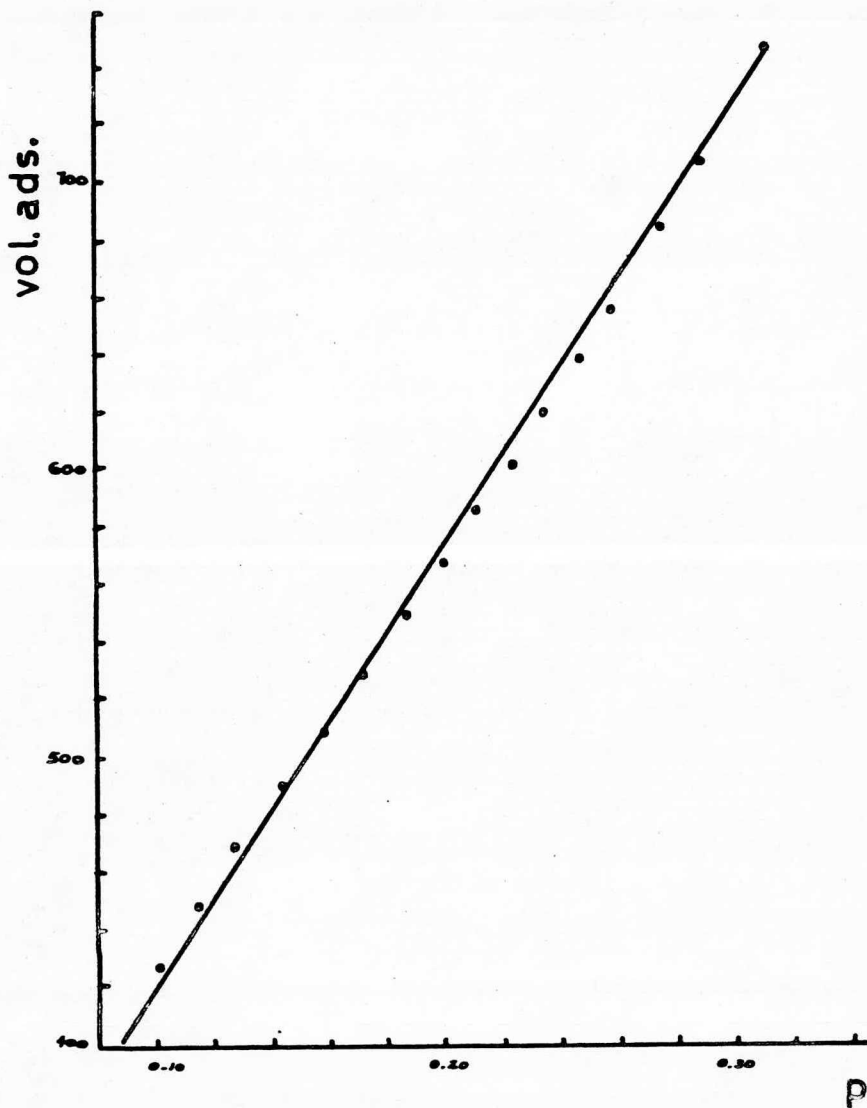


FIGURA 5.1 N<sub>2</sub> . -196°C. 2 % Fe

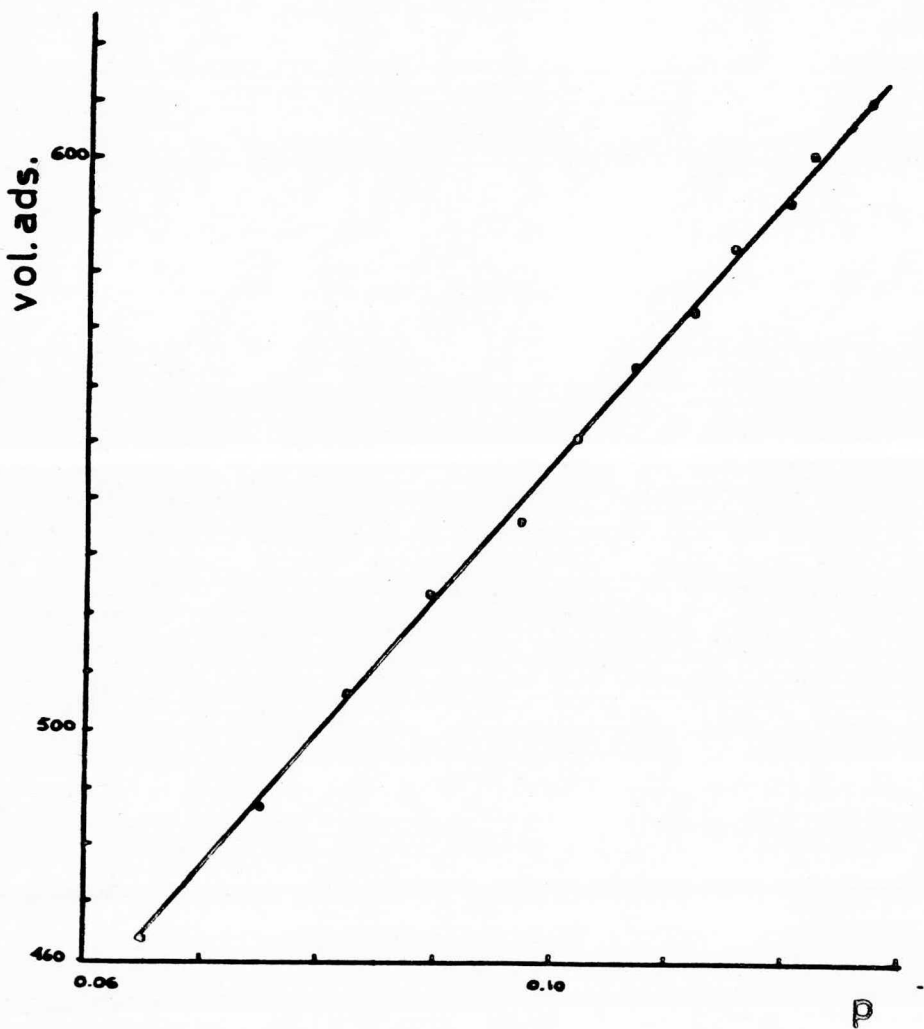


FIGURA 5.2 CO. -196°C. 2 % Fe.

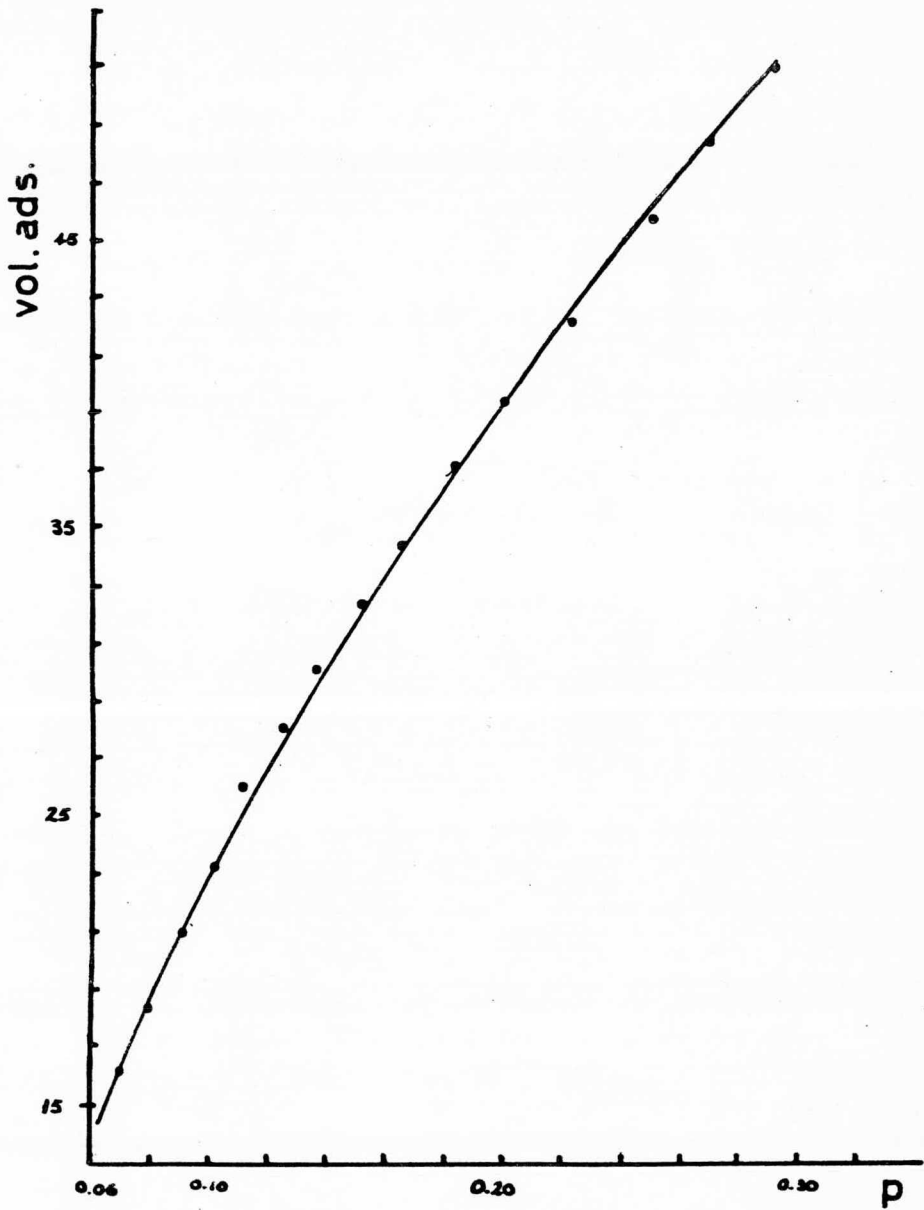


FIGURA 5.3 CO. -90°C. 2 % Fe.

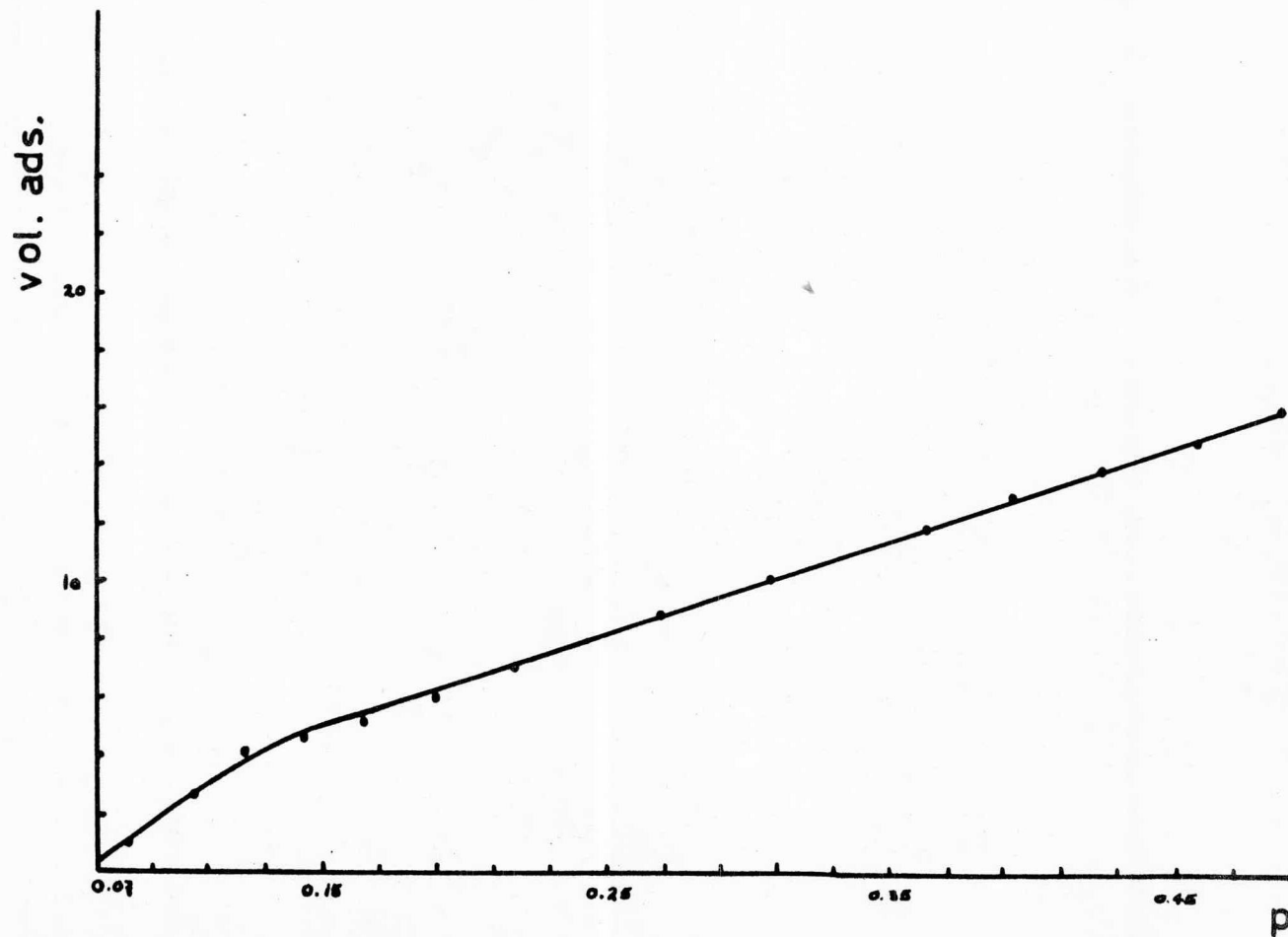


FIGURA 5.4 CO. 0 °C. 2 % Fe.



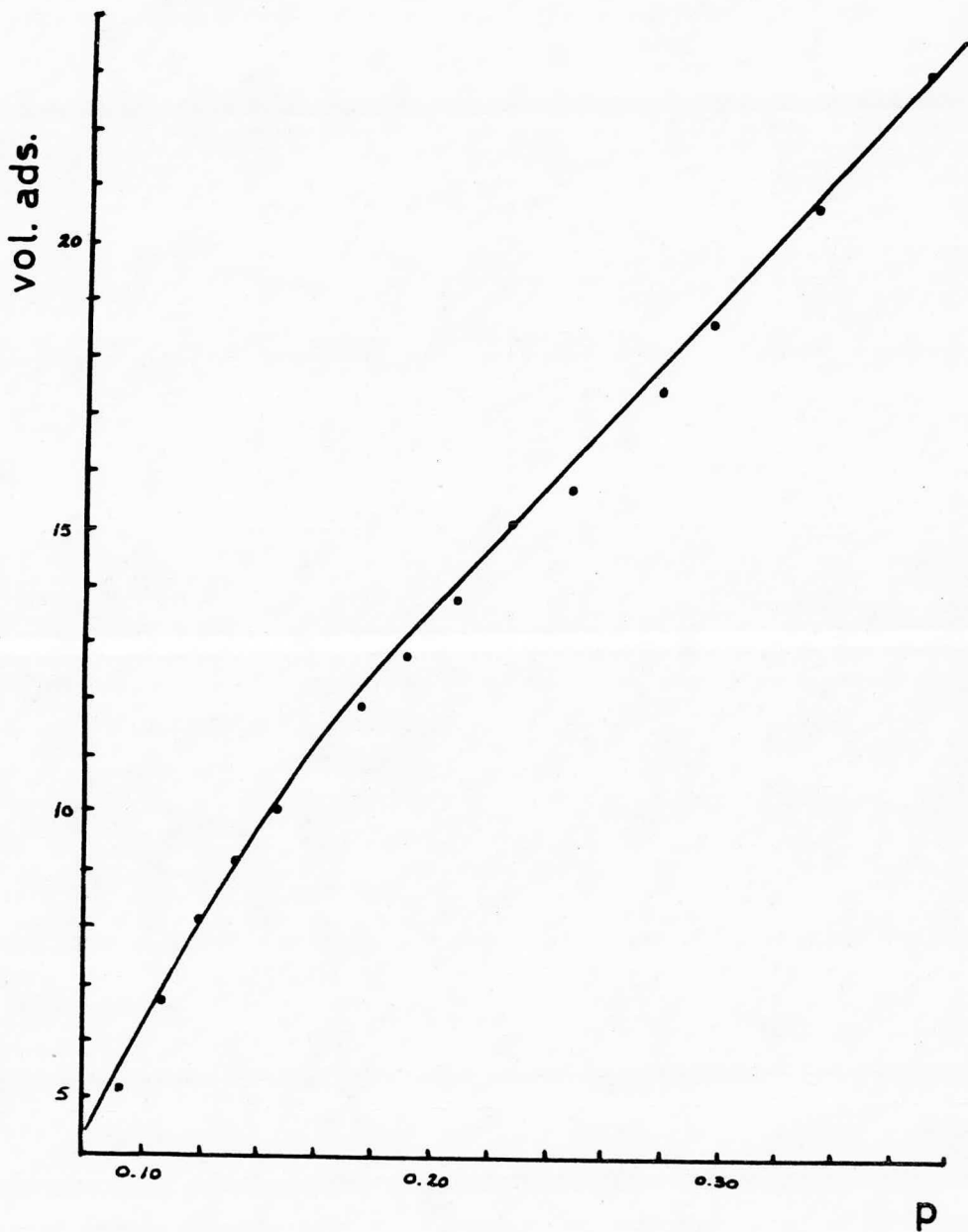


FIGURA 5.5 CO. 100 °C. 2 % Fe.

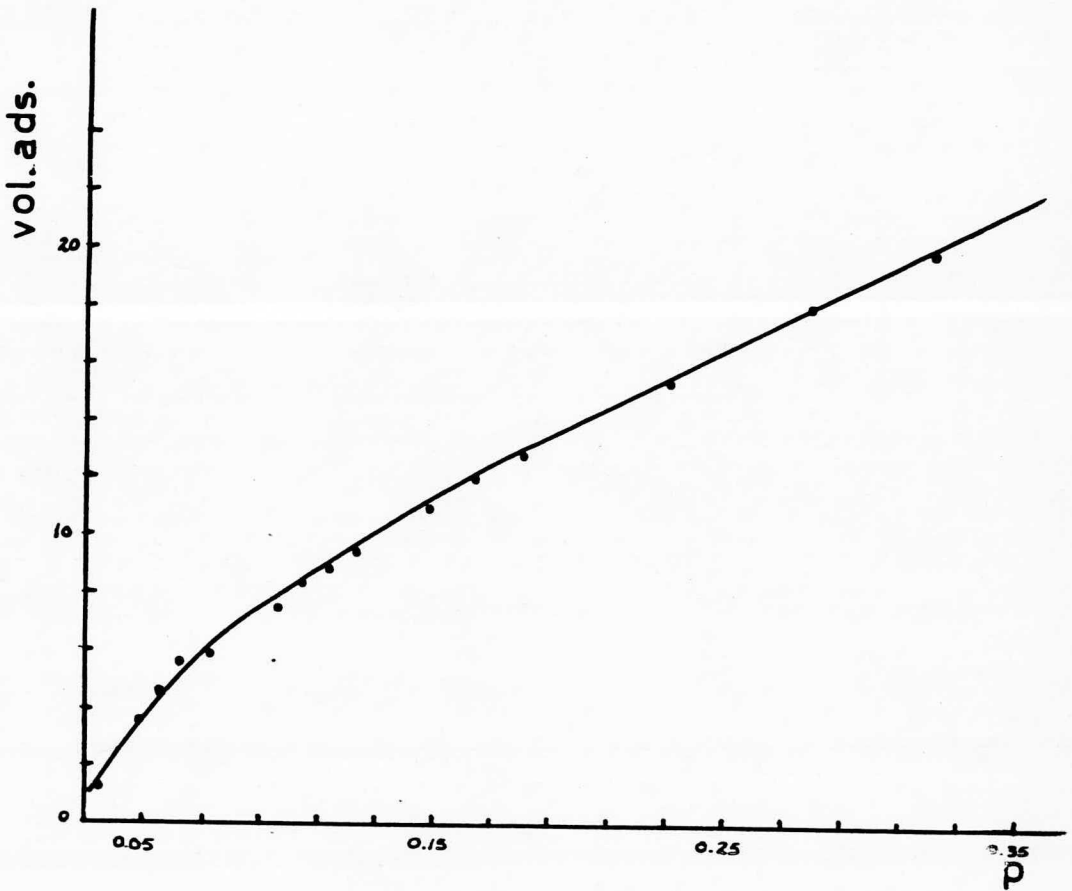


FIGURA 5.6 CO. 300 °C. 2 % Fe.

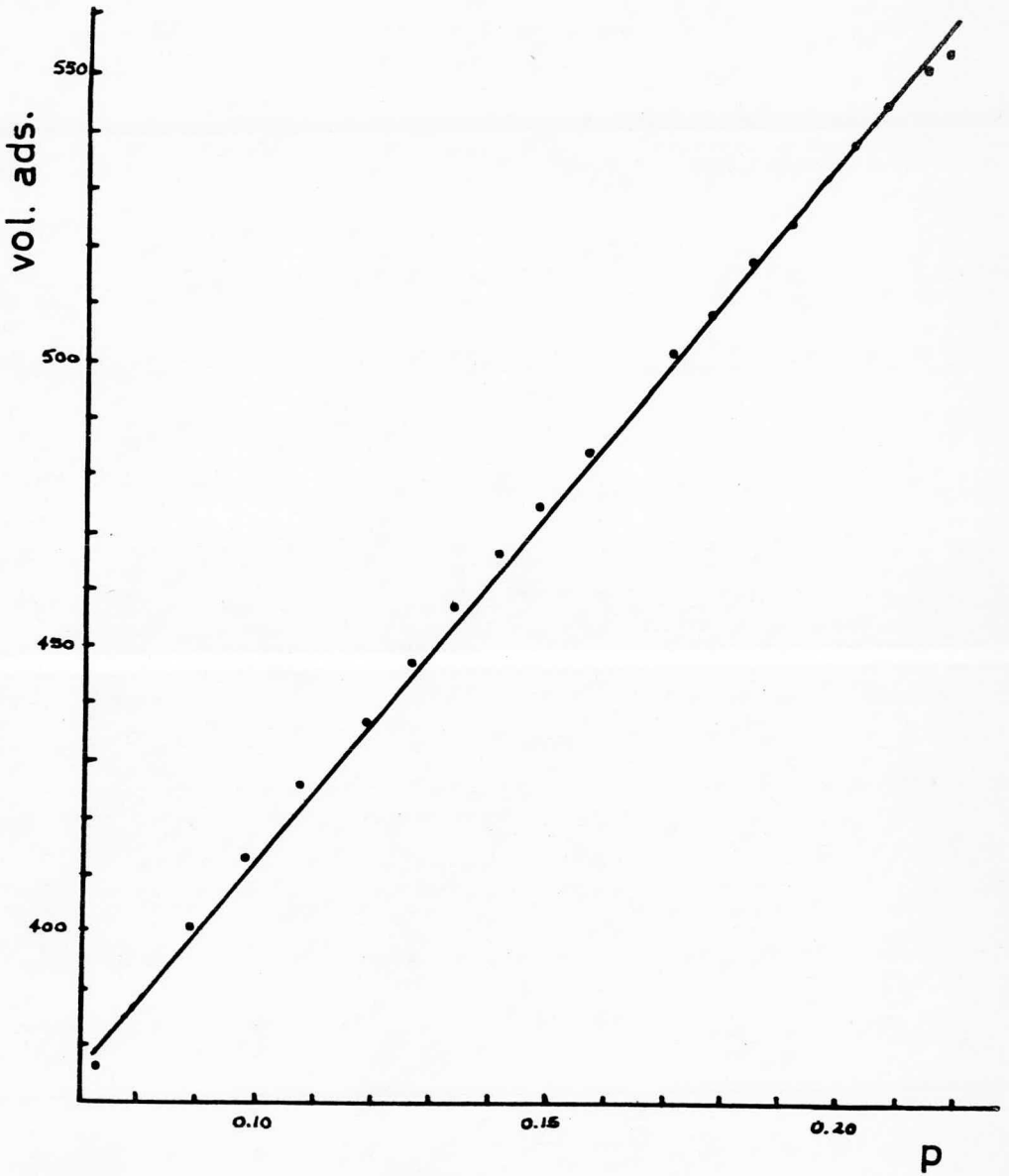


FIGURA 5.7 N<sub>2</sub> . -196 °C. 2.3 % Fe.

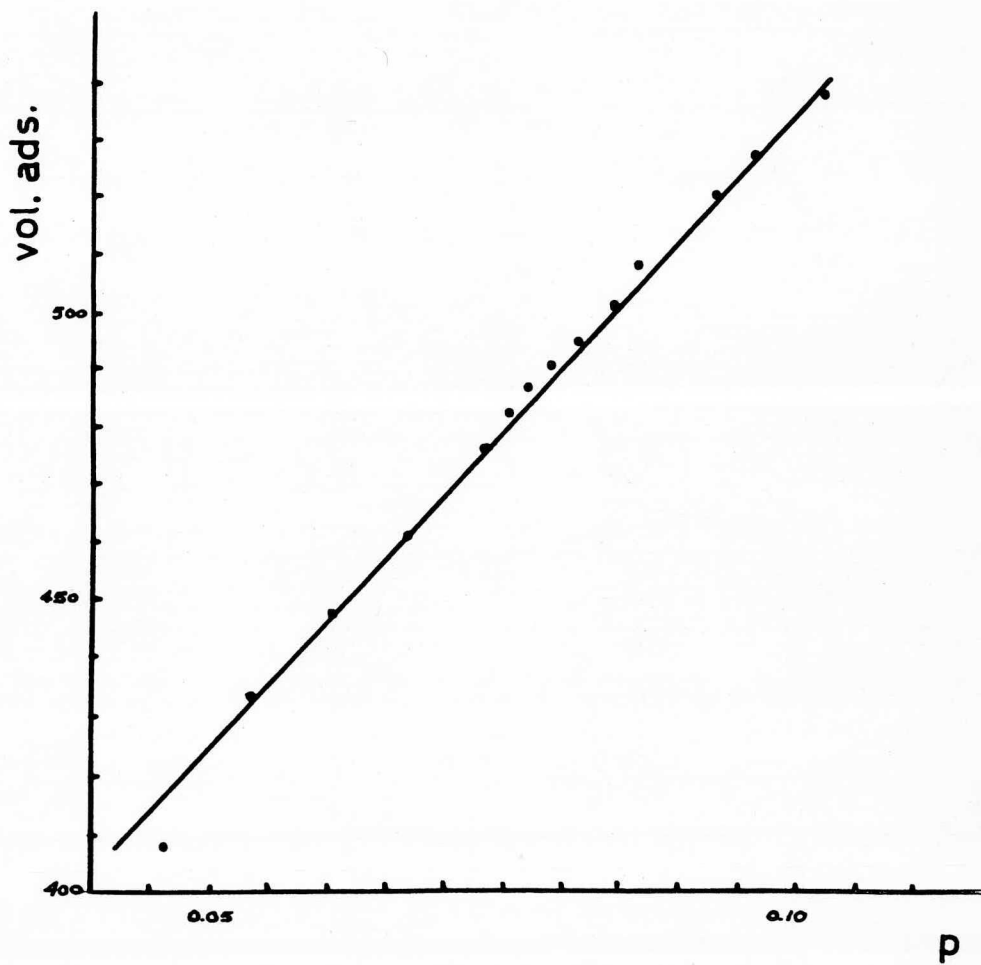


FIGURA 5.8 CO. -196 °C. 2.3 % Fe.

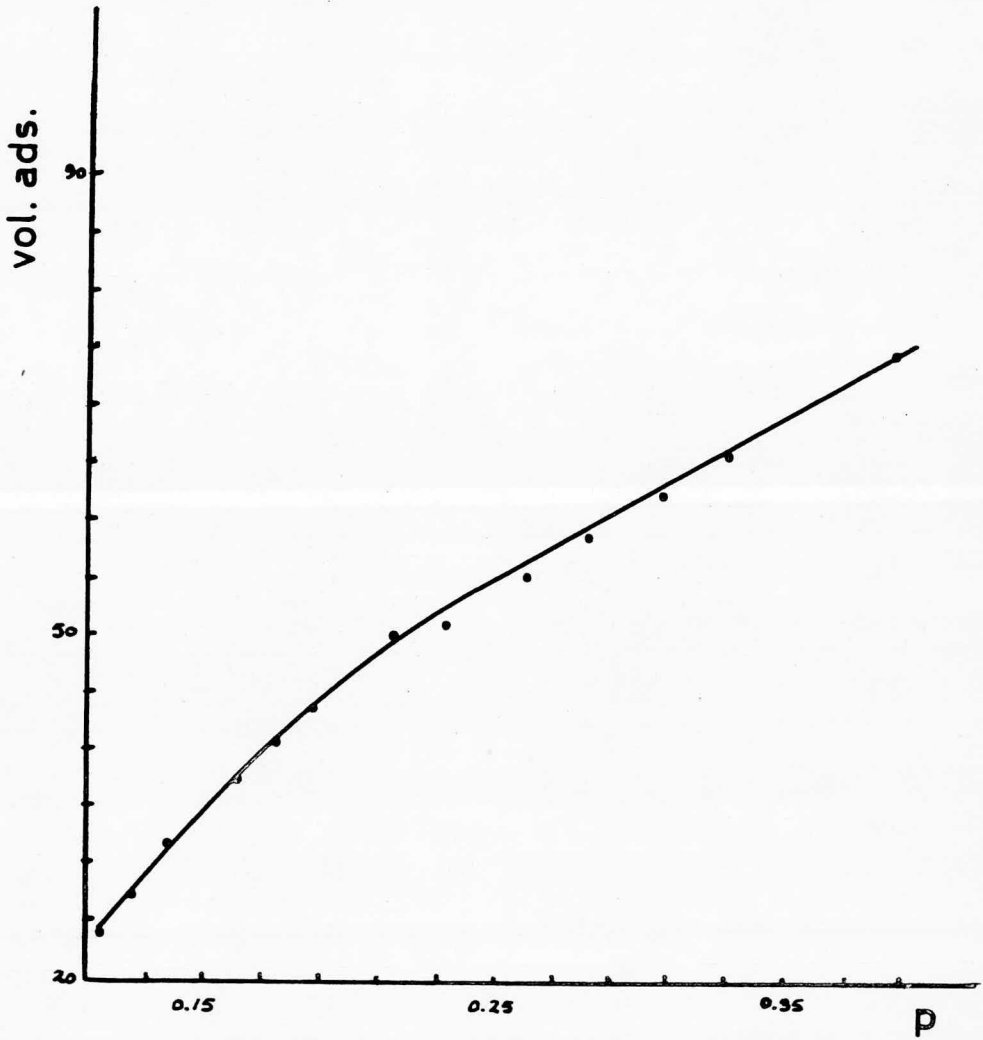


FIGURA 5.9 CO. -90 °C . 23 % Fe.

