

## Caracterización de catalizadores de platino soportado por reducción a temperatura programada (TPR)

*Dora Finol, Eduardo Choren\*, Arnedo Arteaga, Jorge Sánchez y Geomar Arteaga.*

*Laboratorio de Superficies, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.  
Apartado 526. Venezuela.*

### Resumen

Se prepararon diversos catalizadores de Pt soportados en  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ , impregnados con ácido cloroplatinico y nitrato de tetraaminplatino, con contenido de Pt de 0.5, 1.0 y 2.0% en peso. Estos catalizadores fueron caracterizados mediante la hidrogenación de etileno como una reacción sonda, Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Oxidación a Temperatura Programada (TPO).

En los catalizadores de platino soportado en alúmina gamma, el número de hidrógeno (HN) o número de hidrógeno activo (NAH) disminuye con el aumento en el contenido de platino. Valores tan altos como dos en la cantidad HN en catalizadores de platino soportado en alúmina gamma, indican coparticipación del soporte.

Se sugiere que la descomposición de los complejos de platino soportados y su reducción se produce en una sola etapa. La temperatura a la cual ocurre esta descomposición es independiente del contenido de complejo y depende solamente de la naturaleza de éste y del soporte. El platino reducido queda químicamente asociado al soporte. En la naturaleza de estas asociaciones participan los ligandos y/o aniones que acompañan al metal. Para un dado complejo y un dado soporte, la cantidad de átomos de metal que forman estas asociaciones es constante e independiente del contenido inicial de complejo, entre 0.5 y 2.0% Pt.

**Palabras Claves:** TPR - TPO - caracterización - platino alúmina - catalizador soportado - complejos

## Characterization of supported platinum catalysts by temperature programmed reduction

### Abstract

Several Pt-supported catalysts on  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  were prepared by the impregnation technique using aqueous solutions of  $H_2PtCl_6$  and  $(NH_3)_4Pt(NO_3)_2$ . The catalysts Pt content was 0.5, 1.0 and 2.0% in weight. Hydrogenation of ethylene as a probe reaction, Temperature Programed Reduction and Oxidation (TPR and TPO) were used to characterize these catalysts.

In the catalysts of Pt-supported on gamma al6mina, the Number of Active Hydrogen (NAH) decreases when the Pt content increases. Also, values of NAH as high as two, were obtained, indicating coparticipation of the support.

It is suggested that the descomposition of the supported Pt complexes and their reduction occur

---

\* A quien se debe dirigir la correspondencia

in one step. The decomposition temperature is independent of the complex content and depends only on its nature and the support. The reduced platinum remains chemically associated to the support. In the nature of these associations participate ligands and/or anions that are joined to the metal. For a given Pt complex and support, the amount of Pt atoms that form these associations is constant and independent of the initial Pt content, between 0.5 to 2.0 wt%.

**Key words:** TPR - TPO - characterization - platinum alumina - supported catalyst - complexes

## INTRODUCCION

Los catalizadores de metal soportado son de gran importancia para los procesos industriales, por la variedad de sus aplicaciones. Se utilizan en procesos tales como: hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, oxidación y reformación.

Los catalizadores industriales de metales nobles tienen usualmente bajo contenido de metal, entre 0.3 y 1.0%, y los procedimientos de preparación procuran asegurar la máxima superficie metálica. Uno de los métodos que más se utiliza en la preparación de catalizadores de metal soportado es el de la impregnación. Una cantidad medida del complejo soluble de metal se disuelve en un volumen de agua; el soporte, generalmente calcinado a una temperatura superior a las que se utilizarán en operación o durante el pretratamiento, se impregna con la solución, se evapora luego el solvente y finalmente el sólido se somete a algún proceso térmico para descomponer el compuesto de metal y reducir a éste.

El comportamiento final de un catalizador, esta determinado por una serie de factores tales como: la naturaleza del soporte y el estado final de su superficie, la composición del complejo de impregnación, el procedimiento de impregnación y el pretratamiento al que es sometido el catalizador ya impregnado.

