



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**"ESTUDIO DE LA CINETICA DE DESCARBONIZACION
POR TERMOGRAVIMETRIA ISOTERMICA DE UN
CATALIZADOR DE PLATA ENVENENADO"**



PRESENTADO
EXAMEN DE TESIS
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a :

GLORIA IZQUIERDO ESTRADA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Biblioteca Central

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

	pág.
INTRODUCCION	1
OBJETIVO	2
CAPITULO I. ANTECEDENTES	
I.1 Envenenamiento de catalizadores. Gasificación de Coque Depositado.	3
I.2 Regeneración de catalizadores carbonizados.	13
I.3 Cinética intrínseca. Naturaleza de los depó- sitos carbonosos.	16
I.4 Reacción de gasificación de carbón limitada por difusión.	28
I.5 Difusión. Regímenes de reacción.	37
I.6 Producción de formaldehído	43
I.7 Análisis térmico. Termogravimetría	45
CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	
II.1 Procedimiento.	48
II.2 Cálculos.	50
II.3 Resultados	51
CAPITULO III. DISCUSION DE RESULTADOS	56
CONCLUSIONES	57
APENDICE A. Termogramas obtenidos.	58
APENDICE B. Tablas de cálculos. Gráficas.	59
APENDICE C. Modelo de descarbonización por Coraza progresiva.	73
NOMENCLATURA	76
BIBLIOGRAFIA	77

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

Los principales métodos de síntesis de formaldehído consisten en la reacción de metanol sobre un catalizador de plata o de óxido de fierro-molibdeno en un reactor de lecho fijo.

Este proceso adquiere importancia comercial dado el amplio uso de este producto como reactivo principal en la manufactura de objetos de plástico rígido, tintes, cosméticos, explosivos, fertilizantes, etc.

El formaldehído se obtiene comercialmente en solución al 37% wt. En base a esto la producción en el mundo ha llegado a ser 25 000 millones de lb/año.

Al utilizarse plata como catalizador, la temperatura de reacción se mantiene en el rango de 600°C con una altura de empaque de 3 cm. que se soporta en una malla de acero inoxidable. El empaque consiste de cristales de plata con 99.9% de pureza y de 0.5 a 3 mm. de diámetro.

Dado que este catalizador presenta el problema de una rápida desactivación por la acumulación superficial de carbón, se reemplaza cada 3-4 meses.

Los depósitos carbonosos consisten de carbón principalmente e hidrógeno cuya fórmula empírica se ha encontrado que es CH_1 y $\text{CH}_{0.5}$. (25).

Debido al valor comercial que tiene la plata es necesaria su regeneración.

Esta regeneración se realiza haciendo reaccionar al carbón con O_2 mediante un flujo de aire formando CO y CO_2 a temperatura alta. El hidrógeno presente en el carbón se elimina en los primeros estados de la reacción (25).

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

Los principales métodos de síntesis de formaldehído consisten en la reacción de metanol sobre un catalizador de plata o de óxido de hierro-molibdeno en un reactor de lecho fijo.

Este proceso adquiere importancia comercial dado el amplio uso de este producto como reactivo principal en la manufactura de objetos de plástico rígido, tintes, cosmético, explosivos, fertilizantes, etc.

El formaldehído se obtiene comercialmente en solución al 37% wt. En base a esto la producción en el mundo ha llegado a ser 25 000 millones de lb/año.

Al utilizarse plata como catalizador, la temperatura de reacción se mantiene en el rango de 600°C con una altura de empaque de 3 cm. que se soporta en una malla de acero inoxidable. El empaque consiste de cristales de plata con 99.9% de pureza y de 0.5 a 3 mm. de diámetro.

Dado que este catalizador presenta el problema de una rápida desactivación por la acumulación superficial de carbón, se reemplaza cada 3-4 meses.

Los depósitos carbonosos consisten de carbón principalmente e hidrógeno cuya fórmula empírica se ha encontrado que es CH_1 y $\text{CH}_{0.5}$ (25).

Debido al valor comercial que tiene la plata es necesaria su regeneración.

Esta regeneración se realiza haciendo reaccionar al carbón con O_2 mediante un flujo de aire formando CO y CO_2 a temperatura alta. El hidrógeno presente en el carbón se elimina en los primeros estados de la reacción (25).

O B J E T I V O

Se han realizado innumerables estudios extensos sobre la descarbonización de catalizadores porosos (27,28,29,30).

No obstante, no existe algún estudio en cuanto a la descarbonización de plata envenenada ni de la descarbonización de algún catalizador relativamente no poroso.

La importancia del conocimiento de los parámetros cinéticos de la descarbonización: orden de reacción, energía de activación, radica en la necesidad de la continua regeneración de este catalizador al usarse en gran cantidad en un proceso tan ampliamente usado.

El objetivo entonces se enfoca a :

- A) Estudio de la descarbonización de cristales de plata envenenados por combustión pasando un flujo de aire y manteniendo la reacción de combustión a temperatura constante.
- B) Registro por termogravimetría estática del cambio de peso al gasificarse el carbón con respecto al tiempo en una termobalanza.
- C) Cálculo en base a los termogramas obtenidos del orden de reacción y la energía de activación.
- D) Discusión de los datos obtenidos. Conclusión en base a éstos, de si hay control difusional y/o cinético. Comparación de los resultados obtenidos con los de los catalizadores porosos.

C A P I T U L O I A N T E C E D E N T E S

I.1 Envenenamiento de Catalizadores. Gasificación de Coque Depositado.

Un veneno es una sustancia presente en la corriente de alimentación o formada por alguna reacción, que se adsorbe en el catalizador desactivándolo. Se han observado dos casos límites opuestos del comportamiento de un veneno sobre una pastilla de catalizador. En uno, el veneno se distribuye uniformemente en toda la pastilla a través del tiempo. Esto puede ocurrir si el veneno solamente se adsorbe débilmente y además si está presente en la alimentación en grandes concentraciones, o bien que se forme por una reacción que ocurra con un factor de efectividad cercano a la unidad, por ejemplo la formación de coque en un catalizador de cracking donde $\eta \sim 1.0$. En el otro caso, ocurre lo opuesto, cuando el veneno se encuentra en pequeñas concentraciones en la alimentación y es adsorbido muy fuertemente de tal manera que la estructura externa del poro de la pastilla de catalizador se desactiva completamente antes de que la interna pierda su actividad. A esto se le conoce como envenenamiento de boca de poro.

Wheeler (1,2) analizó matemáticamente estos dos casos límites para una reacción isotérmica de primer orden en un poro cilíndrico. Algunos de estos resultados se muestran en la fig. 1 y 2. La fracción envenenada del total de sitios activos de reacción del catalizador se representa por α . En el caso de envenenamiento uniforme, la actividad intrínseca

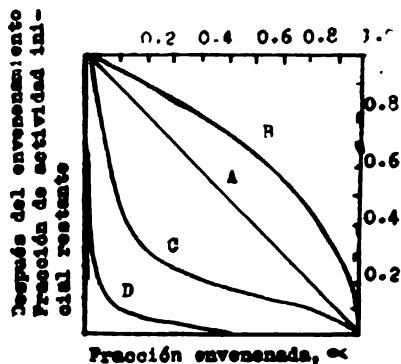


Fig. 1.-Relación de actividad de un catalizador de antes con respecto a después del envenenamiento (1,2).
 Curva A: $\bar{\eta} \rightarrow 1.0$ cualquier distribución de veneno.
 Curva B: $\bar{\eta} \rightarrow 0$, distribución uniforme de veneno.
 Curva C: $\bar{\eta} = 0.1$, envenenamiento tipo boca de poro.
 Curva D: $\bar{\eta} = 0.01$, envenenamiento tipo boca de poro.

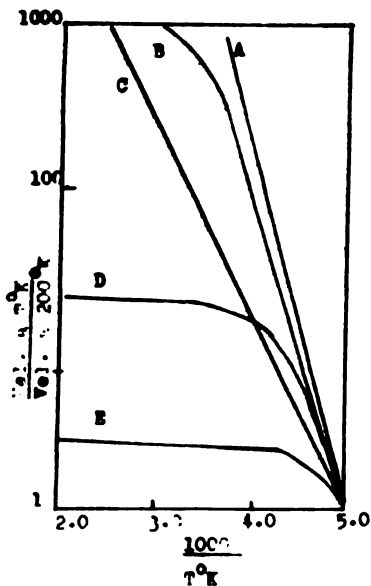


Fig. 2.-Velocidad de reacción predicha (relacionada a la de 200°K) contra $1/T$ para varias combinaciones de módulos de Thiele ϕ_L y fracción superficial envenenada α . De la figura:

- A: $\phi_L \rightarrow 0, \alpha = 0$
- B: $\phi_L = 0.1, \alpha = 0.9$
- C: $\phi_L > 2, \alpha = 0$
- D: $\phi_L = 0.5, \alpha = 0.5$
- E: $\phi_L = 2, \alpha = 0.5$

de la superficie del catalizador es $k_p(1-\alpha)$. Para envenenamiento de boca de poro y con longitud L de poro, la longitud αL , muy cercana a la de la boca, es completamente envenenada y la longitud restante $(1-\alpha)L$ conserva la actividad intrínseca.

Si el factor de efectividad es esencialmente la unidad, la fracción de actividad catalítica que queda es directamente proporcional a la fracción de superficie no envenenada, sin hacer caso de la distribución del veneno. Esto se ilustra por una línea diagonal A en la fig. 1. Con un factor de efectividad bajo, sin embargo, el envenenamiento uniforme y de boca de poro afectan la reducción de la actividad del catalizador en formas opuestas. Si el veneno es distribuido uniformemente, la actividad cae en forma menor que en relación lineal con la acumulación del veneno. Una explicación física es que una fracción del veneno es adsorbido en las porciones centrales de la pastilla lo que produce una muy pequeña contribución a la reacción total a bajo factor de efectividad. Con un envenenamiento de boca de poro a bajo factor de efectividad, la actividad del catalizador caerá muy rápidamente así como la fracción de la superficie envenenada aumentará. Físicamente, al estar envenenada la estructura externa de los poros, esto causa que los reactivos se difundan internamente en la pastilla antes de que la reacción pueda ocurrir. Bajo condiciones extremas (o sea, $\eta < 0.05$ y $\alpha > 0.2$), la velocidad viene siendo esencialmente la velocidad de difusión a través de la boca de los poros envenenados bajo un gradiente máximo de concentración aprovechable y la reacción muestra las características de un proceso limitado por difusión, o sea, la energía de activación correspondiente al efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión, el

cual típicamente corresponde a una energía de activación aparente de alrededor de 1 a 3 kcal/gmol para gases y de 2 a 4.5 para líquidos (47).

La fig. 2 muestra algunos casos calculados por Wheeler para envenenamiento de boca de poro para mostrar cómo la velocidad cambia con la temperatura para diferentes combinaciones de módulos de Thiele y fracción de superficie envenenada. Se muestra una reacción de 11 kcal/gmol de energía de activación y la velocidad de reacción relativa a la de 200°K. Se puede notar que los valores de β_L en las curvas se aplican a 200°K. A medida que la temperatura se incrementa, β_L crece rápidamente y el factor de efectividad cae. Las curvas D y E muestran el decrecimiento de la energía de activación a medida que la temperatura se incrementa causado por la limitación por difusión de boca de poro. Sin embargo, tal decrecimiento también se encontrará si la transferencia de masa fuera de la pastilla también controlara. Algunas reacciones catalíticas muestran un comportamiento asintótico en la velocidad observada a medida que la temperatura se incrementa. Esto ocurre por ejemplo, con la hidrogenación de muchas olefinas y también con la descomposición de vapor de peróxido de hidrógeno sobre platino (3).

Los análisis anteriores se hicieron suponiendo que la distribución del veneno no cambia con el tiempo. Sin embargo, en operación, un veneno se acumula usualmente en los sitios activos del catalizador, causando una caída gradual en la actividad. Esto es claro al observarse que se reduce la velocidad de reacción con el tiempo y que puede ser marcadamente afectada por la manera en que el veneno se deposite y se distribuya a través de las pastillas de catalizador. Carberry y Gorrinq (4) hacen un análisis que muestra cómo la

fracción de una pastilla esférica de catalizador varía con el tiempo dependiendo de la distribución del veneno acercándose al modelo de boca de poro (envenenamiento tipo coraza) o bien al modelo de la distribución uniforme. También incluyen el efecto de varios grados de limitación de transferencia de masa fuera de la pastilla de catalizador. Y las relaciones encontradas son las mismas que las encontradas en la gasificación de carbón que se discutirá más adelante.

Para el envenenamiento tipo boca de poro y sin limitaciones de transferencia de masa externa, con el grado de envenenamiento en una esfera de 40 por ciento o más, la velocidad de envenenamiento es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo en la corriente y la observación de este tipo de relación algunas veces ha sido tomada como indicativo de un control de difusión tipo coraza. Carberry y Gerring muestran que para otras combinaciones de distribución de veneno y limitaciones de transferencia de masa en el flujo global puede resultar esencialmente este tipo de relaciones en un amplio grado de envenenamiento y que este tipo de comportamiento no es por sí mismo prueba de que esté ocurriendo un envenenamiento tipo coraza. No obstante, el razonamiento parece ser correcto. Van Zoonan (5) estudió la hidroisomerización de olefinas sobre un catalizador de sulfuro de sílica-alúmina-níquel. Microfotografías de catalizadores de la sección transversal mostraron tener carbón acumulado esencialmente en forma de coraza periférica y que la velocidad de formación de carbón fue inversamente proporcional a la cantidad ya presente, o sea, también al tiempo de proceso.

Si el veneno efectivamente se deposita de preferencia en la zona externa del catalizador formando una capa delga

da, como ocurre con frecuencia, la teoría indicaría que la resistencia al envenenamiento deberá aumentar al disminuir el tamaño de partícula, o sea, la velocidad de reacción deberá caer más lentamente con el tiempo. Y esto, en efecto fue encontrado por Anderson, Kern y Shultz (6) en un estudio realizado sobre el envenenamiento de sulfuros en un catalizador de Fischer-Tropsch. Lo mismo, el estudio de Van Zoonen, resultó estar de acuerdo con lo anterior, ya que mostró que hay pequeños efectos de la temperatura sobre la velocidad de reacción y un incremento en la velocidad promedio de reacción al disminuir el tamaño de partícula o con el incremento de volumen de poro del catalizador. El contenido de carbón varió por encima del 4% en peso aproximadamente. Con un lecho fijo, las circunstancias a las que conducen un envenenamiento tipo boca de poro pueden ser el acumulamiento progresivo desde la entrada del lecho del veneno y el estudio de Van Zoonen mostró un apoyo a esto, ya que observó una caída lineal de contenido de carbón con respecto a la distancia del lecho, esto es, una frontera de difusión entre la pastilla de catalizador carbonizado y no carbonizado que se mueve en la dirección de la corriente a medida que avanza el tiempo y simultáneamente al crecimiento en cada pastilla de la cantidad de carbón depositado que aumenta gradualmente hacia el centro del mismo.

Olson (7) analizó el comportamiento de un reactor de lecho fijo con envenenamiento tipo coraza. La extensión de este modelo a un lecho fijo adiabático, también es encontrada en la regeneración de catalizadores carbonizados por combustión y fue analizado por Olson, Luss y Amundson (8). Murakami y colaboradores (9) estudiaron teórica y experimental-

mente reacciones de tipo en serie y en paralelo en las cuales el reactivo A es convertido a un producto deseado B o a un no deseado C como carbón. La reacción de tolueno para formar xileno y benceno por medio de un catalizador de alúmina-boro o para formar benceno y carbón fue seleccionada como representativa de una cinética tipo paralelo y la deshidrogenación de tolueno sobre un catalizador de alúmina alcalina para formar aldehído el cual se carboniza se seleccionó como representativa de la reacción tipo serie. Los estudios experimentales y analíticos resultaron interesantes al observar que con la reacción tipo serie, bajo un grado moderado de limitación por difusión, el depósito de carbón ocurre de preferencia en el interior de la partícula; con un alto grado de limitación por difusión el depósito de carbón ocurre de preferencia en el exterior en ambos tipos de cinética, Masamune y Smith analizaron teóricamente los efectos del envenenamiento para los dos tipos de reacciones así como el producido por una de las dos reacciones independientes para condiciones isotérmicas y no isotérmicas y estos resultados fueron ampliados por Chu (10,11). Sada y Wen (12) analizaron los efectos del grado de envenenamiento tipo boca de poro en el catalizador sobre la selectividad observando tres tipos de reacciones complejas para una geometría esférica, placa plana y cilíndrica y para casos en los cuales el envenenamiento afecta solamente una de las dos reacciones que ocurren simultáneamente o en ambas. Notaron que la combustión de carbón en un catalizador carbonizado en forma uniforme sigue el mismo tipo de relaciones matemáticas inicialmente que el de la acumulación de veneno en un catalizador poroso, es decir, un proceso de primer orden.

