

Nº 91  
2.EJ.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**"EVALUACION DE RESISTENCIA A LA ATRICION  
EN CATALIZADORES Y SOPORTES PARA LECHO  
FLUIDIZADO"**

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL TITULO DE  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A :  
**JOSE ANTONIO RAMIREZ HERNANDEZ**

México, D. F.

1992

EXAMENES EN LA FACULTAD  
DE QUIMICA

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **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 está 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.

## INDICE

---

DEDICATORIA .....	3
AGRADECIMIENTOS .....	4
INTRODUCCION .....	8
OBJETIVOS .....	12
CAPITULO 1: ATRICION .....	14
1.1. VARIABLES QUE INTERVIENEN .....	15
1.1.1. FORMA Y TAMAÑO. ....	15
1.1.2. EQUIPO. ....	18
1.1.3. TEMPERATURA .....	17
1.1.4. VELOCIDAD DE FLUIDIZACION. ....	17
1.2. CONSECUENCIAS DE LA ATRICION. ....	19
CAPITULO 2: CATALIZADORES Y SOPORTES. ....	22
2.1. BISMUTO-MOLIBDENO. ....	22

## INDICE

2.2. ZEOLITAS .....	22
2.3. COBALTO-MOLIBDENO .....	23
2.4. PLATINO .....	24
2.5. SOPORTE A-12 .....	25
2.6. SOPORTE DE TITANIA .....	25
CAPITULO 3: PARTE EXPERIMENTAL. ....	28
3.1. DESCRIPCION DEL EQUIPO. ....	28
3.2. PREPARACION DE MUESTRAS. ....	29
3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. ....	34
CAPITULO 4: TRATAMIENTO DE DATOS Y RESULTADOS. ....	39
4.1. BISMUTO-MOLIBDENO. ....	39
4.2. TITANIA. ....	42

## INDICE

4.3. A-12. ....	45
4.4. ZEOLITAS 5A. ....	48
4.5. ZEOLITAS PARA FCC. ....	51
4.6. COBALTO-MOLIBDENO. ....	54
4.7. PLATINO. ....	57
4.8. ZEO. FCC CON 10,20,30 Y 40 g. ....	60
4.9. MATERIAL FRESCO Y REDONDEADO ....	62
4.10.COMENTARIOS DE FOTOGRAFÍAS ....	71
4.11.ANALISIS DE RESULTADOS. ....	77
CAPITULO 5: CONCLUSIONES Y COMENTARIOS. ....	87
BIBLIOGRAFIA ....	100

## INTRODUCCION

Los catalizadores y soportes que se utilizan en lechos fluidizados deben presentar una buena resistencia mecánica, debido a que las partículas chocan entre sí, y esto origina su rompimiento y desgaste, y como consecuencia, una disminución de tamaño en ellas. El desgaste que sufren los materiales es tal, que las partículas más pequeñas no pueden ser retenidas en los ciclones recuperadores, y se pierden en la atmósfera.

En 1980. Cairati et al. (5) estudiaron la posibilidad de producir formaldehído a partir de metanol en lecho fluidizado por la necesidad de mantener controlada la temperatura de operación. Para ello, se debe encontrar el catalizador óptimo, que incluya entre sus características una buena resistencia a la atrición (resistencia al desgaste).

Uno de los proyectos de investigación que se llevan a cabo en la U.A.M. Iztapalapa, consiste en la búsqueda de materias primas más abundantes y baratas para obtener catalizadores más activos y selectivos en reacciones de oxidación parcial. Es recomendable utilizar reactores de lecho fluidizado para este tipo de reacciones debido a su alta exotermicidad, y para ello, se requiere evaluar entre otras cosas el comportamiento hidrodinámico de dichos catalizadores bajo las condiciones de

fluidización. Lo anterior no sólo podría contribuir a la investigación de procesos de oxidación parcial en lecho fluidizado, sino que podría extrapolarse también a sistemas fluidizados en general, y debido a esto, se dió inicio a otro proyecto de investigación llamado Hidrodinámica y desgaste de sólidos en lechos fluidizados. Del cual, algunas de las metas que se desean alcanzar son evaluar la importancia que tienen sobre la atrición factores como la dureza de las partículas de catalizador, su forma y tamaño y las condiciones de fluidización, así como proponer un mecanismo que explique los resultados anteriores. Como contribución para este proyecto, en la presente tesis se realizaron estudios de atrición sobre un grupo de catalizadores y soportes, con el objeto de estandarizar una técnica experimental que reproduzca de manera confiable el mecanismo de desgaste de partículas en unidades comerciales para que posteriormente puedan ser sometidos a prueba los materiales que se están preparando, además de proporcionar las bases y criterios para el desarrollo de un modelo de atrición.