Son numerosos los estudios realizados para explicar el comportamiento así como la modificación de las propiedades del metal soportado con respecto a las del metal libre. Se ha encontrado que el incremento de la temperatura de reducción hasta 600 °C causa la formación de una nueva fase con participación del metal y el soporte (1). Lamber et al.(2) observaron un aumento en la interacción metal-soporte cuando el catalizador se calentaba

en hidrógeno. Fue observada una fuerte interacción metal-soporte después de la reducción en hidrógeno a altas temperaturas, pero al tratar la muestra prerreducida con oxígeno a 296 K, se eliminaba dicha interacción (3). Por el uso de TPR, en catalizadores de óxido de platino-alúmina, se encontró que el óxido de platino estaba presente en dos fases: una fase particular en la cual el óxido es un agregado y tiene poca interacción con el soporte, y una fase dispersa en la cual el óxido tiene fuerte interacción con el soporte (4). En otros trabajos se mostró que durante la reducción del metal, éste se combina íntimamente con el soporte y se propuso la formación de una aleación platino-aluminio que cambia de composición por efecto de ciclos sucesivos de oxidación-reducción (5). En todos estos trabajos se trata de explicar el comportamiento del metal soportado, atribuyéndolo a una fuerte interacción entre el metal y el soporte, considerándolo un factor determinante en el comportamiento catalítico del metal.

En otros trabajos, se ha estudiado el comportamiento térmico de los complejos de platino más utilizados en la preparación de catalizadores de platino soportado. Se encontró que el comportamiento térmico del complejo de platino no soportado, depende no solamente de la naturaleza del complejo, sino también directamente de la atmósfera gaseosa en la cual se realice la descomposición, y que factores tales como la ausencia ó presencia de humedad, no juegan un papel determinante en la estabilidad de los complejos puros en presencia de una atmósfera reductora de hidrógeno (6,7).

En el presente trabajo se hace un estudio en catalizadores de platino soportado, variando el soporte (alúmina  $\gamma$ , alúmina  $\epsilon$ , y sílica), el contenido de platino (0.5, 0.1 y 0.2 Pt), la naturaleza del complejo (ácido cloroplatinico y

nitrate de tetraaminplatino), luego de sometidos a diferentes pretratamientos, por medio de la hidrogenación de etileno como una reacción sonda y la reducción a temperatura programada (TPR). Se estudia para estos catalizadores el tipo de interacción entre el metal y el soporte, comparando la temperatura de descomposición con la de los complejos puros.

### Parte Experimental

Se prepararon 8 catalizadores de platino soportado en alúmina **gamma**, alúmina **eta** y sílice, por impregnación con la solución de ácido cloroplatinico y nitrato de tetraaminplatino, y con contenidos de platino de 0.5, 0.1 y 0.2% en peso, tal como se indica en la tabla 1.

TABLA 1  
CATALIZADORES

CATALIZADOR	COMPLEJO DE IMPREGNACION	SOPORTE	% Pt
A	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>gamma</b>	0.5
B	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>gamma</b> *	0.5
C	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>eta</b>	0.5
D	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>eta</b>	0.5
E	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
F	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
G	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>gamma</b>	0.1
H	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>gamma</b>	2.0

\* Alúmina Rhone-Poulenc.

Las otras **gamma** alúminas son Pechiney

Los gases utilizados fueron de alta pureza: argón como gas portador (Matheson >99.9995 %), hidrógeno obtenido por medio del generador Elhygen LDC/Milton Roy (>99.999 %); oxígeno (Linde >99.99%), etileno (Linde CP 99.5 %), etano (Matheson OP >99.0%) y mezclas de 5.0% de hidrógeno en argón y 5.0% de oxígeno en helio (UHP-GIV).