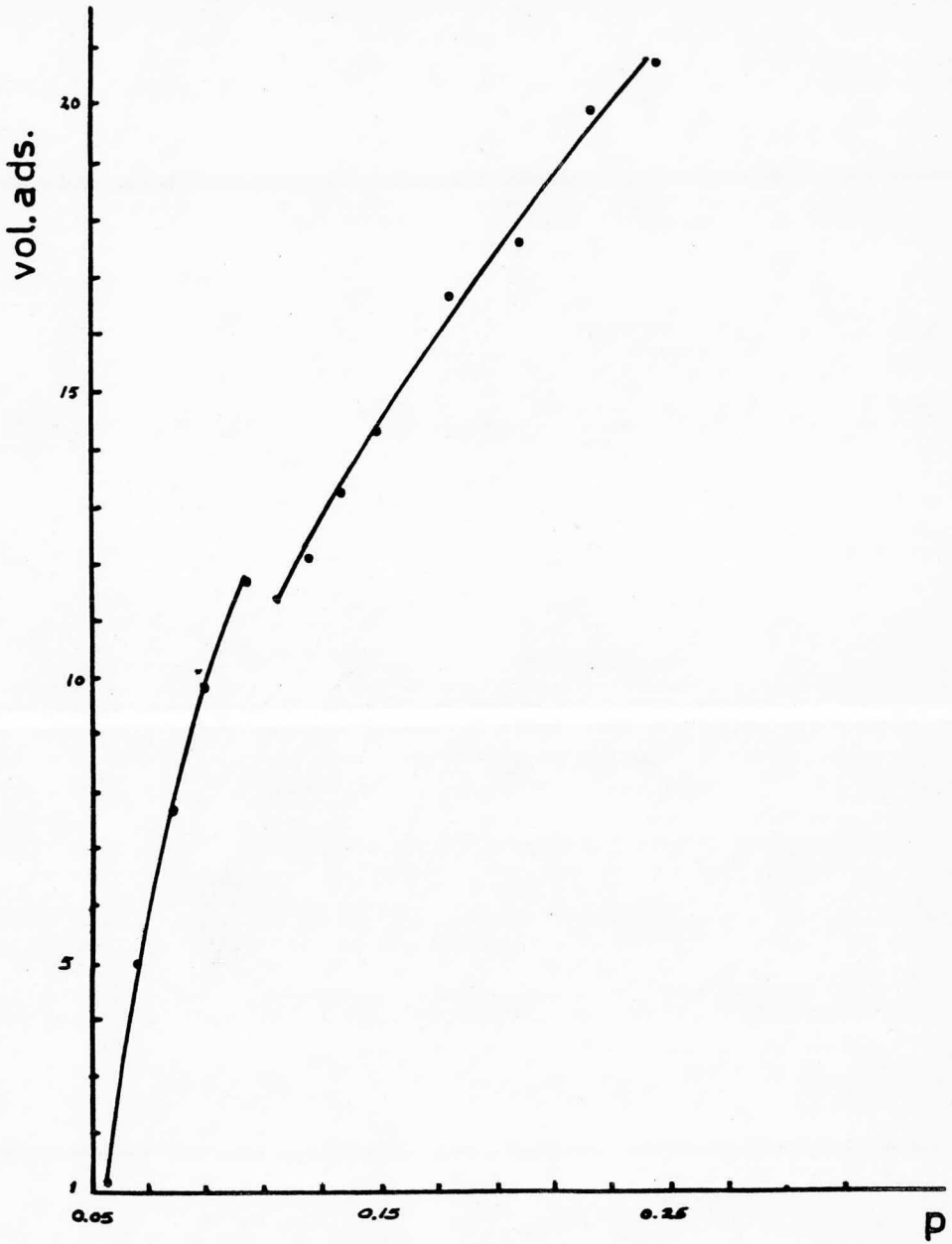


FIGURA 5.10 CO. 0°C. 23% Fe.

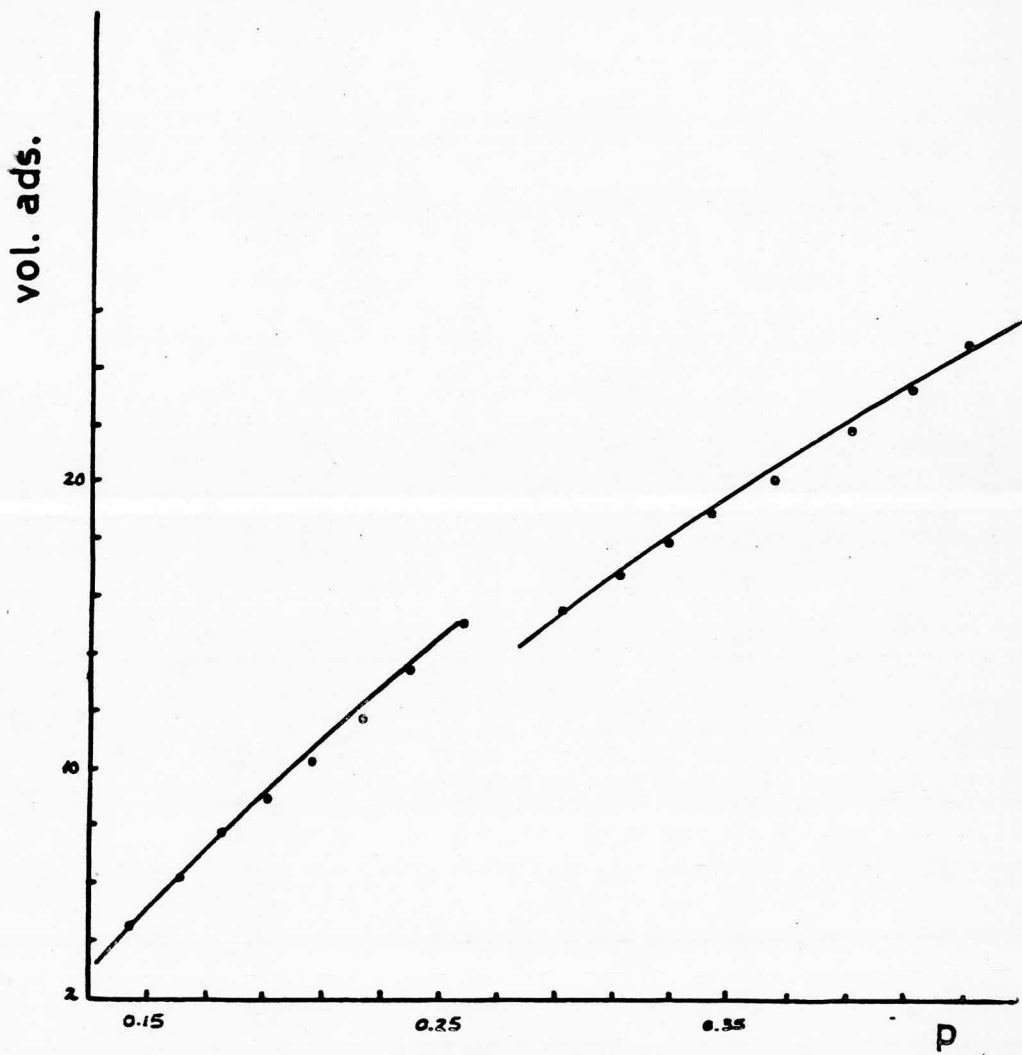


FIGURA 5.11 CO. 100 °C. 2.3 % Fe.

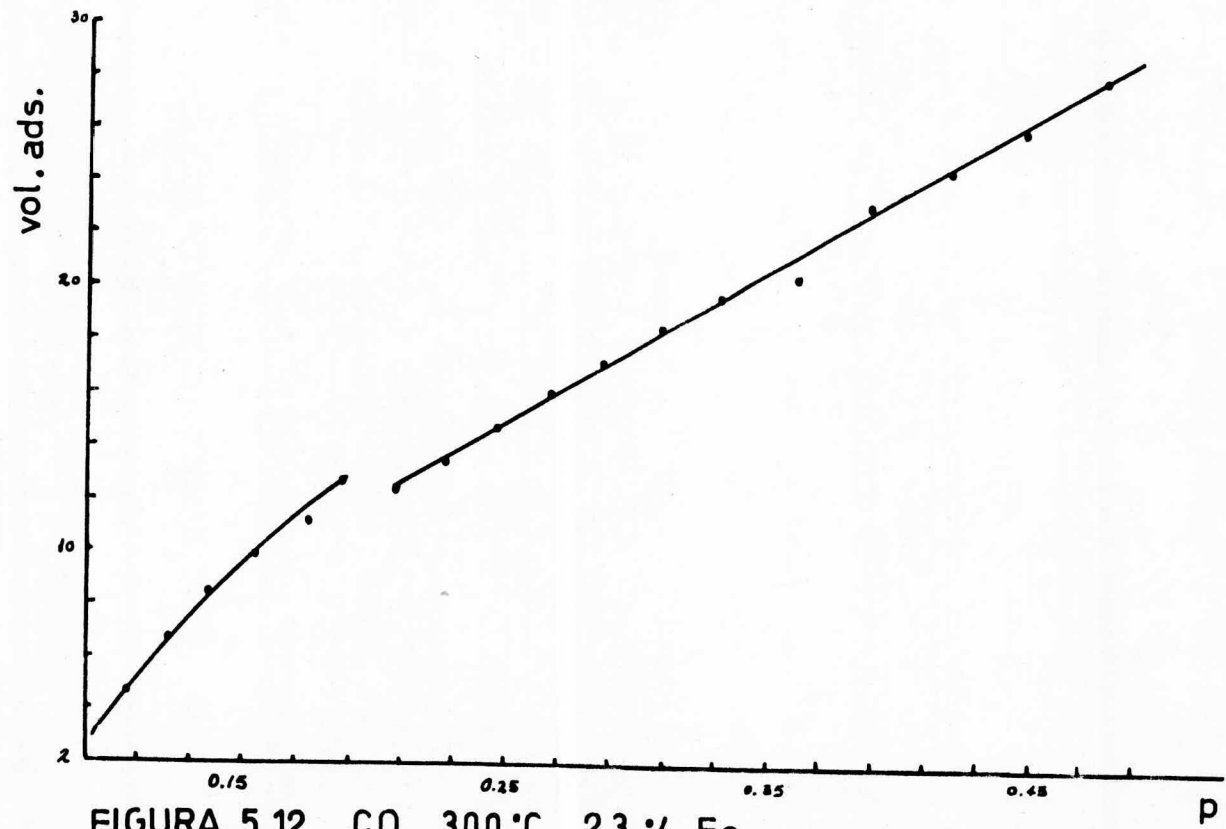


FIGURA 5.12 CO. 300 °C. 2.3 % Fe.



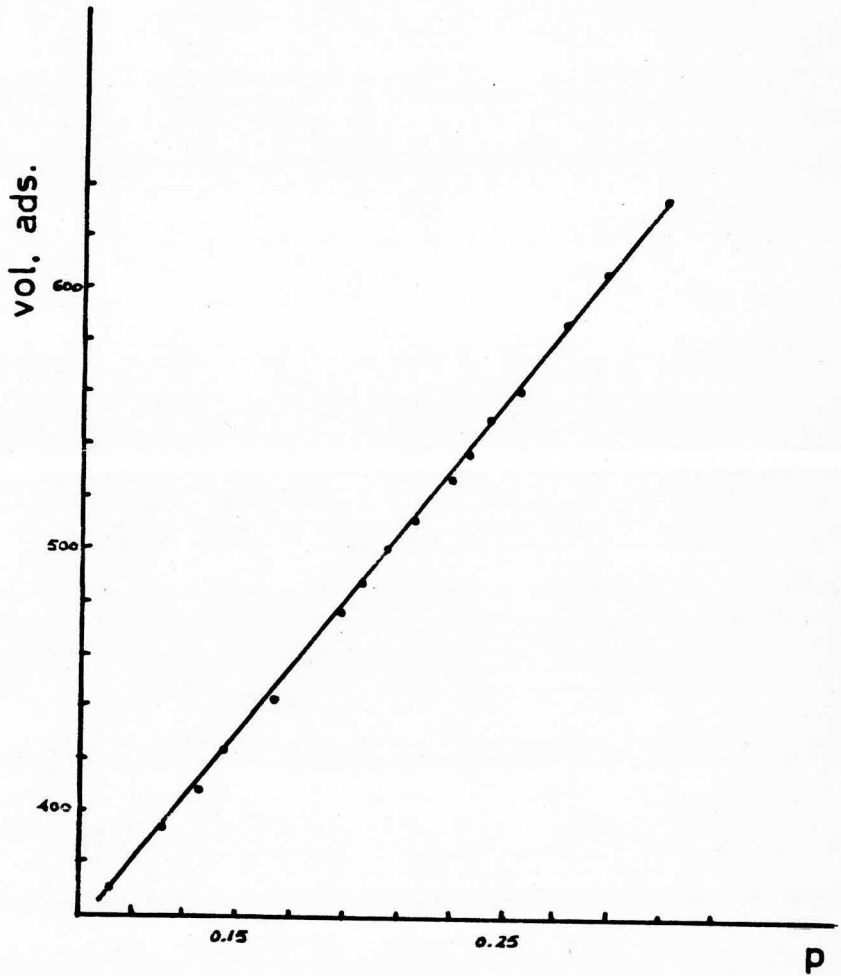


FIGURA 5.13 N<sub>2</sub>.-196 °C. 2.5 % Fe.

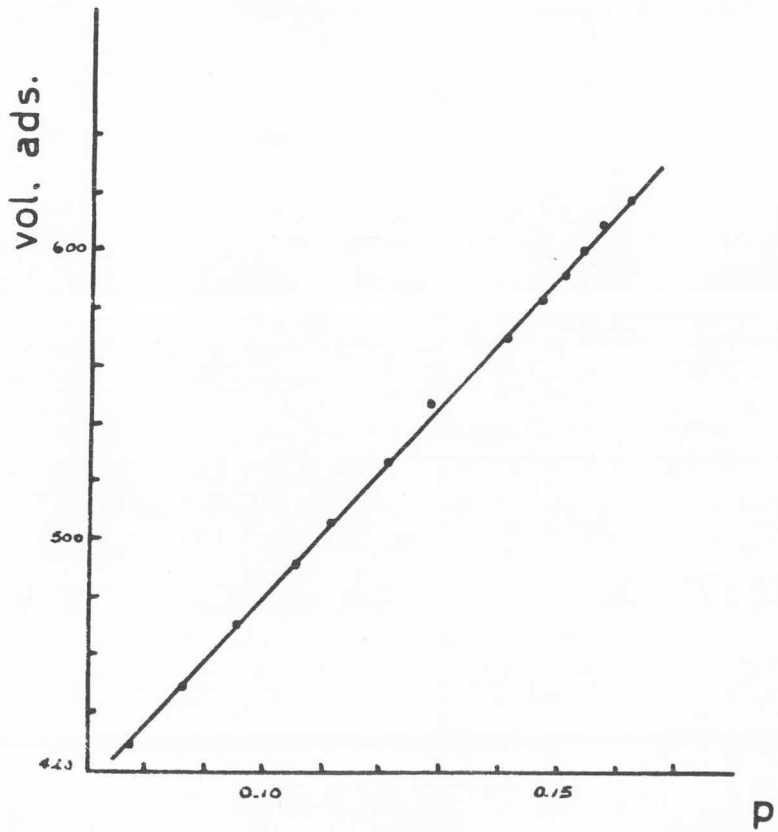


FIGURA 5.14 CO. -196 °C. 2.5 % Fe.

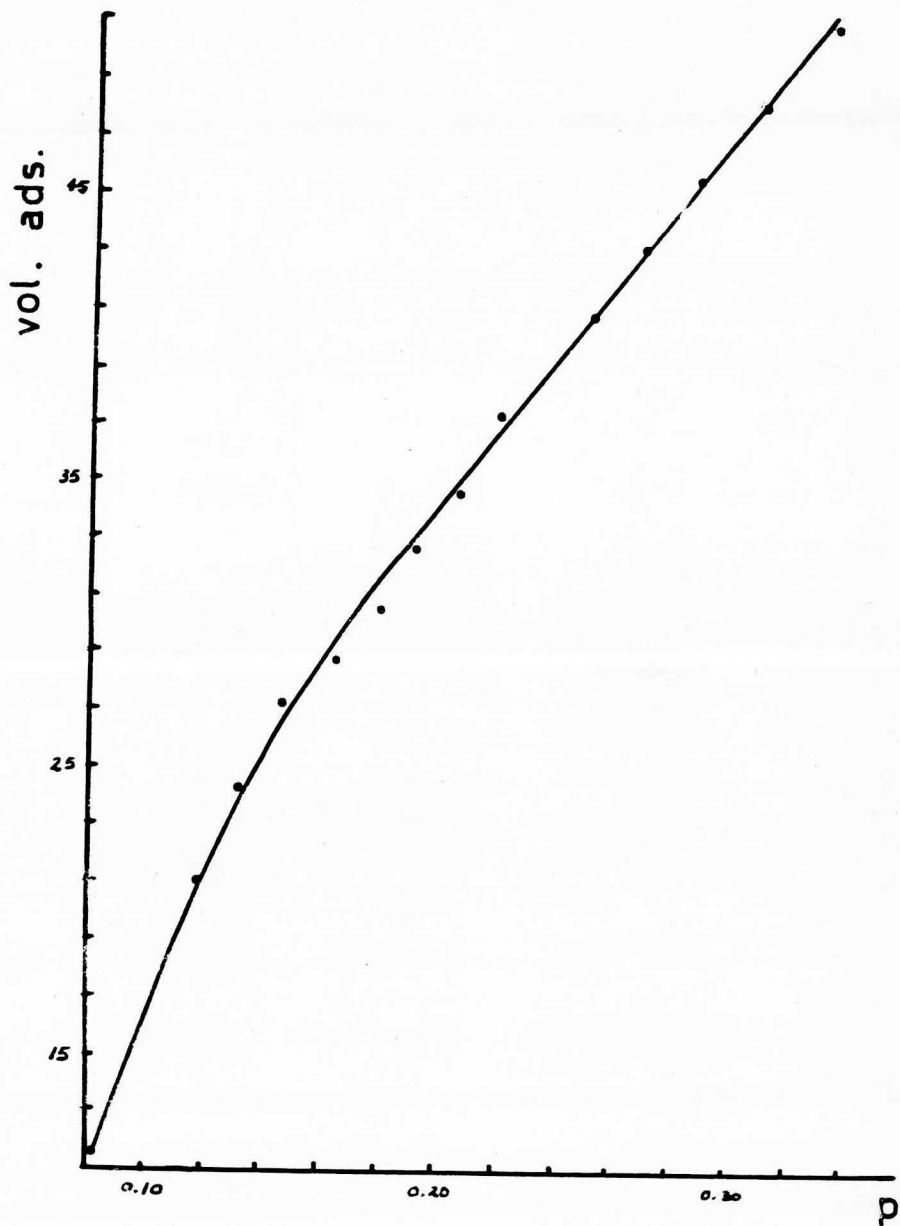


FIGURA 5.15 CO. -90 °C. 2.5 % Fe.

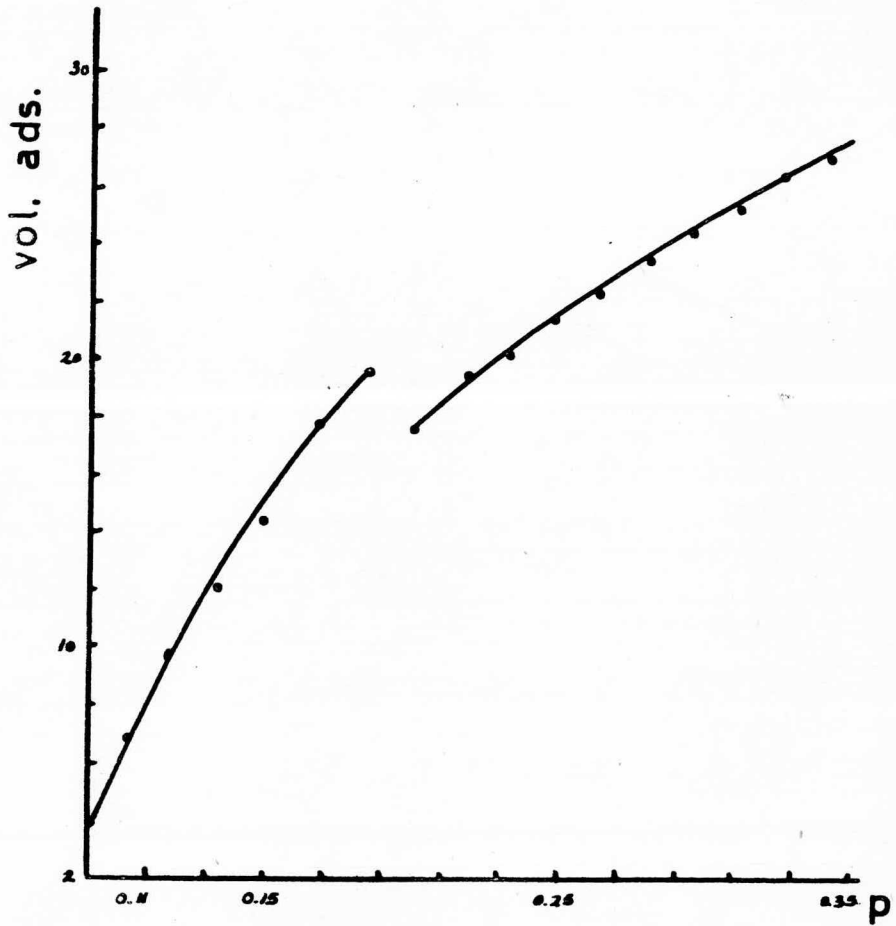


FIGURA 5.16 CO. 0°C. 2.5 % Fe.

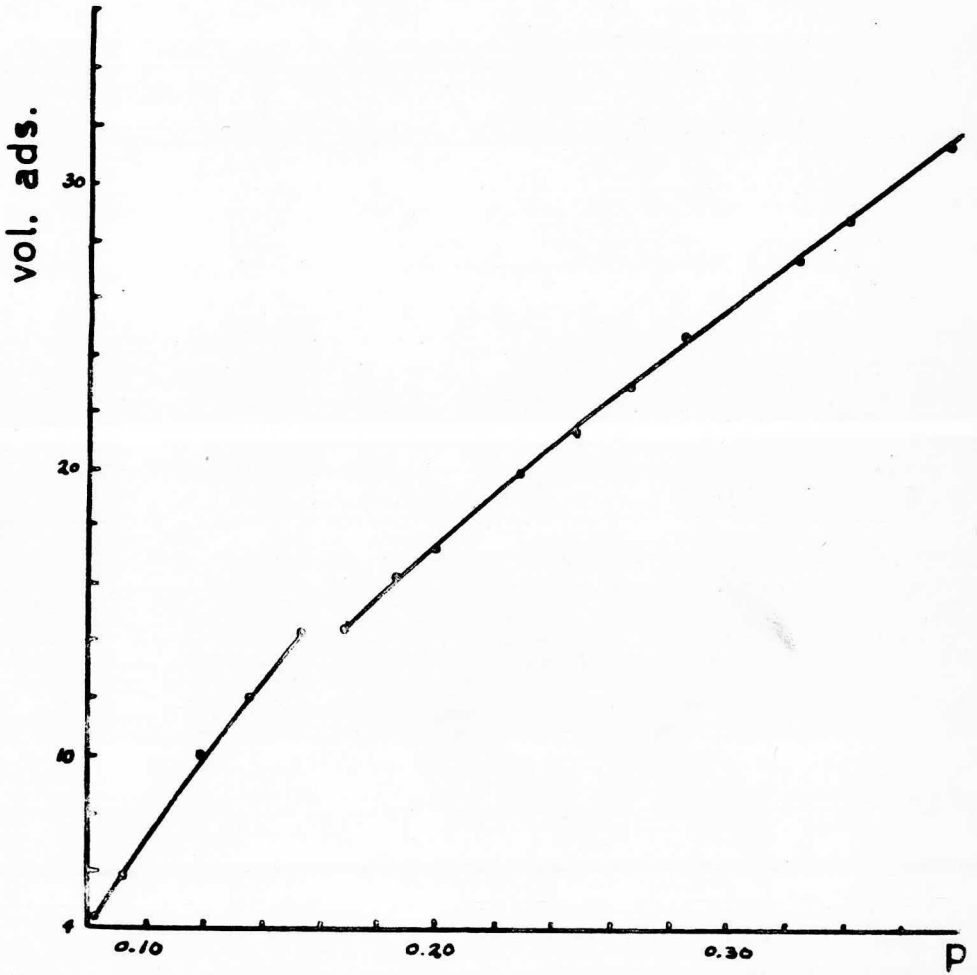


FIGURA 5.17 CO. 100°C. 2.5 % Fe.

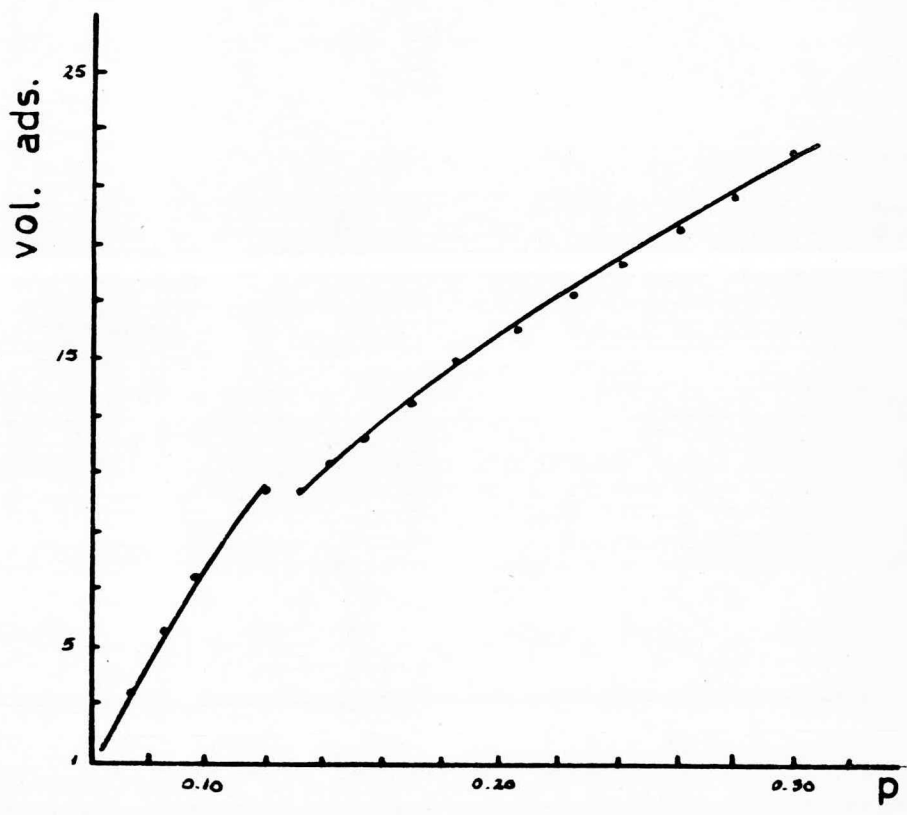


FIGURA 5.18 CO. 300°C. 2.5 % Fe.