Los análisis teóricos de envenenamiento usualmente suponen que la acumulación de veneno no tiene efecto en las características de difusión del catalizador. Sin embargo, estos efectos pueden ser sustanciales con contenidos grandes carbón. Suga y colaboradores (13) estudiaron el decrecimiento en la actividad de pastillas de catalizador cilíndricas de 20 por ciento de crozo y 80 por ciento de alúmina (área superficial no especificada) utilizado en la deshidrogenación de n-butano a 555°C y 1 atm. Se encontró, por medio de estudios en catalizadores pulverizados, un factor de efectividad de 0.74 y 0.85 para partículas de catalizadores de 4.85 X 4.45 y 2.85 X 3.20 (diámetro X longitud) respectivamente. Y de esto e información adicional, resultaron que los depósitos carbonosos se distribuyeron razonablemente en forma uniforme a través de las pastillas. Coeficientes efectivos de difusión medidos, así como calculados por la ley de Pick, usando nitrógeno a 20°C y 1 atm, mostraron un decrecimiento en su valor al incrementarse la cantidad de carbón presente, de 0.0195 cm²/seg a 0.0152 con 7.3% wt de carbón y a 0.0107 cm²/seg con 14.4% wt de carbón. Estudios (14) de un catalizador carbonizado de sílica alúmina bajo condiciones no limitantes por control de difusión mostraron que para contenidos menores de 1% wt de carbón, la cantidad de coque no tiene efecto sobre la efectividad.

Algunos factores determinan, sin embargo, si el depósito ha de ser tipo de coraza, de distribución uniforme o un caso intermedio entre estos dos. Una condición necesaria pero no suficiente para que ocurra una distribución uniforme es que no hayan limitaciones por difusión con respecto a un solo reactivo. Esto relativamente es fácil de efectuarlo en un la-

boratorio con un solo reactivo, sin embarbo, en un proceso industrial se producen mezclas de una amplia variedad de tipos de hidrocarburos, los cuales varían grandemente en su tendencia para formar carbón durante la deshidrogenación, el cracking y reacciones similares. Esta tendencia es mayor con hidrocarburos no saturados y por último en parafinas. Así, la reacción de formación de carbón puede ser limitada por difusión con respecto a ciertos hidrocarburos pero no para otros. Los catalizadores de metales pesados catalizan las reacciones de formación de carbón y depósitos tipo de coraza se forman sobre catalizadores tales como el sulfuro de níquel como lo observó Van Zocnen.

El petróleo crudo contiene cantidades variables de metales, especialmente níquel y vanadio, los cuales se encuentran más en fracciones residuales de destilación. Estas concentraciones se pueden encontrar por ejemplo, en petróleo extraído de Irán (15), de 73 ppm de vanadio y 25 ppm de níquel. En la hidrodesulfuración de fracciones residuales, los compuestos de níquel son relativamente adsorbidos en el catalizador débilmente; se ha observado que se distribuyen uniformemente depósitos de níquel en todo el catalizador al haber presencia de éste en el flujo que pasa en el reactor, y que se forman al instante de comenzar la operación continua. El vanadio que está presente en la corriente es eliminado después de grandes períodos una vez que ya se acumuló en el catalizador y se ha observado que se deposita en las capas exteriores de las pastillas. Estos venenos reducen la actividad del catalizador hasta que bloquean incluso los poros reduciendo la difusividad efectiva (15). En la regeneración, los compuestos de vanadio pueden también eliminarse con porciones de catalizador

debido a atrición del mismo y de ese modo desactivarlo. Con un catalizador que contenía 7.2% wt de V_2O_5 debido al depósito de éste como veneno se observó que fue necesario aumentar la temperatura original de reacción $35^{\circ}F$ después de la regeneración del catalizador para obtener el mismo grado de reacción. Con 12.6% wt de V_2O_5 en el catalizador, se requirió un aumento de $75^{\circ}F$ después de la regeneración (16).

1.2 Regeneración de Catalizadores Carbonizados.

En muchas reacciones de hidrocarburos tales como el cracking catalítico, reformación y desulfuración así como varias deshidrogenaciones, depósitos carbonosos de llamado "coque" son gradualmente formados sobre la superficie del catalizador. La acumulación continua de estos depósitos reduce la actividad del catalizador al punto que deberá ser regenerado. Este origen de carbón puede ser significativo al punto que deba ser necesaria su regeneración. Este carbón puede producirse en cantidad considerable en sólo pocos minutos como sucede en el cracking catalítico o deshidrogenación de butano a butadieno, o bien, en períodos de meses, como en la reformación catalítica. La regeneración del catalizador es completada por la descarbonización de coque por quemado en presencia de aire, una mezcla de aire y nitrógeno, o una mezcla de aire y vapor. Si la regeneración se requiere que sea frecuente, deberá proveerse una separación fácil del reactor por quemado continuo (descarbonización), el cual es generalmente del tipo de un reactor primario, como un lecho fluidizado o un lecho intercambiable. Alternativamente, un proceso cíclico de lecho fijo puede ser diseñado en el cual la reacción y los pasos de descarbonización sigan en secuencia, separado por pasos de purga para evitar la formación de mezclas de gases explosivos. Un ejemplo es el proceso de Moudry para la formación de butadieno a partir de butano. Si la regeneración es solamente requerida a intervalos de varios meses o más, una unidad de lecho fijo es generalmente paralizada para el período de tiempo requerido para la regeneración y entonces ponerlo de nuevo sobre la corriente del proceso. Si esta interrupción

es muy larga, o la regeneración es difícil llevarla a cabo en el reactor, el catalizador carbonizado puede ser rápidamente reemplazado con catalizador fresco y la regeneración llevarla a cabo en otra parte.

El método de regeneración usado depende de muchos factores; estos incluyen el aprovechamiento relativo de vapor o gas inerte, la sensibilidad del catalizador a la temperatura elevada, al vapor o al dióxido de carbono, el diseño del reactor y la facilidad para remover el calor durante la regeneración. El uso de aire o aire más gas inerte es la regeneración más común y casi toda la información sobre la regeneración es concerniente a la reacción del carbón y oxígeno. En reactores de lecho fijo, el quemado toma lugar largamente dentro de una zona que se mueve lentamente a través del reactor así como la temperatura a lo largo del lecho, los cuales varían grandemente con la posición y el tiempo. La siguiente discusión se enfocará primariamente sobre el proceso que ocurre en una sola pastilla o en partículas de catalizador en un reactor diferencial.

Si el factor de efectividad para la reacción catalítica es esencialmente la unidad y el catalizador es uniforme en actividad intrínseca, el carbón se distribuirá inicialmente en forma uniforme a través del catalizador. A temperaturas suficientemente bajas de regeneración, el gradiente de oxígeno a través de la pastilla es despreciable y el factor de efectividad para la reacción de regeneración se aproximará a la unidad. La concentración de carbón permanece uniforme a través de la pastilla hasta completarse la reacción de oxidación.

A temperatura suficientemente alta, el oxígeno reacciona

tan rápido como es transportado hacia el carbón. En una esfera, la reacción ocurre solamente en la interfase esférica, la cual se mueve progresivamente hacia el centro y la velocidad es limitada por la velocidad de difusión del oxígeno a través de una coraza de sólido poroso libre de carbón. Estos hechos pueden ser visualmente demostrados cortando una pastilla a la mitad después de una descarbonización parcial o sumergiéndola en un líquido del mismo índice de refracción, por ejemplo lechos de sílica alúmina en benceno. Bajo condiciones de alto control de difusión se observa (17,18) una esfera negra que aparece circundando concéntricamente por una coraza esférica grisácea de la cual se ha removido carbón. Bajo condiciones intermedias, un oscurecimiento en dirección al centro se observa.

Hay un número sustancial de reportes sobre la velocidad de combustión en aire de depósitos carbonosos en catalizadores porosos, sobre la cinética intrínseca y condiciones controladas por difusión; sin embargo, en muchos de los estudios, particularmente los primeros, operaron a condiciones pobremente controladas y el reactor no fue verdaderamente diferencial o las mediciones fueron hechas en zonas de transición entre la cinética intrínseca y el control difusional. Todos estos factores hacen difícil una interpretación certera. Algunos de los estudios más claramente definidos son los realizados por Weisz y Goodwin (19,20,21).

I.3 Cinética Intrínseca

Naturaleza de los Depósitos carbonosos.

Un átomo de carbón de grafito ocupa alrededor de $4 \text{ \AA}^2$ de área como sección transversal, si cada átomo de carbón en el "coque" ocupa la misma área, una capa monoatómica de carbón sobre un tipo de catalizador de óxido o soporte debería abarcar alrededor del 5% wt de carbón sobre cada $100 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial (21). Estudios hechos por Weiss y Goodwin (21) sobre un catalizador de sílica-álumina de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial aproximadamente indicó que la velocidad de combustión es proporcional a la cantidad de carbón presente hasta un contenido de carbón de 6% wt siendo así todos los átomos de carbón igualmente accesibles al oxígeno. A contenidos mayores de carbón (o sea, 7-20% wt de carbón sobre sílica-álumina) la velocidad de reacción para el primer 50% o más de la reacción fue menor a la relación proporcional de cantidad de carbón presente, indicando que algo de los átomos de carbón fue inicialmente inaccesible, pero en la parte siguiente de la reacción, otra vez fue de primer orden con respecto al carbón presente total. El mismo tipo de comportamiento se ha reportado por otros investigadores para contenidos altos de carbón. El carácter de estos depósitos varía sustancialmente con las condiciones en las cuales fueron formados. En algunos casos, hay esencialmente un polímero de alto peso molecular muy bien definido que en la mayoría de los casos pueden ser eliminados al lavarse con un solvente adecuado. Appleby, Gibson y Gold (22) hicieron una caracterización detallada del carbón formado en el crackin: catalítico y muestran que consiste de grandes agregados de moléculas atómicas polinucleares abarcan

de esencialmente sistemas condensados de anillos aromáticos fusionados más porciones adsorbidas fuertemente de productos de la reacción como carbón residual no eliminado de una regeneración anterior. Otros estudios, como el efectuado a través de microscopio electrónico y análisis térmico diferencial (23,24) también se han reportado. El carbón o la estructura del carbón es de evidente complejidad y varía sustancialmente con las condiciones de formación y un subsecuente tratamiento. Por difracción de rayos X se ha observado que estos depósitos, en una parte sustancial, consisten de estructuras cristalinas semejantes a las del grafito. La mayoría de los investigadores que han efectuado regeneración de catalizadores carbonizados, han pretratado su catalizador carbonizado a temperaturas elevadas en una atmósfera inerte antes de la combustión para eliminar casi toda la materia volátil presente o alterar el carbón depositado y así obtener resultados más reproducibles. En casi todos los estudios de laboratorio, el carbón fue depositado de un vapor de hidrocarburo bajo condiciones en que no existan condiciones de control difusional, y a cargas moderadas de carbón parece proveer una verdadera monocapa. Sin embargo, en un estudio reciente efectuado por Massoth (25) en un catalizador que contenía 75% de sílica-25% de alúmina y $340 \text{ m}^2/\text{g}$ de área, este fue carbonizado por un empaque o recubrimiento de aceite y sometiénolo a 425°C bajo una presión de hidrógeno de 750 psig primeramente y con subsecuentes tratamientos, resultó que el depósito tuvo una composición promedio de $\text{CH}_{0.4}$ y el contenido de carbón de 9.6% wt. Las características de oxidación de este material indicó que a pesar de que fue mejor dispersado a través del catalizador, pareció formarse al inicio partículas de $100 \text{ \AA}$ de

diámetro, es decir, algo más que una monocapa. El carbón depositado de esta manera, generalmente contiene hidrógeno en cantidad considerable, dando resultados de CH_1 y $\text{CH}_{0.5}$ en su fórmula empírica. El hidrógeno es eliminado en las primeras etapas de la reacción; el primer material reaccionado tiene una fórmula empírica de CH_2 aproximadamente (25). Así, en las etapas subsecuentes de la reacción, el reactivo constituye esencialmente un esqueleto de carbón solamente sobre el catalizador.

Cinética de Gasificación de Carbón.

La fig. 3 es una gráfica de Arrhenius de las constantes de velocidad de primer orden para la combustión de una monocapa de carbón sobre varias clases de soportes. Las velocidades reportadas son usualmente (sin embargo, no siempre) basadas en la cantidad de carbón gasificado. La combustión de carbón en sus diversas formas como tales, han sido extensamente estudiadas (27,28,29,30). La energía de activación intrínseca han reportado un valor entre 35 y 40 kcal/gmol pero la adsorción de oxígeno y desorción de productos afecta la cinética, de igual manera varía substancialmente con la temperatura, presión y naturaleza del carbón. La velocidad intrínseca de reacción es fuertemente afectada por las características del carbón y la naturaleza de las impurezas presentes. En vista de esto, el grado de concordancia entre las velocidades reportadas por varios investigadores para depósitos en monocapa de carbón sobre varios catalizadores es considerablemente buena, ya que caen dentro de un factor de 2. Esto tiene cabi-

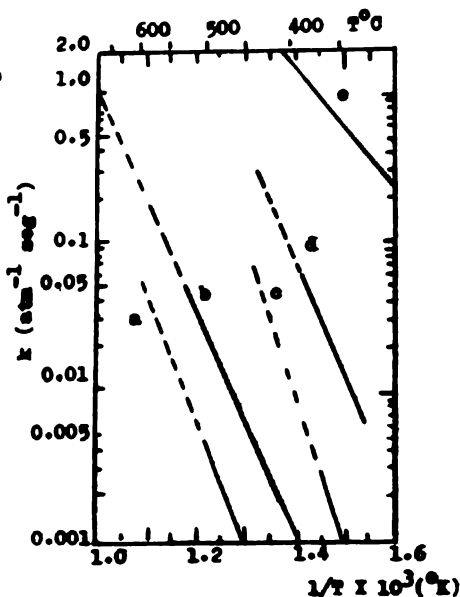


Fig. 3.--Constantes de velocidad de primer orden para la oxidación de carbón que se encuentra como depósitos venenosos de catalizadores y soportes. Las líneas punteadas indican que se extrapolaron los datos.

De la fig. :

- a.--carbón nativo sobre SiO_2/MgO (28).
- b.--carbón en ausencia de metales (34)
- c.--coque sobre $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (41)
- d.--coque sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (21)
- e.--coque sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (35)

ta para situaciones en las cuales el catalizador o soporte no contenga metales de transición u otras sustancias que catalicen la oxidación de carbón. La línea sobre la fig. 3 para esta situación representa los datos reportados por Weisz y Goodwin (21) para la descarbonización de sílica-alúmina, sílica-magnesita, filtrol 110 (catalizador de cracking derivado de una arcilla natural).

La velocidad intrínseca generalmente se ha encontrado que es proporcional a la concentración de oxígeno pero la naturaleza de la función de la cantidad de carbón presente ha variado en diferentes investigaciones. La razón de estas variaciones no es clara; en algunos casos pudo haber habido un efecto de envejecimiento causando un decrecimiento en la actividad del carbón o la distribución de los átomos de carbón sobre una escala molecular en nódulos o en láminas que bien pueden haber variado en diferentes estudios. Recientes fotografías con microscopio electrónico (24) de catalizador de sílica-alúmina muestran nódulos distribuidos uniformemente esparcidos sobre la superficie del catalizador los cuales probablemente sean carbón. En estudios hechos en lecho fijo, es evidente que gradientes de temperatura axial y radial pudieron haber ocurrido lo cual pudo haber causado una interpretación no precisa de los resultados.