La línea de reacción fue construida en acero inoxidable, con válvulas de presión del mismo metal. El reactor, en tubo de cuarzo en forma de U de 6 mm de diámetro externo era seguido por una trampa en la cual se acumulaban los

productos de reacción antes de su inyección en la columna cromatográfica mediante un calentamiento brusco.

### Determinación del Número de Hidrógeno (HN).

Los detalles del método están explicados en detalle en publicaciones anteriores (8). No obstante, a continuación se resumen las principales operaciones.

Para realizar estas determinaciones, las muestras de catalizador (250 mg) fueron secadas a 393 K por 1 h en argón y luego tratadas en hidrógeno a los tiempos de reducción indicados (0.17 h, 1.00h y 5.00 h). Posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente en el flujo de

hidrógeno, pasando luego argón durante 15 minutos.

Seguidamente se comienzan las titulaciones por pulsos de etileno o hidrógeno a temperatura ambiente. Estas se realizan en cuatro etapas: Primera Etapa: consiste en la titulación con etileno del hidrógeno adsorbido irreversiblemente durante la reducción a 673K. Se envían pulsos de etileno hasta que la señal del producto se haga insignificante. De esta etapa se calcula el número de hidrógeno (HN):  $HN = 2 \text{ (etano producido) / Pt}_{(tot)}$ .

Segunda Etapa: se titula con pulsos de

hidrógeno el etileno que fue adsorbido sobre la superficie del catalizador durante la primera etapa. Estas titulaciones se continúan hasta que la señal de etano se haga insignificante y la de hidrógeno sea constante. Esta etapa permite calcular el hidrógeno quimisorbido y a partir de éste la relación (H/Pt).

Tercera y Cuarta Etapa: se envían pulsos de etileno, hasta que la producción de etano sea insignificante, con el objeto de poder repetir la segunda etapa.

#### Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Oxidación a Temperatura Programada (TPO).

Las muestras fueron tratadas de la manera siguiente:

A) La muestra de catalizador fue secada a 393K en flujo de argón durante 1 hora y luego llevada a temperatura ambiente. Pasando la mezcla de 5% hidrógeno en argón a razón de 30 ml/min se comienza el programa de calentamiento a razón de 15 K/min, hasta llegar a 800K.

B) La muestra de catalizador seca se

calienta en flujo de hidrógeno a razón de 20 ml/min hasta 673K, manteniendo esta temperatura durante 1 hora. Luego se baja a temperatura ambiente en flujo de hidrógeno, limpiando posteriormente con argón durante 15 minutos. Seguidamente la muestra se calienta en flujo de oxígeno a razón de 15 ml/min hasta 673K, manteniéndola durante 1 hora, para luego bajar a temperatura ambiente en el flujo de argón y proceden como en la parte A.

C) La muestra de catalizador es tratada como en la parte anterior hasta la reducción en hidrógeno, pero manteniendo la temperatura de 673K durante 10 minutos ó 5 horas. Luego se pasa la mezcla de 5% de oxígeno en helio a razón de 30 ml/min, también a 673K.

### Resultados y Discusión

Los resultados de la tabla 2, muestran que el Número de Hidrógeno (HN) disminuye con el contenido de platino, con valores mayores que 1 y mayores que la relación H/Pt, llegando a ser igual a 2 para el catalizador con 0.5% Pt.

Valores de HN tan altos como 2 en

TABLA 2  
TITULACION DE ETILENO E HIDROGENO

Catalizadores Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tiempo de Reducción (h)	E1 (µmol)	HN	HT (µmol)	E <sub>2</sub> (µmol)	HC(E) (µmol)	H/Pt	HT/E <sub>2</sub>
0.5% Pt (A)	0.17	5.29	1.75	5.46	2.21	3.25	1.08	2.47
	1.00	6.28	2.08	4.99	2.09	2.90	0.96	2.39
	5.00	5.91	1.95	4.96	2.00	2.96	0.98	2.48
1.0% Pt (G)	0.17	8.60	1.41	11.45	4.41	7.04	1.15	2.60
	1.00	8.91	1.46	10.24	3.92	6.32	1.04	2.51
	5.00	7.75	1.27	9.72	3.87	5.85	0.96	2.51
2.0% Pt (H)	0.17	13.46	1.09	22.23	7.92	14.31	1.16	2.80
	1.00	13.60	1.11	18.92	7.36	11.56	0.94	2.57
	5.00	13.80	1.12	19.48	7.38	12.10	0.98	2.64