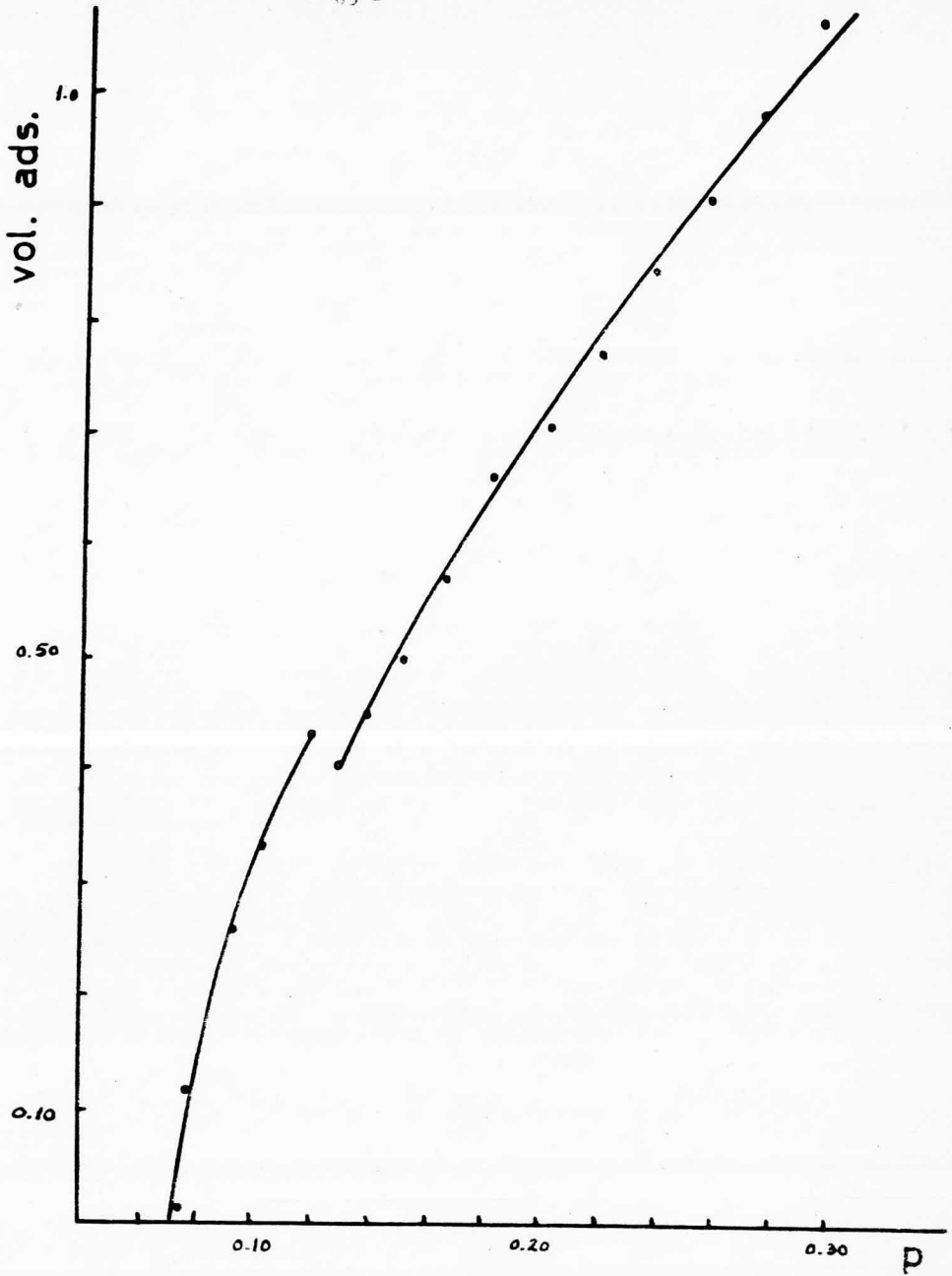


FIGURA 5.18A CO. 300 °C. 25 % Fe.

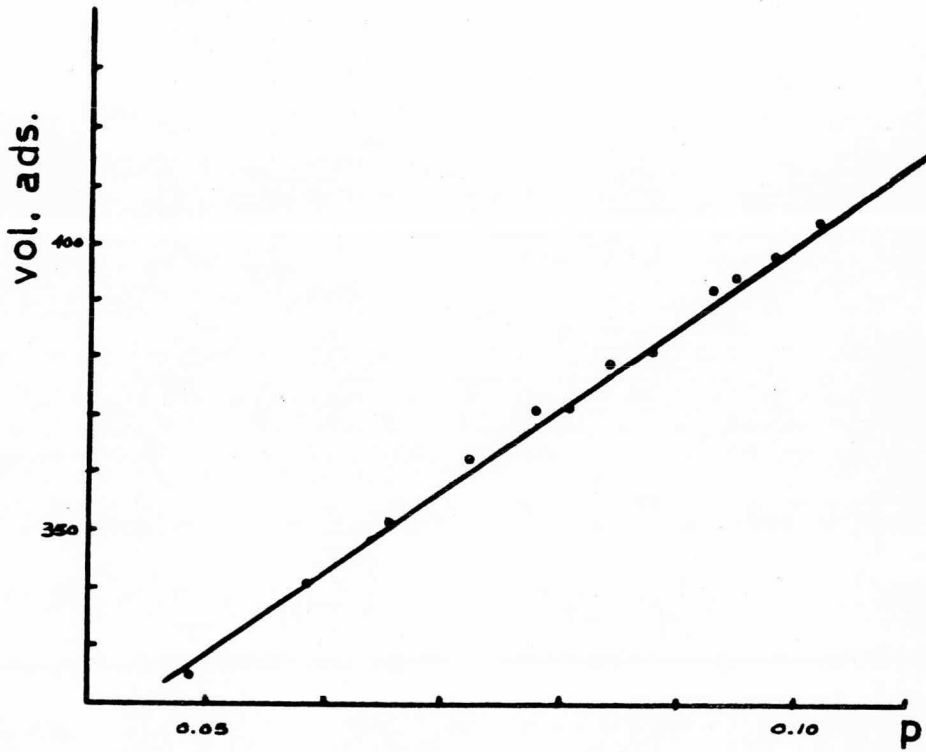


FIGURA 5.19 N<sub>2</sub>.-196°C. 2.7 % Fe.



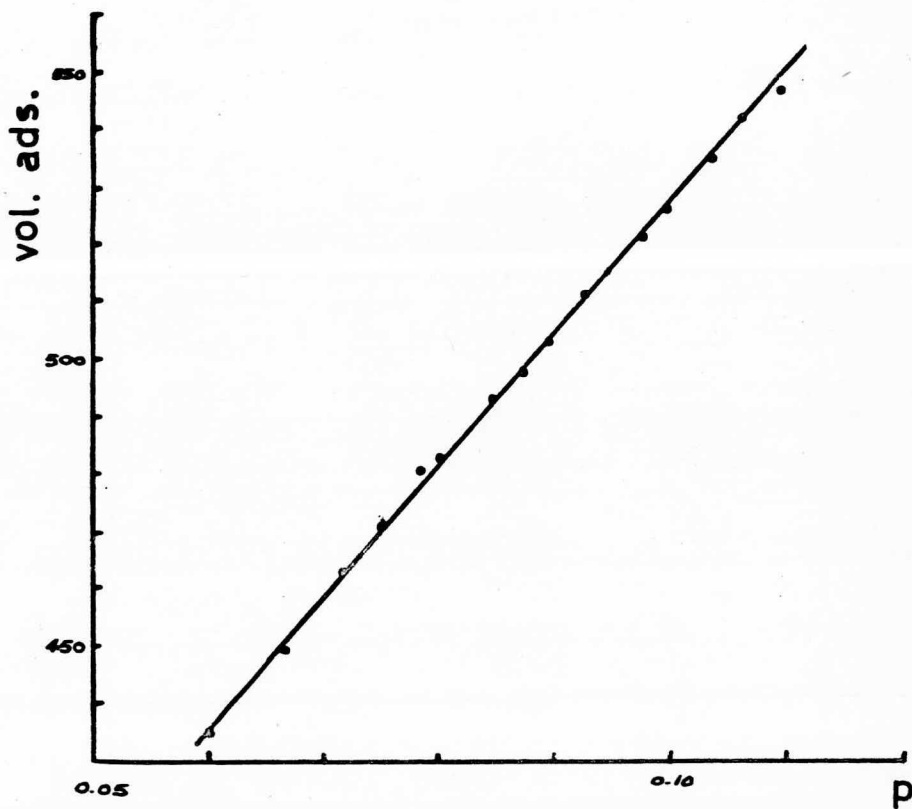


FIGURA 5.20 CO. -196°C. 2.7 % Fe.

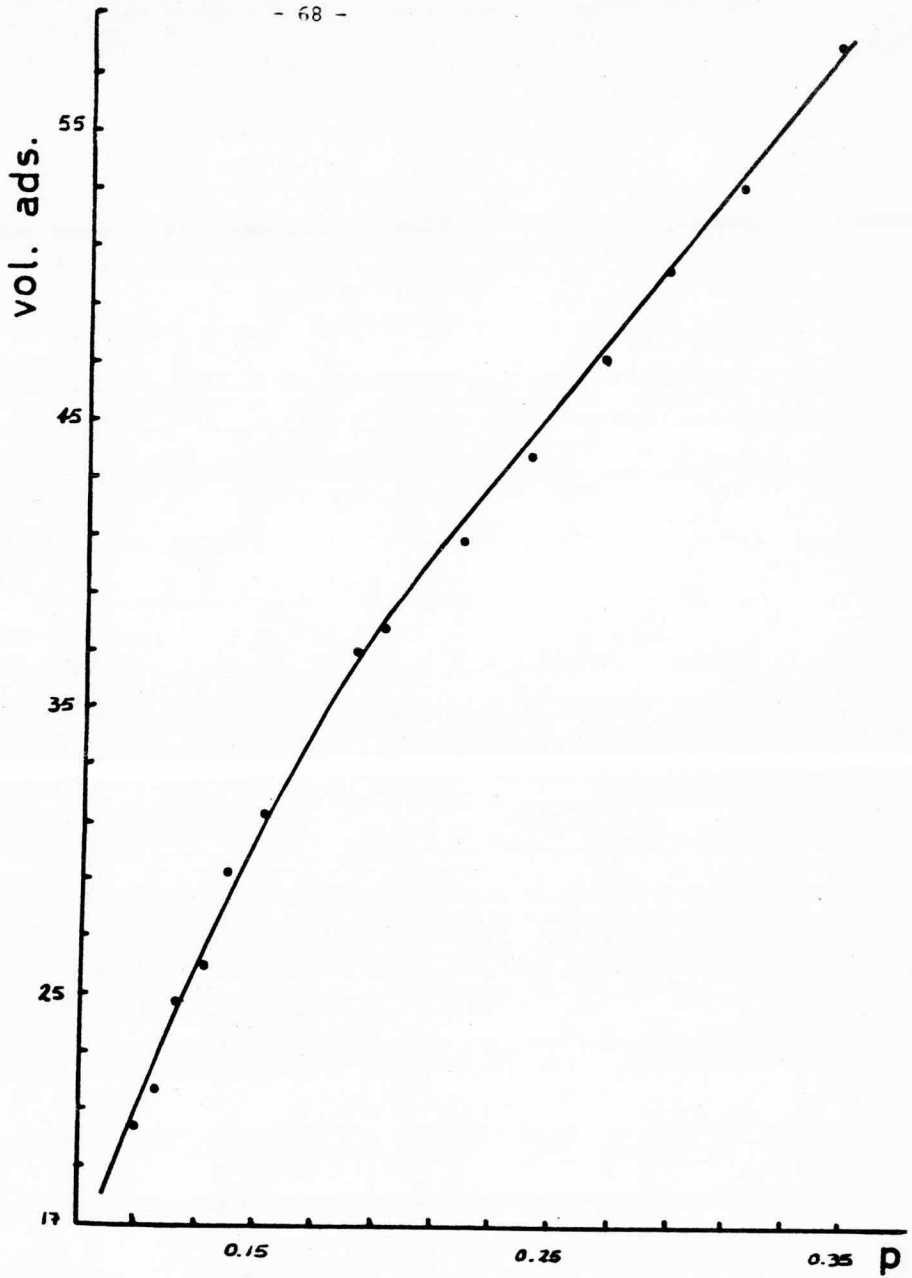


FIGURA 5.21 CO. -90 °C. 2.7 % Fe.

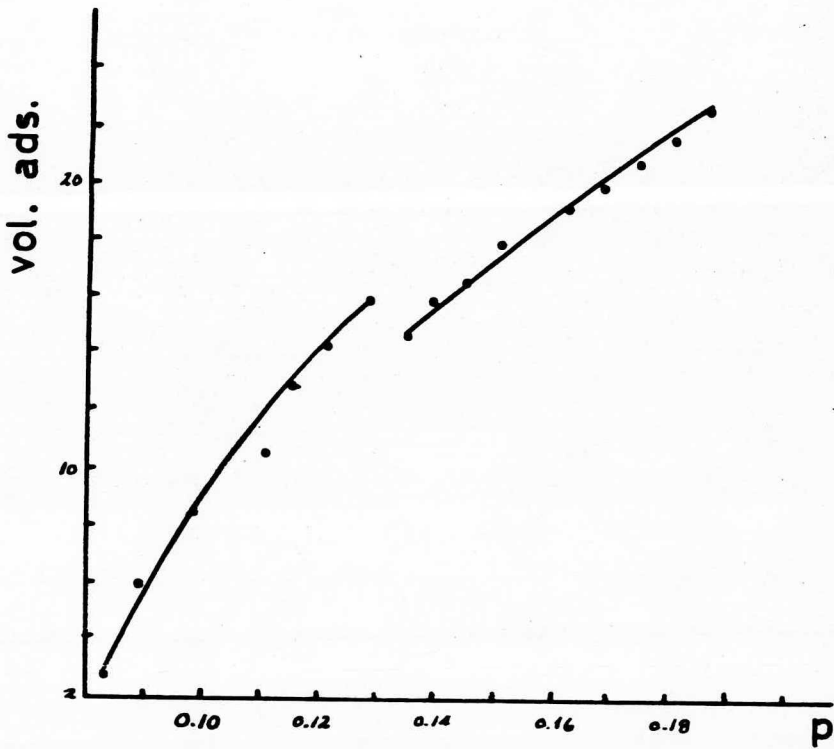


FIGURA 5.22 CO. 0°C. 2.7% Fe.

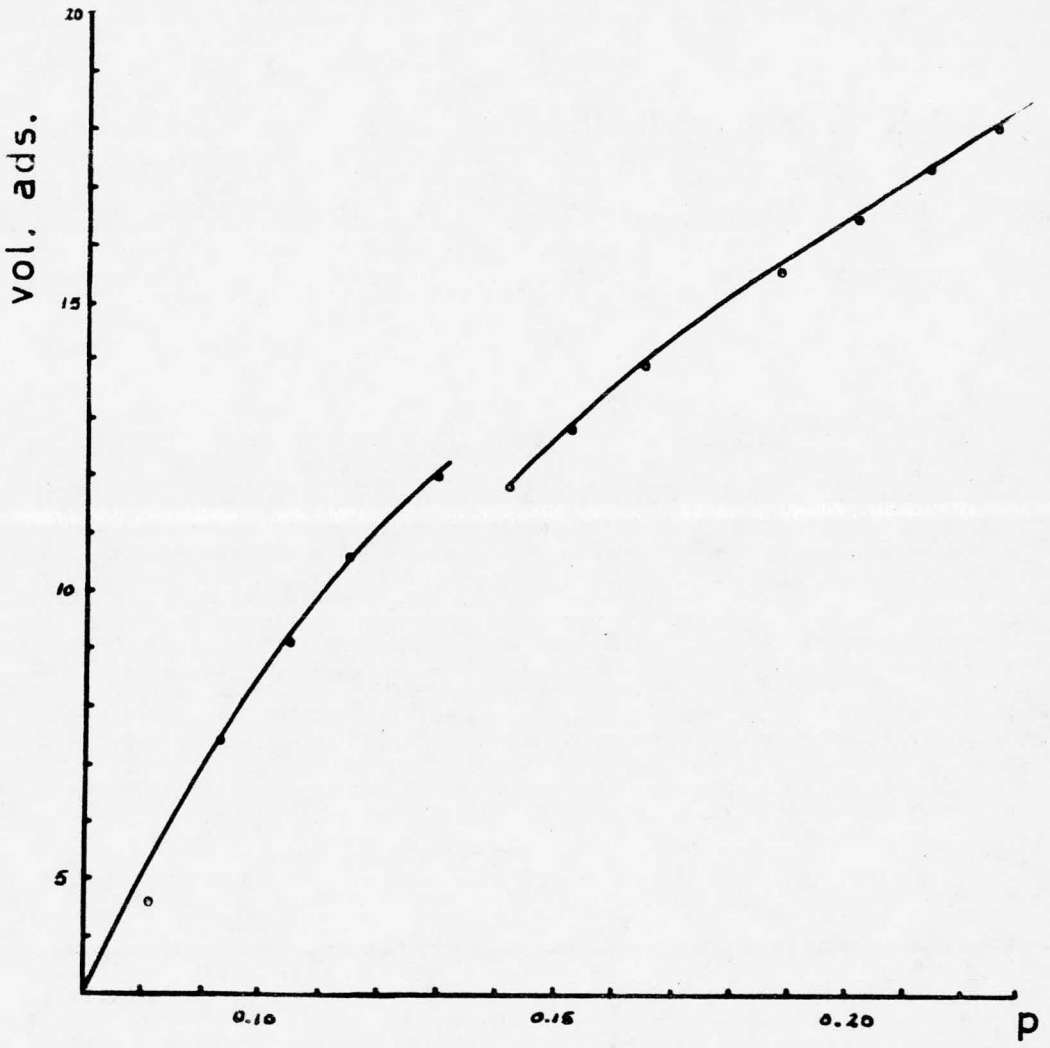


FIGURA 5.23 CO. 100°C. 27 % Fe.

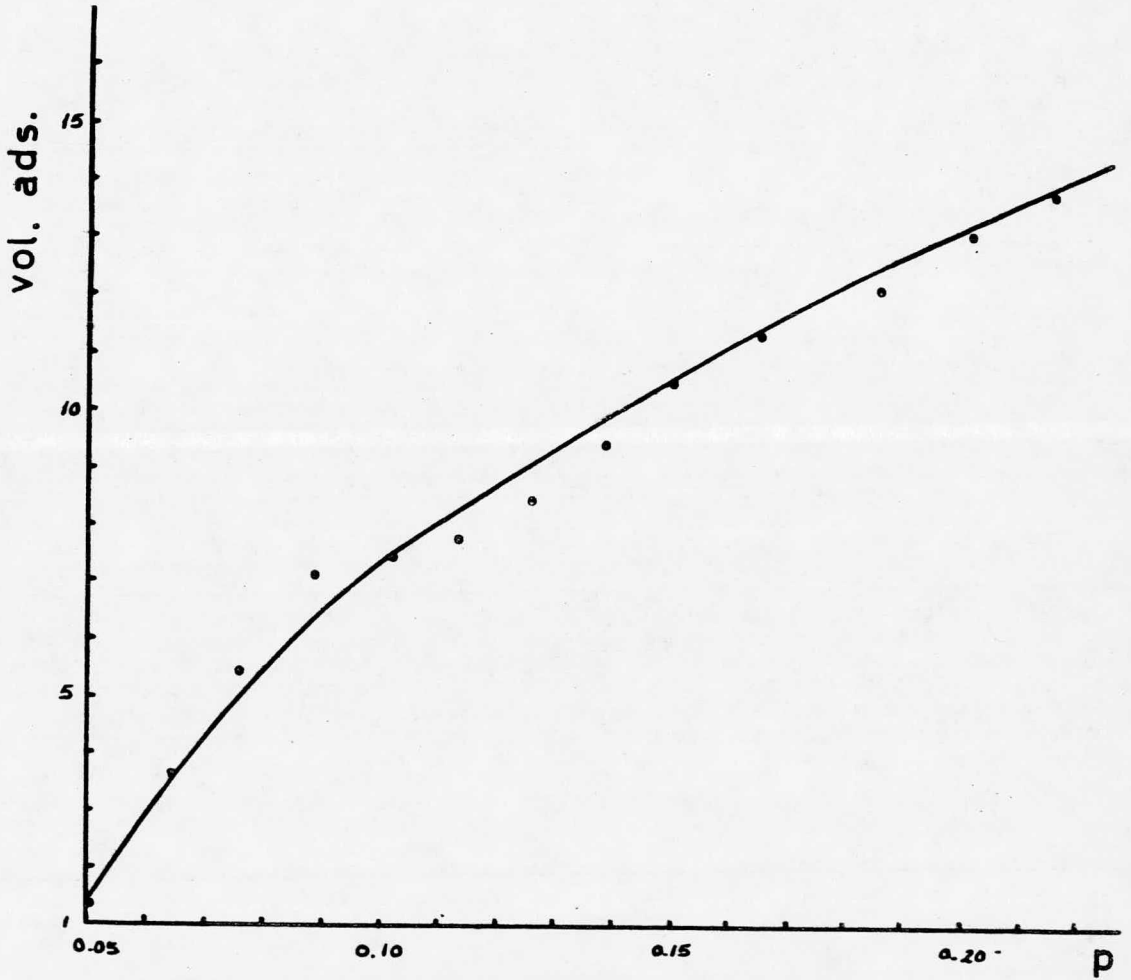


FIGURA 5.24 CO. 300 °C. 2.7 % Fe.

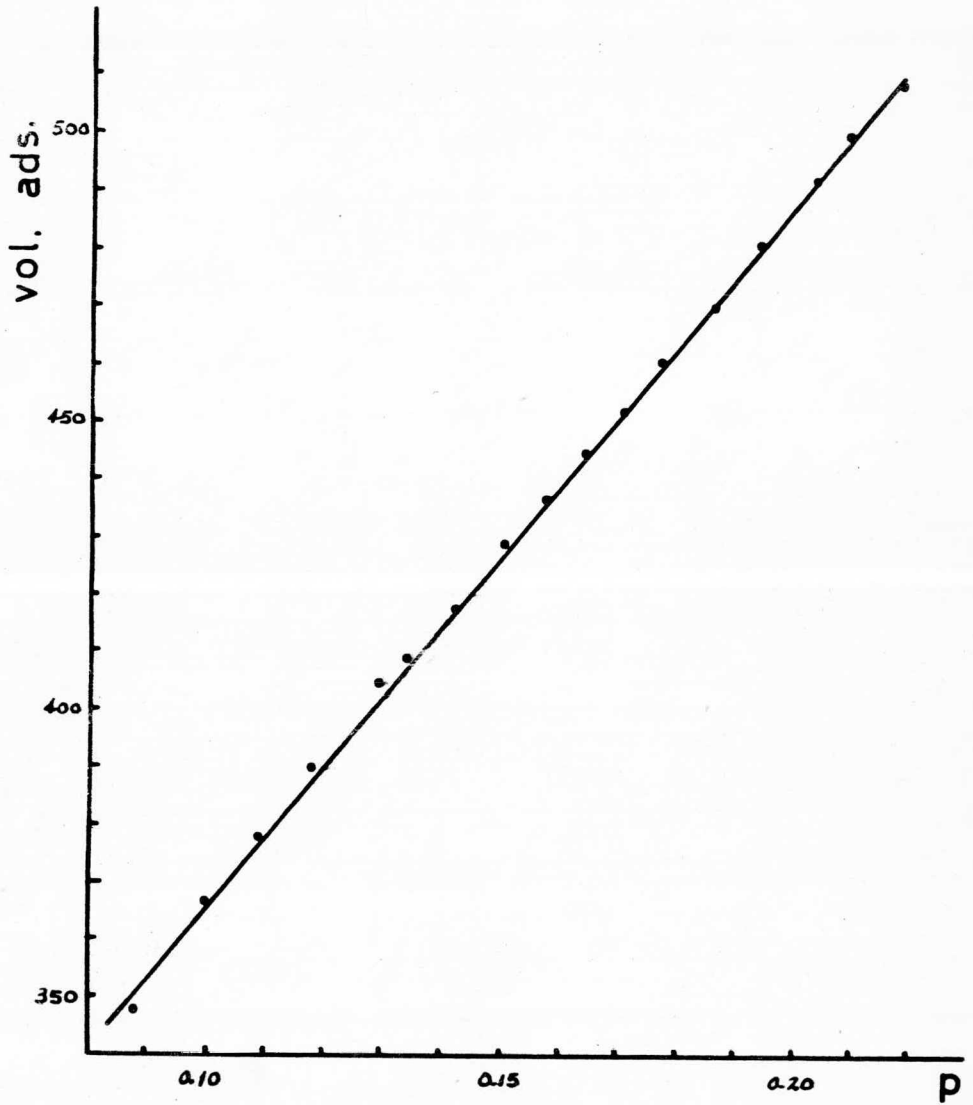


FIGURA 5.25 N<sub>2</sub> -196°C. 3% Fe.

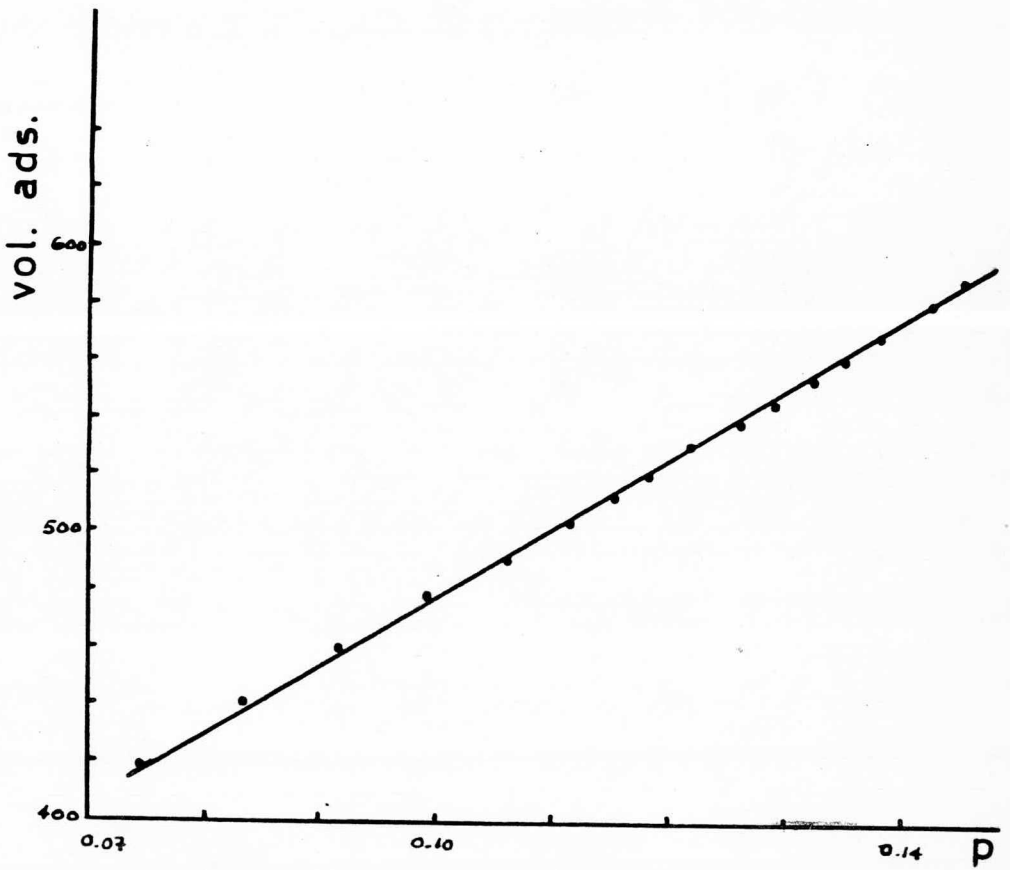


FIGURA 5.26 CO. -196°C. 3 % Fe.

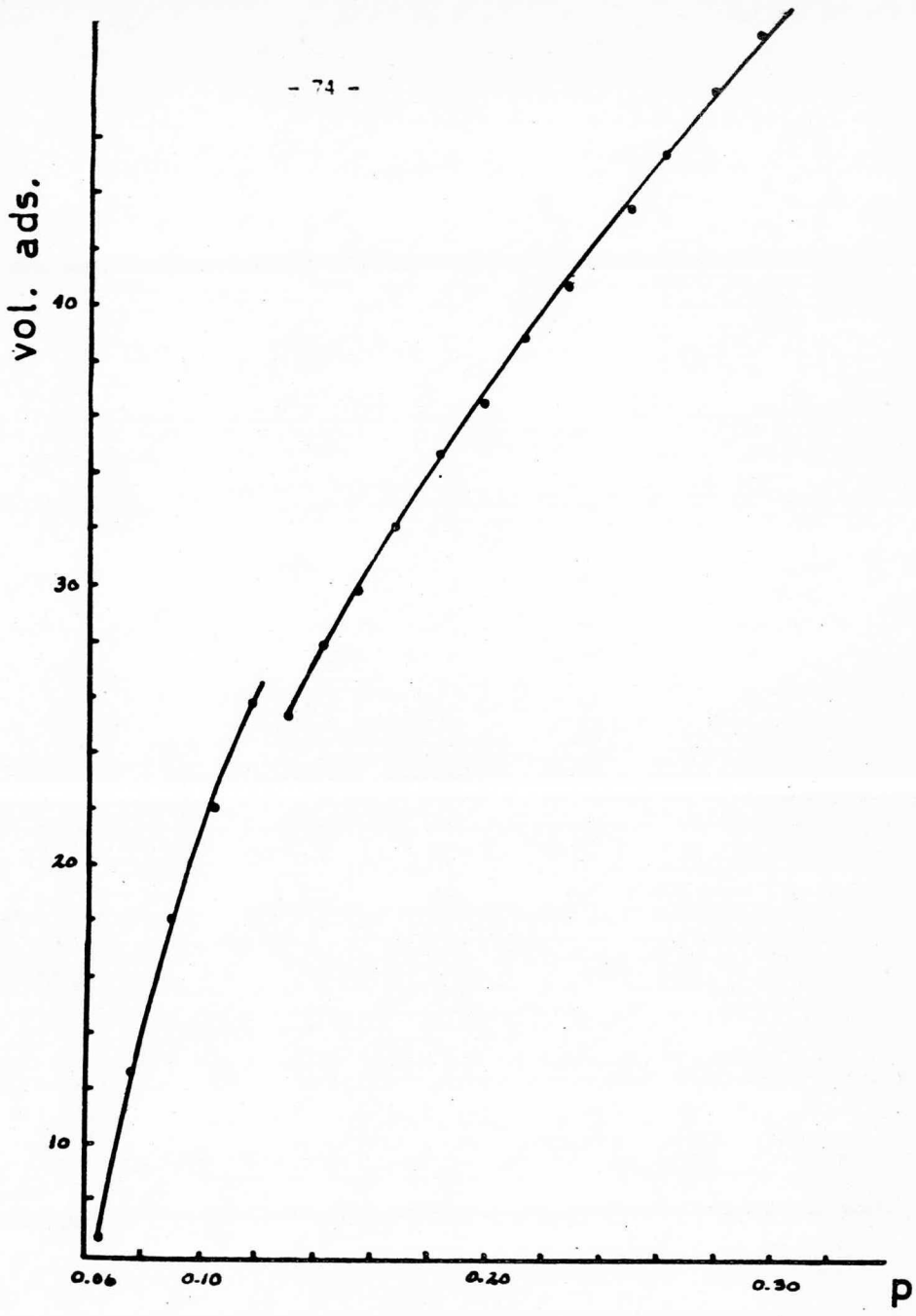


FIGURA 5.27 CO. -90°C. 3 % Fe.