En operación industrial con un catalizador de una gran área, la concentración inicial de carbón será menor de 5% wt aproximadamente, lo cual es equivalente a una magnitud considerablemente menor que la de una monocapa. Si los átomos de carbón fueran igualmente expuestos e iguales en reactividad, la velocidad intrínseca de reacción sería de primer orden con respecto al carbón y esto mismo concordó en estudios experimen-

ta para situaciones en las cuales el catalizador o soporte no contenga metales de transición u otras sustancias que catalicen la oxidación de carbón. La línea sobre la fig. 3 para esta situación representa los datos reportados por Weisz y Goodwin (21) para la descarbonización de sílica-alúmina, sílica-magnesita, filtrol 110 (catalizador de cracking derivado de una arcilla natural).

La velocidad intrínseca generalmente se ha encontrado que es proporcional a la concentración de oxígeno pero la naturaleza de la función de la cantidad de carbón presente ha variado en diferentes investigaciones. La razón de estas variaciones no es clara; en algunos casos pudo haber habido un efecto de envejecimiento causando un decrecimiento en la actividad del carbón o la distribución de los átomos de carbón sobre una escala molecular en nódulos o en láminas que bien pueden haber variado en diferentes estudios. Recientes fotografías con microscopio electrónico (24) de catalizador de sílica-alúmina muestran nódulos distribuidos uniformemente esparcidos sobre la superficie del catalizador los cuales probablemente sean carbón. En estudios hechos en lecho fijo, es evidente que gradientes de temperatura axial y radial pudieron haber ocurrido lo cual pudo haber causado una interpretación no precisa de los resultados.

En operación industrial con un catalizador de una gran área, la concentración inicial de carbón será menor de 5% wt aproximadamente, lo cual es equivalente a una magnitud considerablemente menor que la de una monocapa. Si los átomos de carbón fueran igualmente expuestos e iguales en reactividad, la velocidad intrínseca de reacción sería de primer orden con respecto al carbón y esto mismo concordó en estudios experimen-

tales recientes en donde se tenía un contenido de carbón menos del 2' wt.

A niveles de temperatura altos, en los cuales la resistencia a la difusión externa viene siendo apreciable, la energía de activación puede caer a valores del orden de 1 kcal/gmol. Esta caída en energía de activación es análoga a la observada en el envenenamiento progresivo de boca de poro en catalizadores, pero es diferente de un catalizador operando a un bajo factor de efectividad. Conforme la temperatura sea aumentada así como ocurra la disminución del factor de efectividad, la energía de activación también disminuirá hasta un valor limitante de un medio de la energía de activación intrínseca aproximadamente.

Weisz y Goodwin reportaron que no hubo efecto del soporte sobre la velocidad de descarbonización (21) trabajando en condiciones de ausencia de control difusional. Johnson y Mayland (23) reportaron en un estudio preliminar que las velocidades específicas de descarbonización sobre sílica-álumina, sílica-magnesia, arcilla, sílica-gel y catalizadores de cracking fueron aproximadamente las mismas, sin embargo, no se dió un informe detallado en cuanto a las cinéticas sobre los varios soportes empleados. La velocidad de descarbonización es independiente de la fuente de carbón que lo provee, el cual es depositado de la fase vapor en cantidades no excesivas. Los mismos resultados fueron obtenidos (21) sobre sílica-álumina con depósitos debido al cracking en el laboratorio de gas oil, omeno, nafta y propileno. La ecuación para la constante de velocidad de primer orden está dada por (21):

$$k = 1.9 \times 10^8 \exp(-37600/RT) \text{ seg}^{-1} \text{ atm}^{-1} \quad \text{EC. 1}$$

donde la expresión para la velocidad de reacción es:

$$-\left[\frac{1}{V}\right] \left[\frac{dn}{dt}\right] = k P_{O_2} C_C$$

y C_C es la cantidad de moles presentes de carbón por cm^3 de pastilla.

Otros autores muestran resultados muy cercanos con la ecuación anterior. Hagerbaumer y Lee (27) reportaron la descarbonización de un catalizador de sílica-alúmina en un lecho fluidizado de alrededor de 1/8 in. de diámetro teniendo un diámetro de poro de 47 Å. Después de la eliminación del primer 40% de carbón, la reacción fue de primer orden con respecto a la cantidad de carbón restante. La energía de activación fue de 35 kcal/gmol y por encima de 480°C aproximadamente cae este valor, indicando que hay control difusional en el conjunto de corridas realizadas. Los datos de Hagerbaumer y Lee están esencialmente de acuerdo con los de Weisz y Goodwin aunque siempre una cantidad considerable de correlaciones empíricas parecieron haber sido requeridas en el análisis de los datos. Pausing (31) reportó datos sobre la regeneración de un catalizador de cracking y una energía de activación de 35 kcal/gmol, la cual está de acuerdo con los siguientes trabajos. Masroth (25) también reportó una energía de activación de alrededor de 40 kcal/gmol trabajando a 425-480°C y con concentración de O_2 de 0.04-0.21 atm.

Adel'son y Zaitova (32) reportaron estudios de carbonización de esferas de catalizador de 0.33 cm de diámetro de sílica-alúmina a 450-500°C y a 0.21 atm de oxígeno. También

reportaron que la reacción resultó ser de primer orden con respecto al carbón con una energía de activación de 35 kcal/gmol, pero sus velocidades fueron 2/3 de los reportados por Weisz y Goodwin. La ecuación anterior puede entonces tomarse como representativa de la velocidad intrínseca de combustión de una monocapa de carbón sobre una superficie no catalítica. Hay algo de controversia concerniente al orden de la reacción con respecto al oxígeno bajo varias condiciones, pero casi todos los investigadores indican que es cercanamente proporcional a la primera potencia (30), en el intervalo de 0.1 a 1 atm de oxígeno.

Estas velocidades son sorpresivamente cercanas a las reportadas para la oxidación de grafito. Zffron y Hoelscher (33) estudiaron velocidades de oxidación de 4 tipos de grafito y a temperaturas de 420-533°C realizándose a 1 atm de oxígeno puro. Las velocidades de reacción por unidad de área variaron en un factor de 5 aproximadamente entre el más activo y el menos activo de los grafitos, con energía de activación de 35.5 kcal/gmol en cada caso. La velocidad en el más activo de los grafitos estuvo de acuerdo cercanamente con la ecuación 1. Un estudio anterior de oxidación de grafito efectuado por Guilbransen y Andrew a 0.1 atm de oxígeno es reportado por Weisz y Goodwin (21) y estuvieron de acuerdo con sus datos a 0.21 atm al igual que con la ecuación 1. Las velocidades de reacción observadas por Proberg, Essen y Howard (34) sobre carbón puro, son sin embargo, mayores por un factor aproximado de 10.

Los análisis de otros estudios se resumen en la fig. 3 de acuerdo con lo anterior. Las excepciones en las anteriores generalizaciones parecen caer en tres categorías. La presencia en la estructura porosa de metales de transición u

otros catalizadores para la combustión del carbón que aceleran grandemente la velocidad de oxidación de carbón. Un catalizador de cromo-alúmina muestra velocidades 2 o 3 veces mayor en órdenes de magnitud que la observada sobre sílica-alúmina, sin embargo, la energía de activación permanece la misma, sin embargo, su conclusión no es clara. Pero pequeñas trazas de cromo (ej. 0.1 %) en sílica-alúmina incrementa la velocidad en un catalizador fresco por un factor de cuatro aproximadamente aunque la velocidad cae hasta que haya solamente carbón sobre sílica-alúmina después de tres días en una instalación de cracking comercial o después de un tratamiento de vapor. Apparently esto se debe a que el cromo es convertido de Cr^{+6} a Cr^{+3} ; estudios de Bowman fueron hechos sobre catalizador de molibdeno-alúmina que evidentemente tiene una actividad catalítica para la oxidación de carbón. Catalizadores de reformación de platino sobre alúmina también son catalíticos para la oxidación de carbón y también pueden ser rápidamente regenerados relativamente a bajas temperaturas y baja concentración de oxígeno. El estudio de Wickley, Nestor y Gould(35) fue sobre un catalizador similar de cromo-alúmina empleado en la deshidrogenación. Las velocidades resultaron una o dos veces más grandes que las reportadas por Weisz y Goodwin para un catalizador similar de cromo alúmina y probablemente representa más bien la eliminación y oxidación de hidrocarburo volátil residual no agotado en los poros del catalizador que la combustión de carbón como tal. La regeneración fue separada de la carbonización solamente por la purga de nitrógeno 30 segundos, representativo de la práctica comercial en el lecho fijo en el proceso cíclico Houdry para la producción de butadieno a partir de butano. El método de purga y tra-

tamiento antes de la combustión puede afectar grandemente las velocidades iniciales de descarbonización y este tiempo de purga es más pequeño que el usado por la mayoría de los investigadores (se discutirá en párrafos posteriores). A mayores temperaturas ($570-640^{\circ}\text{C}$) donde la reacción es controlada particularmente por difusión, la velocidad de reacción observada resultó menor por un factor de cuatro de la máxima observada (alrededor de 475°C). Esto sugiere que a un intervalo de temperatura intermedio una considerable cantidad de material volátil fue siendo quemado fuera de los poros del catalizador.

Klimenok, Andreev y Gordeeva (36) pudieron eliminar una fracción del 60% de carbón depositado por cracking de hexano sobre un catalizador de Si-Al por evacuación a $350-400^{\circ}\text{C}$; las velocidades inicialmente rápidas reportadas por varios investigadores puede representar desorción de hidrocarburos volátiles, además del cracking combinado con desorción o la reacción inicial rápida de hidrógeno presente en el carbón. El vapor formado en los poros del catalizador en la parte inicial de la reacción de hidrógeno en el carbón puede también proveer un mecanismo para acelerar la gasificación del carbón. Para eliminar estos efectos, Weiss y Woodwin calentaron sus muestras en una atmósfera inerte por lo menos 15 minutos a 340°C o a la temperatura de la reacción de descarbonización, la cual fue más alta. Haldeman y Botty (23) lo realizaron a 565°C por períodos mayores de una hora y otros investigadores han también usado este procedimiento similarmente. Johnson y Mayland mostraron una velocidad de descarbonización 15 veces mayor que la de después de una hora de purga, realizándola a 540°C sobre Si-Mg, después de una carbonización con benceno. Johnson y Mayland reportaron datos de deg

carbonización de "carbón nativo" existente en 3⁴ wt de un catalizador de sílica-alúmina de una planta piloto como regenerador; estos datos figuran en la gráfica 3. Para otros catalizadores regenerados comercialmente como varios tipos de arcillas y sílica-alúmina al 3⁴ wt de carbón, se reportaron velocidades de descarbonización para el carbón nativo y resultó ser la mitad del valor producido para el carbón que fue frescamente depositado y envejecido. En algunas operaciones comerciales, todas las partículas de catalizador no son probablemente completadas en su regeneración en cada ciclo y habiendo oportunidad de la deposición de carbón en varias capas que se van formando lentamente en niveles bajos de carbón total. Sin embargo, Weisz y Goodwin reportaron que no hubo diferencia entre velocidades de descarbonización del carbón depositado en el laboratorio y el que se produce comercialmente en la refinería sobre un reactor de lecho intercambiable. El carbón depositado y fresco sobre catalizador ya usado, se comporta como carbón depositado fresco sobre catalizador virgen, o sea que no afecta a la cinética intrínseca las alteraciones en el tamaño de poro y la estructura física del catalizador.

Así, para comparar los diversos estudios mostrados en la fig. 3, algunos de los datos han sido extrapolados usando energía de activación reportadas por los investigadores. Los estudios de Johnson y Mayland se hicieron a temperaturas de 510-565°C, los de Goodwin y Weisz a 450-600°C, sobre cromalúmina a 370-440°C. Los de Mickley a 470°C, y el estudio de Bowman reporta que comienza a producirse control por difusión arriba de 425°C aproximadamente. Los de Hagerbaumer y Lee reportaron control por difusión arriba de 480°C.

Johnson y Mayland también reportaron algo de informa-

ción limitada sobre el efecto de adición de vapor al aire en la velocidad específica de reacción de descarbonización ya que obtienen que la velocidad específica de reacción de descarbonización es aparentemente proporcional a la presión parcial de vapor e igualmente proporcional a la presión parcial de oxígeno. En ausencia de oxígeno, la velocidad de descarbonización efectuada en presencia solo de vapor se encontró ser despreciable.

I.4 Reacción de gasificación de carbón limitada por difusión.

A temperaturas suficientemente altas, la velocidad de reacción está limitada por la velocidad de difusión del oxígeno a través de los poros libres de carbón a la interfase donde la reacción ocurre. La situación es análoga a la reacción que ocurre en catalizadores porosos con envenenamiento de boca de poro en los cuales el área de envenenamiento se incrementa en proporción al avance de reacción que ocurre. La velocidad de descarbonización puede ser expresada por (37): (la deducción se encuentra en el apéndice C).

$$\frac{1}{2} \left(1 - y^{2/3} \right) = \frac{1}{3} \left(1 - y \right) \frac{\gamma D_{eff} C_s t}{R^2 C_G} \quad \text{EC. 2}$$

donde y es la fracción de carbón residual al tiempo t , C_G es la concentración de oxígeno en el aire o en el gas de combustión, C_G es la concentración molar inicial de carbón sobre la partícula de catalizador en mol/cm^3 de partícula, γ es el coeficiente estequiométrico, número de átomos de C eliminado por molécula de oxígeno difundándose en la partícula de catalizador; esto es determinado por la relación C/H del coque y de CO/CO_2 que sale de la pastilla. La ecuación anterior supone que el depósito de carbón es inicialmente uniforme a través de la partícula, como debería ser usualmente el caso si la reacción primaria en la cual el carbón fue formado no involucró limitaciones significativas de difusión.

La expresión equivalente para una geometría de placa plana es (considerado sobre un lado):

$$\frac{(1-y)^2}{18} = \frac{\gamma D_{eff} C_s t}{R^2 C_G}$$

donde el grosor del plato, $L = 1/3R$ donde R es el radio de una esfera. Las dos expresiones son muy idénticas para valores de 0.6 y por debajo de este valor (4). Garberry y Gorrington (4) sugieren como un criterio de trabajo para la reacción de tipo coraza la condición a la cual la concentración de reactivo cae a $e^{-4} = 0.0183$ de la concentración externa dentro de una distancia de $2\frac{1}{3}$ del grosor de la placa plana. Para una reacción de primer orden el grosor entonces definido de la zona de reacción es independiente de su posición dentro de la partícula de catalizador y este criterio corresponde a ϕ_L mayor de 200, donde ϕ_L está expresado como el módulo de Thiele. Estos investigadores también presentan curvas que muestran como la fracción de carbón reaccionada varía con el tiempo para varios grados de limitaciones de transferencia de masa en el flujo global y para tres grados de aproximación al modelo de tipo coraza, el número de Dankwiler $N_{Da} = k_p R / D_{eff}$. Aquí k_p es la constante de velocidad intrínseca de primer orden (cm/seg). Al $N_{Da} \rightarrow \infty$ corresponde a la reacción de tipo coraza. La misma expresión matemática también se aplica al depósito de un veneno sobre un catalizador por un proceso de primer orden. Los diversos análisis suponen un estado pseudo estacionario a través de toda la reacción, así como también suponen que esto último es válido (38) excepto para el comienzo y final de la reacción.