En 1991, Emig y Martín (10) prepararon un catalizador óptimo a nivel laboratorio para la producción de anhídrido maleico a partir de n-butano en lecho fluidizado. Esto representa un gran avance, ya que en 1989 la producción mundial total de anhídrido maleico fue con tecnología de lecho fijo, pero ésta tiene muy baja selectividad. En lecho fluidizado el proceso resultó más

eficiente y selectivo; solo era necesario encontrar un catalizador con buena resistencia a la atrición.

Cuando se ha preparado un nuevo catalizador, o soporte, o se cuenta con otro que aún no se ha utilizado en lecho fluidizado y se desea conocer su comportamiento en este tipo de reactor, la evaluación de su resistencia a la atrición se hace comparándolo con uno comercial que ya está caracterizado; debido a que las condiciones de operación en los procesos industriales son muy variadas, así como las características de soportes y catalizadores por la forma en que son preparados, los métodos para evaluar su desgaste mecánico en lecho fluidizado no han sido estandarizados aún.

En 1974, J. C. Dart (8) menciona la prueba de atrición con un chorro de aire como una de las principales para determinar la resistencia a la abrasión en partículas de catalizador. Cairati et al. (5) en 1980 utilizaron un aparato muy similar al reportado por Forsythe y Hertwig. Su estudio es más completo porque fue durante la reacción de conversión de metanol a formaldehído, pero no generalizable por tratarse de una reacción y un catalizador en particular.

En la presente tesis se empleó la técnica experimental de Forsythe y Hertwig (11) en donde se utiliza una corriente de aire

que pasa a través de un orificio de 1/64 de pulgada, originándose un chorro que mantiene fluidizado el material, reproduciendo satisfactoriamente el mecanismo de ruptura de las partículas en unidades comerciales. La producción de finos generada (partículas menores de 50 micrones) por la acción de el chorro de aire sobre una cantidad de muestra con distribución de tamaño conocida, se toma como indicador de la resistencia a la atrición.

El catalizador comercial utilizado como estándar es el catalizador de bismuto-molibdeno (Bi/Mo). También se observó el efecto de la atrición en area superficial y geometría de los materiales.

OBJETIVOS

1.- Estandarizar un método para evaluar la resistencia a la atrición en catalizadores y soportes en lecho fluidizado.

2.- Observar los efectos de la atrición en la geometría, tamaño y área de las partículas.

3.- Evaluar el grado de atrición con respecto al tiempo de fluidización.

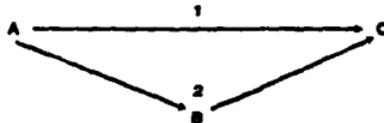
# **CAPITULO UNO**

## **ATRACION**

## 1. ATRICION

La atrición en lechos fluidizados es el resultado de colisiones entre partículas por impacto y abrasión que originan una disminución de tamaño en éstas por fragmentación y pérdida de protuberancias, produciendo de esta manera partículas mucho más pequeñas, llamadas finos.

En realidad, la atrición es, en mayor grado por erosión que por fractura. La producción de finos se da por dos procesos que ocurren en paralelo: atrición y ruptura de partículas como resultado de las colisiones.



A: Partícula inicial. B: Fragmento de A. C: Finos

- 1) Atrición de partículas iniciales
- 2) Atrición de fragmentos producidos por colisiones.

El cambio que resulta en la distribución de tamaño de partícula, determinado por un análisis, se toma como una medida de las características de atrición de un determinado material.

El comportamiento de los materiales industriales sujetos a

fuerzas destructivas en lechos fluidizados no se puede estudiar directamente porque:

- 1) Las propiedades del material, como resistencia, forma y tamaño, dependen de su formación y manufactura.
- 2) Bajo las condiciones de proceso, el rompimiento de partículas es usualmente resultado de un número independiente de mecanismos que ocurren al mismo tiempo. A continuación se mencionan algunos de estos mecanismos.