el soporte juega un papel importante en la adsorción de hidrógeno (7-9). En el caso de los catalizadores de alto contenido de platino, el papel del soporte es menos importante ya que se formarían partículas más grandes, con menor superficie de contacto con el soporte.

La relación  $HT/E_2$ , es decir la relación entre la cantidad total de hidrógeno necesaria para producir etano a partir de etileno adsorbido y para saturar la superficie (HT), y el etano producido a partir del etileno activamente adsorbido (E2), es constante y su valor es aproximadamente 2.5, lo cual sugiere la relación:

$$2.5 \text{ H}_2 (\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4 (\text{s}) = \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) + 3 \text{ H} (\text{s})$$

De esto se deduce que una molécula de etileno activamente adsorbida bloquea estadísticamente tres sitios de adsorción de hidrógeno. En un trabajo anterior (8), llevado a cabo sobre un grupo distinto de catalizadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  el valor encontrado para  $HT/E_2$ , con alta reproducibilidad, fue de 3, lo cual sugería una relación  $H_2/C_2$  de 4. No se cuenta aun con evidencias suficientes como para establecer la razón de esas diferencias.

En la Fig. 1 se muestra el TPR de los precursores de  $\text{M}_2\text{PtCl}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$  gamma con diferente contenido de platino.

Comparando los TPR de los precursores, con el obtenido en la reducción del complejo puro, se observa que, mientras en este último aparece una sola banda, en los TPR del complejo soportado aparecen dos. La banda del complejo de platino puro aparece entre 303-363 K, las del complejo de platino soportado aparecen alrededor de 530 y 660 K, respectivamente. Esta diferencia se asocia a interacción entre el complejo de platino y el soporte.

La primera banda varía su área en proporción al contenido de complejo, mientras la segunda permanece invariante. La diferencia de área entre ambas bandas es notable pues la proporción varía entre ca. 30 veces para la muestra con 0.5% de Pt y 150 para la de 2%. Para establecer si la banda de alta temperatura aun correspondía a la reducción de restos de complejos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  ó  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , se llevó a cabo una corrida de TPR en una celda de cuarzo para reflectancia difusa hasta el valle de ca. 620 K. Al

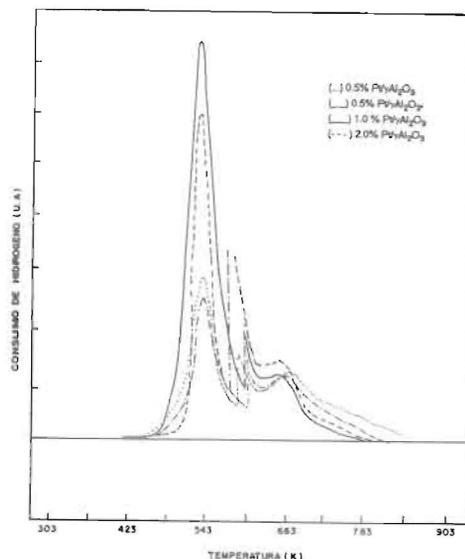


Fig. 1 TPR de muestras frescas de precursores de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . Gas portador: 5%  $\text{H}_2$ -Ar (30 ml/min). Velocidad de calentamiento 15 K/min. Atenuación TCD: 32 X (primera banda de 0.5 y 1.0%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). 128X (primera banda 2.0%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). 16X (segunda banda para todos los catalizadores). \*(muestra fresca sin secar)

llegar a esta temperatura la corriente de hidrógeno se cambió por nitrógeno y se enfrió rápidamente la celda. Las observaciones en el UV-vis desde 200 nm hasta 650 nm dieron solamente la banda ancha del platino reducido, sin componentes asignables a los posibles complejos.