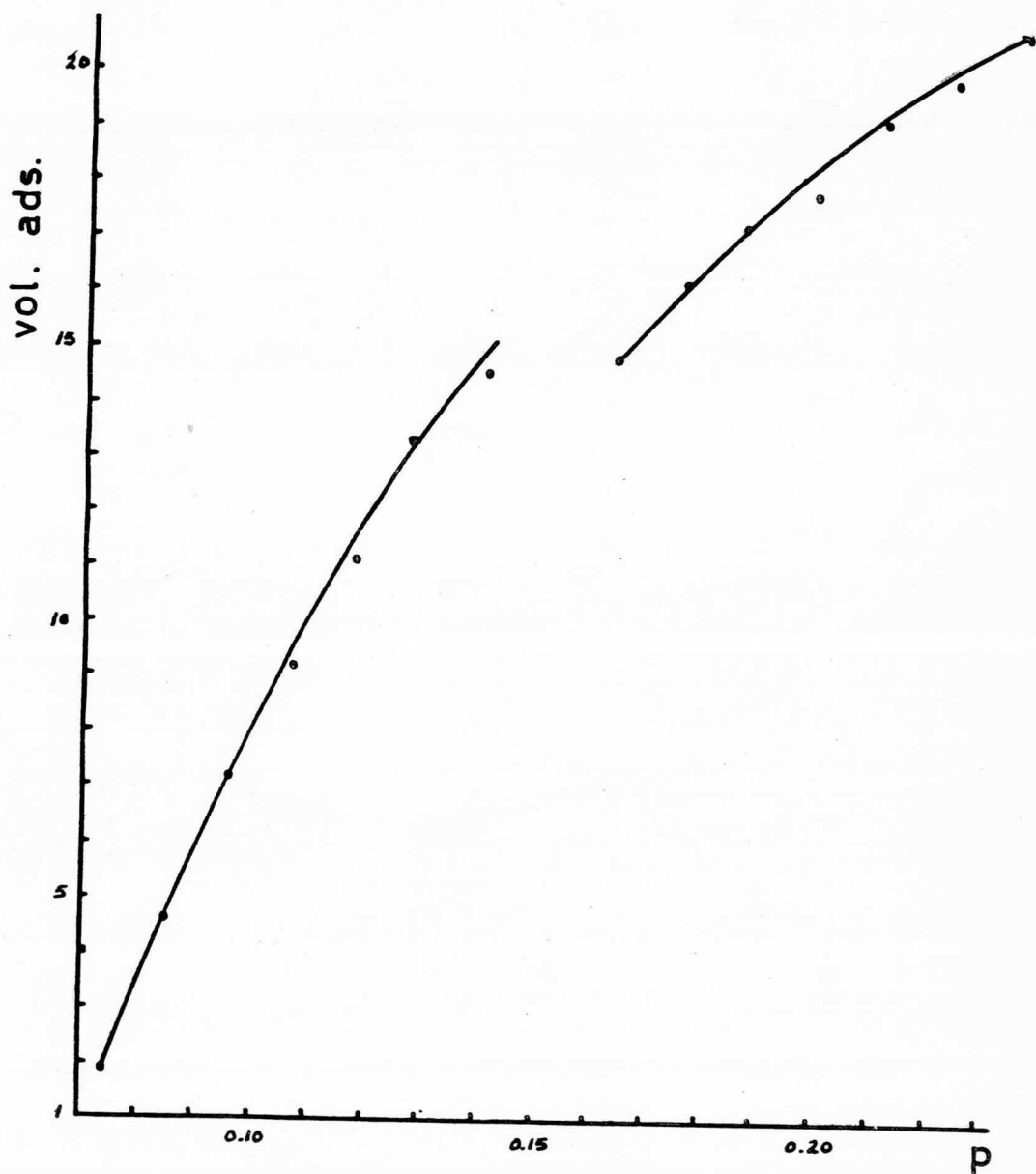


FIGURA 5.28 CO. 0°C. 3% Fe.

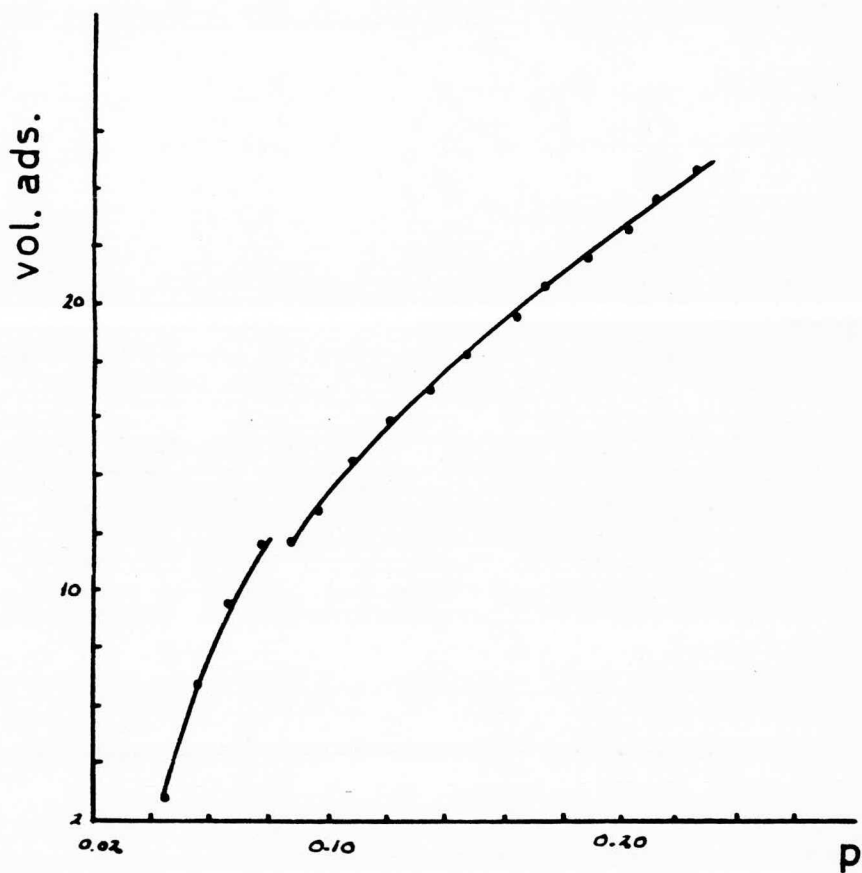


FIGURA 5.29 CO. 100 °C. 3 % Fe.

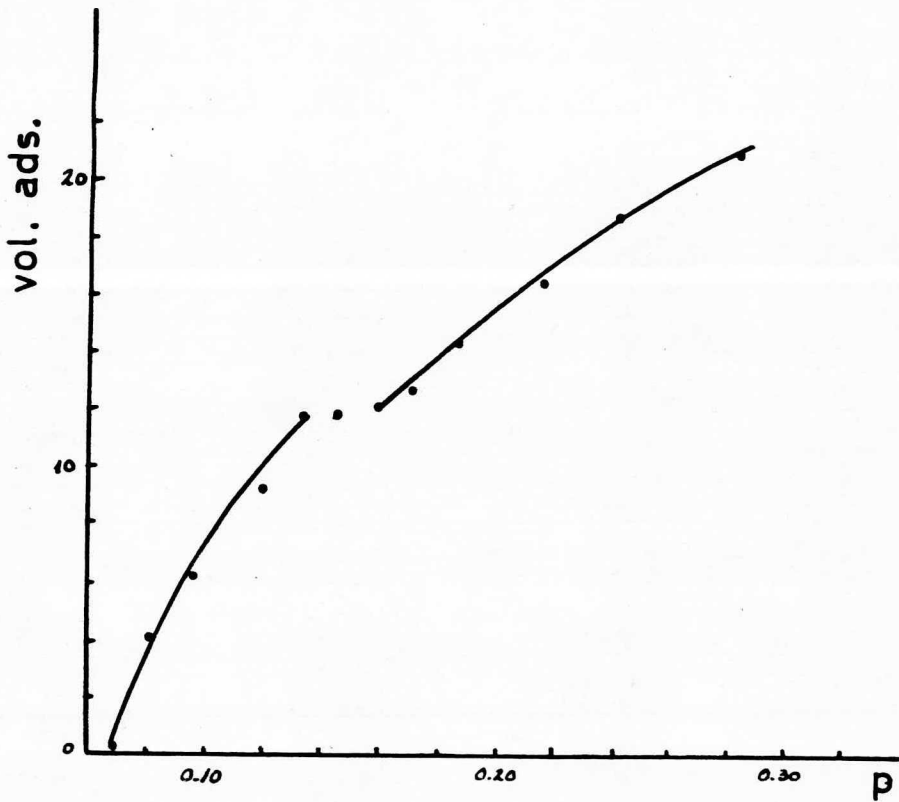


FIGURA 5.30 CO<sub>2</sub>, 300 °C. 3 % Fe.

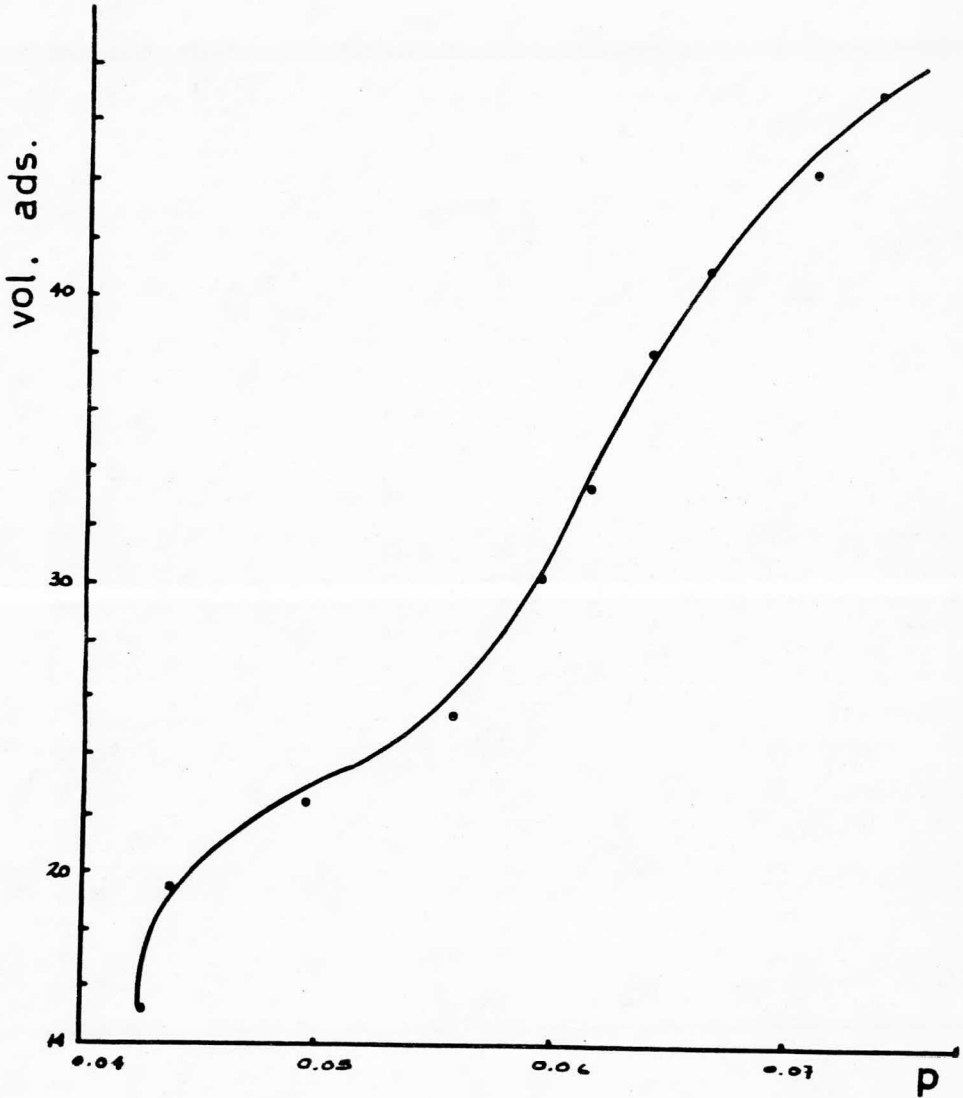


FIGURA 5.31 SO<sub>2</sub> . 300 °C. 2 % Fe.

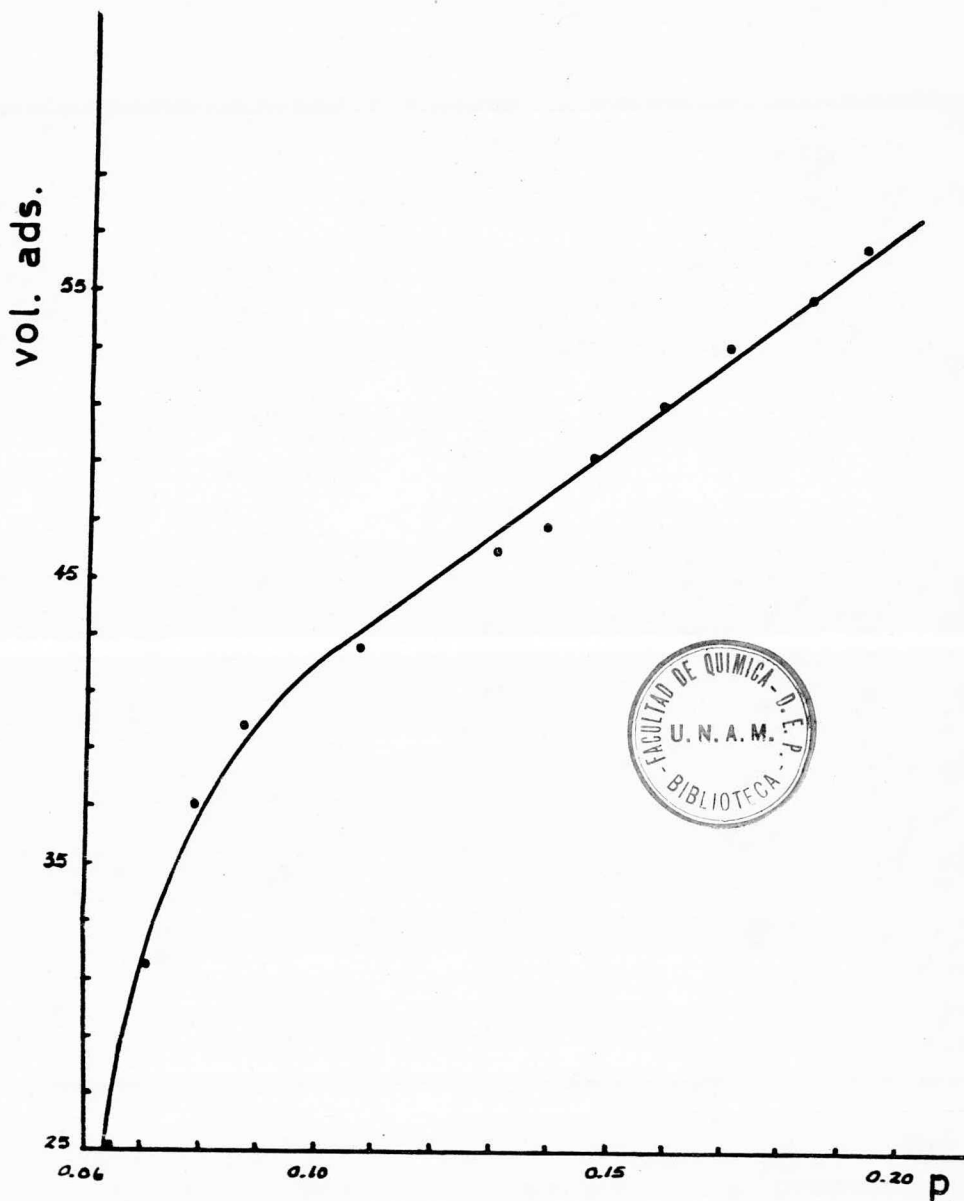


FIGURA 5.32 SO<sub>2</sub> . 300 °C. 2.3 % Fe.

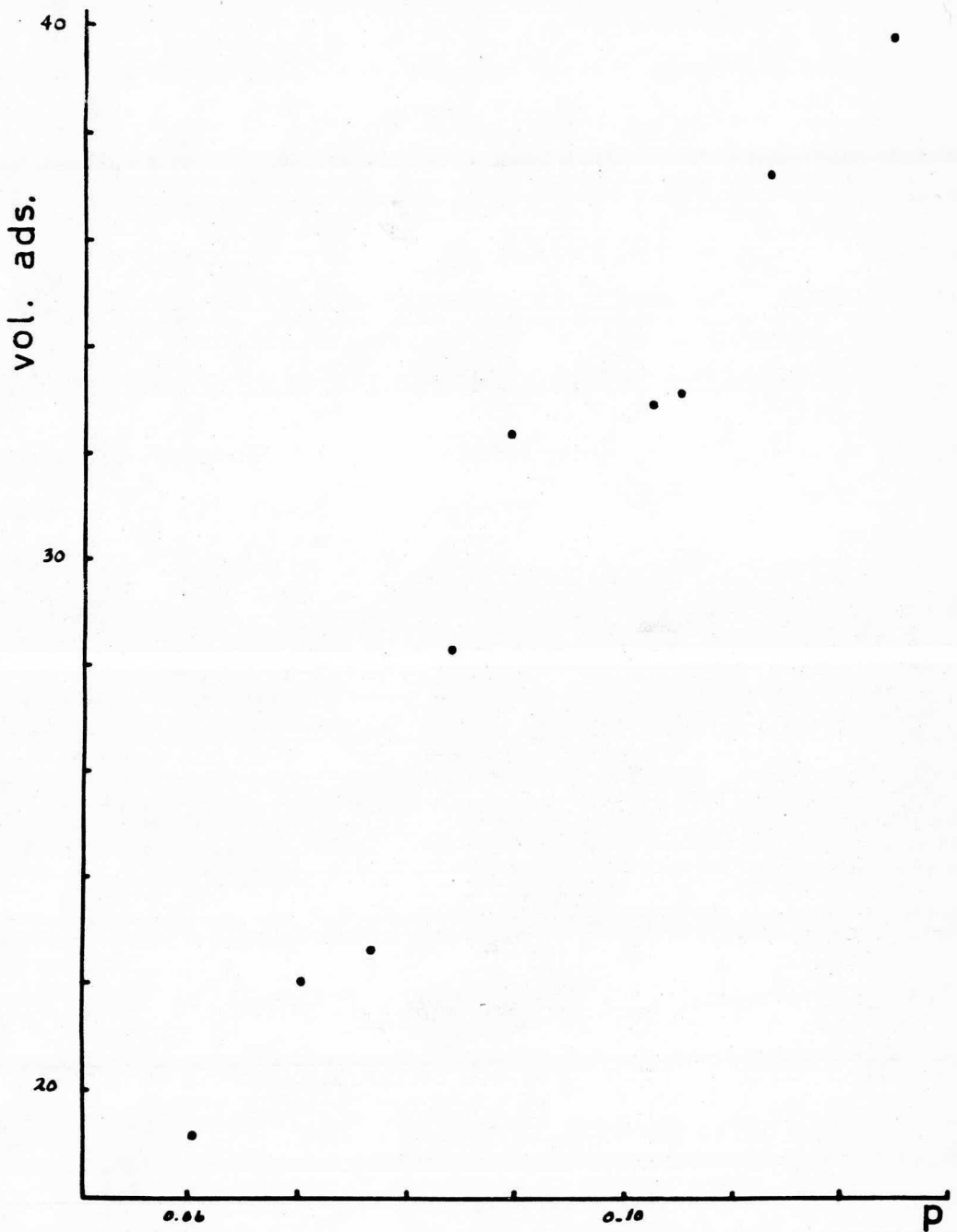


FIGURA 5.33 SO<sub>2</sub> .300°C. 2.5 % Fe.

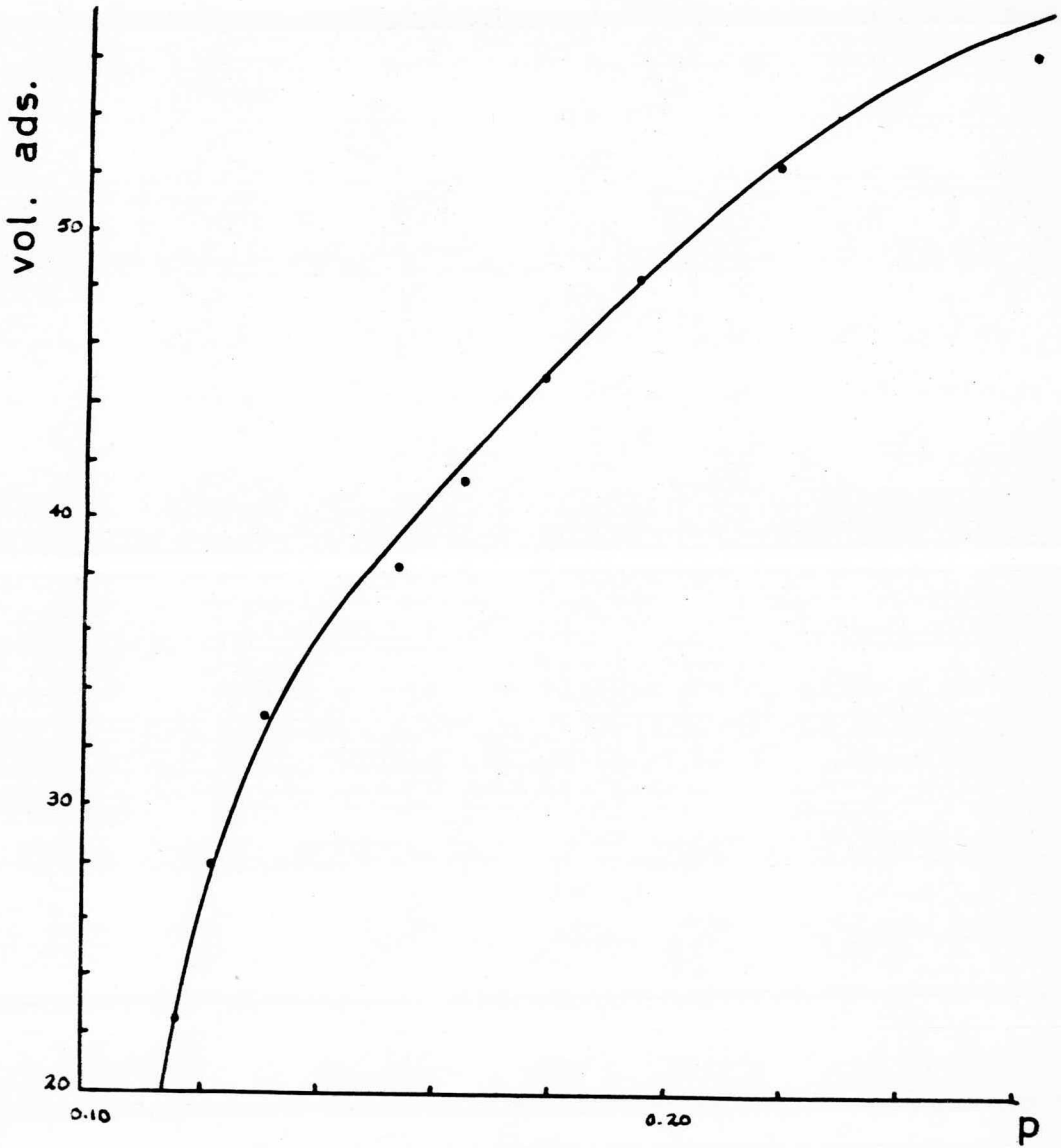


FIGURA 5.34 SO<sub>2</sub> .300°C. 2.7% Fe.

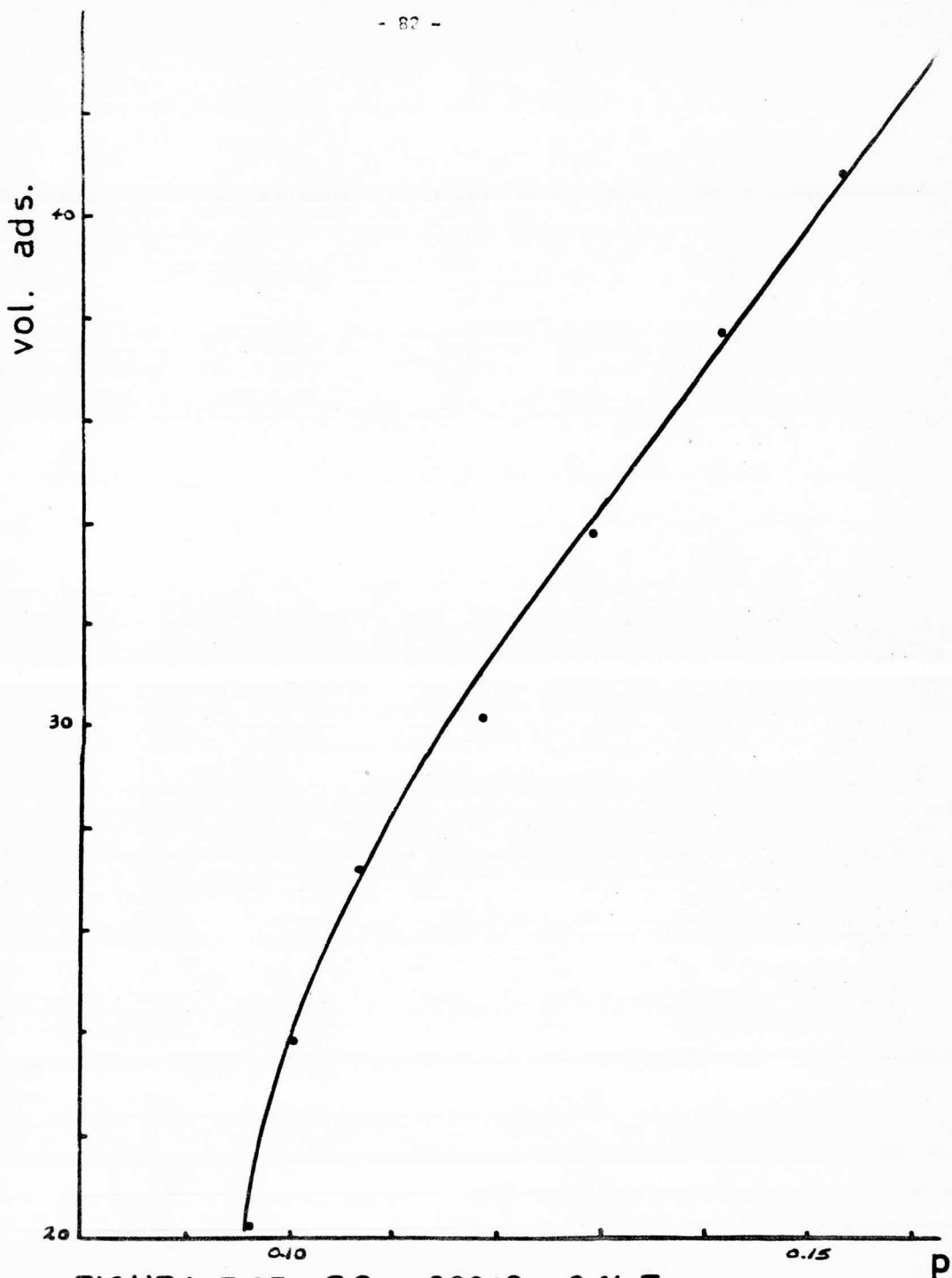


FIGURA 5.35 SO<sub>2</sub> . 300°C. 3 % Fe.



## CAPTULO VI.

### DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Es obvio que el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo, debe hacerse sin perder de vista las limitaciones de disponibilidad de equipo, que tuvieron que sortearse a lo largo del trabajo. -- Lo anterior es especialmente significativo en el caso de los experimentos concernientes a adsorción química, en donde es bien conocida la importancia de trabajar con muestras de adsorbente extremadamente limpias de cualquier impureza que pudiera encontrarse adsorbida sobre la superficie; dada la influencia que estas tienen tanto en la cinética como en el equilibrio.

Por otro lado también es conocida la sofisticación del equipo necesario para evitar la presencia de tales impurezas; sofisticación no disponible en la realización de este estudio.

Por tanto el análisis que se haga de los resultados presentados en el capítulo anterior, deberá ser de un carácter mas cualitativo que cuantitativo.

#### VI.1 MEDICION DE AREAS SUPERFICIALES.

Como se puede observar de los valores reportados para las áreas superficiales (41,49,58,59) determinados por el método de B.E.T., usando nitrógeno como adsorbato, se nota una disminución en el valor de dicha área después de depositar el hierro sobre el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Lo cual puede explicarse, por una parte debido a la oclusión de los microporos de menor tamaño existentes en el soporte; y por otro lado, a la no muy buena dispersión del compuesto férrico sobre el soporte, inherente al método de preparación usado.

Sin embargo, los valores numéricos para estas áreas están en el rango de aceptabilidad para este catalizador.

## VI.2 ADSORCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO.

Como era de esperarse, se encontró que las isotermas de adsorción para monóxido de carbono sobre el catalizador de una composición dada, se desplazan hacia abajo al incrementar la temperatura de adsorción, hasta un cierto valor, debido principalmente a que a bajas temperaturas (menores de la temperatura crítica del CO,  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) predomina la adsorción física. La adsorción química empezó a ser predominante, dentro de la sensibilidad de nuestro sistema experimental, a temperaturas mayores a  $0^{\circ}\text{C}$  encontrándose un comportamiento normal después de esta temperatura, o sea, la cantidad adsorbida aumentó en el rango de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, debido probablemente al aumento de la constante de velocidad de adsorción, disminuyendo después debido a la disminución de la constante de equilibrio.

Un rasgo interesante que se encontró en la determinación de las isotermas de adsorción a temperaturas mayores a  $0^{\circ}\text{C}$  es de que a un cierto valor de la presión, dependiendo de la temperatura, disminuye aparentemente la cantidad adsorbida al aumentar la presión, para después seguir nuevamente un comportamiento normal (Figs. 5.1 a 5.30). Esto resulta muy difícil de explicar debido al error experimental inherente a este

estudio. Sin embargo, la persistencia de tal fenómeno a lo largo de la experimentación amerita, aunque sea, aventurar una posible explicación.