Para la descarbonización de partículas de catalizadores homogéneas de sílica-alúmina de radios típicos de 0.2 cm, la difusión de oxígeno comienza a ser una limitante de la velocidad alrededor de 480°C . El anterior modelo tipo coraza, con una interfase muy marcada entre la región de quemado y la del carbón no quemado, representa la situación encima de 540°C

(19). La ecuación 2 sugiere varias conclusiones significativas concernientes a las partículas de catalizador carbonizado a altas temperaturas. Para concentración fija de oxígeno fuera de la partícula, el tiempo requerido para un grado de regeneración dado, por ejemplo, el 85% de descarbonización, es directamente proporcional a la cantidad de carbón inicial presente en la partícula. El tiempo requerido para un porcentaje de eliminación de carbón dado se incrementa con el cuadrado del radio de la partícula y es inversamente proporcional a la difusividad efectiva. Lo último es particularmente notorio ya que la difusividad efectiva en particular de catalizadores homogéneos de sílica-alúmina puede ser incrementada por un factor de diez por la incorporación de polvos finos en la solución de formación antes de la coagulación (20), produciendo esto así, una distribución amplia de tamaño de poro. La velocidad de descarbonización es directamente proporcional a la concentración de oxígeno en los gases de regeneración pero ya que la reacción es controlada por difusión, la velocidad no se incrementará significativamente como sucede con la temperatura. La energía de activación intrínseca para la descarbonización por quemado es alrededor de 37 kcal/gmol, pero cuando la resistencia a la difusión externa es apreciable, la energía de activación aparente caerá a un valor del orden de 1-2 kcal/gmol. Esta caída en energía de activación es análoga a la observada con el envenenamiento progresivo de catalizadores, pero es diferente de un catalizador operando uniformemente a un factor de efectividad bajo.

Otro caso que puede suceder conforme la temperatura sea aumentada es que el factor de efectividad disminuya y la

energía de activación aparente cae, pero a un valor límite de un medio de la energía de activación intrínseca aproximadamente correspondiente al control de difusión interna.

Si las partículas individuales en una carga de catalizador varían sustancialmente en la porosidad o bien en la distribución de tamaño de poro causando una variación apreciable en la difusividad efectiva de una a otra, algunas de estas partículas pueden regenerarse pero en forma incompleta y entonces durante la ciclación repetida de regeneración, puede irse formando un corasón que bloquee la actividad de gran parte del área del catalizador. El miembro izquierdo de la ecuación 2 muestra que un 50% del carbón deberá ser eliminado en más o menos el primer 12% del tiempo total requerido para la regeneración completa y que ligeramente encima de la mitad del tiempo total se requiere para eliminar el último 15% del carbón.

La validez de la ecuación 2 ha sido bien establecida por una serie excelente de estudios de descarbonización realizados por Weiss y Goodwin (18) a 700°C bajo condiciones de un reactor diferencial. La función teórica relacionando la descarbonización con el tiempo estuvo de acuerdo muy cercanamente con los resultados que obtuvieron para intervalos de tiempo reportados los cuales correspondieron a la eliminación del 50% hasta el 2% del carbón inicial presente (valor de y de 0.5 a 0.02). El tiempo para el 85% de la descarbonización, tomado como una medida conveniente, fue proporcional a los niveles iniciales de carbón en el rango de 1 a 4% en peso y varió proporcionalmente al cuadrado del diámetro de los lechos para valores de 0.3 a 0.5 cm y fijando el contenido inicial de carbón, lo que estuvo de acuerdo con la teoría.

Los datos analizados de descarbonización por la ecuación

2 provee un método de medición de difusividades efectivas en una dirección radial en una partícula de catalizador. Una serie particularmente interesante de estudios (20) mostraron que para una variedad amplia de partículas de catalizador, la relación de la difusividad efectiva de una medición de descarbonización y la difusión medida por hidrógeno-nitrógeno a 20°C (método de Wicke-Kallembach) a través de la pastilla fue la misma. Una variación de 25 veces en difusividad fue representado por los diversos lechos, los cuales incluyen sílica-alúmina homogénea, sílica-alúmina comercial con 0.15% wt de cromo, y después de una alteración térmica en el catalizador así como también en el cromo-alúmina y sílica-alúmina se presentó una distribución amplia de tamaño de poro. La principal incertidumbre al calcular un valor de D_{eff} de la ecuación 2 concierne al propio valor de J , el cual depende de la relación C/H y de la relación CO_2/CO en el gas que sale de la partícula. Casi todo el hidrógeno reacciona durante la parte inicial de la combustión y este período no es corregible a la reducción de datos en cualquier evento pero este factor no es importante. La relación CO_2/CO sin embargo, varía con la temperatura de reacción y con efectos catalíticos sobre la reacción adicional de CO con el oxígeno. Si J es 2 (todo el carbón que sale de la pastilla como CO) el valor de D_{eff} está de acuerdo con los medidos por la difusión de hidrógeno y corregido a 700°C así como la difusión de oxígeno suponiendo la difusión de Knudsen existente. Si todo el carbón se supone que sale de la partícula como CO_2 , el carbón parece ser algo más denso que el efectivamente esperado, D_{eff} de la ecuación 2 es alrededor del doble que el predicho por las mediciones de flujo con el hidrógeno. El acuerdo

do es importante, considerando el intervalo de catalizadores investigados. Se observa que al menos en este grupo de catalizadores deberían ser esencialmente isotrópicos en estructura y que valorizan la extensión de las mediciones de la resistencia a la difusión a través de este tipo de estructura porosa a las condiciones de reacción en las cuales la resistencia a la difusión interna o externa existan.

La relación de CO_2/CO producida en el mismo sitio del coque pareció ser la misma que la encontrada en la descarbonización y se incrementó al aumentar la temperatura. Como El CO se difunde, sin embargo, reacciona con el oxígeno entrante en una región exenta de carbón y así la relación de CO_2/CO en el gas que sale de la partícula se incrementa, y como la zona de reacción se mueve progresivamente hacia el centro de la pastilla y promediado a través de la regeneración, esta relación se incrementa con el tamaño. Al incorporar trazas de cromo en los catalizadores de sílica-aldúmina, sucede que mucho tiempo después el cromo pierde su actividad para catalizar la reacción primaria de carbón con oxígeno. Weiss hace un análisis de estos efectos (19) los cuales muestran una buena concordancia con lo encontrado experimentalmente. En la etapa final de la regeneración, algo así como el 80% de CO formado en el sitio de carbón puede ser convertido a CO_2 antes de escapar de las partículas de sílica-aldúmina de tamaño común, siempre y cuando las pastillas no contengan cromo que acelere la reacción a CO_2 .

Otros estudios de regeneración de catalizadores carbonizados en aire indican condiciones bajo las cuales la difusión de oxígeno comienza a ser una limitante de la velocidad.

Una arcilla con grandes poros (arriba de 2000 Å^o en diámetro, por ejemplo) tiene una mayor difusividad que partículas de sílica-alúmina; la difusión de oxígeno se encontró que no siempre es una limitación (26) a 650°C. Con partículas de tamaño muy fino usadas en lechos fluidizados en operación, la difusión de oxígeno no es un controlante de la difusión sobre sílica-alúmina o un catalizador similar a temperaturas ligeramente superiores de 700°C (17,39). La regeneración del catalizador de cracking de sílica-alúmina de dimensiones de 1 cm. resultó que en el rango de 430-540°C tanto la reacción química como la difusión fueron importantes y empieza a controlar a temperaturas superiores de 540°C (41). La regeneración de un catalizador de molibdeno-alúmina empleado en la hidroformación de hidrocarburos que consiste de 3/16 in de diámetro, cilíndrico y de 90 m²/g de área superficial, a 550°C y 1.7 atm de aire resultó que la difusión fue aparentemente importante (29). La regeneración de un catalizador de 20% cromo-alúmina de 1/8 in. de diámetro por 0.17 in. de largo y con 3 m²/g aproximadamente comenzó a controlar la difusión por encima de los 515°C (35). Adel'son y Zaitova (32) reportaron un análisis de los efectos de difusión externa e interna en la descarbonización del catalizador a varios flujos de aire, concentraciones de oxígeno y temperatura en 450-750°C. Las condiciones bajo las cuales la difusión podrá controlar (esto es, $\gamma \leq 0.95$) puede estimarse por los mismos métodos usados para la reacción catalítica. Los efectos de la difusión como controlante en la formación de depósitos carbonosos ya se discutieron en la sección de envenenamiento de catalizadores.

El efecto que el hidrógeno presenta en el carbón es

eliminado rápidamente por oxidación, dejando un esqueleto de carbón, esto significa que hay un rango de condiciones de operación en los cuales la reacción de eliminación de hidrógeno es limitada por la difusión de oxígeno en el catalizador, pero la eliminación del carbón residual es controlada por la cinética intrínseca. Esto parece ser el caso del estudio hecho por Massoth (25) a 425-480°O y con concentraciones de oxígeno de 0.04 a 0.21 atm sobre carbón en sílica 25% alúmina de malla 10-20. Algunas circunstancias, pueden al menos en teoría, llevar a un proceso de difusión con una doble frontera que se desplaza, una interna entre el carbón sólo y el carbón al que no se han eliminado todavía impurezas y otra exterior entre el carbón y la superficie regenerada.

Una mancha caliente viaja a través de un lecho fijo durante la regeneración y es vital que el máximo de temperatura no aumente de tal manera que el catalizador pierda su actividad. En la regeneración de catalizadores carbonizados sensibles al calor en un lecho fijo, es práctico comúnmente comenzar con una corriente de gas que contenga una concentración baja de oxígeno y entonces dar al aire mayor temperatura. Se observa a veces que una mancha caliente viaja a través del lecho durante cada corrida a ciertas condiciones de regeneración. Esto es consistente con el concepto anterior abarcando dos grupos relativamente distintos de reacciones que difieren sustancialmente en su reactividad intrínseca. Los gradientes de temperatura entre la partícula del catalizador durante la regeneración son despreciables durante la porción de pseudorégimen permanente de la regeneración siempre con condiciones de difusión controladas, pero Bondi,

Miller y Schlaffer (42) observaron que durante los primeros 10 msec o más de regeneración de un catalizador utilizado en el cracking, las diferencias de temperatura superiores a 200°C pueden desarrollarse momentaneamente entre una partícula individual de catalizador y sus alrededores si se tienen cantidades apreciables de material altamente reactivo tal como el gas oil no purificado y si la reacción es controlada por la difusión de oxígeno a la partícula. Estos dos requisitos pueden rápidamente ocurrir cuando un catalizador fresco es introducido continuamente en un sistema fluido de un reactor de cracking en combinación con un reactor regenerador operando a un llamado "catalizador en equilibrio" cuya actividad y área superficial es generalmente menor que el del catalizador fresco. Un tipo similar de análisis hechos por Zhorov (43) llega a una conclusión similar que el de que la temperatura de la partícula del catalizador puede incrementarse de 150 a 200°C en unos cuantos segundos en el comienzo de la regeneración. Luss y Amundson (44) presentan un estudio teórico de la estabilidad del lecho por lotes fluidizado y Winagardner y Schmitz (45) también presentaron un estudio sobre la estabilidad de una reacción sobre una sola esfera en un medio estable. Muchos de los análisis de un envenenamiento de catalizador aplican también a la gasificación de carbón como se hizo en lo estudiado para envenenamiento de catalizadores.

I.5 Difusión.

Para el caso general de un catalizador poroso los procesos que ocurren son:

- a) Transferencia de O_2 del fluido al catalizador
- b) Posible adsorción de la molécula del fluido en la superficie sólida.
- c) Reacción en la superficie en la que participa la molécula posiblemente adsorbida
- d) Posible desorción del producto, CO y CO_2 .
- e) Transferencia del producto de la superficie del sólido (catalizador) al seno del fluido.

El paso que se lleve a cabo más lentamente será el que controle el proceso.

Regímenes de Reacción.

Existen diversos regímenes cinéticos posibles de reacción dependiendo de los cambios de la energía de activación que se desprenda de un proceso.

Graficando la velocidad de reacción en forma logarítmica contra el inverso de la temperatura (gráfica de Arrhenius) se obtendrán cambios de pendientes que pueden caer dentro de los siguientes casos:

- A) Se obtiene una pendiente igual a $-E_a/R$ donde la reacción total es controlada por la reacción química en la superficie sin que exista ninguna resistencia a la transferencia de masa.
- B) Control de transferencia de masa fuera de la partícula.

De la velocidad de reacción:

$$r_p = k_a C_a^n$$

donde

$$k_o = \frac{1}{1/k + 1/k_m} \quad \text{EC. 3}$$

si arbitrariamente se despreciara la difusión externa, se podría calcular una energía de activación aparente, E' en base a la ecuación de Arrhenius,

$$k_o = A' e^{-E'/RT}$$

donde A' es el factor de frecuencia aparente. Este resultado daría un valor de E erróneo si la difusión externa representara una resistencia significativa. De hecho, los puntos de los datos para diferentes temperaturas, no formarían una línea recta sino que sería una curva, tal como se muestra en la fig. 4. Esto puede verse al reordenar la EC. 3 en la siguiente forma:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_m} = \frac{e^{E/RT}}{A} + \frac{1}{k_m}$$

o:

$$k_o = \frac{A k_m e^{-E/RT}}{k_m + A e^{-E/RT}} \quad \text{EC. 4}$$

donde $A e^{-E/RT}$ sustituye a la constante de velocidad real, k y E la energía de activación de la reacción superficial dado que el coeficiente de transferencia de masa depende muy poco de la temperatura, la ec. 4 muestra que k_o tiende a un valor casi constante e igual a k_m a temperaturas muy elevadas. A temperaturas bajas, $k_o = A e^{-E/RT}$ y se obtiene entonces una línea recta en la gráfica de Arrhenius. La fig. 4 ilustra estos resultados. A temperaturas bajas se obtiene una línea recta y su pendiente daría la energía de activación correcta de la reacción superficial a temperaturas más elevadas resulta una curva y E' variaría con la temperatura. Cuando los datos de velocidad experimentales para reacciones

catalíticas fluido-sólido forman una línea curva tal como sucede en la fig. 4, es probable que las resistencias a la difusión externa sean importantes.

C) Control de transferencia de masa interna. También pueden obtenerse conclusiones erróneas con respecto a la energía de activación al no tomar en cuenta la transferencia de masa dentro de la pastilla.

Sería el caso en que se puede tener una $\phi_s > 5$, donde ϕ_s es el módulo de Thiele para un gránulo esférico y η sea menor de 0.2. Se ha encontrado una buena aproximación para este caso que $\eta = 1/\phi_s$ y dado que para una pastilla esférica

$$\phi_s = \frac{r_s}{3} \sqrt{\frac{k \rho_p}{D_s}}$$

entonces

$$\eta = \frac{3}{r_s} \sqrt{\frac{D_s}{k \rho_p}}$$

usando esto para la ecuación de velocidad para primer orden:

$$r_p = \eta k (C)_s$$

entonces

$$r_p = \frac{3C_s}{r_s} \sqrt{\frac{D_s k}{\rho_p}}$$

y si se tiene que las constantes de velocidad se expresan como una función de Arrhenius con respecto a la temperatura, $k = A e^{-E/RT}$, entonces

$$r_p = \frac{3A^{1/2} C_s}{r_s} \left(\frac{D_s}{\rho_p} \right)^{1/2} e^{-E/2RT} \quad \text{EC. 5}$$

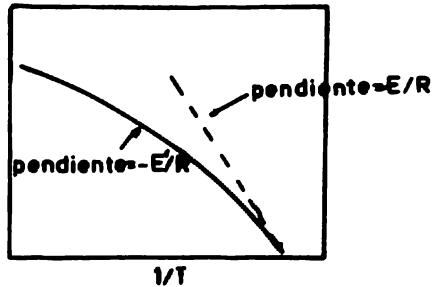
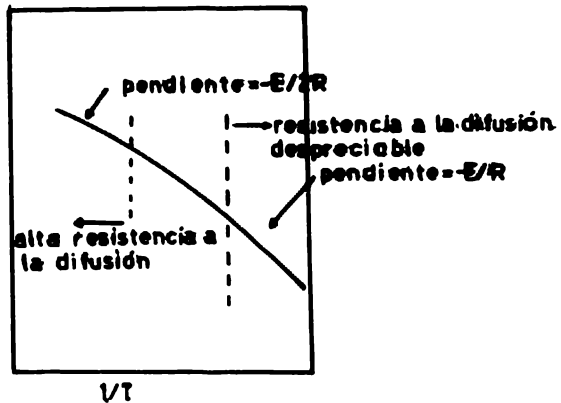


fig.4. Energía de activación intrínseca (E) y aparente (E').



5. Efecto a la difusión intragranular sobre la energía de activación aparente

esta ecuación indica la influencia de la concentración y la temperatura cuando la resistencia a la difusión interna tiene importancia.