#### 1.1.VARIABLES QUE INTERVIENEN.

1.1.1. FORMA Y TAMAÑO: Las partículas que mas desgaste sufren son las de forma mas irregular y las de mayor tamaño por tener mayor probabilidad de choque. Lo anterior se debe también a que las partículas más pequeñas son arrastradas por la corriente gaseosa, mientras que las de mayor diámetro permanecen todo el tiempo en el seno del lecho. Las partículas amorfas, con picos y bordes afilados presentan menor resistencia a la atrición, pero ésta aumenta con el tiempo, ya que con el desgaste se van redondeando.

Shamlou et al. (20) reportaron una correlación para material con un diámetro inicial  $D_p$ , en donde la producción de finos  $(dn/dt)$  es proporcional a la relación  $(D_p/dp)^3$ , donde  $dp$  es

el diámetro promedio de los finos producidos.

$$\frac{dn}{dt} \approx N(D_p/d_p)^3 \frac{D_p^3 h_{nc} (1 - \epsilon_{nc}) \rho_p g U_j^3}{\tau_0} \approx C d^{-1}$$

DONDE:

$d_p/d_p$ : vol. de producción de finos	$\epsilon_{nc}$ : % de huecos a la mín. vel. de fluidización
$N$ : no. total de aglomerados con diámetro $D_p$	$\rho_p$ : densidad de las partículas
$d_p$ : diám. promedio de las parts. que han sufrido atrición	$g$ : cte. gravitacional
$D_p$ : diámetro del lecho	$U_j$ : velocidad del chorro
$h_{nc}$ : altura del lecho a la mín. vel. de fluidización	$\tau_0$ : constante
$\tau_0$ : resistencia superficial límite de las partículas	$t$ : tiempo de atrición

1.1.2. EQUIPO: Durante el proceso de fluidización también hay impactos entre partículas y las paredes del reactor, y esto ocasiona un desgaste tanto en las partículas como en el equipo. Se ha observado que en las zonas de cercanía de los orificios del distribuidor con la pared, ésta se llega a erosionar, debido a que es una zona de alta velocidad por la salida del chorro, y los impactos partícula-pared, son de alta energía como consecuencia. Existen equipos con tubos de enfriamiento en su interior y esto influye en la atrición de las partículas, aunque se colocan en zonas alejadas de la salida del chorro, en donde los impactos son de menor energía.

1.1.3. TEMPERATURA: La reducción de tamaño en las partículas también es ocasionada por combustión y choques térmicos, como en el caso de la combustión de carbón en lecho fluidizado.

Las diferencias de temperatura en las partículas y/o el calentamiento y enfriamiento del material en el lecho y la expansión de sustancias volátiles en los poros pueden crear esfuerzos dentro de las partículas y ocasionar su ruptura.

El grado de atrición en la combustión de carbón en lecho fluidizado (2,7) depende principalmente de la combustión, y no de los choques entre partículas. Sin oxígeno, la atrición solo es mecánica y consiste en el redondeo de las partículas, pero al inyectar oxígeno para la combustión, las partículas se desintegran.

1.1.4. VELOCIDAD DE FLUIDIZACIÓN: Según Blinichev et al. (4), la producción de finos es originada por dos procesos que ocurren en paralelo. a) Atrición de partículas iniciales y b) atrición de fragmentos producidos por colisiones. El proceso a) predomina a bajas velocidades de fluidización, en la zona de mayor mezclado, que es en la que se encuentra la mayor cantidad de material en suspensión. El proceso b) predomina con altas velocidades de

fluidización ( $U/U_{mf} > 3$ ), y se da en la zona que está inmediatamente arriba del distribuidor, en donde las partículas se proyectan contra otras a altas velocidades y causan su ruptura.

Arena, Chironne y Shamlou (2, 7, 20) concuerdan en que la cantidad producida de finos por atrición es proporcional al exceso en la velocidad del gas sobre la velocidad mínima de fluidización. Además, Shamlou et al. (20) agregan que: de acuerdo a la velocidad de fluidización, la energía de los impactos de partículas, entre ellas o con baffles, tubos, ciclones, paredes, etc., que puede causar o no su rompimiento, depende del balance entre la energía de fluidización y la resistencia mecánica de la partícula.

Para su mejor estudio, Shamlou et al. (20) dividieron el lecho en dos zonas. La zona con mayor cantidad de material (zona I) y la zona cerca del distribuidor (zona II), que sólo es importante cuando se utilizan altos flujos de gas.

Concluyeron con su trabajo que en la zona I los contactos de partículas, entre ellas o con la pared, o con algún equipo en el interior del reactor, son de baja energía y el desgaste es principalmente por atrición, y ese grado de atrición es

---

directamente proporcional al exceso de velocidad del gas fluidizante ( $U-U_{mf}$ ).