Por un lado, ya se mencionó que el nivel de impurezas adsorbidas en las muestras originales debe de ser alto debido a las presiones de evacuación que se emplearon. Es posible pensar, que bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, estas impurezas pudieran ser adsorbidas en una cierta proporción, lo que daría lugar a un ligero aumento en la presión del sistema, explicándose así, la discontinuidad observada en las isothermas.

Por otro lado, se sabe que a ciertas temperaturas (7,23,29, 49,56) el CO es capaz de reducir al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formando  $\text{CO}_2$ . Si en un momento dado el  $\text{CO}_2$  formado sobre la superficie del catalizador se desorbera, lo cual debe ocurrir ya que la adsorción del  $\text{SO}_2$  sobre fierro es menos fuerte que la de CO, anulando el efecto de la adsorción del CO que se está llevando a cabo, deberá notarse otra vez, un aumento en la presión del sistema, lo cual explicaría en cierta forma la discontinuidad ya mencionada.

Es claro que para dilucidar completamente esta duda, se requiere realizar experimentación, por una parte, con muestras con mayor grado de pureza, y además, estudiar separadamente la reducción de óxido férrico con CO; y por otro lado, la adsorción y desorción de  $\text{CO}_2$  sobre catalizadores de fierro-alúmina.

Otra de las consecuencias de la incertidumbre con la experimentación, es de que al tratar de ajustar los datos experimentales en los casos en los que ocurría adsorción química, con alguno de los tipos

de isotermas mencionados en el capítulo II, aún cuando la correlación fuera aceptable, los valores de algunas de las constantes que aparecen en cada tipo de ecuación resultaban sin ningún significado físico, lo cual impidió calcular el área activa para la adsorción de CO en las muestras de catalizador.

### VI.3 ADSORCION DE DIOXIDO DE AZUFRE.

Como se mencionó en el Cap. anterior, se determinaron las isotermas de adsorción correspondientes al sistema  $\text{SO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esto se realizó únicamente a 300 °C para cada composición de catalizador - - (Figs. 5.31 a 5.35). El objeto de esto fué arrojar alguna conclusión sobre la selectividad de la adsorción tanto del CO como del  $\text{SO}_2$  sobre mezclas  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ya que la información reportada en la literatura es un tanto contradictoria al respecto (9,38 y 2,12,22,37,39).

De los resultados obtenidos puede observarse fácilmente que la cantidad de  $\text{SO}_2$  adsorbida con respecto a la de CO bajo las mismas condiciones de experimentación, es apreciablemente mayor, lo cual nos lleva a concluir, dentro de la validéz de nuestros resultados, que mientras el CO se adsorbe selectivamente sobre el óxido férrico, el  $\text{SO}_2$  se adsorbe sobre ambos componentes de la muestra.

### VI.4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Del presente estudio se puede concluir lo siguiente:

- a) La adsorción química de CO empieza a ser apreciable a temperaturas mayores a -90°C.

b) La adsorción de CO se lleva a cabo selectivamente sobre el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mientras que la del  $\text{SO}_2$  probablemente se realiza tanto en el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

c) A bajas temperaturas, las isotermas de adsorción de CO sobre las muestras de catalizador son representadas por líneas rectas similares a las obtenidas en el caso de adsorción de nitrógeno, lo que indica que la adsorción química es despreciable a éstas temperaturas.

d) Debido a la falta de control sobre la dispersión del  $\text{FeCl}_3$  sobre la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durante la impregnación de ésta, no se observó ninguna correlación de la cantidad adsorbida de CO con respecto al porcentaje en fierro del catalizador.

En base a la discusión de los resultados hecha anteriormente, se recomienda lo siguiente:

a) Realizar este tipo de estudios bajo condiciones de pureza de la muestra más rigurosa. Para lo cual se requieren presiones menores a  $10^{-6}$  mmHg.

b) Determinar, tanto la cinética como el grado de reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  debido a la adsorción de CO.

c) Realizar estudios de adsorción y desorción de  $\text{CO}_2$  sobre este tipo de catalizadores, para esclarecer la discontinuidad observada en las isotermas de adsorción de CO.

d) Construcción de un sistema experimental diferente al usado, lo cual se propone uno del tipo dinámico acoplado a un programador de temperaturas para realizar estudios de sorción súbita.

Dada la importancia ya discutida de estudios de adsorción en el avance del conocimiento sobre las reacciones catalítica, el valor de éste trabajo debe de analizarse no tanto en cuanto a los resultados cuantitativos obtenidos, el significado de los cuales es limitado, sino en cuanto que es de los primeros intentos, si no el primero, que se realizan en México en ésta importante área. Es lógico esperar, por la gran aplicación que tienen los estudios de adsorción química en el área de catálisis, que éstos se implementen cada vez mejor dentro de la política de desarrollo del Departamento de Ingeniería Química de esta Facultad, en su área de Catálisis. Además, ésta es un área de estudios en la que se pueden utilizar facilidades del tipo existentes en otros departamentos, como son: el de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja, Análisis Térmico Diferencial y Microscopía Electrónica.