Si se desprecia la resistencia interna, la velocidad de reacción de primer orden estaría relacionada con la energía de activación aparente E' por medio de la expresión

$$r_p = A e^{-E'/RT} C_p \quad \text{EC. 6}$$

comparando la ecu. 5 y 6 indica que la energía de activación aparente determinada en base a la ec. 5 sería la mitad del valor verdadero, E . La velocidad media al ser graficada en coordenadas de Arrhenius aparecería como en la fig. 5. A temperaturas suficientemente bajas, los datos determinarían una línea con una pendiente igual a $-E/R$ pues η se aproximaría a un valor unitario. Sin embargo a temperaturas altas, la difusión interna sí reviste importancia. Estas conclusiones son iguales para cualquier orden de reacción.

Descripción del Proceso.

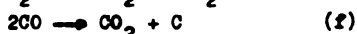
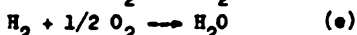
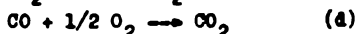
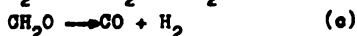
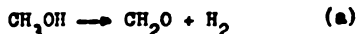
Metanol fresco es mezclado con metanol reciclado y alimentado a un vaporizador que opera a 1 atm. El aire del medio ambiente es introducido en un burbujeador por la parte inferior incrementando la presión a 76 cm de H_2O ; el aire es entonces burbujeador en el vaporizador a través de un aspersor y deja al vaporizador saturado con metanol. La mezcla de aire-metanol se calienta a $145^{\circ}C$.

El vapor saturado a 4.1 bars es combinado con la corriente de aire-metanol y la nueva corriente es la que entra al reactor. Velocidades de alimentación de aire y vapor se determinan de las relaciones especificadas de aire y metanol y de vapor y metanol. En el reactor el flujo pasa a través de un lecho de catalizador.

El gas que sale del reactor es alimentado directamente a una caldera donde es enfriado a $145^{\circ}C$. El vapor saturado a 3.1 bars es generado en la caldera del agua saturada líquida a 3.1 bars. Los gases son enfriados mejor lentamente arriba de su punto de rocío ($100^{\circ}C$) y por último se alimenta a una columna de absorción donde el formol y el metanol residual son absorbidos en agua. La solución producida tiene una especificación analítica de 37% wt de formaldehído, menos del 1% de metanol y el restante de agua. Solución resultante de meter la base de la columna del absorbedor a una columna de destilación. La relación de metanol-aire deberá estar por arriba de 36% en volumen para no caer en el rango de explosión de la mezcla (6-36% vol.).

I.6 Producción de Formaldehído

El sistema de reacción para un catalizador de plata posee un carácter complejo debido a que ocurren reacciones numerosas simultáneas, consecutivas y paralelas. Las reacciones que más comúnmente ocurren son:



Analizando en particular las reacciones principales:

Se sintetiza por medio de la reacción de deshidrogenación endotérmica:

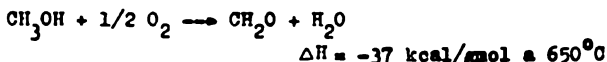


en presencia de oxígeno:



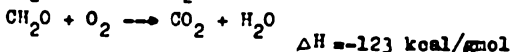
esta reacción exotérmica provee energía a la primera.

Por lo tanto, el calor total de reacción de oxidación directa de metanol es:



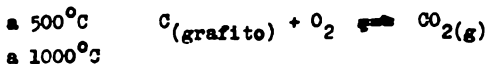
que es la suma de las dos anteriores.

El formaldehído formado a la vez reacciona en parte:

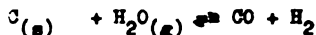


Reacción de descarbonización de un catalizador carbonizado.

El carbón acumulado en la superficie del catalizador puede eliminarse en una atmósfera de oxígeno o de aire así como vapor de agua a altas temperaturas:



o en presencia de vapor de agua sobre carbón caliente (1000°C):



Debido a que constituye una reacción sólido (carbón)-gas que implica los mismos conceptos de combinación de etapas físicas y químicas de una reacción catalítica heterogénea (adsorción, reacción, desorción), la ecuación de velocidad total que se obtenga puede utilizarse en forma integrada para conocer la relación de conversión (del reactivo sólido) en función del tiempo e indicarnos las condiciones termodinámicas de temperatura y presión en las que se tiene la velocidad total de reacción ya sea controlada por cinética o por resistencia a la difusión, o bien una mezcla de los dos regímenes. La resistencia a la transferencia de masa sería la del oxígeno del fluido a la superficie carbonosa.

En la industria, se utiliza equipo de acero inoxidable para preveer a lo máximo la presencia de fierro, no obstante aparece en cantidades despreciables que de alguna manera llegan al catalizador teniendo un efecto tóxico sobre éste al favorecer las reacciones (c), (f) y (g) provocando la acumulación de depósitos carbonosos incrementando a la vez, la acidez de la solución de formaldehído.

I.7 Análisis Térmico

Termogravimetría.

Uno de los métodos instrumentales para determinaciones termodinámicas de sustancias más utilizados últimamente es el análisis térmico. Consiste en registrar alguna propiedad del sistema en medición en función del tiempo o del cambio de temperatura.

En termogravimetría la propiedad básica es la masa. En ésta se obtienen termogramas del cambio de masa en función del tiempo o bien en función de la temperatura. Cuando es en función del tiempo manteniendo el proceso isotérmico se denomina estático y cuando se programa una velocidad de calentamiento se denomina dinámico.

Las variables principales de la termogravimetría (TG) :

Atmósfera en que se lleva a cabo.

Velocidad de calentamiento.

Propiedades de mezcla. Ej. Conductividad térmica

Porosidad.-tamaño de partículas.

Entalpía de la reacción.

El rango de temperatura para este método se puede realizar generalmente desde temperatura ambiente hasta 1200°C dependiendo también del sistema en particular. Para muestras de tamaño en un intervalo de 1 a 300 mg.

Un diagrama esquemático de un aparato TG se muestra en la fig. 6. Los elementos comunes son el programador, la fuente de energía, el amplificador y el registrador.

El transductor es un detector fotosensitivo que se encuentra en el extremo de la balanza. Este consiste de una lámpara y una ranura que produce una señal con el brazo de la balanza a un par de diodos fotosensitivos, que se encuen-

tran conectados en serie. La posición normal de la señal es tal que la ranura siga igual con respecto a la luz que cae sobre cada diodo produciendo un punto cero. El punto pivote de la balanza es un torque. El otro brazo de la balanza tiene una varilla de cuarzo "de memoria caliente" del cual la muestra puesta en el aparato es suspendida en el horno.

Una vez estabilizada inicialmente la balanza cualquier cambio en el peso de la muestra debido a alguna transición térmica causa que la balanza rote. Esto provoca un movimiento en la ranura de tal manera que la luz caiga sobre cada diodo. El resultado en el que la fuerza electromotriz no resulta ser cero es amplificado y retroalimentado con una corriente al torque para restaurar la balanza al equilibrio. Esta corriente es proporcional al cambio de peso y es registrado en un termograma en el eje de las "Y".

También consta de una purga del flujo de gas que proviene del horno (inerte o reactivos) durante la experimentación sobre la muestra.

La supresión eléctrica es frecuentemente empleada en mediciones TG. Es posible suprimir cualquier porción del peso de la muestra para ampliar la escala siempre y cuando no se vaya a perder todo el peso de la muestra en la experimentación.

Esto es muy usado en materiales tales que el 99% aproximadamente del peso total pueda suprimirse y que la pérdida de peso sea más o menos el porcentaje restante. Esto permite ampliar la escala y el registro más sensible del cambio de peso de la muestra, tal como se hizo en este caso.

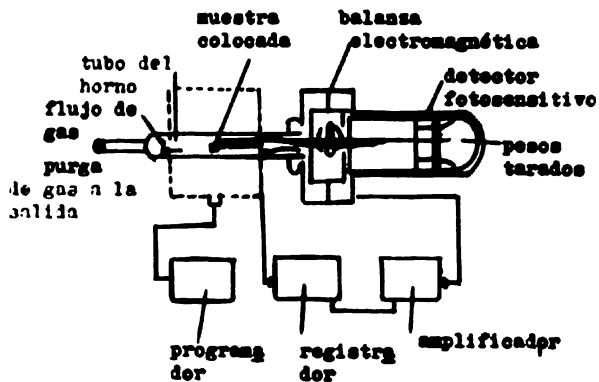


Fig. 6 .- Analizador termogravimétrico

CAPITULO II

PART E EXPERIMENTAL

II.1 Procedimiento.

Los cristales de catalizador carbonizado se obtuvieron al descargar un reactor en el que se estudió las condiciones óptimas de la síntesis de formaldehído utilizando un catalizador de plata obtenido en Pachuca, Hidalgo. Después de un tiempo de operación, el catalizador sufrió una total desactivación debido a la acumulación progresiva de depósitos carbonosos.

La regeneración de este catalizador se realizó al colocar un cristal en una termobalanza Dupont 2900 y pasar un flujo controlado de aire seco registrando el cambio de masa con respecto al tiempo. El proceso fue isotérmico y el intervalo de estudio fue de 369-676°C.

En la termobalanza empleada se aplicó la supresión electrónica de peso con el fin de aumentar la resolución y sensibilidad en las determinaciones, debido a que el catalizador envenenado pierde menos del 2% del peso total de la muestra. Sin el uso de este procedimiento para ampliar la escala de lectura, no hubiera sido posible registrar sensiblemente el proceso.

Los termogramas obtenidos se encuentran en el apéndice B. En la fig. 7 se observa una comparación de la velocidad de descarbonización a distintas temperaturas. El proceso se efectuó más rápidamente a mayores temperaturas.

El flujo de aire seco fue de 4.5 cm³/min.

El error de lectura en los termogramas es de ± 0.005 mg y ± 0.1 minuto.

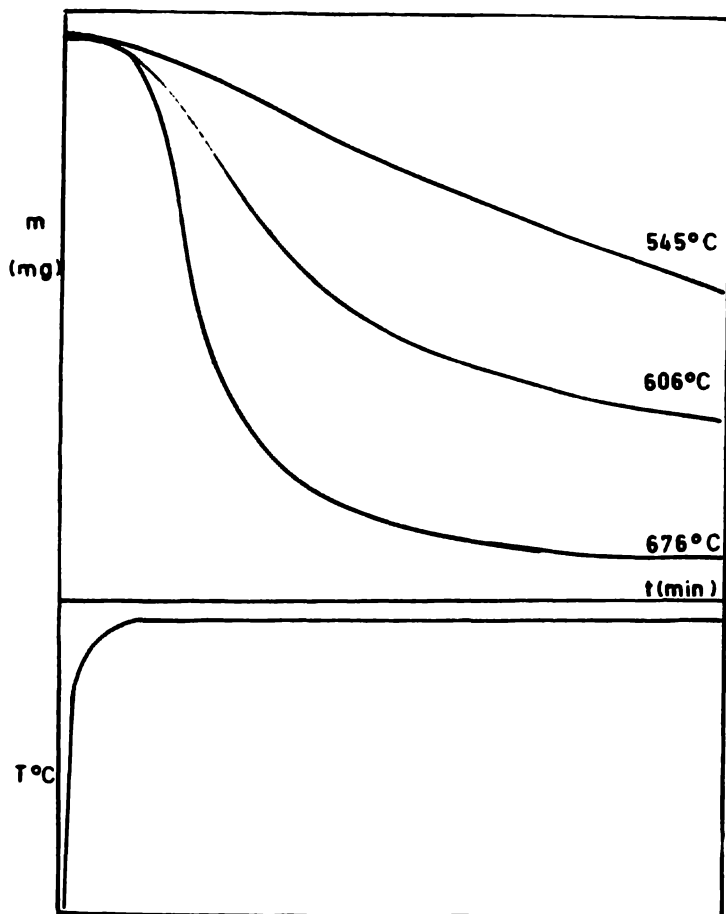


fig 7 Termogramas a varias temperaturas. Registro de la temperatura.

II.2 Cálculos.

Para la obtención de la constante de reacción se empleó la ecuación integrada para orden 1 con respecto al carbón.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)$$

integrando

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{1-\alpha} = k \int_0^t dt$$

$$-\ln(1-\alpha) = kt$$

al graficar $\ln 1/(1-\alpha)$ contra t se obtiene un valor de la pendiente que al dividirse entre el peso de catalizador libre de carbón se calcula la constante de reacción cuyas unidades son:

$$k = \frac{1}{\text{min (mg de cat.)}}$$

Estos datos se trasan en una gráfica de Arrhenius para obtener de la pendiente la energía de activación, E_a .

Donde

$$\alpha = \frac{W_1 - W_t}{W_1}$$

y W_1 , W_t son los pesos inicial y a un tiempo t respectivamente.

II.3 Resultados.

El procesamiento de los datos experimentales y las gráficas correspondientes se encuentran en el apéndice B.

Los resultados finales se enlistan a continuación:

T		k
°C	°K	(min gr cat.) ⁻¹
369	642	0.0001733
424	697	0.0009262
485	758	0.0035483
545	818	0.0044270
606	879	0.0513824
676	949	0.0863254

1/T x 10 ³	ln k
1.557	-8.6599
1.422	-6.8844
1.307	-5.6413
1.209	-5.4216
1.126	-2.9685
1.054	-2.4496

con valores de	E (cal/mol)
k	23 015.89

En la fig. 8 se muestra el efecto de la concentración de O₂ en la velocidad de descarbonización.

De la ecuación de velocidad

$$r = k' C_{O_2}^m C_C^n$$

al hacerse las corridas para una concentración de O_2 constante,

$$r = k C_C^n$$

donde k es la constante de velocidad para primer orden de reacción con respecto al carbón

entonces:

$$\ln k = m \ln C_{O_2} + \ln k'$$

al utilizarse datos obtenidos de la fig. 8, esta ecuación linealizada se representa en la fig. 9 donde se obtiene un orden de reacción fraccionario menor a la unidad con respecto al O_2 .

La fig. 10 ilustra los resultados obtenidos en este trabajo y los obtenidos otros investigadores.