Estos resultados sugieren fuertemente que la primera banda correspondía a la descomposición del complejo, mientras la segunda es de difícil identificación.

Segovia (10) encontró que en la reducción de catalizadores de platino-estaño soportado en alúmina, la segunda banda no aparecía, probablemente debido a que el estaño bloquea los sitios de donde se origine la segunda banda.

En la Fig. 1, también se muestra el TPR de un catalizador de 0.5%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sin secado previo. Ambas muestras de catalizador (seca y húmeda), presentan diagramas similares. Esto indica que la humedad no influye en el proceso de descomposición del complejo de platino.

Entiéndase que esta no dependencia se refiere exclusivamente a la curva térmica de descomposición pues es sabido que la presencia de humedad durante la reducción promueve la aglomeración del metal y reduce drásticamente su dispersión.

Considerando la primera banda como -al menos- la banda principal de descomposición, la observación en las figuras 1, 2 y 3 permite establecer que el factor determinante de la temperatura de descomposición del complejo es la naturaleza del soporte; las diferencias entre ambas alúminas transicionales son pequeñas, de orden en 20K, en cambio sobre sílice la descomposición se produce a más de 90K por debajo de la temperatura registrada para gamma alúmina. Aún así, la temperatura de descomposición sobre sílice es 100 K superior a la del complejo puro. Por el contrario, el efecto de la naturaleza del complejo es reducido; en la figura 3 puede verse que las diferencias entre el nitrato y el hexacloro son inferiores a 20K, a pesar de las grandes diferencias estructurales

entre ambos complejos. La figura 1 muestra que la variación en el contenido de complejo, para muestras con 0.5 a 2.0 % no ejerce efecto alguno en la posición de la primera banda.

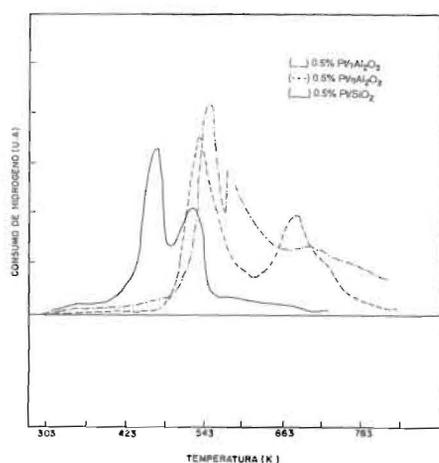


Fig 2 TPR de muestras frescas de catalizadores con 0.5% Pt

Gas portador: 5% H<sub>2</sub>-Ar (30 ml/min). Velocidad de calentamiento 15 K/min. Atenuación TCD: 16X para todas las bandas, a excepción de la primera para Pt/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (64X).