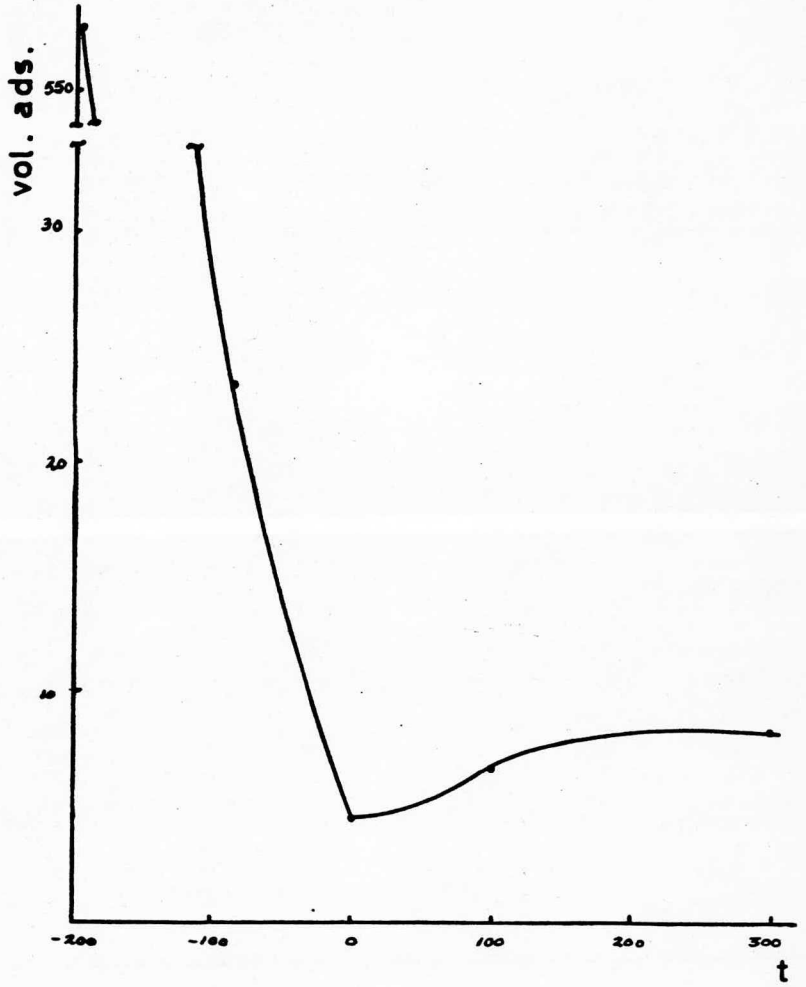


FIGURA 6.1 2 % Fe

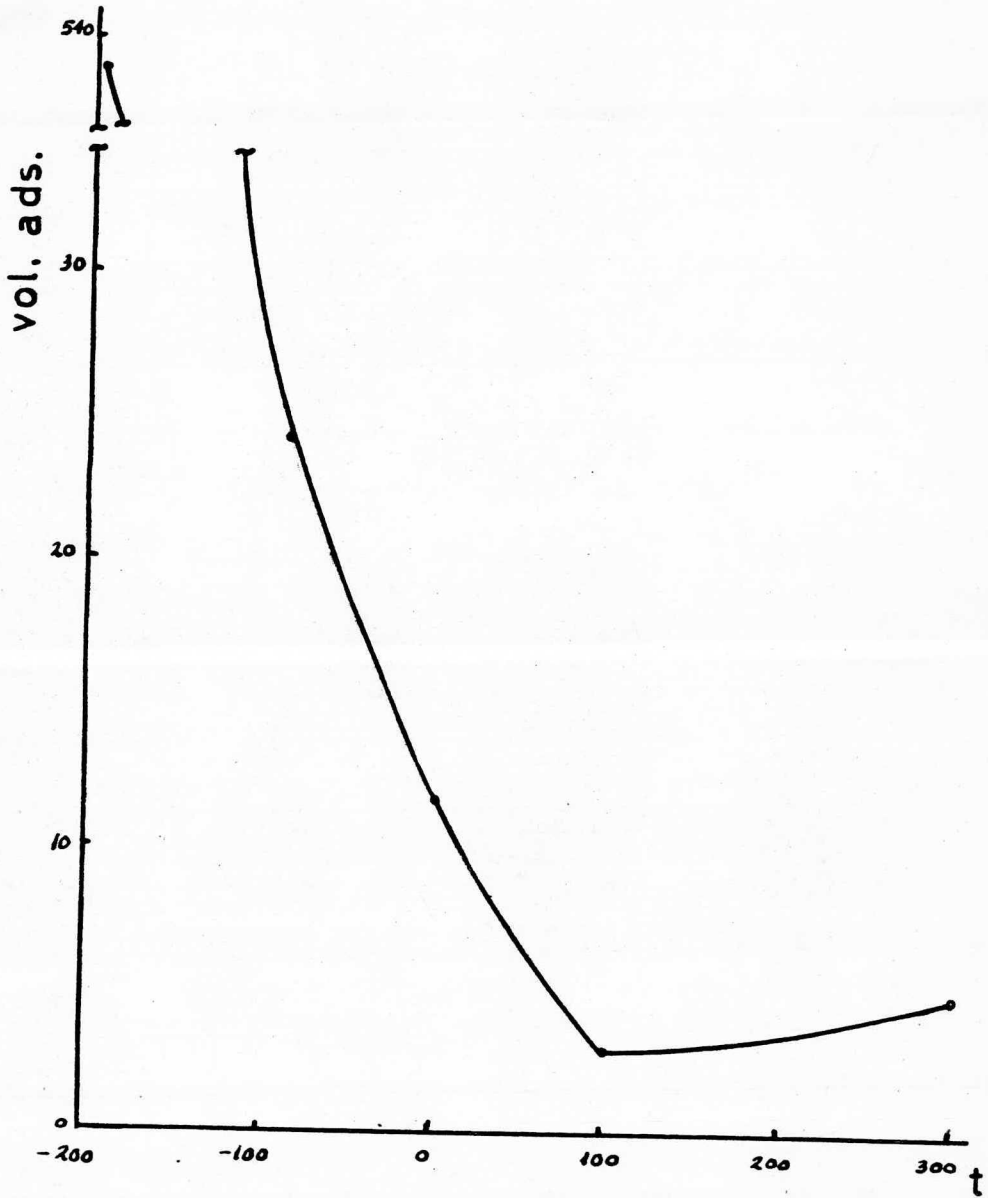


FIGURA 6.2 2.3%.Fe



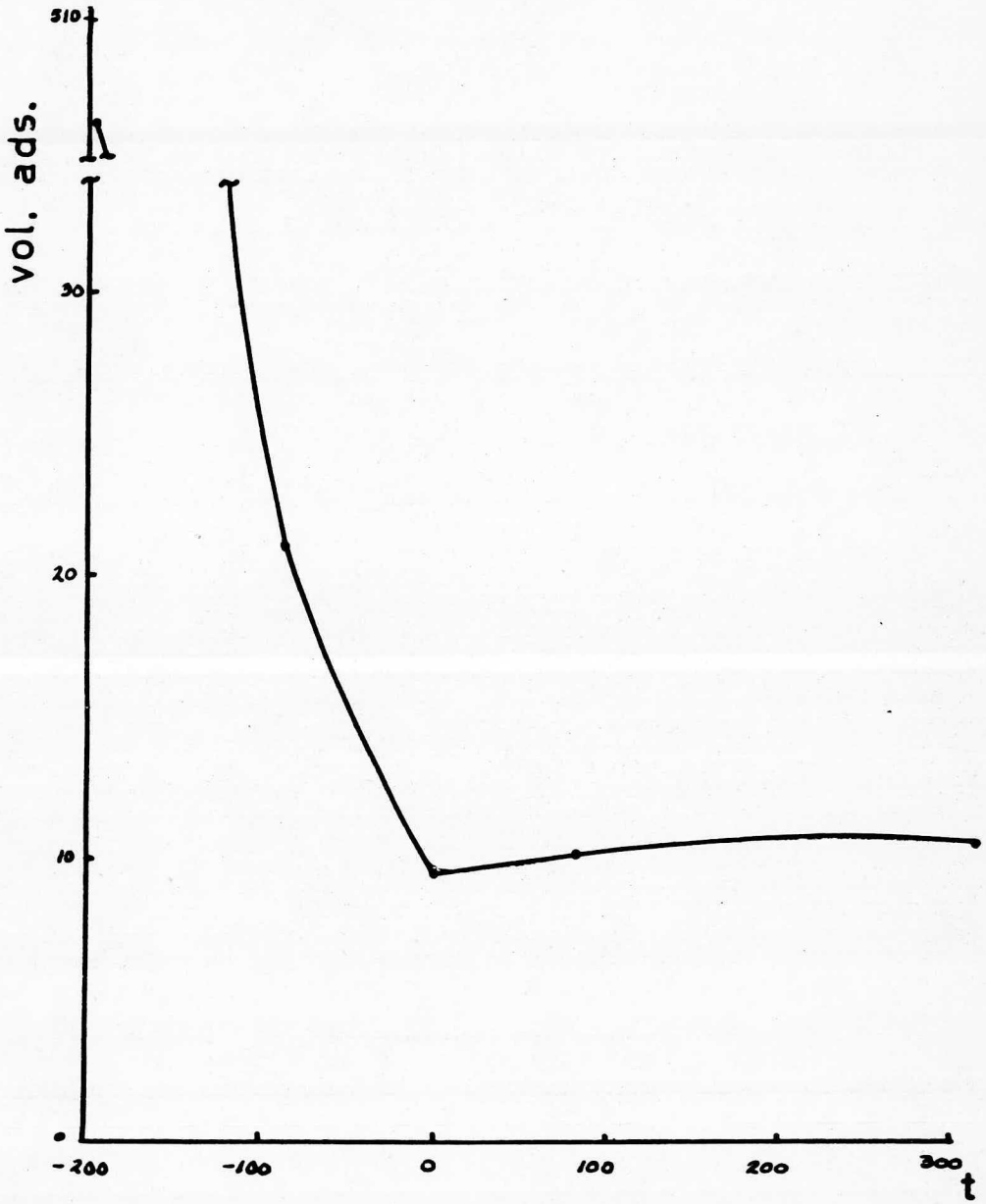


FIGURA 6.3 2.5% Fe

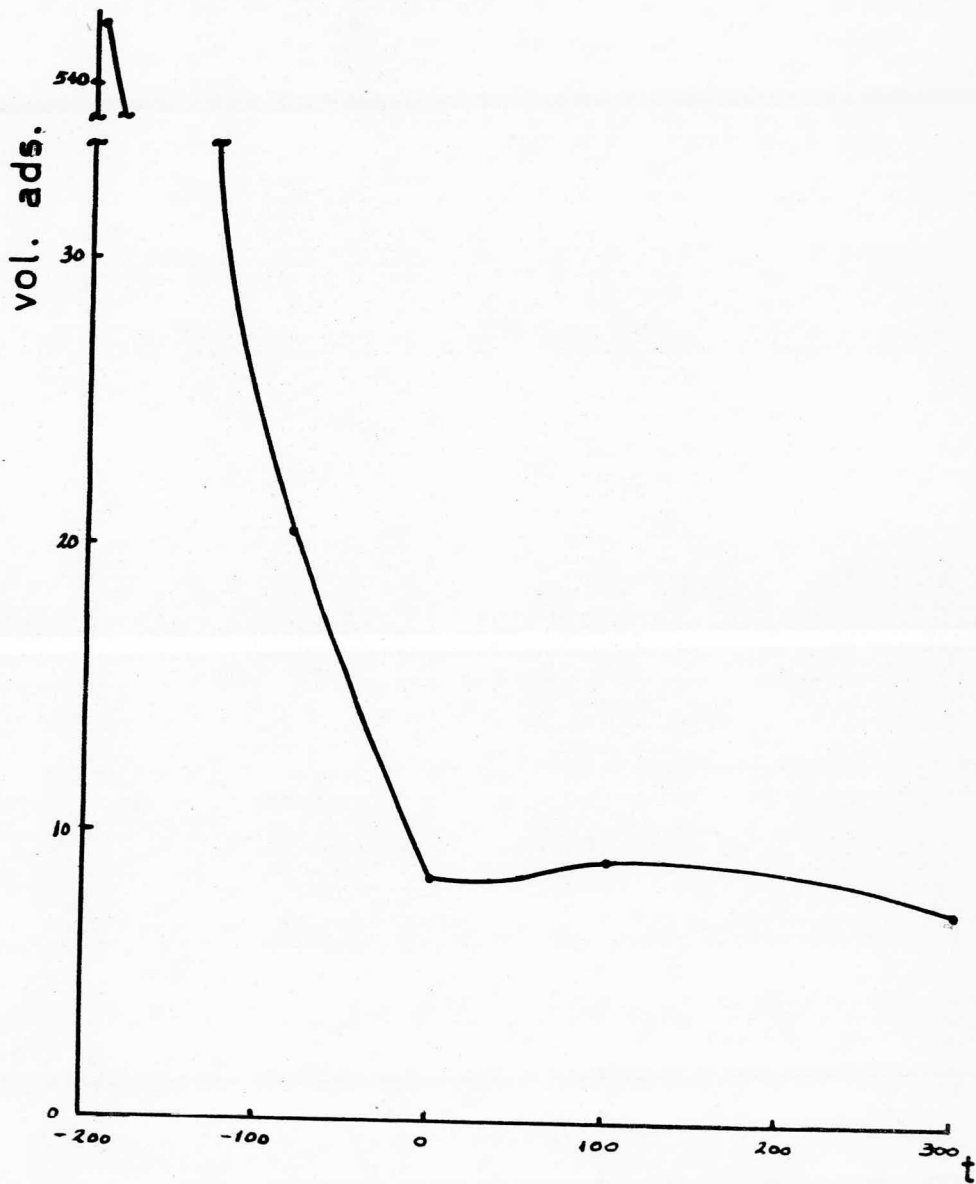


FIGURA 6.4 2.7 % Fe

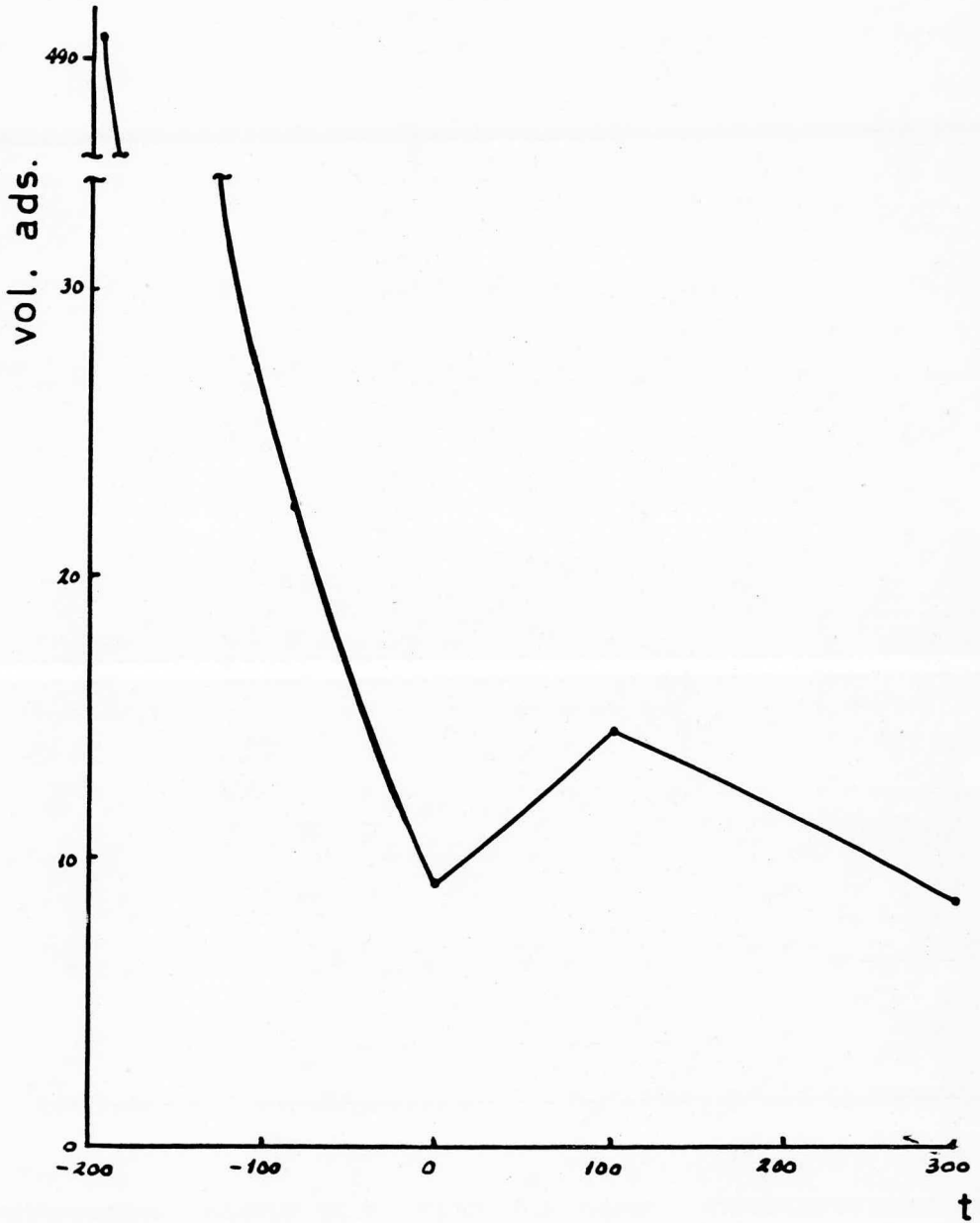


FIGURA 6.5 3% Fe

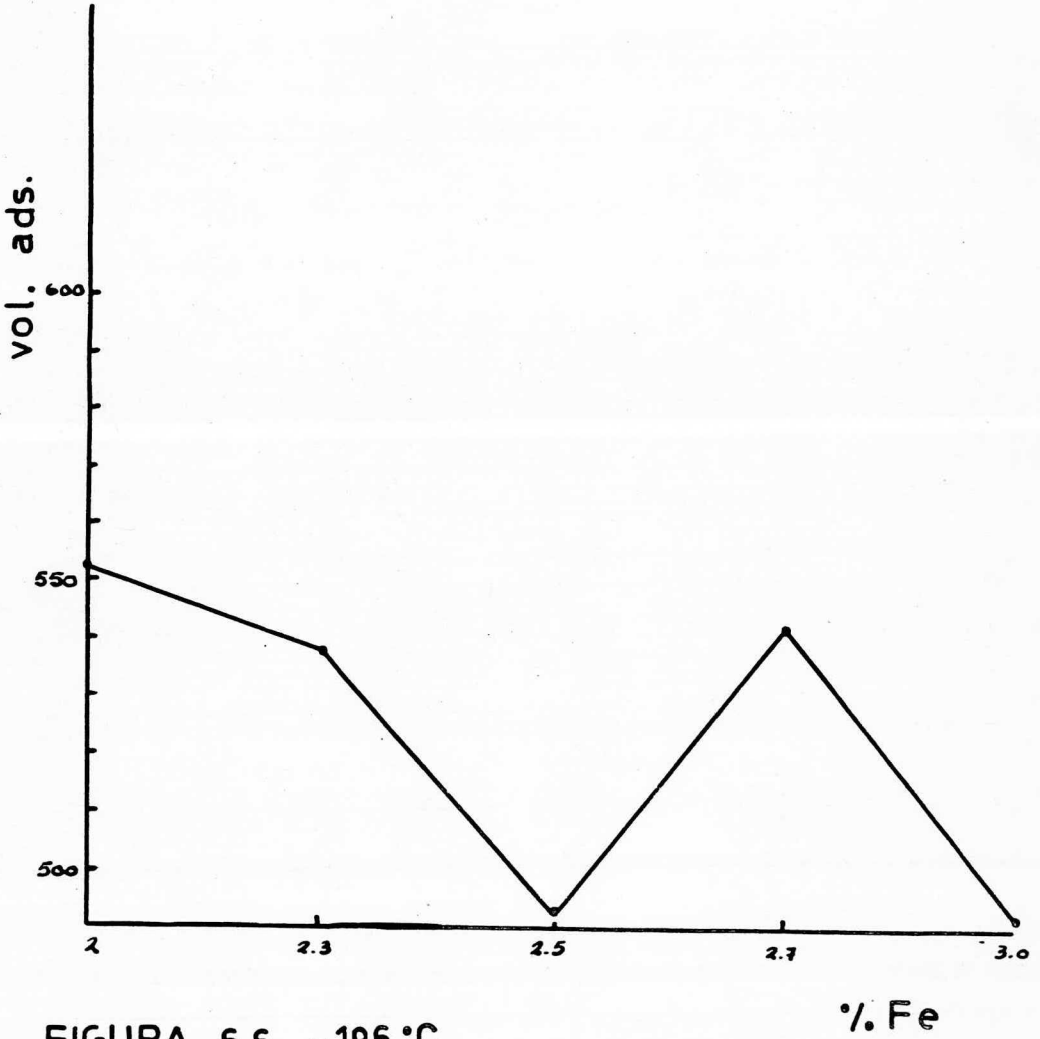


FIGURA 6.6 -196 °C

% Fe

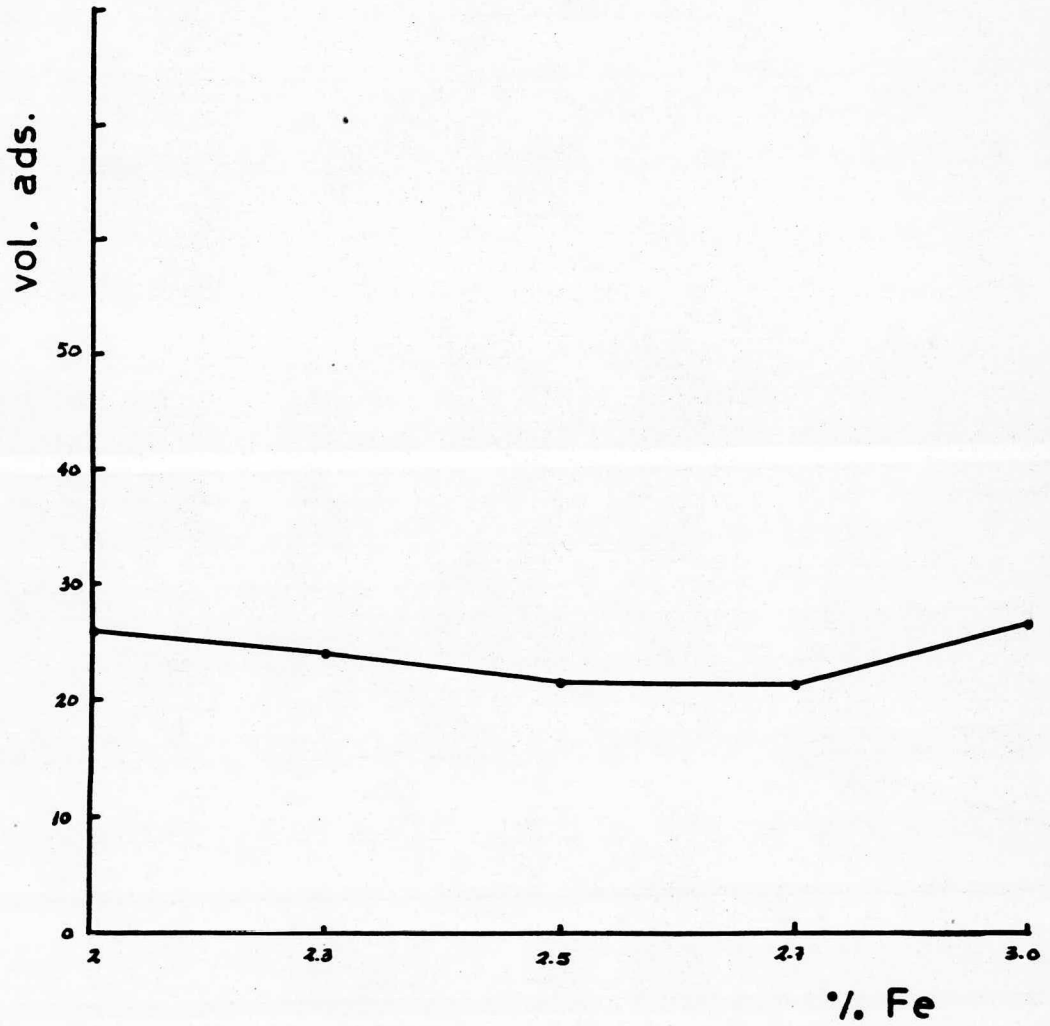


FIGURA 6.7 - 90 °C

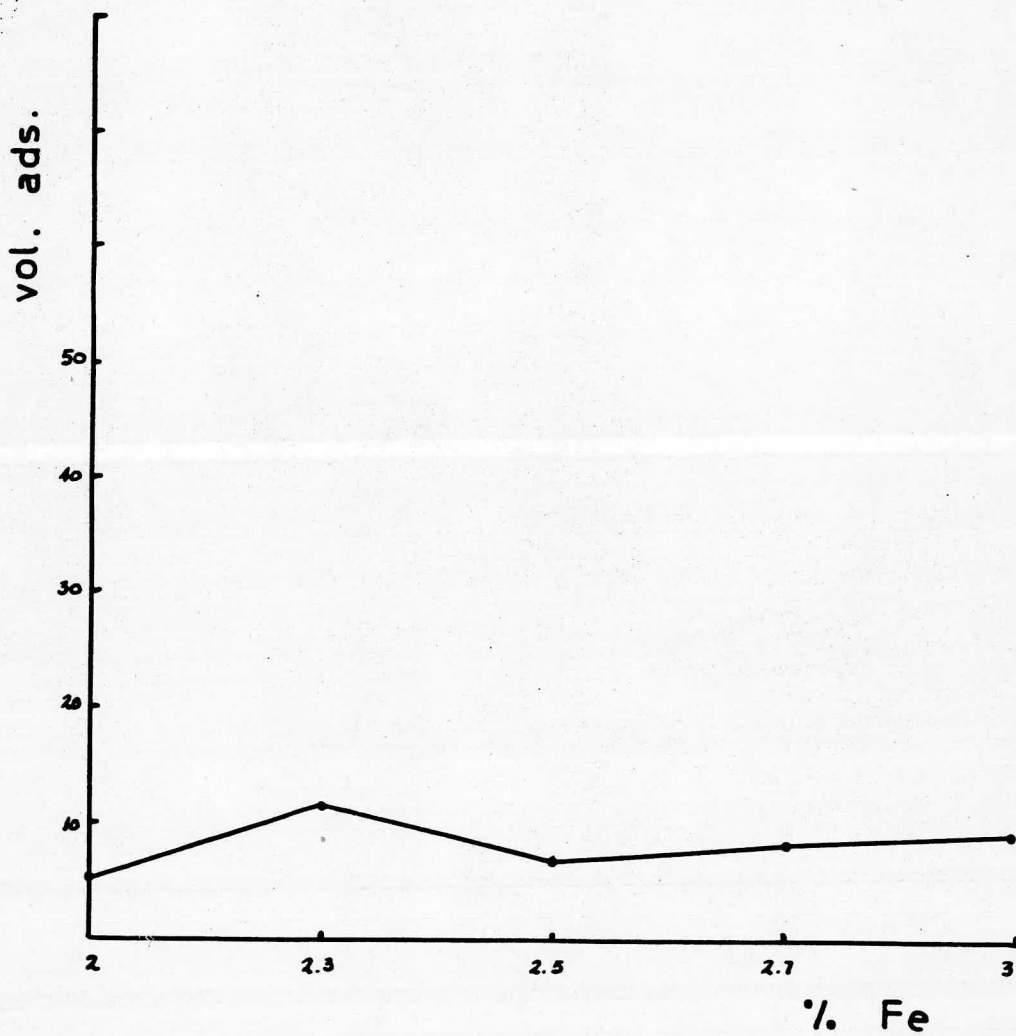


FIGURA 6.8 0°C

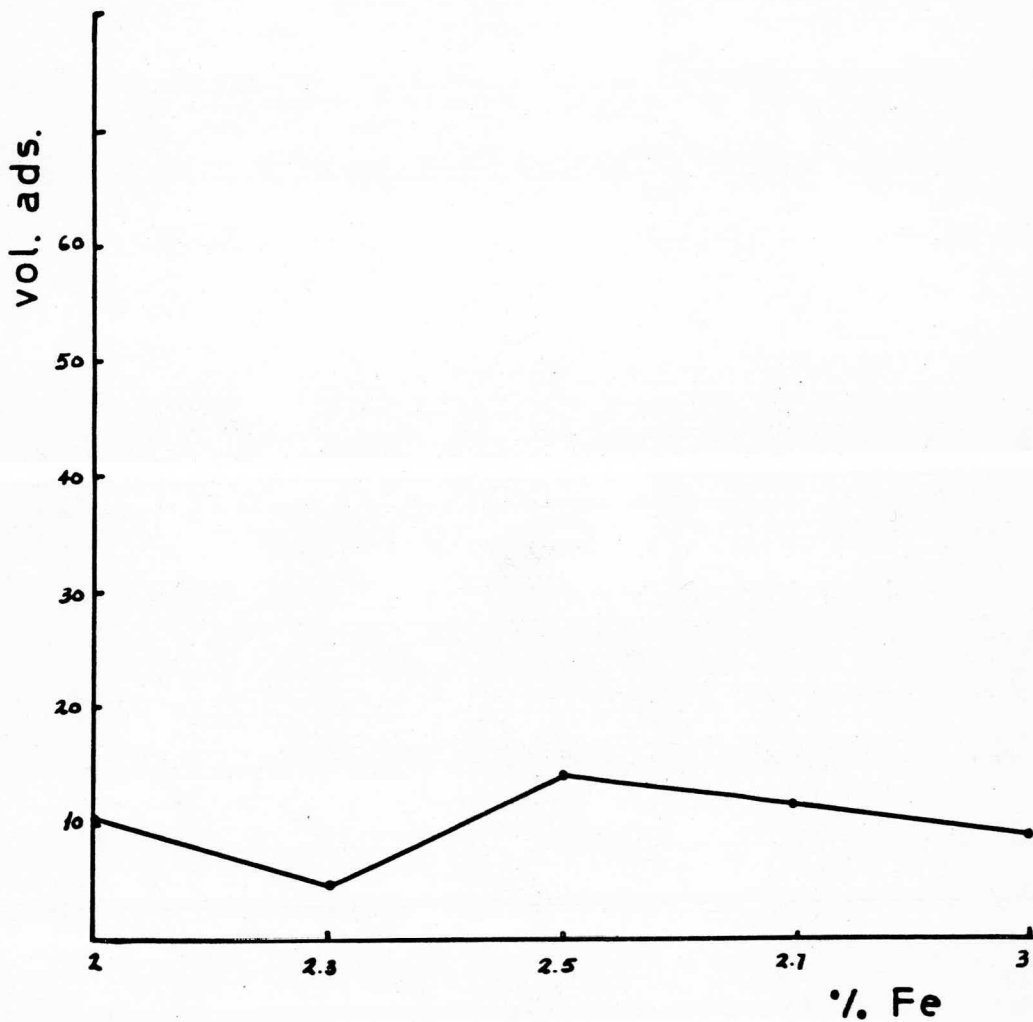


FIGURA 6.9 100 °C

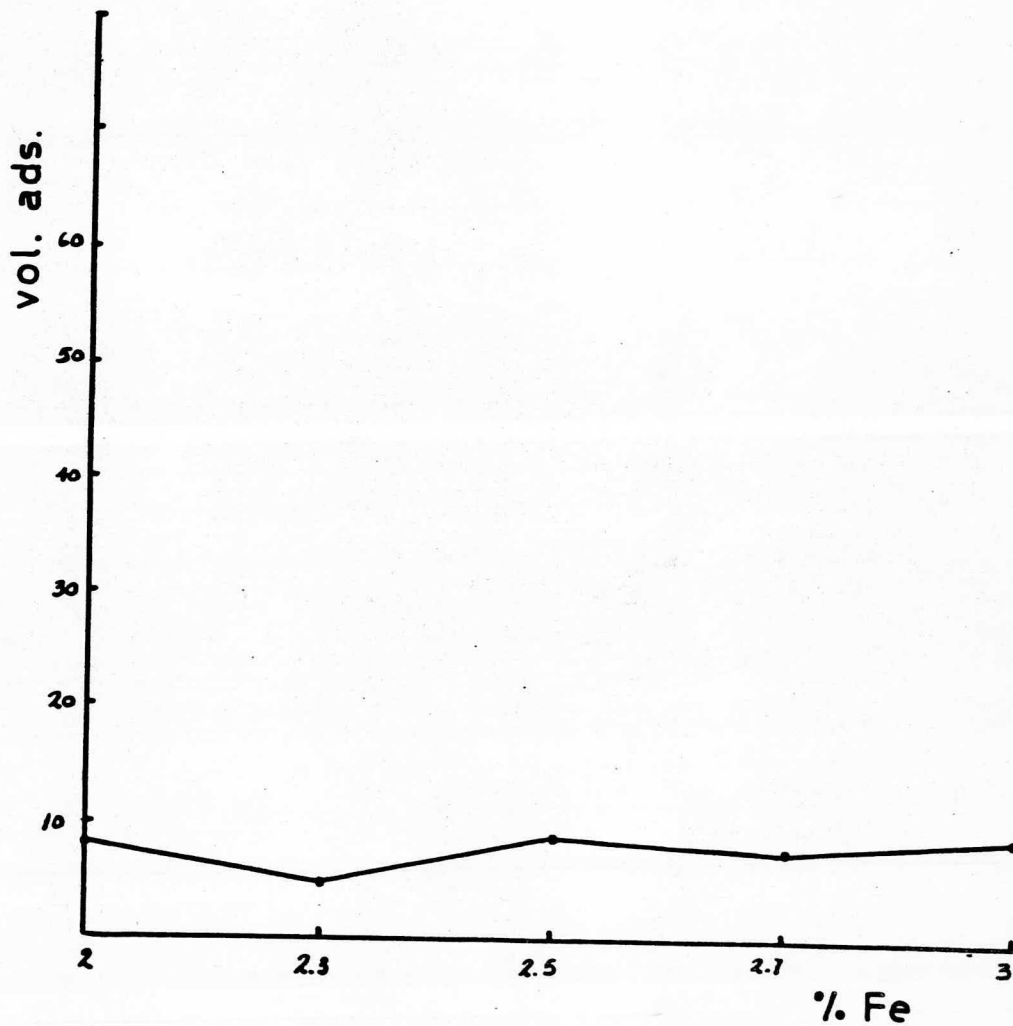


FIGURA 6.10 300 °C



APENDICE A

ESPECTROS DE INFRARROJO.

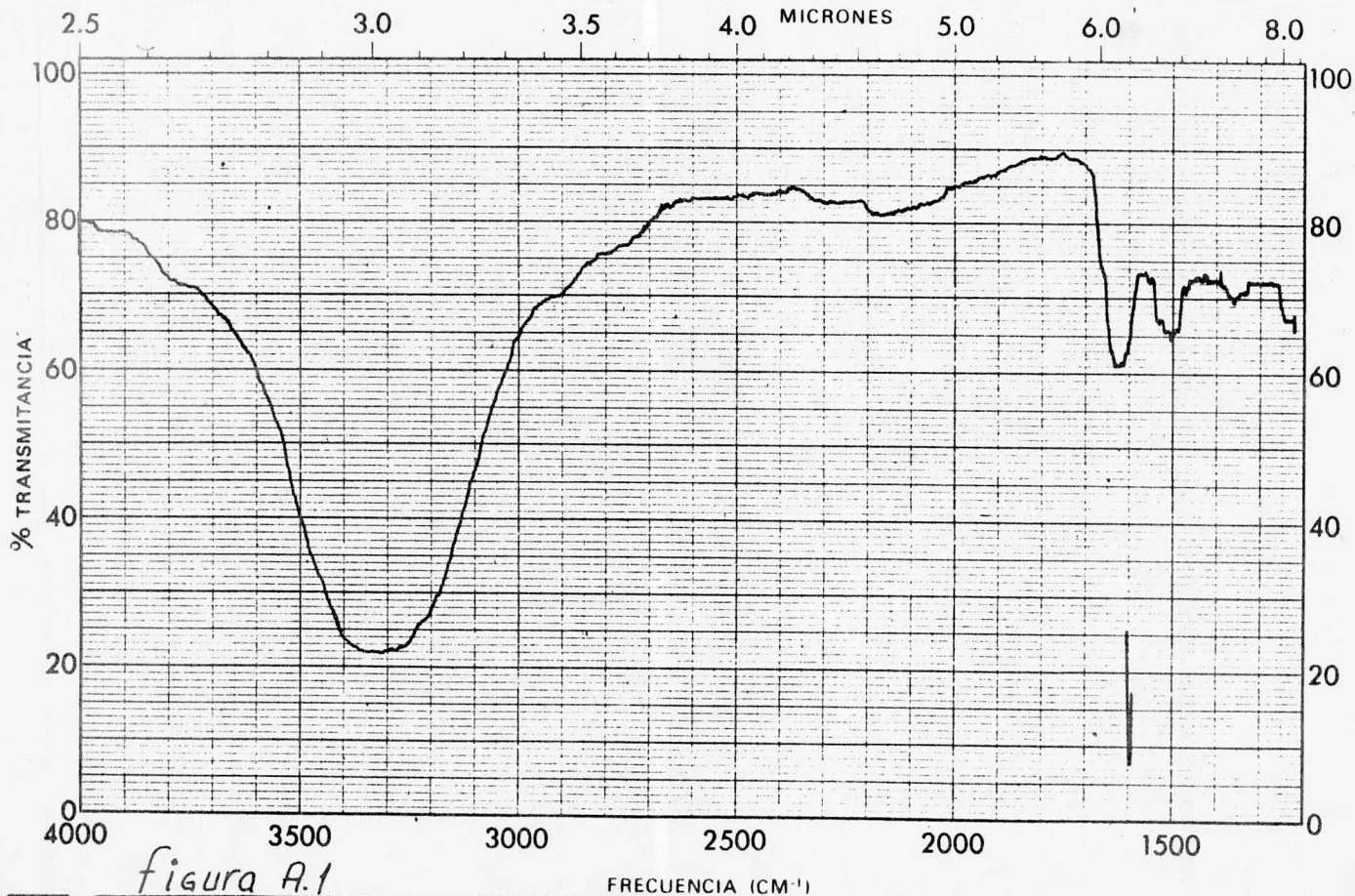


figura A.1

550

|                         |                            |                          |                       |
|-------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|
| MUESTRA <u>X-100</u>    | CURVA Nº <u>1000</u>       | VEL DE BARRIDO <u>10</u> | OPERADOR <u>10</u>    |
| ORIGEN <u>Alho 2011</u> | CONC. <u>—</u>             | RENDIJA <u>10</u>        | FECHA <u>22/12/10</u> |
| SOLVENTE <u>—</u>       | ESPESSOR DE CELDA <u>—</u> | COMENTARIOS <u>—</u>     |                       |
|                         | REFERENCIA <u>—</u>        |                          |                       |

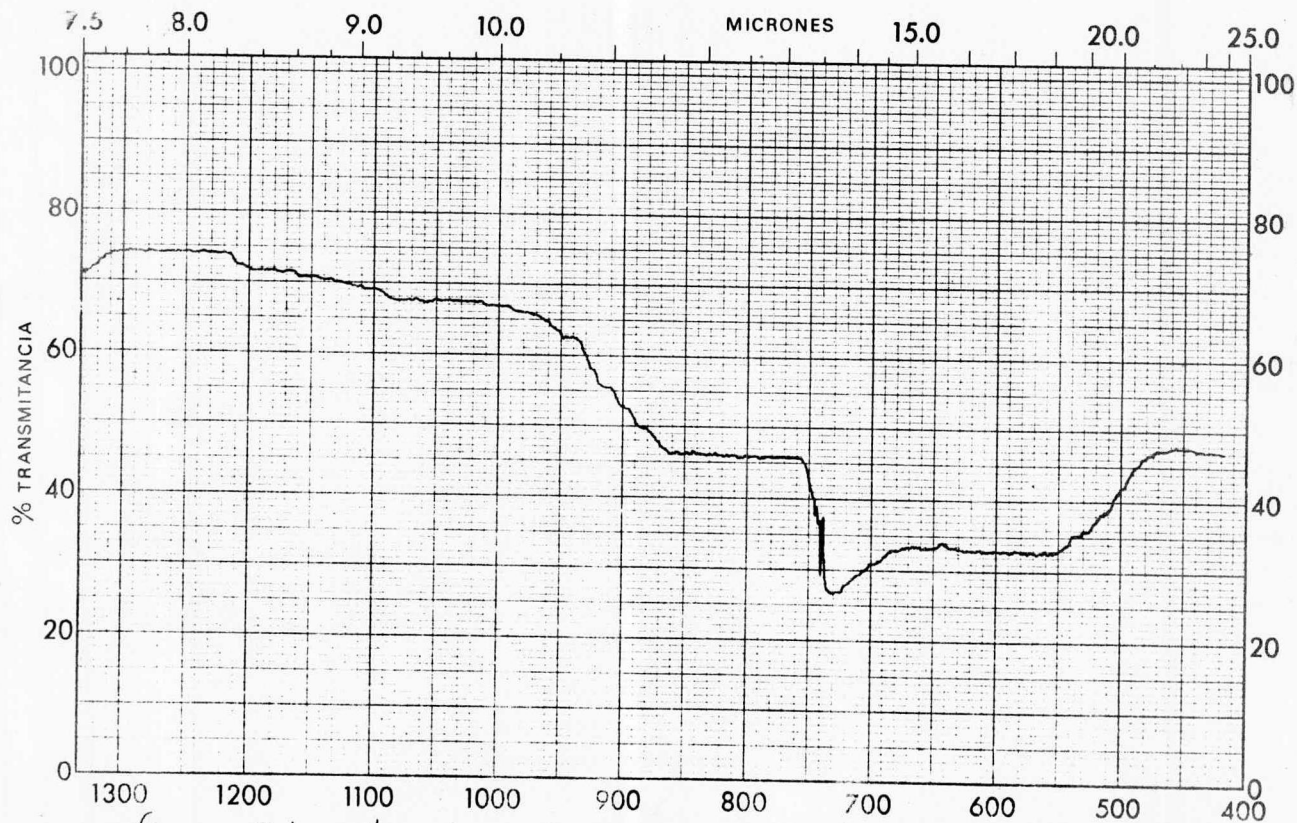


figura A.1 cont.



|  |                        |                           |                       |
|--|------------------------|---------------------------|-----------------------|
| MUESTRA <u>Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> | CURVA NO. <u>21493</u> | VEL DE BARRIDO <u>opt</u> | OPERADOR <u>dl</u>    |
| ORIGEN <u>Autin Mexico</u>                   | CONC. _____            | RENDIJA <u>1</u>          | FECHA <u>27-11-20</u> |
| SOLVENTE _____                               | ESPOSOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS _____         |                       |
|  | REFERENCIA <u>800</u>  |                           |                       |

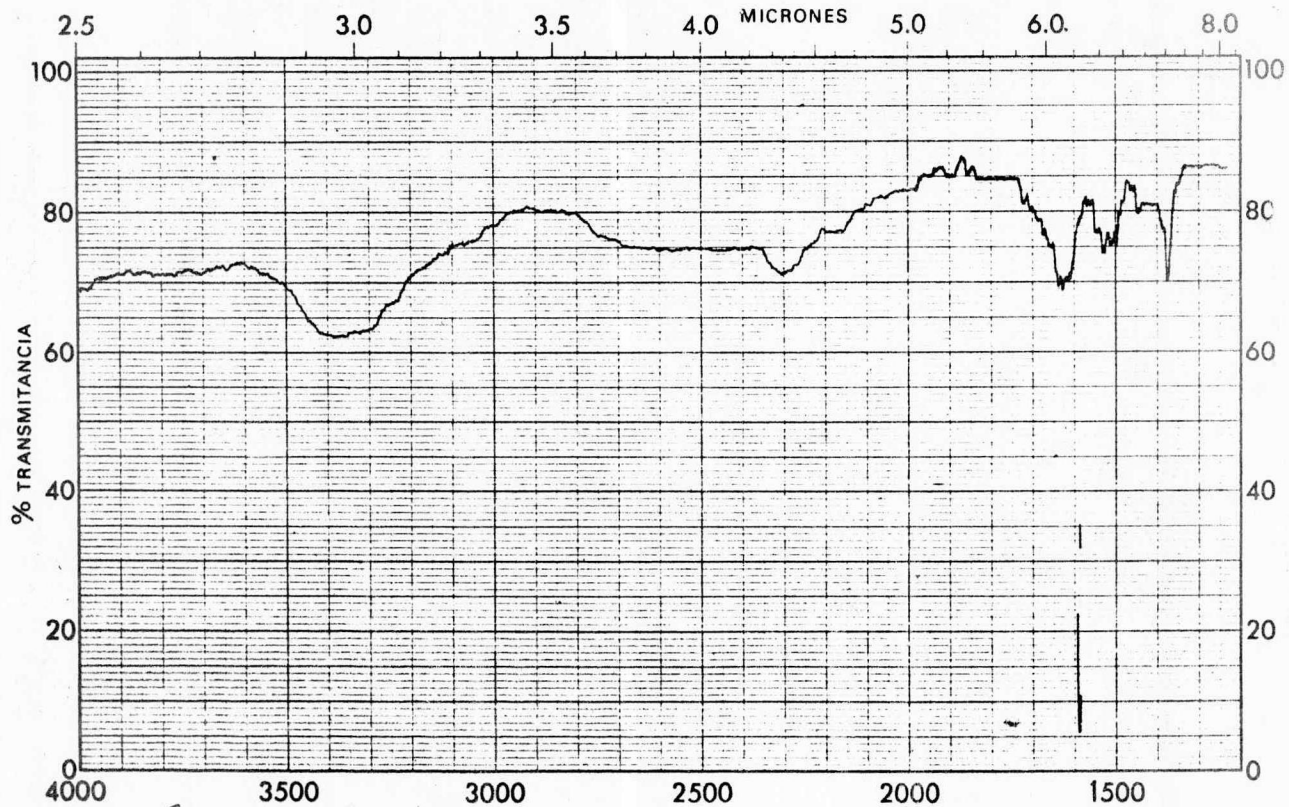


figura A.2

CS

|                         |                        |                           |                      |
|-------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------|
| MUESTRA <u>F205</u>     | CURVA Nº <u>21479</u>  | VEL DE BARRIDO <u>1.6</u> | OPERADOR <u>Gu H</u> |
| ORIGEN <u>Alum. 111</u> | CONC. _____            | RENDIJA <u>5</u>          | FECHA <u>5-1-76</u>  |
| SOLVENTE _____          | ESPESOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS <u>good</u>   |                      |
|                         | REFERENCIA _____       |                           |                      |

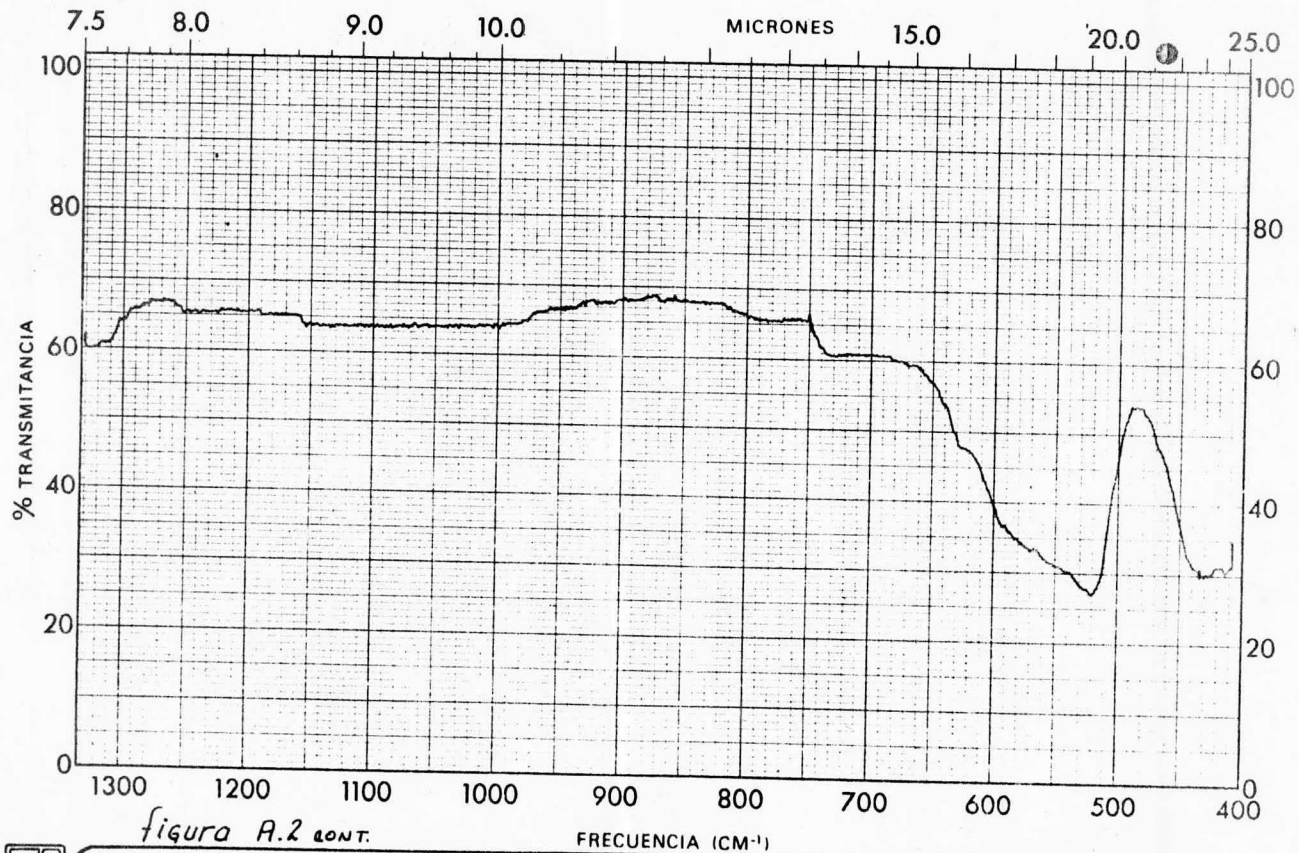


figura A.2 cont.