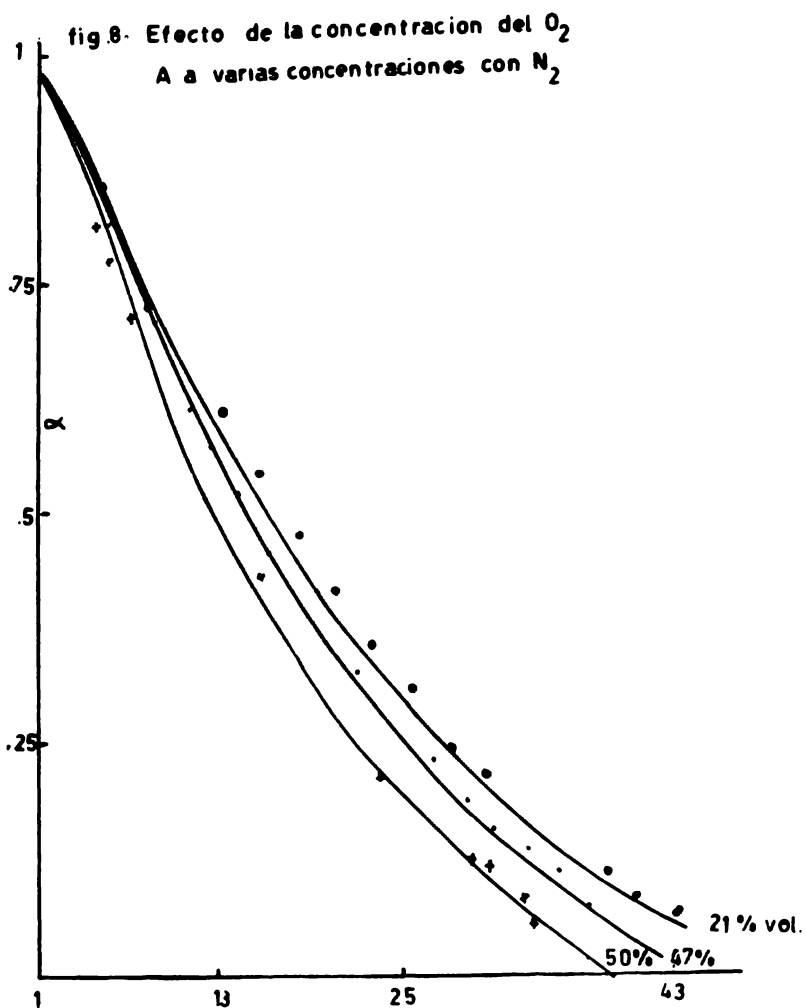
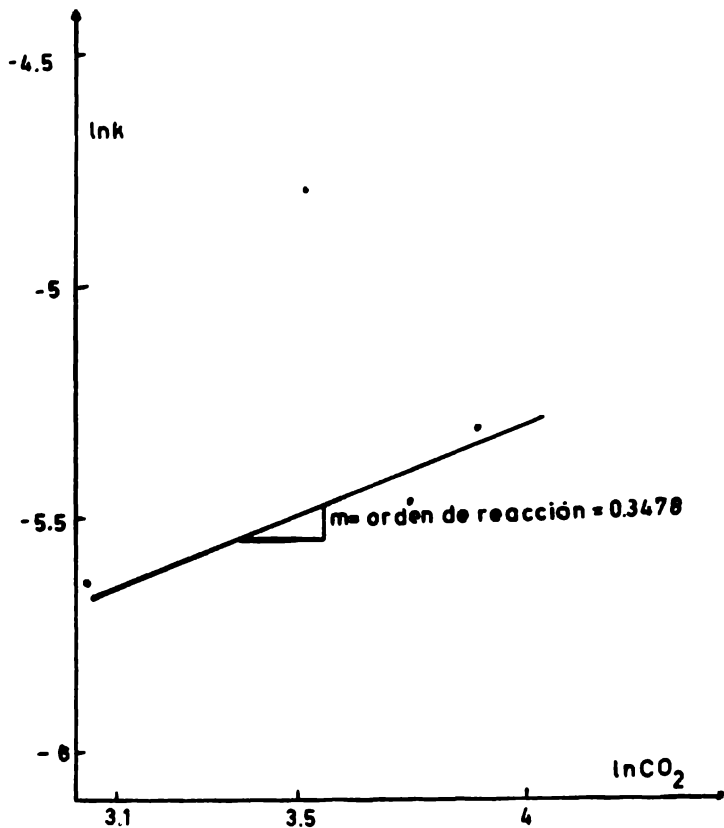


fig. 9: Obtención del orden de reacción
con respecto al O_2



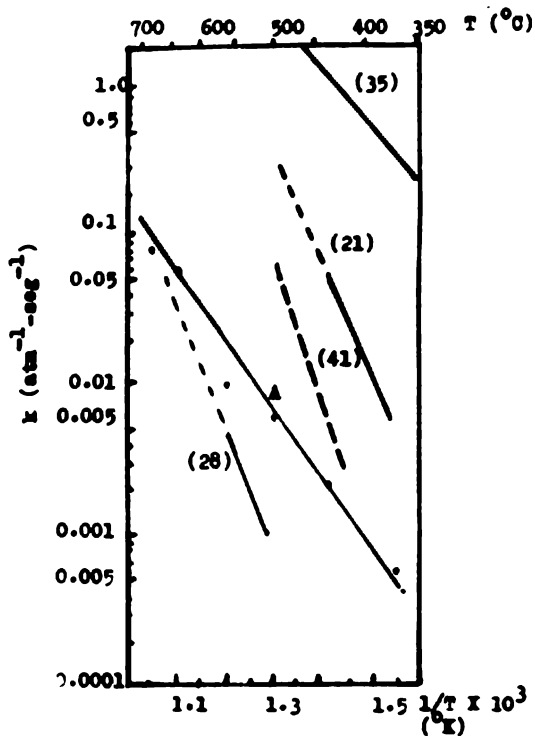


Fig. 10.-Comparación de las velocidades de reacción obtenidas por otros investigadores y los resultados obtenidos por este trabajo (recta A). Los números entre paréntesis indican el número de referencia que corresponden los resultados obtenidos.

CAPITULO III

DISCUSION DE RESULTADOS

De las figuras 11 a la 17 se ve que la velocidad de reacción puede expresarse como una ley de primer orden con respecto al contenido de carbón. Los coeficientes de correlación fueron siempre superiores a 0.9851. La energía de activación calculada fue de 23 kcal/gmol (fig. 16).

El ajuste a una ley de 1er. orden sugiere que todos los átomos de carbón se encuentran igualmente accesibles al oxígeno, a las concentraciones de carbón utilizadas en este trabajo menores del 2% wt.

CONCLUSIONES

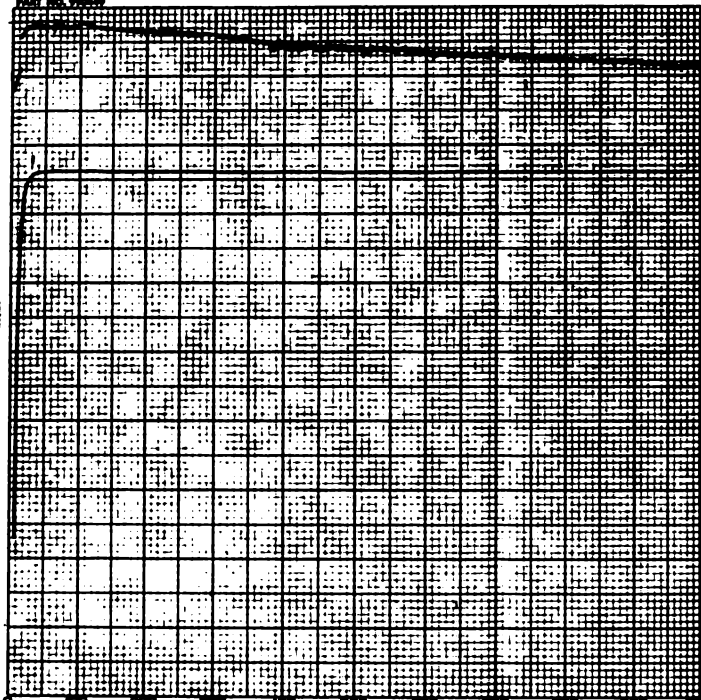
Los datos experimentales indican que la velocidad de reacción puede expresarse como una ley de primer orden con respecto al contenido de carbón. Obteniéndose el valor de energía de activación de 23 kcal/gmol.

A P E N D I C E A

Termogramas Obtenidos.

PART NO. 57442

MEASURED VARIABLE ———  Instruments



RUN NO. 4 DATED 6-15-87
OPERATOR _____
SAMPLE Cal. 46

ATM. AMB. N
FLOW RATE 5 cc/min

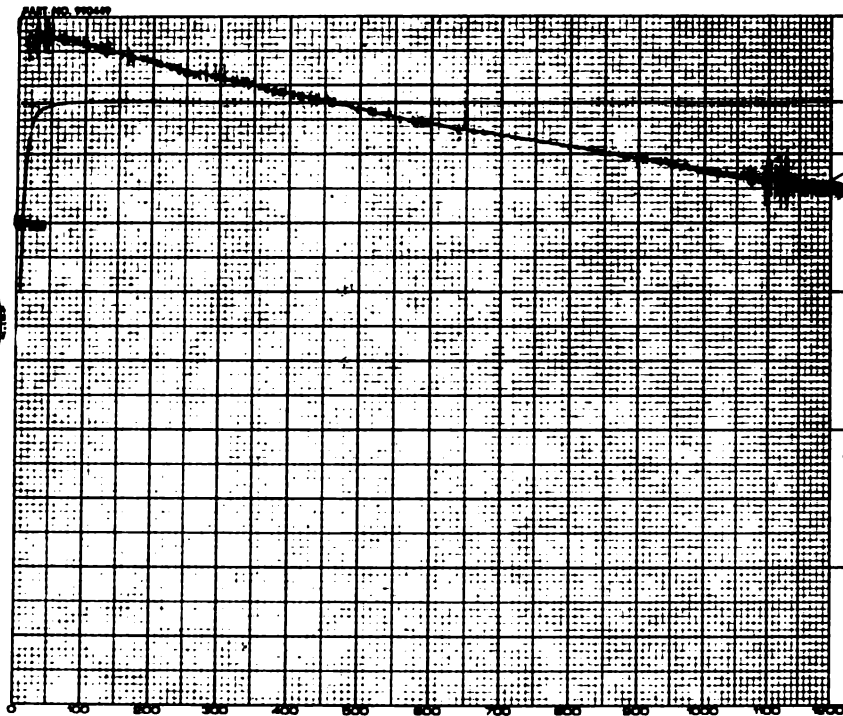
← T-AXIS →
SCALE °C/in 200
PROG. RATE °C/min _____
HEAT/COOL 50/200
SHIFT, in 0

DTA-DSC
SCALE °C/in _____
(mW/sec)/in _____
WEIGHT, mg _____
REFERENCE _____

TGA
SCALE, mg/in 2.05
SUPPRESSION, mg 25
WEIGHT, mg _____
TIME CONST., sec 1
dy, (mg/min)/in 2.1
1 mg Line 10 mm

TMA
SCALE, mm/in C.P. _____
MODE _____
SAMPLE SIZE _____
LOAD, g _____
dy, (10X), (mm/min)/in _____

TEMPERATURE °C (CHROMEL/ALUMEL)



RUN NO. 115 DATE 2.15.71

OPERATOR _____

SAMPLE Est. 40 dy.

ATM. SAIC

FLOW RATE 2.500 l/min

T-AXIS

PROG. RATE UNIVERSITY

HEAT COOL SOLO

WGT. 0

Time 400 = 32 min / 100 g

OTA-OSC

SCALE 10 g/h

(mass/area)/h

WEIGHT, mg _____

REFERENCE _____

TGA

SCALE, mg/h 0.95

SUPPRESSION, mg 5K g.

WEIGHT, mg 11.1

TIME CONST. sec _____

dy. (mg/min)/h _____

TMA

SCALE, mls/h C.P. _____

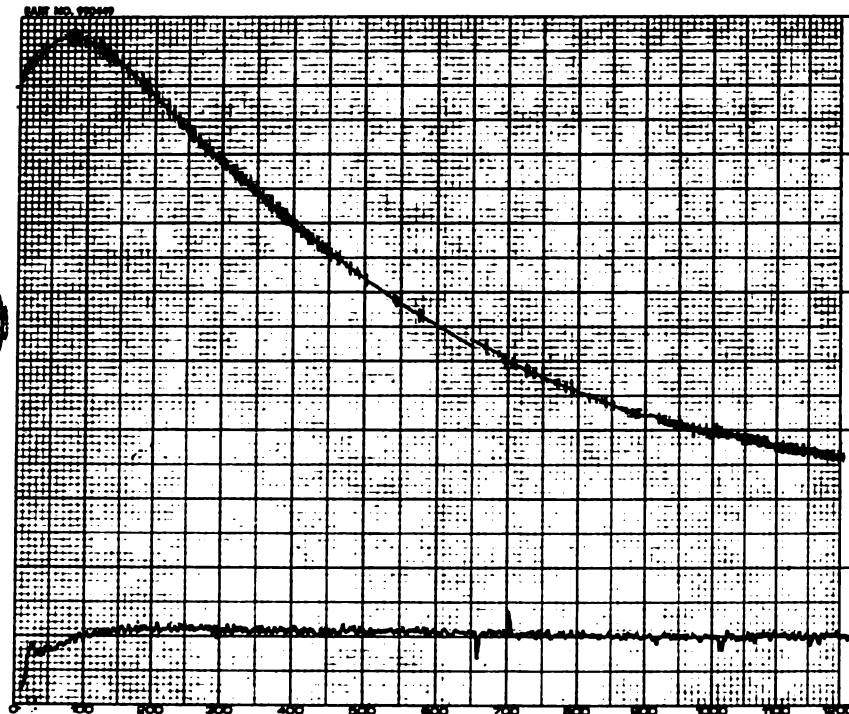
MODE _____

SAMPLE SIZE _____

LOAD, g _____

dy. (10 X) (mls/min)/h _____

TEMPERATURE, C (D-ROMEL/ALLUVEL)



RUN NO. 75007 DATE 11/1/75

OPERATOR J. J. J.

SAMPLE 100

ATM. 100

FLOW RATE 10

T-AXIS

SCALE °C/in 100

PROG. RATE °C/min 10

HEAT COOL ISO

SHIFT 0

DTA-OSC

SCALE °C/in 100

(mW/sec)/in 100

WEIGHT, mg 100

REFERENCE 100

TGA

SCALE, mg/in 100

SUPPRESSION, mg 100

WEIGHT, mg 100

TIME CONST, sec 100

dV, (mg/min)/in 100

TMA

SCALE, mils/in C.P. 100

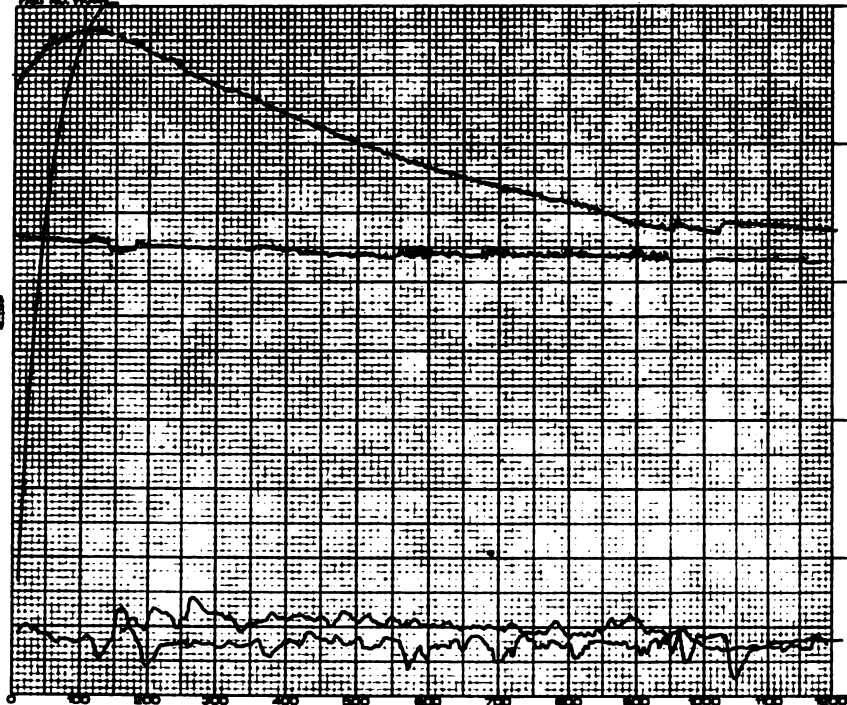
MODE 100

SAMPLE SIZE 100

LOAD, g 100

dV, (10X), (mils/min) 100

PART NO. 99049



RUN NO. _____ DATE _____
 OPERATOR _____
 SAMPLE _____

ATM _____
 FLOW RATE _____

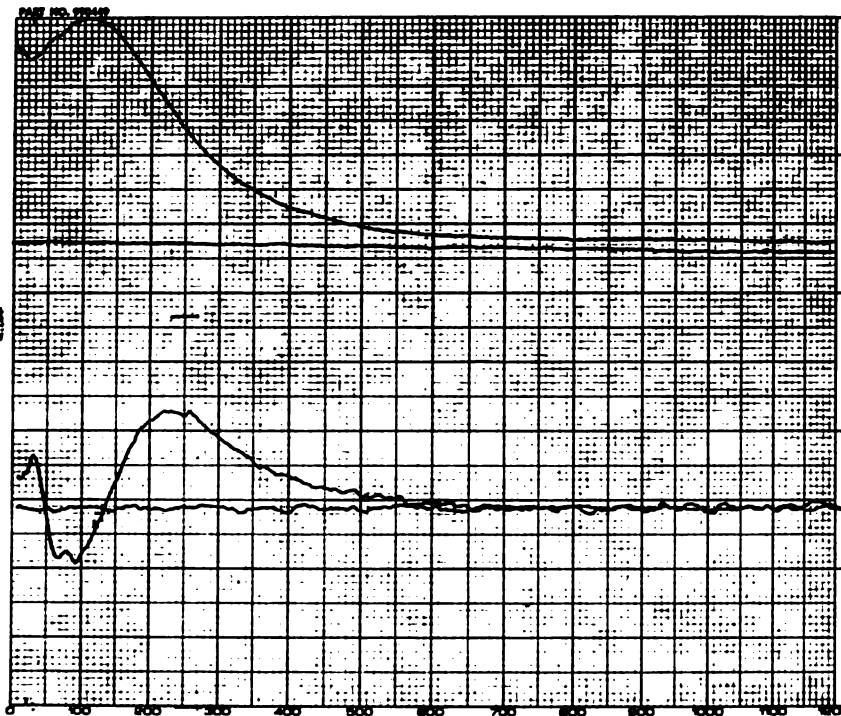
T-AXIS
 SCALE, °C/in _____
 PROG. RATE, °C/min _____
 HEAT COOL, °C/°C _____
 S-SPT, in _____