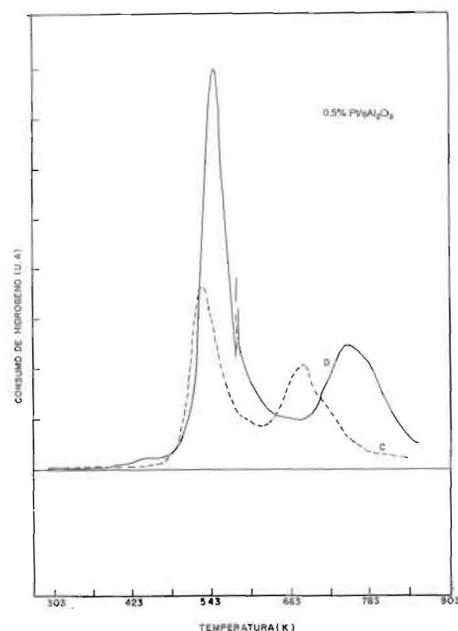


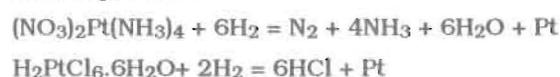
Fig. 3 TPR de muestras frescas de catalizadores con 0.5% Pt/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(C) impregnada con ácido cloroplatínico, (D) impregnada con nitrato de tetraaminplatino. Atenuación TCD: 16 X (exceptuando primera banda para D: 32X).

El significado de la segunda banda se reserva para una publicación posterior, en función de trabajos actualmente en curso, pues en ella los factores intervinientes parecen participar de manera muy diferente que en la primera: la figura 2 muestra que el área de esta banda difiere sustancialmente entre la  $\eta$  y  $\gamma$  alúminas como soporte, para un mismo complejo. En cuanto a la posición, la diferencia entre el efecto de las alúminas y la sílice es mayor que para la primera banda. La figura 3 muestra que su posición también es afectada por la naturaleza del complejo. Lieske *et al.* (11), encuentran esta banda en diagramas de TPR

solamente después de oxidar el catalizador a temperaturas entre 200 y 400 °C y comentan sin mayores argumentos que "no es causada por reducción del Pt" y que su intensidad no depende de la cantidad de Pt, sino "de la cantidad de soporte".

La cantidad de hidrógeno consumido en la descomposición del complejo de nitrato es mayor que la consumida en la descomposición del complejo clorado, como era de esperar, de acuerdo con las siguientes reacciones de descomposición.



En la reacción de descomposición del complejo de nitrato, se necesitan 6 moléculas de hidrógeno por átomo de platino, y en la del complejo clorado se necesitan solamente 2 moléculas de hidrógeno por cada átomo de platino.

Los diagramas de TPR de muestras oxidadas se muestran en la figura 4. Lieske *et al.* (11) encontraron que el grado de oxidación del platino oxidado 1h a 400°C es predominantemente +4. Se ha conjeturado la formación de complejos con el soporte (4,5). Estas hipótesis, en nuestro caso, tiene asidero en que

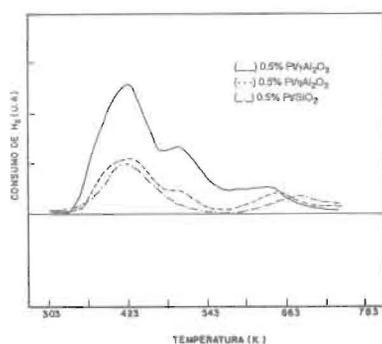


Fig. 4 TPR de muestra de catalizadores con 0.5% de Pt. Después de ser tratados en H<sub>2</sub> a 673K por 1h. y en O<sub>2</sub> a 673K por 1h. Gas portador: 5% H<sub>2</sub>-Ar (30 ml/min). Velocidd de calentamiento: 15K/min. Atenuación TCD: 16X

si se tratara de simples óxidos, dado el alto grado de dispersión del metal (H/Pt en tabla 2), su reducción debio de haber ocurrido a temperatura ambiente durante el periodo) de estabilización de la línea de base, entre 20 y 30 minutos, durante el cual pasan por el catalizador entre 1200 y 1500 μmol de H<sub>2</sub>.

En los TPO del catalizador de 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **gamma**, la primera banda que se observa (Fig.5), puede ser atribuida a una desorción del oxígeno débilmente adsorbido a temperatura ambiente durante la estabilización de la línea de base. La ancha banda de adsorción correspondería a la formación de óxidos de platino. La tercera banda corresponde a la descomposición del óxido de platino la cual comienza alrededor de 600 °C en presencia de oxígeno (4). Esto significa que el equilibrio:



está totalmente desplazado hacia la izquierda para temperaturas superiores a 1000 K.