ASE

|                                 |                        |                           |                      |
|---------------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------|
| MUESTRA <u>FeCl<sub>3</sub></u> | CURVA NO <u>2124</u>   | VEL DE BARRIDO <u>1/1</u> | OPERADOR <u>5</u>    |
| ORIGEN <u>laboratorio</u>       | CONC. _____            | RENDIA <u>1/1</u>         | FECHA <u>15 1 10</u> |
| SOLVENTE _____                  | ESPESOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS <u>1/1</u>    |                      |
|                                 | REFERENCIA _____       |                           |                      |

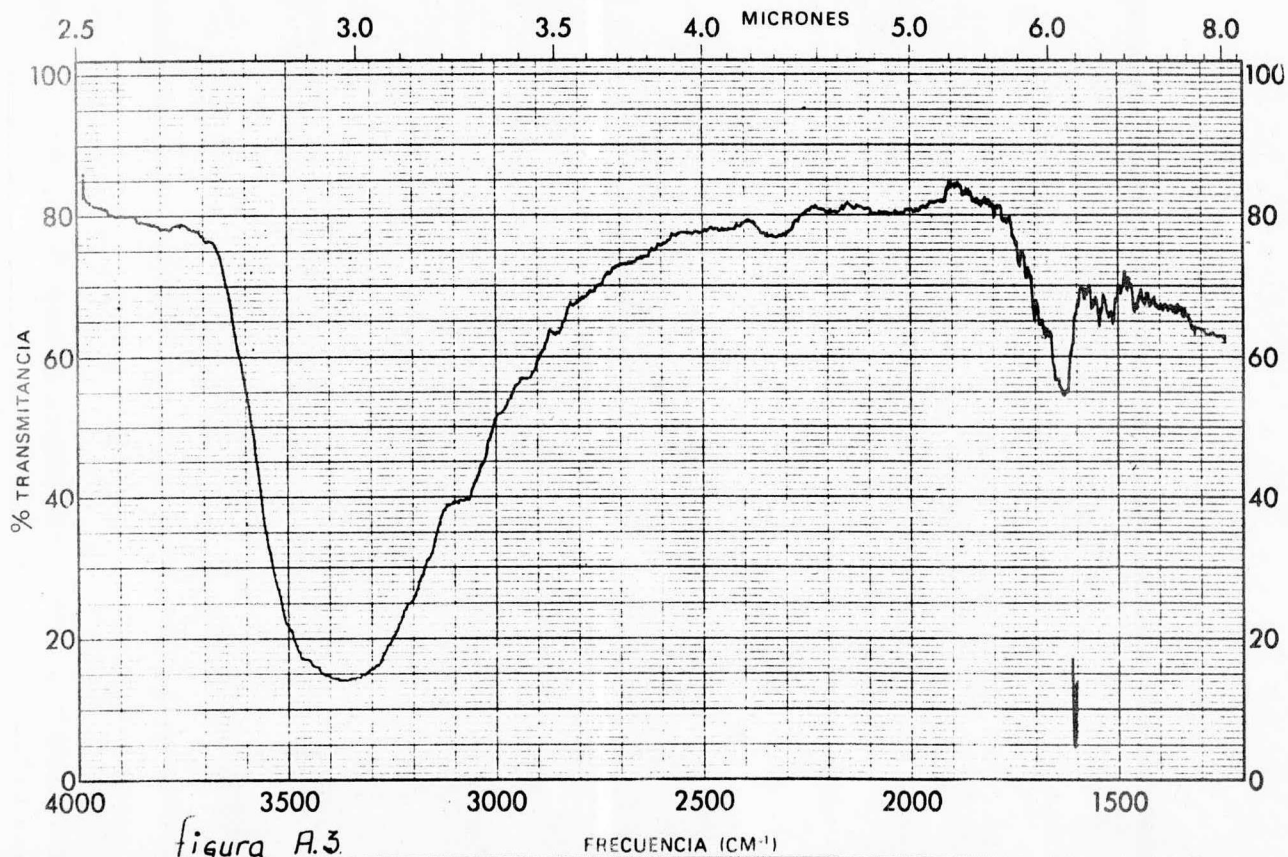


figura A.3



|                           |                           |                          |                       |
|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|
| MUESTRA <u>2% Fe</u>      | CURVA Nº <u>2152 S</u>    | VEL DE BARRIDO <u>10</u> | OPERADOR <u>del</u>   |
| ORIGEN <u>laboratorio</u> | CONC. <u>—</u>            | RENDIJA <u>—</u>         | FECHA <u>22-11-70</u> |
| SOLVENTE <u>—</u>         | ESPESOR DE CELDA <u>—</u> | COMENTARIOS <u>—</u>     |                       |
|                           | REFERENCIA <u>—</u>       |                          |                       |

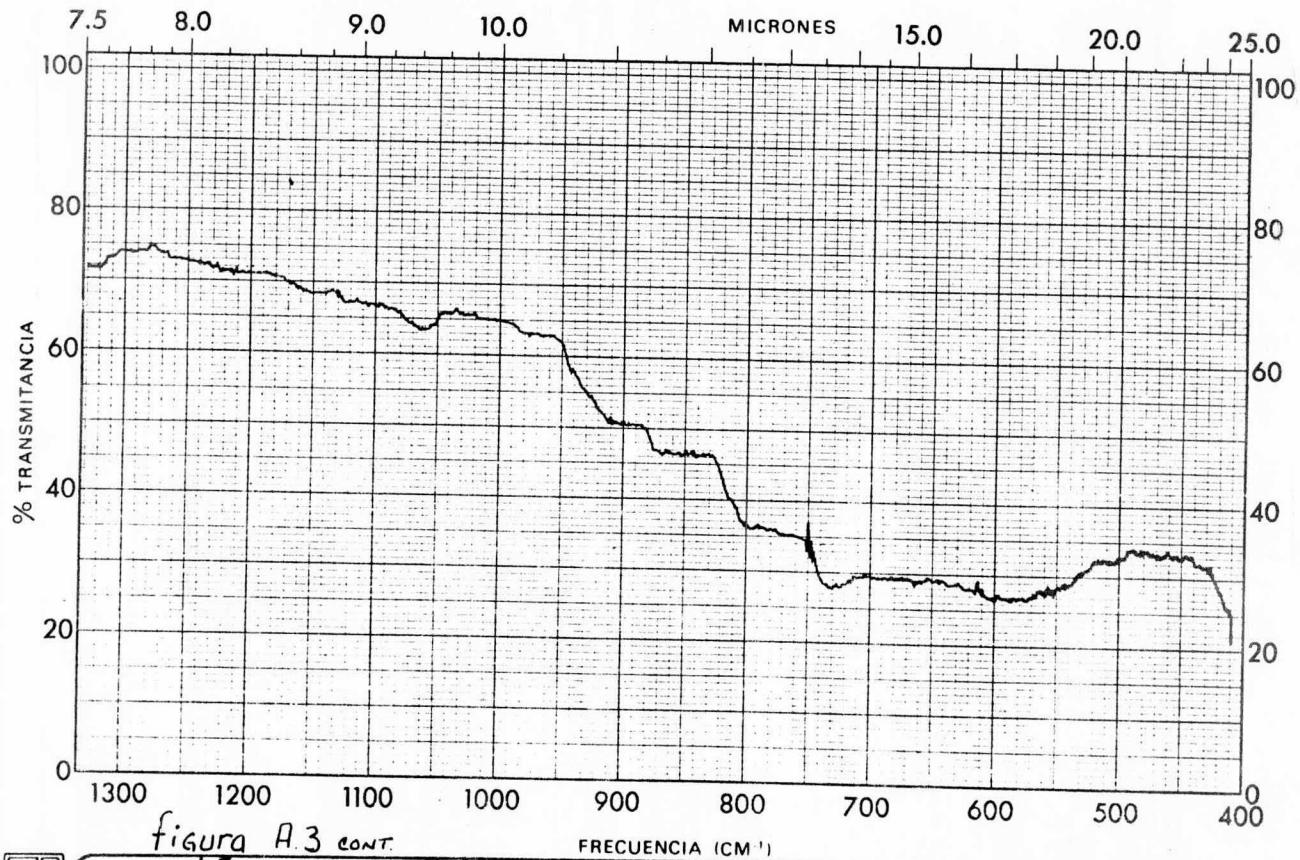


figura A.3 cont.



|                      |                        |                       |                |
|----------------------|------------------------|-----------------------|----------------|
| MUESTRA <u>2% Fe</u> | CURVA Nº _____         | VEL. DE BARRIDO _____ | OPERADOR _____ |
| ORIGEN _____         | CONC. _____            | RENDIJA _____         | FECHA _____    |
| SOLVENTE _____       | ESPOSOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS _____     |                |
|                      | REFERENCIA _____       |                       |                |

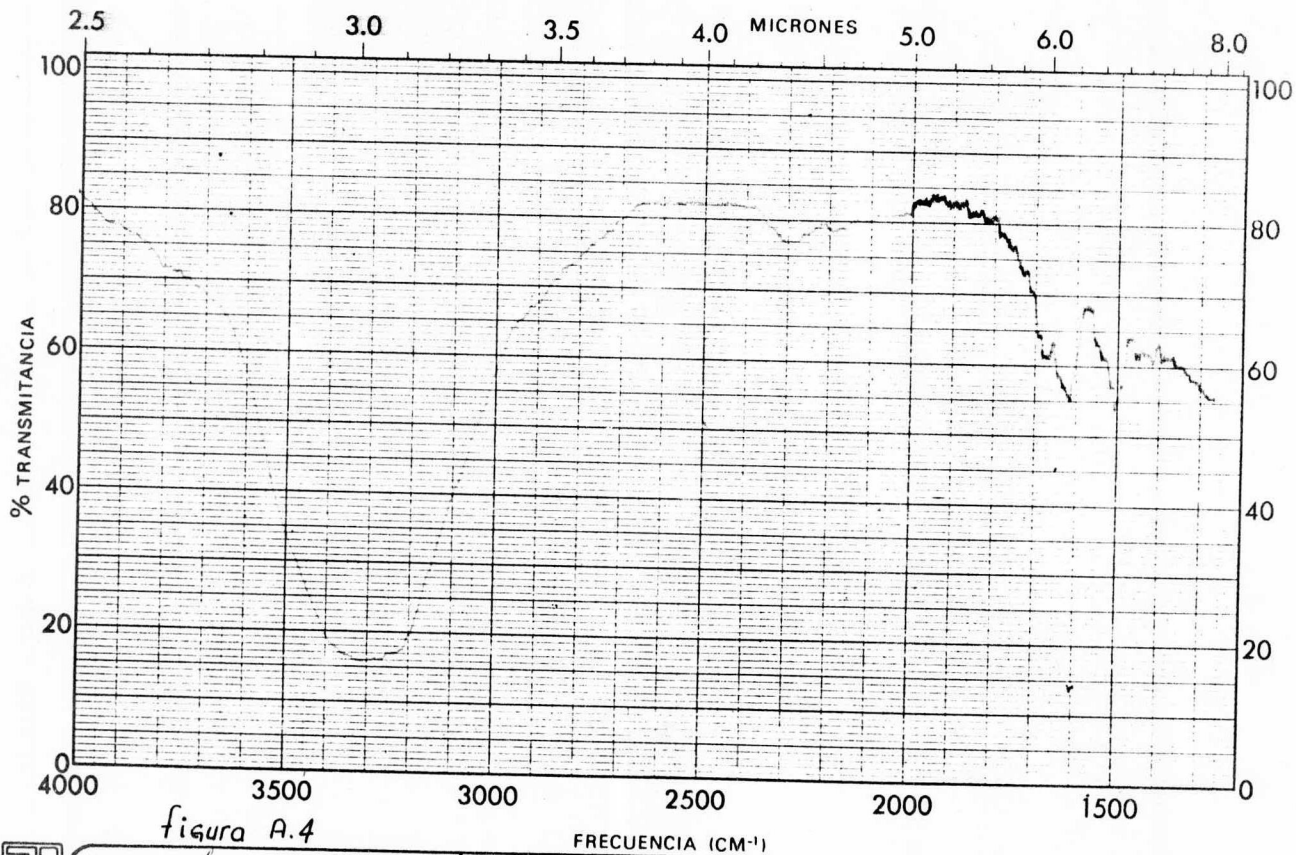


figura A.4

ISE

|          |                       |                  |               |                 |            |          |              |
|----------|-----------------------|------------------|---------------|-----------------|------------|----------|--------------|
| MUESTRA  | <i>ad 2.3% de Fe</i>  | CURVA NO.        | <i>2255 Y</i> | VEL. DE BARRIDO | <i>Aut</i> | OPERADOR | <i>del</i>   |
| ORIGEN   | <i>Carb. M. Metal</i> | CONC.            | <i>—</i>      | RENDIJA         | <i>de</i>  | FECHA    | <i>5 8 1</i> |
| SOLVENTE | <i>—</i>              | ESPOSOR DE CELDA | <i>—</i>      | COMENTARIOS     | <i>—</i>   |          |              |
|          |                       | REFERENCIA       | <i>—</i>      |                 |            |          |              |



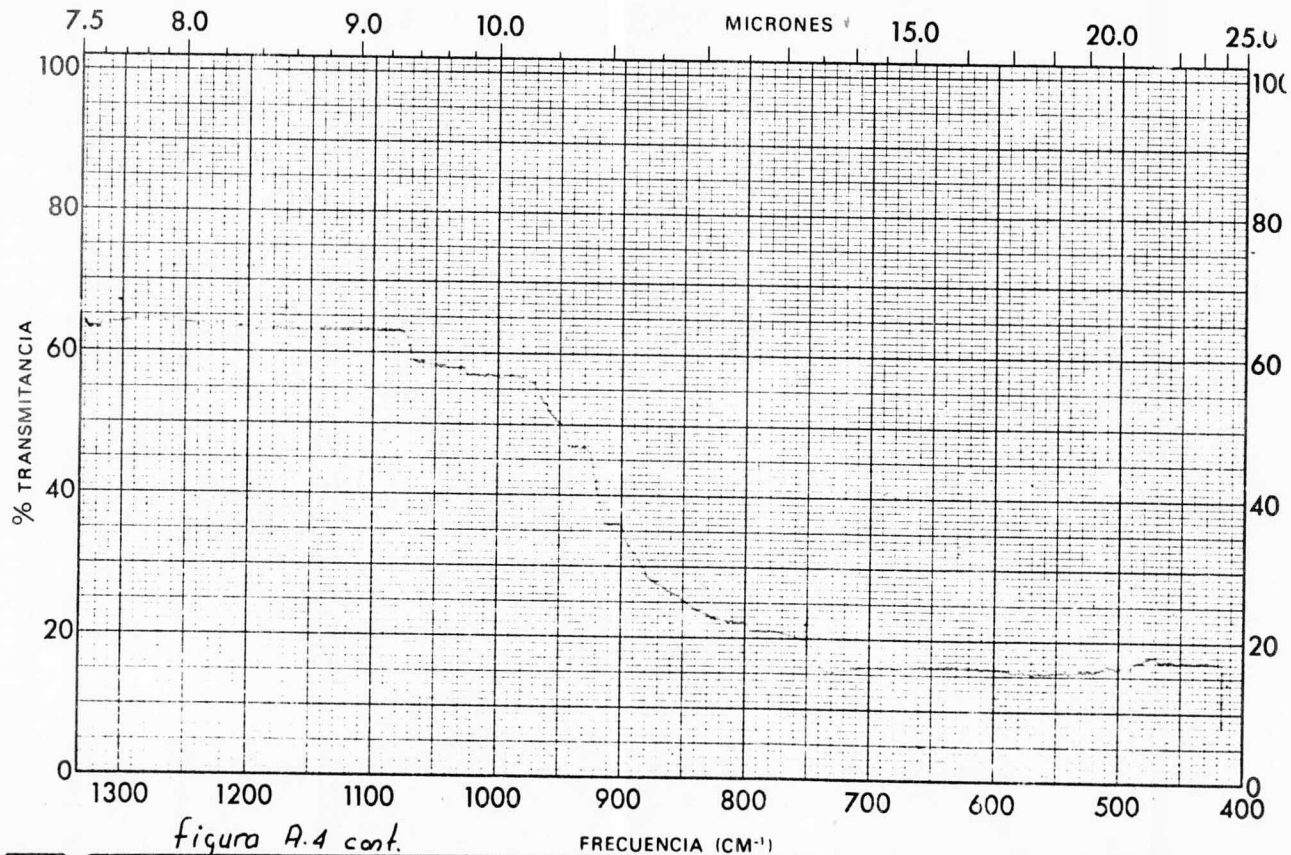


figura A.4 cont.



|                             |                           |                             |                     |
|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------|
| MUESTRA <u>2.3% de Fe</u>   | CURVA NO <u>2255V</u>     | VEL DE BARRIDO <u>2</u>     | OPERADOR <u>del</u> |
| ORIGEN <u>Activa Martel</u> | CONC. <u>-</u>            | RENDIJA <u>U</u>            | FECHA <u>5-1-76</u> |
| SOLVENTE <u>-</u>           | ESPESOR DE CELDA <u>-</u> | COMENTARIOS <u>positiva</u> |                     |
|                             | REFERENCIA <u>cic</u>     |                             |                     |

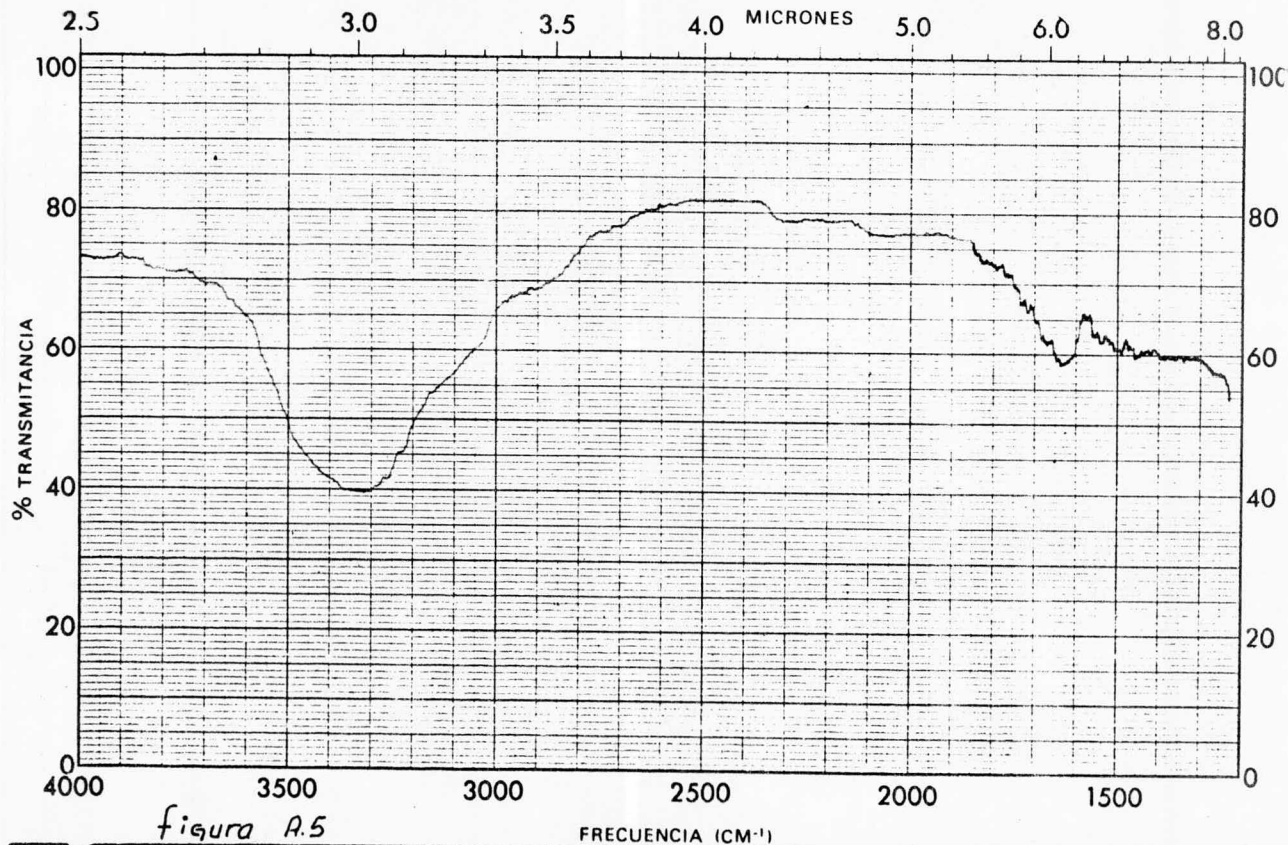


figura A.5



|                                   |                           |                            |                      |
|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------|
| MUESTRA <u>2.5% Fe</u>            | CURVA Nº <u>21500</u>     | VEL. DE BARRIDO <u>L</u>   | OPERADOR <u>HL</u>   |
| ORIGEN <u>Astia Metal (Astro)</u> | CONC. <u>-</u>            | RENDA <u>N</u>             | FECHA <u>24/8/76</u> |
| SOLVENTE <u>-</u>                 | ESPEJOR DE CELDA <u>-</u> | COMENTARIOS <u>pestaña</u> |                      |
|                                   | REFERENCIA <u>-</u>       |                            |                      |

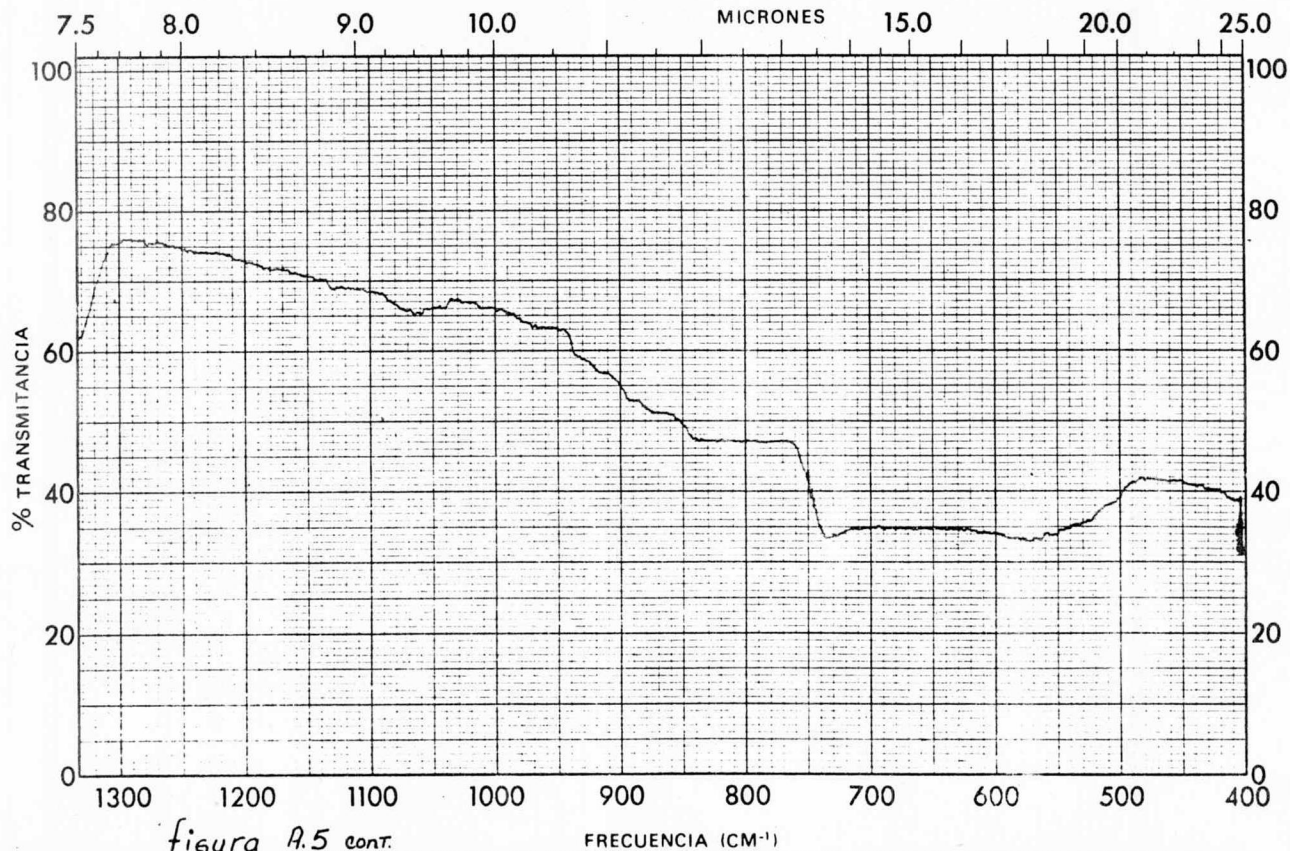


figura A.5 cont.

950  
E

|                              |                           |                              |                       |
|------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------|
| MUESTRA <u>2.0% Fe</u>       | CURVA Nº <u>21566</u>     | VEL. DE BARRIDO <u>2 pul</u> | OPERADOR <u>del</u>   |
| ORIGEN <u>Activa Winkler</u> | CONC. <u>—</u>            | RENDIJA <u>16</u>            | FECHA <u>25-11-76</u> |
| SOLVENTE <u>—</u>            | ESPESOR DE CELDA <u>—</u> | COMENTARIOS <u>—</u>         |                       |
|                              | REFERENCIA <u>—</u>       |                              |                       |

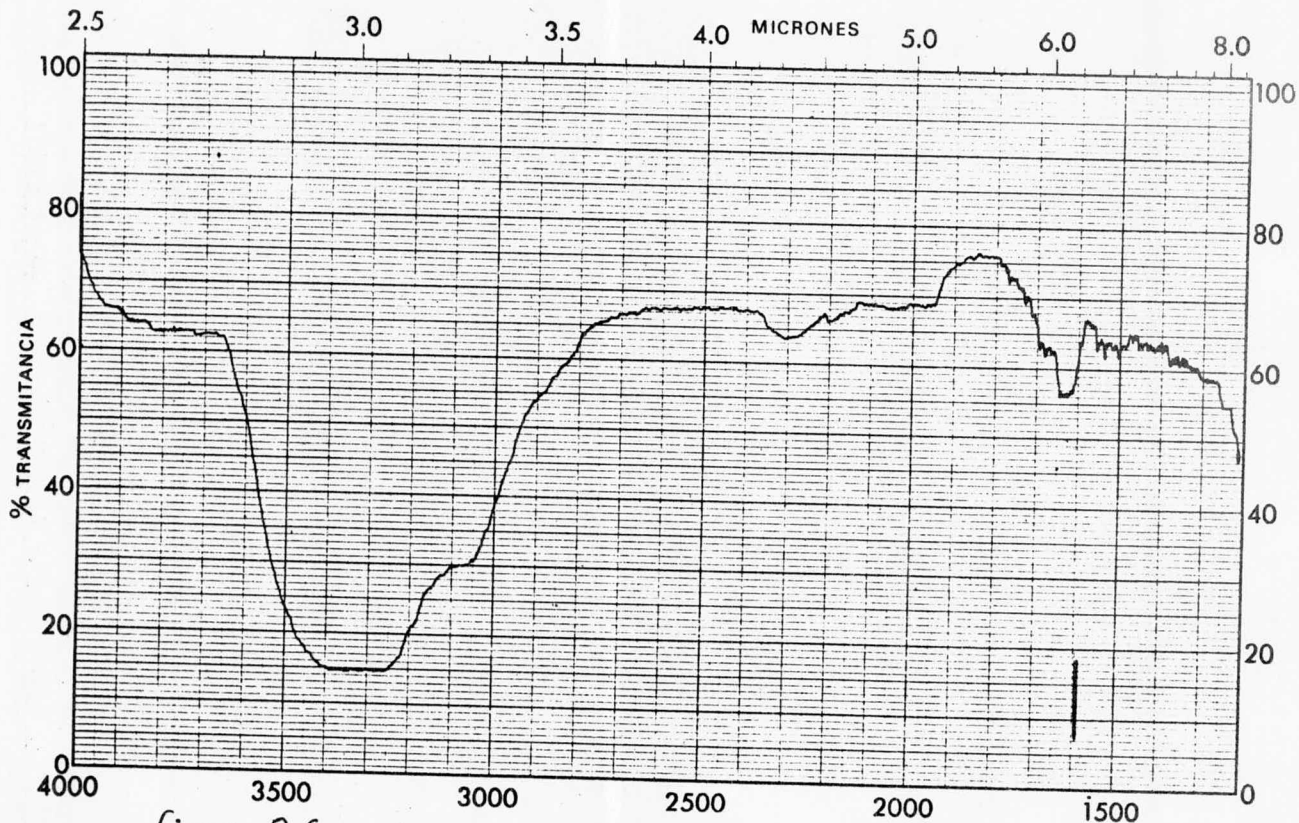


figura A.6

**ASE**  
**50**

|                           |  |                           |  |                                |                             |
|---------------------------|--|---------------------------|--|--------------------------------|-----------------------------|
| MUESTRA <u>2.7% Fe</u>    |  | CURVA Nº <u>21502</u>     |  | VEL DE BARRIDO <u>L</u>        | OPERADOR <u>[Signature]</u> |
| ORIGEN <u>[Signature]</u> |  | CONC. <u>-</u>            |  | RENDIA <u>N</u>                | FECHA <u>24/1/76</u>        |
| SOLVENTE <u>KBr</u>       |  | ESPOSOR DE CELDA <u>-</u> |  | COMENTARIOS <u>[Signature]</u> |                             |
|                           |  | REFERENCIA                |  |                                |                             |

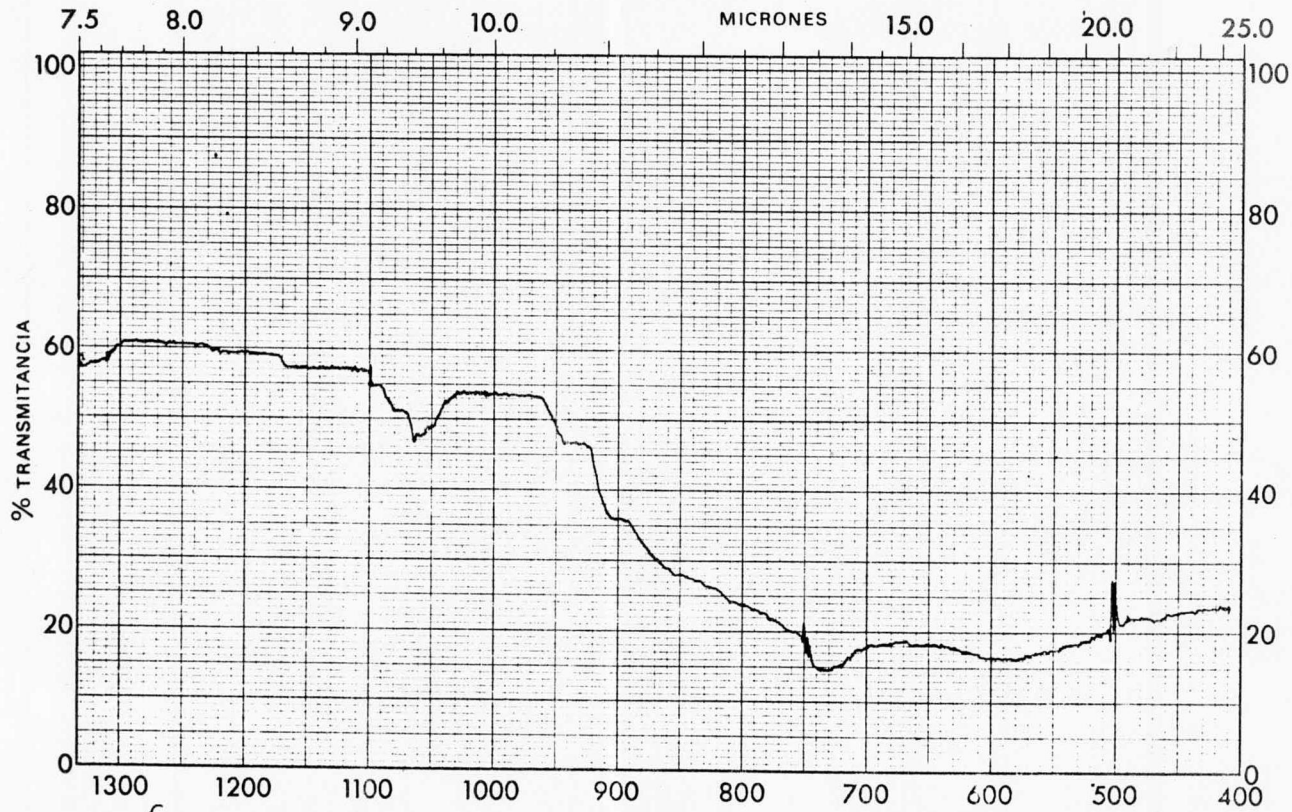


figura A.6 CONT.