DTA-DSC
 SCALE, °C/in _____
 (mV/sec)/in _____
 WEIGHT, mg _____
 REFERENCE _____

TGA
 SCALE, mg/in _____
 SUPPRESSION, mg _____
 WEIGHT, mg _____
 TIME CONST, sec _____
 dV, (mg/min)/in _____

TMA
 SCALE, mV/in C.P. _____
 MODE _____
 SAMPLE SIZE _____
 LOAD, g _____
 dV, (10X), (mV/min)/in _____

TEMPERATURE, °C (CROMEL/ALUMEL)



RUN NO. 12 DAT
OPERATOR _____
SAMPLE CP-2

ATM. air
FLOW RATE 25 SL

T-AXIS

SCALE °C/h 25
PROG. RATE °C/h
HEAT COOL
S-PT. in 0

DTA-DSC

SCALE °C/h _____
(mcal/sec)/h.
WEIGHT, mg _____
REFERENCE _____

TGA

SCALE, mg/h 2.5
SUPPRESSION, mg
WEIGHT, mg 1.1
TIME CONST. sec 1
dV, (mg/min)/h 2.5

TMA

SCALE, mls/h CP. _____
MODE _____
SAMPLE SIZE _____
LOAD, g _____
dV, (°C X 1) (mls/min) _____

A P E N D I C E B

**Tabulación de Cálculos y
Gráficas.**

Tabla No. 1

Temperatura 369°C

$$W_1 - W_p = 0.0325 \text{ mg}$$

$\ln t$	$t \text{ (min)}$	$W_1 - W_t \text{ (mg)}$	α	$\ln 1/1-\alpha$
2.302	10	0.00362	0.1034	0.10919
2.990	20	0.00500	0.1379	0.14840
3.210	25	0.00680	0.1896	0.21029
3.400	30	0.00875	0.2413	0.27620
3.689	40	0.01000	0.2758	0.32220
3.912	50	0.01187	0.3275	0.39680
4.094	60	0.01250	0.3448	0.42680
4.240	70	0.01425	0.3931	0.49930
4.380	80	0.01500	0.4137	0.53400
4.490	90	0.01700	0.4689	0.63290

Tabla No. 2

Temperatura 424°C

$$W_1 - W_\infty = 0.135 \text{ mg}$$

$\ln t$	$t \text{ (min)}$	$W_1 - W_t \text{ (mg)}$	α	$\ln 1/1-\alpha$
0.9163	2.5	0.00500	0.03703	0.03770
1.6094	5	0.01125	0.08333	0.08700
2.0149	7.5	0.01875	0.13888	0.14952
2.3026	10	0.02500	0.18518	0.20479
2.5257	12.5	0.03000	0.22220	0.25128
2.7081	15	0.03500	0.25920	0.30020
2.8622	17.5	0.04125	0.30550	0.36456
2.9957	20	0.04625	0.34259	0.41944
3.1135	22.5	0.05250	0.38889	0.49233
3.2189	25	0.05875	0.43510	0.57119
3.3142	27.5	0.06250	0.46290	0.62150
3.4012	30	0.06875	0.50920	0.71170

Tabla No. 3

Temperatura 485°C

$$W_1 - W_f = 0.305 \text{ mg}$$

ln t	t (min)	$W_1 - W_t$ (mg)	α	$\ln 1/(1-\alpha)$
0.0000	1	0.0025	0.0081	0.00823
1.2527	3.5	0.0200	0.0655	0.06782
1.7917	6	0.0425	0.1393	0.15066
2.1400	8.5	0.0650	0.2131	0.23967
2.3978	11	0.0812	0.2622	0.30421
2.6026	13.5	0.1150	0.4426	0.47328
2.7725	16	0.1350	0.3770	0.58450
2.9177	18.5	0.1550	0.5081	0.70960
3.0445	21	0.1750	0.5737	0.85270
3.1570	23.5	0.1925	0.6311	0.99722
3.2580	26	0.2075	0.6803	1.14045
3.3490	28.5	0.2237	0.7334	1.32210
3.4339	31	0.2350	0.7709	1.47180
3.5115	33.5	0.2450	0.8032	1.62596
3.5835	36	0.2465	0.8081	1.65128
3.6506	38.5	0.2675	0.8770	2.09590
3.7135	41	0.2750	0.9016	2.31910
3.7727	43.5	0.2800	0.9180	2.50140
3.8286	46	0.2850	0.9344	2.72450
3.8826	48.5	0.2900	0.9508	3.01220
3.9318	51	0.2950	0.9672	3.41770
3.9796	53.5	0.3000	0.9836	4.11087

Tabla No. 4

Temperatura 545°C

$$W_1 - W_f = 0.275$$

$\ln t$	t (min)	$W_1 - W_t$ (mg)	α	$\ln 1/1-\alpha$
-1.2039	0.3	0.0050	0.01818	0.01834
-0.2231	0.8	0.0150	0.05454	0.05608
0.2623	1.3	0.0275	0.10000	0.10536
0.5877	1.8	0.0400	0.14545	0.15718
0.8329	2.3	0.0487	0.17720	0.19513
1.0296	2.8	0.0600	0.21818	0.24613
1.1939	3.3	0.0750	0.27270	0.31845
1.3350	3.8	0.0825	0.30000	0.35660
1.4586	4.3	0.0875	0.31818	0.38299
1.6677	5.3	0.1075	0.39090	0.49578
1.7578	5.8	0.125	0.40909	0.52600

Tabla No. 5

Temperatura 606°C

$$W_1 - W_\infty = 0.17 \text{ mg}$$

$\ln t$	t (min)	$W_1 - W_t$ (mg)	α	$\ln 1/1-\alpha$
-1.2039	0.3	0.0150	0.0880	0.0924
-0.2231	0.8	0.0450	0.2647	0.3074
0.2623	1.3	0.0800	0.4705	0.6359
0.5877	1.8	0.1075	0.6323	1.0007
0.8329	2.3	0.1250	0.7352	1.3291
1.0296	2.8	0.1398	0.8223	1.7349
1.1939	3.3	0.1450	0.8529	1.9173
1.7578	5.8	0.1600	0.9411	2.8332

Tabla No. 6

Temperatura 676°C

$$W_1 - W_f = 0.10125 \text{ mg}$$

$\ln t$	t (min)	$W_1 - W_t$ (mg)	α	$\ln 1/1-\alpha$
-2.9900	0.05	0.0025	0.02469	0.0250
-1.8900	0.15	0.0100	0.09876	0.1039
-1.3800	0.25	0.0200	0.19750	0.2200
-1.0490	0.35	0.0312	0.30864	0.3690
-0.7985	0.45	0.0443	0.43832	0.5768
-0.5978	0.55	0.0550	0.54320	0.7835
-0.4307	0.65	0.0625	0.61720	0.9604
-0.2876	0.75	0.0687	0.67900	1.1363
-0.1625	0.85	0.0735	0.72590	1.2943
-0.1165	0.89	0.0750	0.74074	1.3499
-0.0512	0.95	0.0775	0.76540	1.4500
0.0480	1.05	0.0808	0.79629	1.5910
0.1397	1.15	0.0835	0.82469	1.7412
0.2231	1.25	0.0862	0.85185	1.9095
0.3000	1.35	0.0887	0.87650	2.0918
0.3715	1.45	0.0900	0.88888	2.1972
0.4382	1.55	0.0912	0.90123	2.3150
0.5000	1.65	0.0930	0.91850	2.5000
0.5596	1.75	0.0940	0.92830	2.6365
0.6151	1.85	0.0957	0.94560	2.9128