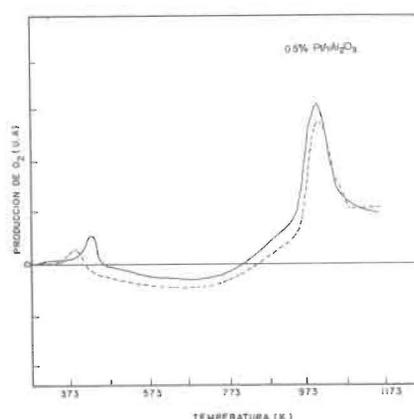


Fig. 5 TPO de una muestra de catalizador con 0.5% Pt/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gas portador: 5% O<sub>2</sub>-He (30ml/min). Velocidad de calentamiento: 15K/min. Atenuación TCD: 8X.

### Conclusiones

En los catalizadores de platino soportado en alúmina **gamma**, el número de hidrógeno (HN) o número de hidrógeno activo (NAH) disminuye

con el aumento en el contenido de platino. Valores tan altos como dos en la catividad HN en catalizadores de platino soportado en la alúmina  $\gamma$ , indican coparticipación del soporte.

El estado final del catalizador, después de ser reducido en hidrógeno, depende del soporte y de la naturaleza del complejo de platino utilizado para la impregnación.

La descomposición de los complejos de platino soportados y su reducción se produce en una sola etapa. La temperatura a la cual ocurre esta descomposición es independiente del contenido del complejo y depende solamente de la naturaleza de éste y del soporte. El platino reducido queda químicamente asociado al soporte. En estas asociaciones participan los ligandos y/o aniones que acompañan al metal. Para un dado complejo y un dado soporte, la cantidad de átomos de metal que forman estas asociaciones es constante e independiente del contenido inicial del complejo, entre 0.5 y 2.0% Pt.

La naturaleza del complejo parece tener un efecto mucho menor sobre la temperatura de reducción del platino que la del soporte.

El TPR de los complejos oxidados, sugiere la formación de complejos entre el metal y el soporte.

### Agradecimiento

Especial agradecimiento al CONDES por el financiamiento dado a este trabajo y a la

Fundación "Gran Mariscal de Ayacucho" por una beca para estudios de posgrado de Dora Finol

### Referencias Bibliográficas

- (1) Moss, R. L., Pope, D., Davis, B. J., y Edwards, D. H., *J. Catal.* **58**, 206 (1979).
- (2) Lamber, R., y Romanowski, W., *J. Catal.* **105**, 213-226 (1987).
- (3) Herrman, J.M., Gravelle-Rumeau-Maillot, M., y Gravelle, P.C., *J. Catal.* **104**, 136 (1987).
- (4) Yao, H. C., Sieg, M., y Plummer, H.K., *J. Catal.* **59**, 365-374 (1979).
- (5) Ren-Yuan, T. Rong-an, W., y Li-wu, L., *Appl. Catal.* **10**, 163 (1984).
- (6) Hernández, J., y Choren, E., *Thermoch. Acta.* **71** (1983) 265-272
- (7) Finol, D.M., **Tesis de Magister**, Universidad del Zulia, Maracaibo, (1989).
- (8) Choren, E., Hernández, J., Arteaga, A., Arteaga, G., Arraez, M., Parra, A., y Sánchez, J., *Catal. Lett.* **1** (1988) 283-292. *J. Catal.* **126**, 388 (1990).
- (9) Segovia, N. M., **Tesis de Magister**, Universidad del Zulia, Maracaibo, (1989)
- (10) Knozinger, H., Ratnasamy, P., *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **17** (1), 31-70 (1978)
- (11) Lieske, H., Lietz, G., Spindler, H. y Völter, J.J. *Catal.* **81**, 8 (1983).

Recibido: 09 de Noviembre de 1988

En forma revisada: 04 de Marzo de 1992