ASE

|                          |                           |                           |                       |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| MUESTRA <u>2.7% Fu</u>   | CURVA NO <u>2150C</u>     | VEL. DE BARRIDO <u>R</u>  | OPERADOR <u>B. S.</u> |
| ORIGEN <u>Atas Hotel</u> | CONC. <u>-</u>            | RENDIJA <u>N</u>          | FECHA <u>2/10/50</u>  |
| SOLVENTE <u>KBI</u>      | ESPOSOR DE CELDA <u>-</u> | COMENTARIOS <u>partic</u> |                       |
| REFERENCIA               |                           |                           |                       |

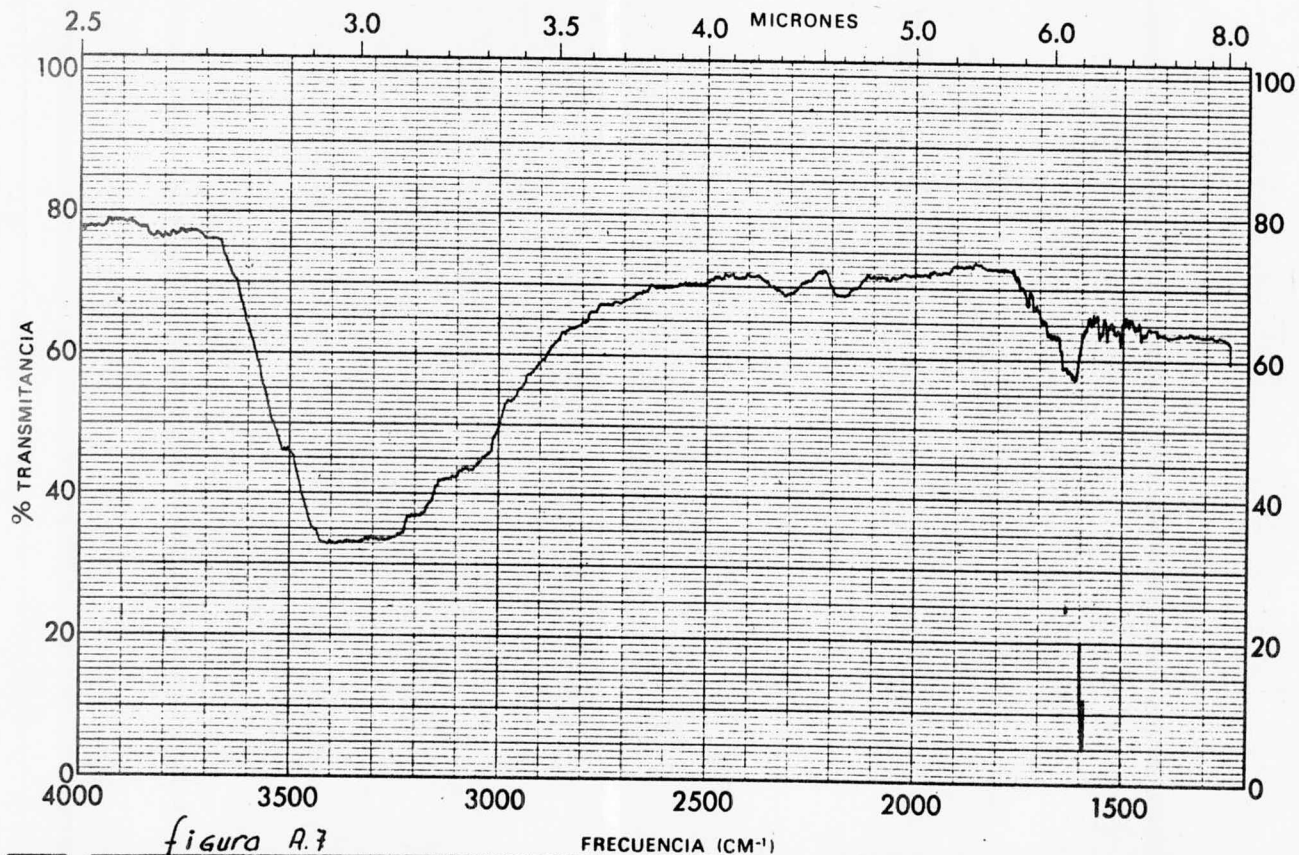


figura A.7



|          |                  |                  |       |                 |         |          |          |
|----------|------------------|------------------|-------|-----------------|---------|----------|----------|
| MUESTRA  | 3% Fe            | CURVA Nº         | 21503 | VEL. DE BARRIDO | L       | OPERADOR | A. Com   |
| ORIGEN   | Antena Portaleña | CONC.            |       | RENDIJA         | N       | FECHA    | 28/11/76 |
| SOLVENTE |                  | ESPOSOR DE CELDA |       | COMENTARIOS     | pequeño |          |          |
|          |                  | REFERENCIA       |       |                 |         |          |          |

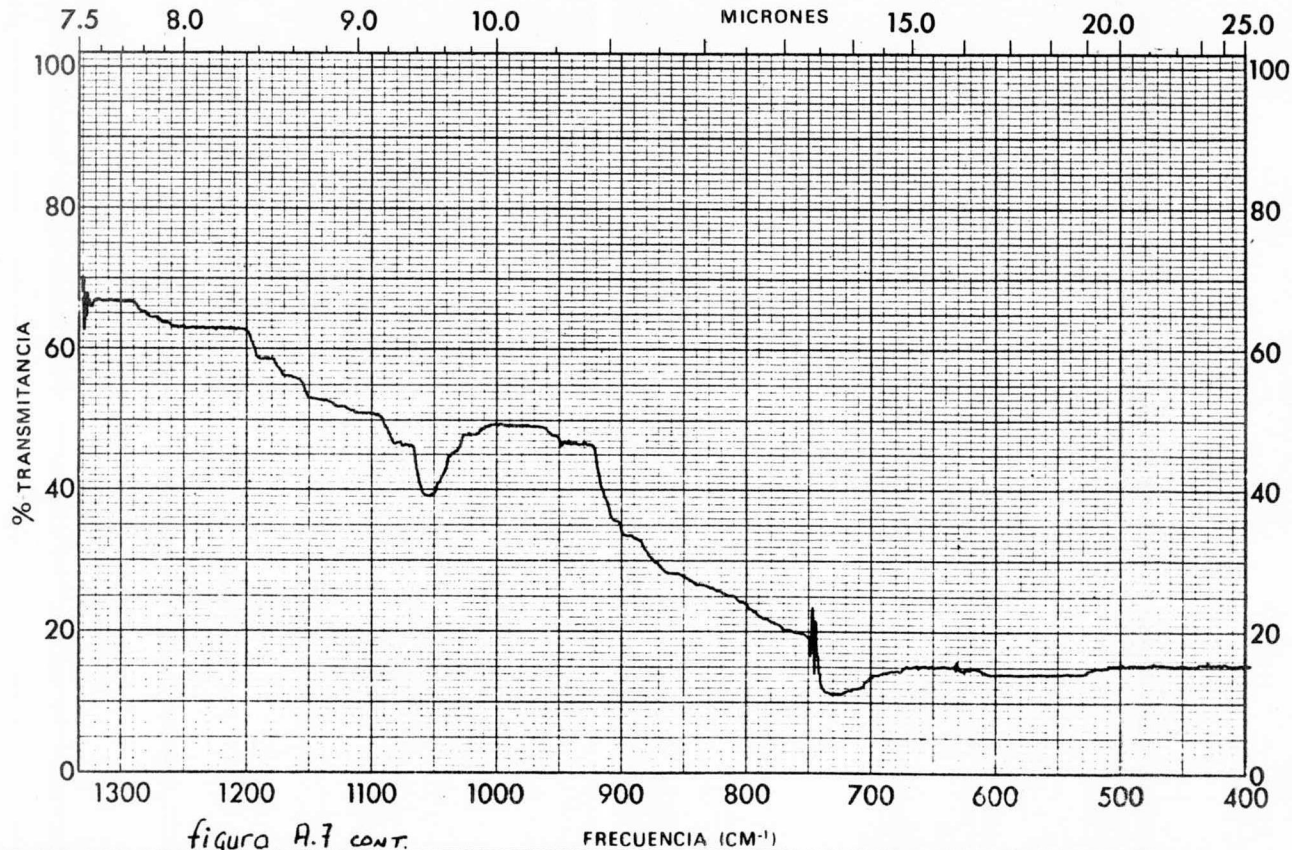


figura A.7 CONT.

AFS

|                           |                           |                              |                       |
|---------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------|
| MUESTRA <u>36 Fe</u>      | CURVA Nº <u>31523</u>     | VEL. DE BARRIDO <u>apik</u>  | OPERADOR <u>h.</u>    |
| ORIGEN <u>Atmos. Mar.</u> | CONC. <u>-</u>            | RENDIJA <u>h.</u>            | FECHA <u>22-11-76</u> |
| SOLVENTE <u>-</u>         | ESPOSOR DE CELDA <u>-</u> | COMENTARIOS <u>picadillo</u> |                       |
|                           | REFERENCIA <u>h.</u>      |                              |                       |

APENDICE B

PARAMETROS DE LA ECUACION DE B.E.T.



ALUMINA ACTIVADA.-

| $P/P_0$ | $P/V(P_0/P)$ | VOLUMEN ADSORBIDO/GRAMO |
|---------|--------------|-------------------------|
| 0.05664 | 0.00301      | 30.33412                |
| 0.07024 | 0.00359      | 32.03106                |
| 0.08284 | 0.00412      | 33.28400                |
| 0.10060 | 0.00486      | 34.94348                |
| 0.11491 | 0.00546      | 36.10588                |

Coefficiente de Correlación = 0.99999

Ordenada al Origen = 0.00063

Pendiente de la Recta = 0.04212

ALUMINA CON 2.0% DE FIERRO.-

| $P/P_0$ | $P/V(P_0/P)$ | VOLUMEN ADSORBIDO/GRAMO |
|---------|--------------|-------------------------|
| 0.07959 | 0.00491      | 30.47273                |
| 0.10250 | 0.00607      | 32.52153                |
| 0.12853 | 0.00732      | 34.84919                |
| 0.14784 | 0.00831      | 36.13157                |
| 0.17078 | 0.00940      | 37.88513                |

Coefficiente de Correlación = 0.99994

Ordenada al Origen = 0.00100

Pendiente de la Recta = 0.04927

ALUMINA CON 2.3% DE FIERRO.-

| $P/P_0$ | $P/V(P_0/P)$ | VOLUMEN ADSORBIDO/GRAMO |
|---------|--------------|-------------------------|
| 0.11638 | 0.00930      | 26.49781                |
| 0.14871 | 0.01106      | 30.03391                |
| 0.18664 | 0.01339      | 32.58383                |
| 0.22267 | 0.01596      | 34.13096                |
| 0.25655 | 0.01799      | 36.48056                |

Coefficiente de Correlación = 0.99916

Ordenada al Origen = 0.00182

Pendiente de la Recta = 0.06295

ALUMINA CON 2.5% DE FIERRO.-

| $P/P_0$ | $P/V(P_0/P)$ | VOLUMEN ADSORBIDO/GRAMO |
|---------|--------------|-------------------------|
| 0.09517 | 0.00709      | 27.53803                |
| 0.10940 | 0.00792      | 28.80348                |
| 0.12397 | 0.00878      | 29.91769                |
| 0.13845 | 0.00965      | 30.91778                |
| 0.15879 | 0.01078      | 32.50930                |

Coefficiente de Correlación = 0.99990

Ordenada al Origen = 0.00156

Pendiente de la Recta = 0.05822

ALUMINA CON 2.7% DE FIERRO.-

| $P/P_0$ | $P/V(P_0/P)$ | VOLUMEN ADSORBIDO/GRAMO |
|---------|--------------|-------------------------|
| 0.04060 | 0.00279      | 22.85284                |
| 0.05828 | 0.00372      | 25.02492                |
| 0.07569 | 0.00461      | 26.73096                |
| 0.09026 | 0.00535      | 27.89184                |
| 0.10716 | 0.00620      | 29.14363                |

Coefficiente de Correlación = 0.99995

Ordenada al Origen = 0.00072

Pendiente de la Recta = 0.05119

ALUMINA CON 3.0% DE FIERRO.-

| $P/P_0$ | $P/V(P_0/P)$ | VOLUMEN ADSORBIDO/GRAMO |
|---------|--------------|-------------------------|
| 0.11784 | 0.00846      | 28.51326                |
| 0.14543 | 0.01005      | 30.55206                |
| 0.17371 | 0.01170      | 23.42167                |
| 0.20078 | 0.01321      | 34.31472                |
| 0.22224 | 0.01452      | 35.50751                |

Coefficiente de Correlación = 0.99994

Ordenada al Origen = 0.00163

Pendiente de la Recta = 0.05789

APENDICE C

PARAMETROS DE AJUSTE DE ISOTERMAS.

PARAMETROS DE AJUSTE PARA LAS ISOTERMAS DE MONOXIDO DE CARBONO.

| MUESTRA | TEMPERATURA | EC. DE AJUSTE | b       | m       | s      | R      |
|---------|-------------|---------------|---------|---------|--------|--------|
| %Fe     | °C          |               |         |         |        |        |
| 2.0     | -90         | Langmuir      | 0.0050  | 0.0040  | 3.9337 | 0.9963 |
| 2.0     | 0           | Freundlich    | 3.6737  | 0.9809  | 0.6339 | 0.9837 |
| 2.0     | 100         | Tempkin       | 33.3900 | 11.9690 | 0.4568 | 0.9926 |
| 2.0     | 300         | Tempkin       | 28.2380 | 8.4198  | 0.7292 | 0.9835 |
| 2.3     | -90         | Langmuir      | 0.0012  | 0.0043  | 1.9600 | 0.9813 |
| 2.3     | 0           | Tempkin       | 38.0542 | 12.2512 | 0.4464 | 0.9909 |
| 2.3     | 100         | Tempkin       | 38.2241 | 17.5732 | 0.3826 | 0.9947 |
| 2.3     | 300         | Tempkin       | 36.4560 | 14.4349 | 0.4994 | 0.9789 |
| 2.5     | -90         | Freundlich    | 5.0692  | 0.9795  | 0.4301 | 0.9856 |
| 2.5     | 0           | Tempkin       | 44.7800 | 16.4200 | 0.4128 | 0.9881 |
| 2.5     | 100         | Tempkin       | 47.008  | 17.630  | 0.4630 | 0.9930 |
| 2.5     | 300         | Tempkin       | 37.051  | 12.8820 | 0.4720 | 0.9970 |

PARAMETROS DE AJUSTE PARA LAS ISOTERMAS DE MONOXIDO DE CARBONO. (Cont.)

| MUESTRA | TEMPERATURA | EC. DE AJUSTE | b       | m       | s      | R      |
|---------|-------------|---------------|---------|---------|--------|--------|
| %Fe     | °C          |               |         |         |        |        |
| 2.7     | -90         | Langmuir      | 0.0010  | 0.0051  | 2.2718 | 0.9715 |
| 2.7     | 0           | Tempkin       | 43.0308 | 15.0130 | 0.3770 | 0.9596 |
| 2.7     | 100         | Tempkin       | 36.6530 | 12.4690 | 0.392  | 0.9950 |
| 2.7     | 300         | Tempkin       | 16.2418 | -0.8185 | 4.6005 | 0.9308 |
| 3.0     | -90         | Freundlich    | 5.3591  | 1.0835  | 0.4592 | 0.9045 |
| 3.0     | 0           | Tempkin       | 42.7890 | 15.2080 | 0.3770 | 0.9880 |
| 3.0     | 100         | Tempkin       | 42.9916 | 12.6617 | 0.4991 | 0.9923 |
| 3.0     | 300         | Tempkin       | 37.5331 | 13.4630 | 0.4142 | 0.9842 |

APENDICE D

PROGRAMAS DE ADSORCION.

APENDICE ID

B6700/B7700 FORTRAN COMPILATION MARK 2

cccccccccccc

\*\*\*\*\*  
 ESTE PROGRAMA CALCULA EL VOLUMEN ADSORBIDO POR GRAMO EN UN CATALIZADOR A DIFERENTES PRESIONES, MEDIANTE ADSORCION FISICA O QUIMICA ELABORADO POR:  
 ARTURO DE JESUS MONTIEL CASTRO.  
 JESUS JAVIER GONZALEZ RIVERA.  
 \*\*\*\*\*

```

DIMENSION IS(6)
DIMENSION TIT(13)
DIMENSION PE(40),HG(40),HD(40),VTBS(40),VBT(40),VELS(40),VBR(40),
*VADSOR(5,100),VADS(5,100),P(40),X(100)
DATA IS/' ',' ',' ',' ',' ',' ',' ',' ',' ',' ',' ',' ',' ',' ',' /
DATA SBG/3.138/,SBD/2.1724/,VEL/12.95/,HREFG/67.800/,HREFD/67.99/,
*TA/23.7/,TS/273.7/,PS/1.07/,PREF/28.765/
READ(5,/)NO

DO 51 LL=1,NU
  READ(5,950)TIT
950  FORMAT(13A6)
  READ(5,/)NM,HPHE1,HPHE2,PM
  READ(5,/)TN
  READ(5,/)(PE(I),I=1,NM)
  READ(5,/)(HG(I),I=1,NM)
  READ(5,/)(HD(I),I=1,NM)
  DO 9 I=1,NM
    P(I)=(PE(I)-PREF)/76.
  6  CONTINUE

  CALCULO DEL VOLUMEN MUERTO DEL BULBO DE MUESTRA
  PH1=(HPHE1-PREF)/76.
  PH2=(HPHE2-PREF)/76.
  VELS1=(PH1*TS*VEL)/(PS*TA)
  VELS2=(PH2*TS*VEL)/(PS*TA)
  VBS=VELS1-VELS2
  VBR=(PS*TA*VBS)/(PH2*TS)

  CALCULO DE LOS VOLUMENES DESPLAZADOS DENTRO DE LAS BURETAS
  DO 1 I=1,NM
    VBT(I)=[(HREFD-HD(I))*SBD]+[(HREFG-HG(I))*SBG]
    VTBS(I)=(VBT(I)*TS*P(I))/(PS*TA)
  1  CONTINUE

  CALCULO DE LOS ESPACIOS LIBRES A CADA PRESION
  DO 2 I=1,NM
    VELS(I)=[(P(I)*TS*VEL)/(PS*TA)]
    VBR(I)=(TS*VBR*P(I))/(TN*PS)
  2  CONTINUE
  VVTA=VTBS(1)+VELS(1)
  L=NM-1
  VTA=VVTA
    
```



```

DO 3 I=1,L
N=I+1
VADS(1,I)=VTA-(VTBS(N)+VELS(N)+VBRN(N))
X(I)=P(N)
VADSOR(1,I)=VADS(1,I)/PM
3 CONTINUE
PRINT 975,TIT

975 FORMAT(1H1,/,/,25X,78("**"),/,/,25X,13A6,/,/,25X,78("**"))
PRINT 100
100 FORMAT(77,40X," P ",15X,"VOLUMEN ADSORBIDO/GRAMO",/,
*39X,"<ATM>",23X,"<C.C./GR>",77)
WRITE(6,200)(X(I),VADSOR(1,I),I=1,L)
200 FORMAT(/,35X,F10.5,20X,F10.5)
CALL CARTE(L,VADSOR,X,IS,1)
PRINT 400
400 FORMAT(77,48X,"**VOLUMEN ADSORBIDO/GRAMO VS. P **")
51 CONTINUE
CALL EXIT
END

```

070

LA SUBROUTINE CARTE GRAFICA LOS DATOS OBTENIDOS POR EL PROGRAMA

```

SUBROUTINE CARTE(I,X,T,IS,N)
DIMENSION X(5,100),T(100),IS(6),XPL(100),XPLO(100),IG(5,100),L(101)
1) A(6)
20 FORMAT(1H+,E14.5)
21 FORMAT(2X)
22 FORMAT(1H1)
23 FORMAT(15X,5('I', 'I'))
24 FORMAT(6(10X,E10.3))
25 FORMAT(1H+,14X,101(' '))
30 WRITE(6,22)
CALL MINMAX(T,T0,TF,I)
DO 1 K=1,N
DO 2 J=1,I
2 XPL(J)=X(K,J)
CALL MINMAX(XPL,XMIN,XMAX,I)
XPLO(K)=XMIN
KK=K+N
1 XPLO(KK)=XMAX
KK=2.*N
CALL MINMAX(XPLO,XMIN,XMAX,KK)
DO 3 K=1,N
DO 3 J=1,I
3 IG(K,J)=50.*(1.-(X(K,J)-XMIN)/(XMAX-XMIN))+1.5
DO 4 K=1,51
L(1)=IS(1)
DO 5 J=2,101
5 L(J)=IS(2)
DO 6 I=1,N
DO 7 II=1,I
7 IF(IG(1,II)-K)7,8,7
8 JJ=100.*(1+(II)-T0)/(TF-T0)+1.5
L(JJ)=IS(11+2)
7 CONTINUE
WRITE(6,30)(L(KK),KK=1,101)
DO 6 KK=1,101
L(KK)=IS(2)
6 CONTINUE
7 IF(K-51)17,18,17
17 SJ=(K+4)/5.
JK=J
IF(JK-SJ)9,10,9
10 SJ=XMAX-(K-1)*(XMAX-XMIN)/50.
WRITE(6,20)SJ
9 WRITE(6,21)
IF(K-50)4,14,4
14 DO 11 J=1,101
11 L(J)=IS(1)
WRITE(6,25)
18 WRITE(6,20)XMIN
4 CONTINUE
WRITE(6,23)
DO 12 J=1,6
12 A(J)=T0+(J-1)*(TF-T0)/5.
WRITE(6,24)(A(J),J=1,6)
RETURN
END

```

CCCCC

LA SUBROUTINA MINMAX ENCUENTRA LOS VALORES MINIMO Y MAXIMO PARA  
GRAFICAR CON EL OBJETO DE AJUSTAR LA ESCALA DE LOS EJES DE LAS  
COORDENADAS.

```
SUBROUTINE MINMAX(V,VMIN,VMAX,N)
DIMENSION V(100)
VMAX=V(1)
VMIN=V(1)
DO 1 I=2,N
IF(V(I)-VMAX)2,2,3
3 VMAX=V(I)
GO TO 1
2 IF(VMIN-V(I))1,1,4
4 VMIN=V(I)
1 CONTINUE
RETURN
END
```

```

DIMENSION VADS(5,50)
DIMENSION TS(6)
DIMENSION TIT(13)
DIMENSION PC(50)
DIMENSION HC(50),HB1(50),HB2(50),DVB(50),VG(50),VM(50)
FLAL NTCT,NAD
DATA TS/12.95/,PS/1.7/,TS/273.7/,VB2/4.6/,HREF/29.0/,ASB1/3.138/,
*ASB2/2.1724/,HBU1/67.8/,HRU2/67.99/,R/0.82/
LEAD(5,7)=0.0

C 77 I=1,NUM
FLAD(5,950)TIT
FLPMAT(13A6)
LEAD(5,7)=HBI,HB2,HB1,HB2I,HI,TA,TC,PMU,K
LEAD(5,7)=(HB1(J),J=1,N)
LEAD(5,7)=(HB2(J),J=1,N)
LEAD(5,7)=(H(J),J=1,N)
FI1=(H1-HREF)/76.
FI2=(H2-HREF)/76.
V1=6.7*PHI/PH2-1.0)
V1=VP-VB2
V1UP=(HBU1-HBI)*ASB1+(HRU2-HB2I)*ASB2
VGI=VP+VBI
FI=(FI-HREF)/76.
TOT=PI*V1/TA/R
VG(J)=VGT
C 30 J=1,N
IF(J.EQ.1)GO TO 20
VBI(J)=(HBI(J)-HB1(J-1))*ASB1+(HB2(J)-HB1(J-1))*ASB2
VBI(J)=VBI(J)-HBI(J)
VBI(J)=VBI(J)-HREF/76.
HAD=NTOT-PC(J)/R*(VG(J)+VB2)/TA+VBI(TOP)
VBI(J)=HAD*TS/PS
VBI(J)=VBI(J)/PMU
C 30 J=1,N
C 5 J=1,N
IF(J.EQ.N)GO TO 1
VADS(1,J)=VBI(J+1)
5 CONTINUE
GO TO 6
1 J=N
VADS(1,J)=VBI(J)
6 PRINT 975,TIT
975 FORMAT(1H1,/,/,25X,78(" "),/,25X,13A6,/,20X,78(" "))
I=K-1
PRINT 100
100 FLPMAT(//,40X," P ",15X,"VOLUMEN ADSORBIDO/GRAMO",/,
*39X,"ATH",/,23X,"C.G./GR",/,7)
200 WRITE(6,200)(PC(J),VM(J),J=2,K)
FORMAT(//,35X,F10.5,20X,F10.5)
CALL CARTE(L,VADS,P,TS,1)
PRINT 400
400 FLPMAT(//,48X,"*VOLUMEN ADSORBIDO/GRAMO VS. P **")
PRINT 276,TIT
976 FLPMAT(//,25X,13A6)
77 CONTINUE
CALL EXIT
END

```

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

1. Andreev, A., *Chimie Physique*, tome 20, no. 12 (1967)
2. Blyholder, G., Cagle, G., *Environ. Sci. Technol.* 1971, (5), 158-161.
3. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* , - 60,309(1938)
4. Brunauer, S, Deming, L.S., Deming, W.F., Teller, E., J., *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723(1940)
5. S. Brunauer, K.S., Love and R.G. Keenan, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 751(1942)
6. S. Brunauer, "The adsorption of gases and vapours". University Press, Princeton (1943)
7. Brunauer, S. y Emmett, P.H. *Chemisorption of gases on Iron.*
8. Clark, Alfred. *The theory of adsorption and Catalysis.* Academic Press. New York and London. (1970)
9. DeBarry, D.W., Sladek, K.J., *Can. J. Chem. Eng.* 1971, 49 - (6),781-5.
10. J.H de Boer, *Adv. Catalysis.* 8,17(1956)
11. J.H. de Boer, *Adv. Catalysis.* 9,472(1957)
12. Deo, A.V. y Dalla Lana, I.G. *Journal of Catalysis.* 21,270-281(1971)
13. Eischens, R.P y Pilskin, W.A. *Advances in Catalysis*, 10, 1(1958)
14. Elyutin, V.P., Pavlov, Yu. A., Polyakov, V.P., *Chem. Met.* 1966, 9(7), 6-11.

15. P.H. emmett and S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. 56, 35(1934)
16. Emmett, P.H. and Brunauer, S., J. Am. Chem. Soc. 59, 1553, (1937)
17. Emmett, P.H. and Brunauer, S., J. Am. Chem. Soc., 62, 1732, (1940)
18. P.H. Emmett and T.W. de Witt. Ind Eng. Chem analyt. Edn. - 13,28(1941)
19. Ford, R.R., Advances in Catalysis, 21,51(1970)
20. González Martínez Simón. Determinación de la estructura porosa y distribución de la fase activa de un catalizador —  $Al_2O_3/Fe_2O_3$ . Tesis licenciatura. UNAM. MEXICO. 1975.
21. Gulyaev, G.V., Kolbanovskii, Yu.A. and Roketashvili, E.B.- Khim. Vys. Energ. 1971, 5(5), 437-42.
22. Haas, L.A. y Khalafalia, S.E. Journal of Catalysis. 29, — 261-69. (1973)
23. Hoang-Van, C. and Teichner, S.J. Journal of Catalysis. 16, 69-74(1970)
24. Hoang-Van, C. and Teichner, S.J. Journal of Catalysis. 16, 75-8(1970)
25. Huang, Y. and Emmett, P.H., Journal of Catalysis. 24, 101-5(1972)
26. Kavtaradze, J., J. Res. Inst. Catalysis, 13(3), 209-21 — (1965)
27. Keith J. Laidler. Catalysis. Depto of Chemistry, Washington, D.C. cap.3 Chemisorption.

28. Korenevskaya, F.V. and Rozovskii, A. Ya., *Kinet. and Katal.* 7, 951-5(1966)
29. Kovalev, G.I., Kagan, Yu. B., Krylova, A.V., *Kinet. Katal* - 10(3), 569-602(1969)
30. Laidler, K.J., in *Catalysis*, Vol. 1 pag. 75.
31. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 38,221,(1916)
32. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 136,(1918)
33. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1331, (1918)
34. J.E. Lennard-Jones and B.M. Deut, *Trans. Faraday Soc.* 24,- 92(1928)
35. J.E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* 28,333(1932)
36. J.E Lennard-Jones, *Physica* 4,941(1937)
37. Lowell, P.S., Schwitzgebel, K., Parsons, T.B. and Sladek, K.J. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 10, 384(1971)
38. Matveev, M.A., Kharitonov, F. Ya., and Matveev, G.M. *Neorg Mater.* 3(8), 1516-18(1967)
39. Neumann, B., *Z. Electrochem.*, 34, 696(1928)  
Neumann, B., *ibid.*, 38,304(1932)  
Neumann, B., and Goebel, E., *Z. Electrochem.*, 34, 734(1928)
40. Ozaki, A., and Kimura, K. *Int. Congr. Catal.*, 4th. Moscow - no. 40 (1968)
41. Ozaki, A., Tanaka, K., *Journal of Catalysis.* (1971), 20(3), 422-23.
42. Renshaw, G.D., Roscoe, C., and Walker, P.L. Jr., *J. of Catal.*, 18,161-183(1970)

43. Rodríguez Salinas Susana. Preparación y fabricación de un catalizador de alúmina para la reacción de Claus. Tesis - Licenciatura. UNAM. 1974.
44. Samchenko, N.P. y Rusov, M.T., Kataliz i Katalizatory, Akad. Nauk. Ukr. SSR. Resp. Mezhued. Sb. 177-85. (1965)
45. A. Slygin and a. Frumkin, Acta phys. Chim. URSS 3,791(1935)
46. Smith, J.M. Chemical Engineering Kinetics. 2nd. ed. Mc. -- Graw Hill, Kigakusha, LTD. 1970.
47. Stanislaus, A., Evans, M.J.B., Mann, R.F., J. Phys. Chem. 76(17)2349-52 (1972)
48. Stoun, P., Chemistry of the solid state. Garner ed., Izd-voInostr. Lit., p.487(1961)
49. Suzdalev, I.P. and Shkavin, A.V. Kint. and Katal. 1969(10) 218-221.
50. Takezawa, N. and Emmett, P.H. J. of Catal. 11,131-134(1968)
51. Taylor, H.S., J. Am. Chem. Soc., 53,578(1931)
52. M.I. Tempkin and V. Pyzhev, Acta Phys-chim. URSS 12, 327. (1940)
53. Terán, R.A. y Olmos F. de J. TESIS. UNAM. 1973.
54. Thomas, J.M. & Thomas, W.J. Introduction to the principles of heterogeneous catalysis. Academic Press. 1967. London. New York.
55. Uvarova, I.V., Rusov, M.T. and Samchenko, N.P., Katal. Katal. (1969), no.5, 90-5.
56. Winter, E.R.S., Advances in Catalysis. 10, 197(1958)



57. Yakerson, V.I., Lafer, L.I., Danyushevskii, V.Ya. and ---  
Rubinstein, A.M. Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. 1969, -  
(1), 26-34.
58. Zhabrova, G.M., Shkarin, A.V., Shibanova, N.D. and Fatta--  
khova, Z.T. Kinet. Katal.
59. Zhabrova, G.M., Shkarin, A.V., Shibanova, M.D. and Fatta--  
khova, Z.T. Kinet katal. (1969), 10(5), 1062-7.
- 60.