FIG. 11

Temperatura 369°C

Obtención de K con primer orden

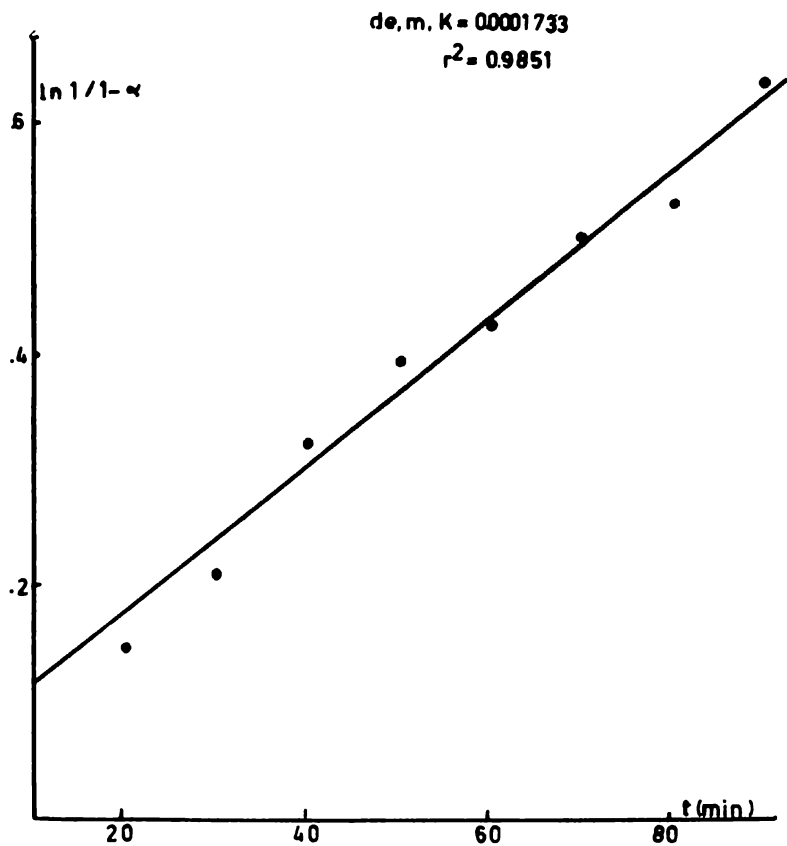


FIG. 10

Temperatura 424°C

obtencion de K con primer orden

de m, $K = 0.0009262$

$r^2 = 0.9946$

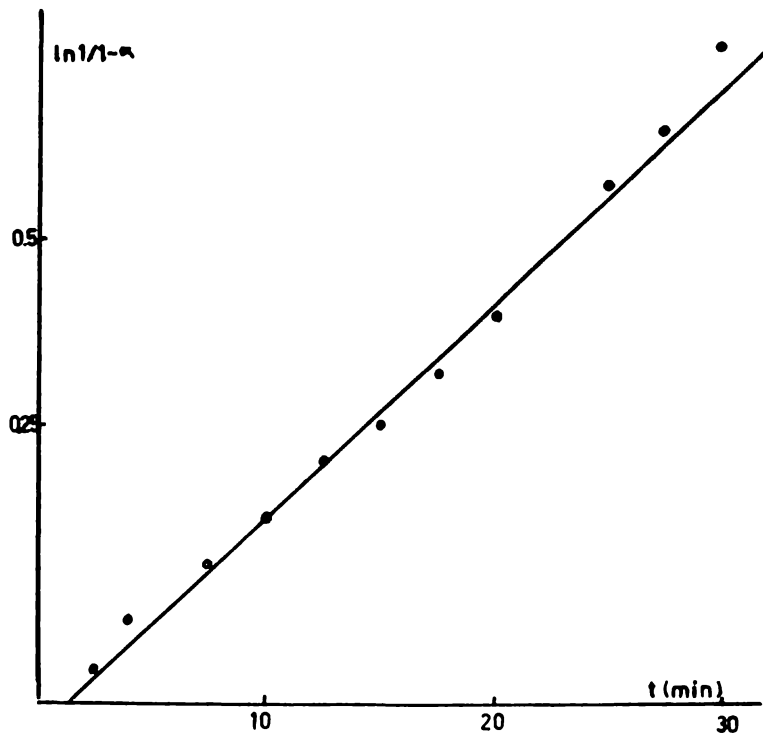


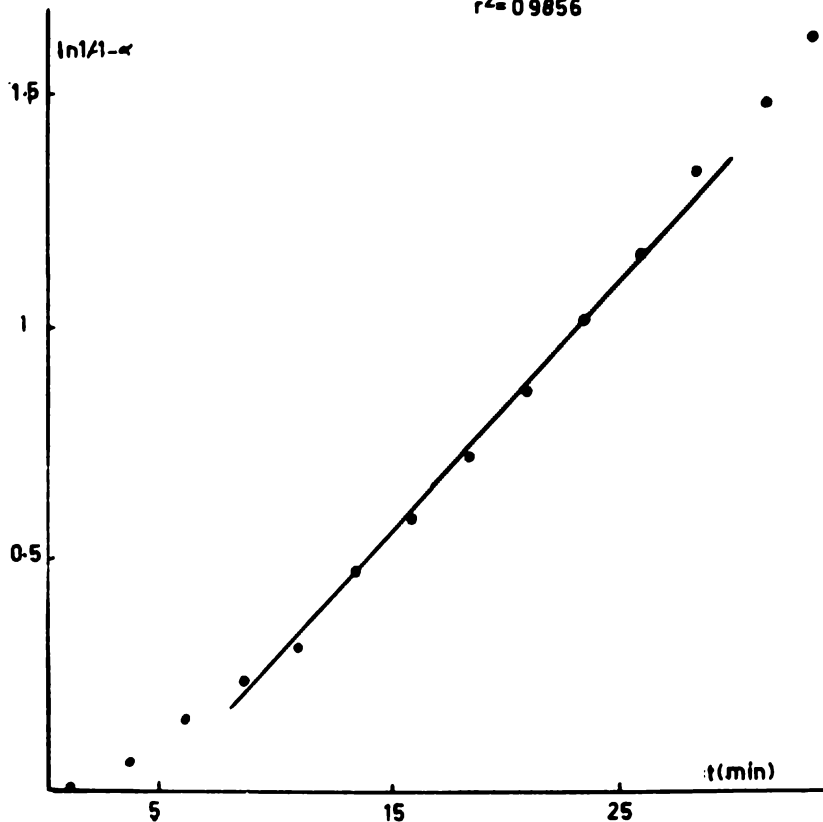
FIG. 13

Temperatura 485°C

obtención de K con primer orden

$k_0 m_1 = 0.003543$

$r^2 = 0.9856$



exp. 14

Temperatura 545°C

obtención de K con primer orden

de m.K = 0.0044270

$r^2 = 0.9979$

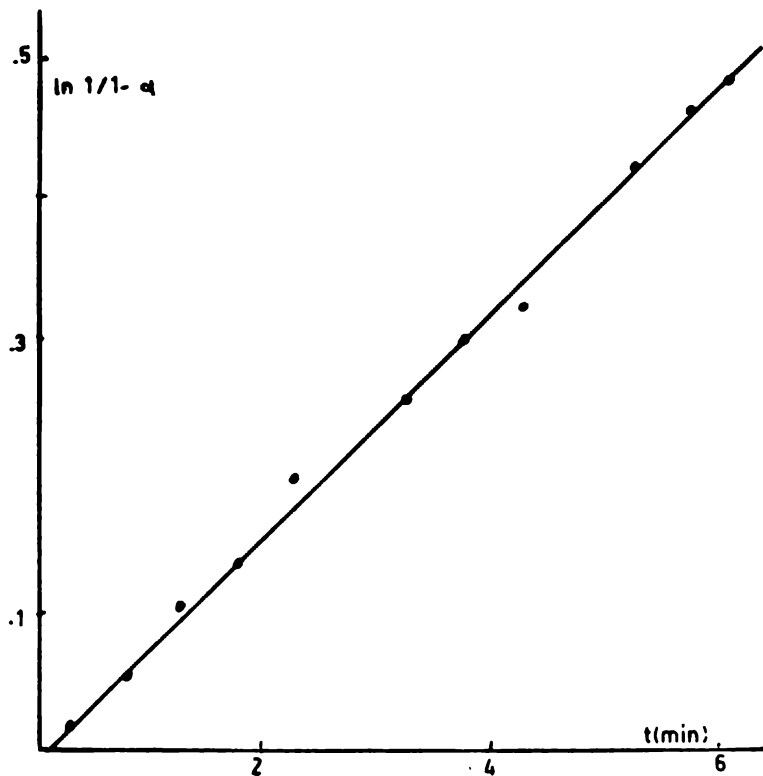


FIG. 15

Temperatura 606°C
obtención de K con primer orden

de m, $K = 0.0573824$
 $r^2 = 0.9976$

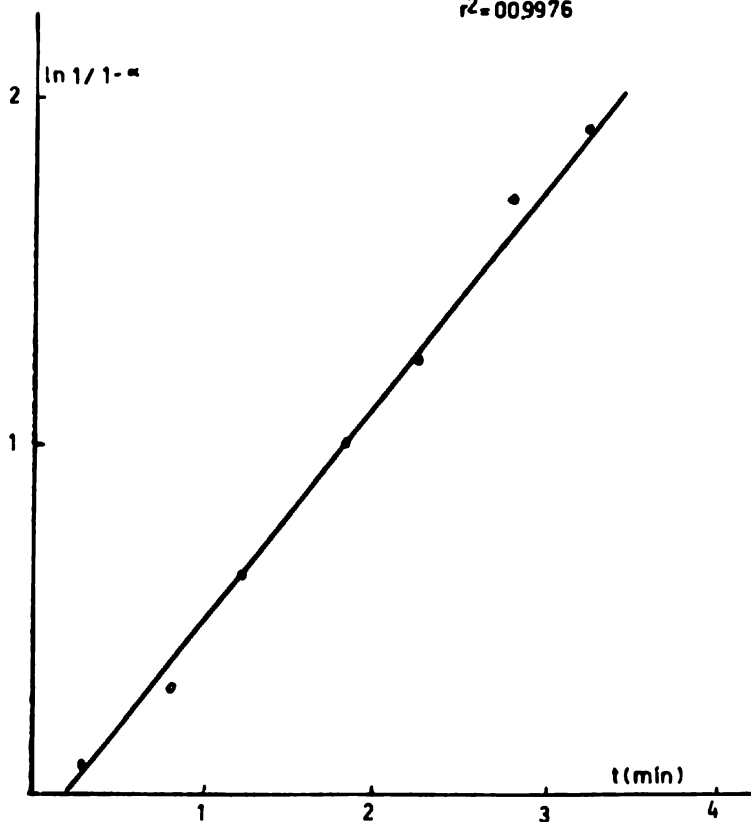


Fig. 1

Temperatura 676°C
obtención de k con primer orden

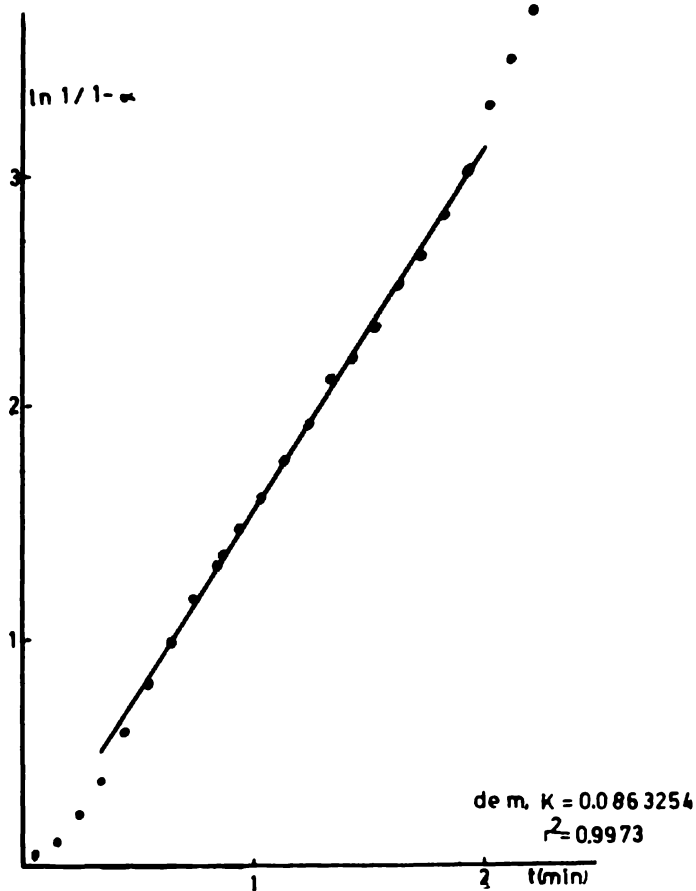
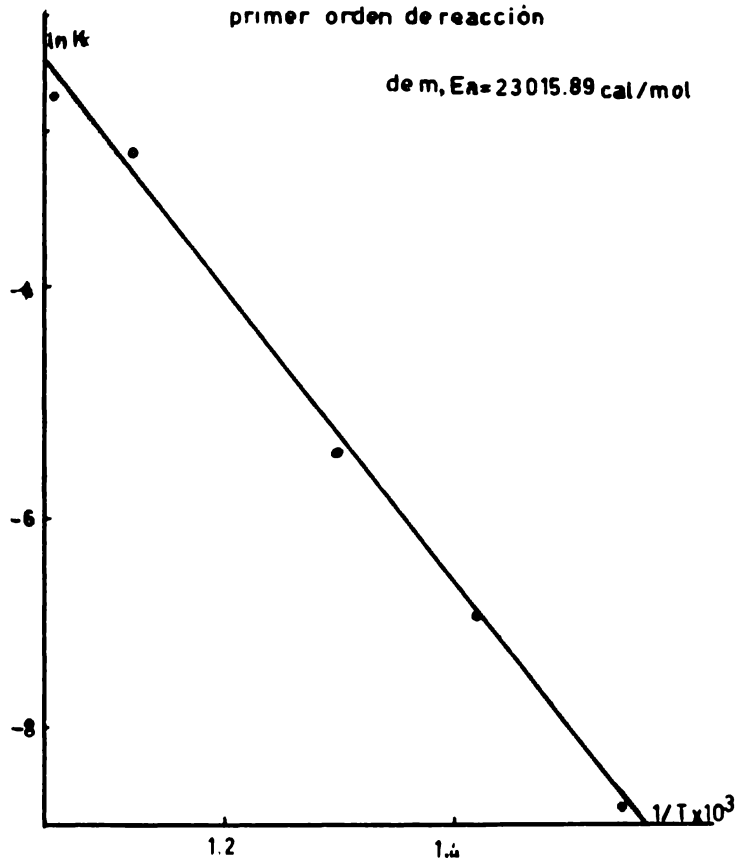


FIG. 17

Obtención de la E_a calculada con
primer orden de reacción

de m, $E_a = 23015.89 \text{ cal/mol}$



APENDICE C

**Modelo de descarbonización por
"Coraza progresiva."**

Modelo de Descarbonización por "Coraza Progressiva".

La ecuación 2 proviene de considerar que a temperaturas suficientemente altas, ocurre la reacción formándose una corza, es decir, al haber control difusional en una pastilla esférica, por ejemplo, la reacción ocurre solamente en la interfase periférica pues el O_2 reacciona tan rápido como es transportado provocando la observación visual en una pastilla parcialmente regenerada y partida a la mitad una esfera negra rodeada por una zona periférica o coraza más clara libre de carbón.

Planteando este modelo, el comportamiento anterior se puede interpretar en términos del perfil de concentraciones del oxígeno. El oxígeno se difunde en la estructura y es totalmente consumido al tener contacto con el depósito carbonoso. Entonces, después de un tiempo finito con una descarbonización parcial, la superficie de la sección no reaccionada con un radio R_p (ver la figura) reaccionará tan rápidamente como el oxígeno pueda difundirse a través del espacio $R - R_p$. Para este espacio la concentración C_s deberá satisfacer la ecuación de difusión $D \nabla^2 C_s = 0$ teniendo las siguientes condiciones a la frontera:

$C_s = C_g$ en $r = R$ y $C_s = C$ en $r = R_p$. Para la esfera, se tiene:

$$\frac{d^2 C_s}{dr^2} + 2 \frac{dC_s}{r dr} = 0 \quad \text{EC. A}$$

se resuelve esta ecuación para el gradiente de oxígeno en la superficie $\left(\frac{dC_s}{dr} \right)_{r=R}$ y con esto se puede obtener la velocidad de reacción de oxígeno

suponiendo que

$$\frac{dN_g}{dt} = D_{eff} \frac{4\pi R^2}{R} \left(\frac{dC_g}{dr} \right)_{r=R} \quad \text{EC. B}$$

Con una estequiometría conocida γ que es la relación de carbón quemado por molécula de oxígeno, se obtiene la velocidad de carbón eliminado, dN_g/dt de

$$\frac{dN_g}{dt} = \gamma \frac{dN_s}{dt} \quad \text{EC. C}$$

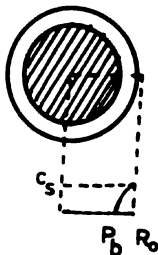
o se puede introducir la variable

y = fracción de carbón residual

$y = N_g/N_{g,0}$ con $N_{g,0}$ como cantidad inicial de carbón en el sólido, siendo al mismo tiempo, $y = (R_g/R)^3$

Usando las ecuaciones de A a D, se obtiene la solución:

$$\frac{1}{2} (1 - y^{2/3}) - \frac{1}{3} (1 - y) = \gamma \frac{D_{eff} C_{g,0} t}{R_{g,0}}$$



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

α	fracción envenenada de la superficie total del catalizador.
η	factor de efectividad; relación de la velocidad real para la totalidad del gránulo y la velocidad evaluada en condiciones de la superficie exterior.
ϕ_L	módulo de Thiele (adimensional) para una geometría de tableta plana.
V_0	volumen de la partícula de catalizador (cm^3).
k	constante de la velocidad de reacción intrínseca para la reacción en la superficie (cm/seg).
D_{eff}	coeficiente de difusión efectiva (cm^2/seg).
k_s	constante de la velocidad intrínseca de reacción de primer orden en la superficie (cm/seg).
r_p	velocidad total de reacción, (moles/masa de catalizador).
r_s	velocidad de reacción en la superficie del catalizador.
ρ	densidad de la pastilla.
C_s	concentración de reactivo en la superficie del catalizador.

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

- 1.-Wheeler, A., *Advan. Catalysis*, III, 249(1951).
- 2.-Wheeler, A., *Catalysis*, Vol. 2, P. H. Emmett, Ed., Reinhold, New York, 1955.
- 3.-Satterfield, C. N., and R. S. C. Young, *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 2, 257(1963).
- 4.-Carberry, J. J., y R. L. Goring, *J. Catalysis*, 5, 529(1966).
- 5.-Van Zoonen, D., *Third Congress on Catalysis*, W. M. H. Sachtler, G. C. A., Schuit and P. Zwietering, Eds., North Holland, Amsterdam, 1965, p. 1319.
- 6.-Anderson, R. B., F. S. Karm y J. F. Shultz, *J. Catalysis*, 4, 56(1965).
- 7.-Olson, J. H., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 7, 185(1968).
- 8.-Olson, K. E., D. Luss, y N. R. Amundson, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, 7, 96(1968).
- 9.-Murakami, Y., T. Kobayashi, T. Hattori y M. Masuda, *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 7, 599(1968).
- 10.-Masamune, S., y J. W. Smith, *A.I.Ch.E. J.*, 8, 217(1962).
- 11.-Sagara, K., S. Masamune y J. W. Smith, *A.I.Ch.E. J.*, 13, 1226(1967).
- 12.-Sada, E., y C. Y. Wen, *Chem. Eng. Sci.*, 22, 559(1967).
- 13.-Suga, K., Y. Morita, E. Kunugita y T. Otake, *Kogyo Kagaku Zasshi*, No. 2, 136(1967); *Inst. Chem. Eng.*, 7, 742(1967).
- 14.-Ozawa, Y., y K. B. Bischoff, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, 7, 67(1968).
- 15.-Hiemenz, T., *Sixth World Petroleum Congress Proceedings*, Section III, Hanseatische Druckanstalt, Hamburg, 1963, p. 307.

- 16.--Arey, W. G., N.E. Blackwell, III, y A. D. Reichle,
Seventh World Petroleum Congress Proceedings, Vol. 4,
Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 167.
- 17.--Weisz, P. B., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 55(25),
29(1959).
- 18.--Weisz, P. B., y R. D. Goodwin, J. Catalysis, 2,
397(1963).
- 19.--Weisz, P. B., J. Catalysis, 6, 425(1966).
- 20.--Weisz, P. B., y J. S. Hicks, Chem. Eng. Sci., 17,265
(1962).
- 21.--Weisz, P. B. y R. D. Goodwin, J. Catalysis, 6, 227
(1966).
- 22.--Appleby, W. G., J. W. Gibson y G. M. Good, Ind. En. Chem.,
Process Design Develop., 1, 102(1962).
- 23.--Haldeman, R. H. y M. C. Botty, J. Phys. Chem., 63, 489
(1959).
- 24.--Hall, J. W., y H. F. Rase, Ind. Eng. Chem., Process
Design Develop., 2, 25(1963).
- 25.--Massoth, F. E., Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.,
6, 200(1967).
- 26.--Dart, J. O., R. T. Savage y C. G. Kirkbride, Chem. Eng.
Progr., 45, 102(1949).
- 27.--Hagerbaumer, W. A., y R. Lee, Oil and Gas J., 45, 76
(march 15, 1947).
- 28.--Johnson, M. F. L., y H. C. Mayland, Ind. Eng. Chem., 47,
127(1955).
- 29.--Rudershausen, C. G. y C. C. Watson, Chem. Eng. Sci., 3,
110(1954).
- 30.--Walker, P. L., Jr., P. Rusinko, Jr., y L. G. Austin,
Advan. Catalysis, XI, 133(1959).

- 31.--Pansing, W. F., A.I.Ch.E. J., 2, 71(1956).
- 32.--Adel'son, S. V., y A. Ya. A. Zaitova, Khim. i Tekhnol. Topliva Masel, No. 1(1962); Intern. Chem. Eng., 2, 360(1962); 8(4), 16(1963).
- 33.--Efron, E., y H. E. Hoelscher, A.I.Ch.E. J., 10, 388 (1964).
- 34.--Essenhig, R. H., R. Froberg y J. B. Howard, Ind. Eng. Chem., 57(9), 32(1965).
- 35.--Vickley, H. S., J. W. Nestor y L. A. Gould, Can. J. Chem. Eng., 43, 61(1965).
- 36.--Klimenok, Andreev y Gordeeva, Academy of Science of the USSR; Chem. Sci. Bull., 521(1956), in Nestor, J. W., Sc. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology; 1964.
- 37.--Weisz, P. B. y C. D. Prater, Advan. Catalysis, VI, 143 (1954).
- 38.--Luss, D., Can. J. Che. Eng., 46, 154(1968).
- 39.--Weisz, P. B., Z. Physik Chem., Neue Folge, 11, 1(1957), in English.
- 40.--Dart, J. G., R. T. Savage y C. G. Kirkbride, Chem. Eng. Progr. 45, 102(1949).
- 41.--Bowman, W. H., Sc. D. thesis, Massachusetts Insititute of Technology, 1956.
- 42.--Bondi, A., R. S. Miller y W. G. Schlaffer, Ind. Eng. Chem. Progress Design Develop., 1, 196(1962).
- 43.--Zhorov, V. M., G. M. Panchenkov, M. E. Levinter, M. E. Koslov y B. F. Morozov, Russian J. Phys. Chem., 40, 290(1966), English translation.
- 44.--Luss, D., y N. R. Amundson, A.I.Ch.E. J., 14, 211(1968).

45.-Winegardner, D. K., y R. A. Chmitz, A.I.Ch.E.J., 14,

. 301(1968).

46.-Weisz P. B. y Goodwin, R. D., J. Catalysis, 2, 397(1963).

47.-Satterfield, Charles N., Mass Transfer in Heterogeneous
Catalysis. M.I.T. Press. 1970.