En la zona II, por los orificios del distribuidor salen chorros de alta energía. El mecanismo de ruptura del material es por la transferencia de la alta energía cinética del gas entrante con las partículas que están cerca de las aberturas del distribuidor.

Los autores concluyen que de los dos, el mecanismo predominante de atrición es aquel causado por impactos de baja energía.

## 1.2. CONSECUENCIAS DE LA ATRICION

El material generado por atrición es fácilmente arrastrado por la corriente de proceso y, aunque existen equipos recuperadores de finos, las partículas mas pequeñas (menores de 50 micrones) logran salir con la corriente gaseosa; esto origina que, además del costo del material perdido, el costo del proceso se incremente por la necesidad de disminuir la contaminación utilizando un equipo auxiliar para controlar la descarga de materiales a la atmósfera.

En la combustión de carbón en lecho fluidizado, los finos

producidos por atrición, que llegan a ser el 15% de la carga total, quedan como material incombusto y el costo del proceso aumenta al reciclar el material o quemarlo en otro equipo.

# **CAPITULO DOS**

## **CATALIZADORES Y SOPORTES**

---

## 2. GENERALIDADES SOBRE CATALIZADORES Y SOPORTES UTILIZADOS

2.1. Catalizador de bisauto-molibdeno. Este catalizador es selectivo para reacciones de oxidación parcial como la amoxidación (conversión de mezclas de propileno y amoniaco, en donde el producto principal es acrilonitrilo), siendo uno de los más activos que se utilizan actualmente. Este tipo de catalizadores generalmente se soporta en sílica para que tenga una buena resistencia a la atrición en lechos fluidizados.

Catalizadores como el de Bi-Mo tienen la característica de ser muy selectivos para oxidación parcial, teniendo poca actividad para una total combustión, aún a temperaturas hasta de 500°C.

Los catalizadores para oxidación se preparan por precipitación de soluciones con mezclas de nitrato de bismuto y molibdato de amonio.

2.2. Zeolitas. Un catalizador industrial para la desintegración catalítica, está compuesto de cristales de entre el 2.5 y el 3% en peso de zeolita de un micrómetro de diámetro soportados en una matriz de sílica-alúmina. Para una operación satisfactoria en lecho fluidizado, las partículas de catalizador tienen un diámetro entre 20 y 60 micrómetros.

Los catalizadores para cracking a base de zeolitas son únicos entre muchos catalizadores comerciales porque son cristalinos. Consecuentemente, sus estructuras son susceptibles de estudiar con técnicas como difracción de rayos X.

Se conocen 34 tipos de zeolitas naturales, y cerca de 100 que han sido sintetizadas. De toda esta variedad de zeolitas, son pocas las que tienen aplicación comercial, y la mayor parte de éstas son de laá de origen sintético.

Las zeolitas para cracking son mucho más activas que los catalizadores de sílica-alúmina, y por lo tanto, reactores más pequeños han reemplazado a los reactores de lecho fluidizado que se utilizaban.

2.3. Cobalto-Molibdeno. Para hidrodesulfuración se utilizan catalizadores formados por óxidos de cobalto y molibdeno soportados en alúmina.

En contraste con los catalizadores de platino soportado utilizados para reformación, los catalizadores para hidrodesulfuración tienen actividad en la hidrogenación en presencia de altas concentraciones de compuestos sulfurados.

Los catalizadores para hidrodesulfuración son usados

---

como partículas porosas o extrudados, con dimensiones entre 1.5 y 3mm.

Catalizadores para hidrodesulfuración que ofrecen empresas comerciales tienen composiciones como 4%CoO-12%MoO<sub>3</sub> en un soporte de alúmina. Algunos contienen níquel en lugar de cobalto, y otros contienen W en lugar de Mo.

El molibdeno es un constituyente necesario para un catalizador de hidrodesulfuración, mientras que ni el Co o Ni, si están solos, presentan una actividad significativa. Combinaciones de Co (o Ni) y Mo (o W) son mas activas que Mo o W solos, y Co y Ni son descritos como promotores.

2.4. Platino. Este catalizador se utiliza en reformación en los proyectos de investigación de la U.A.M.I. Debido a su elevado costo y a que su selectividad depende del tamaño de sus cristales, es deseable mantenerlo disperso en alúmina. Por lo tanto, el platino se utiliza en cristales muy pequeños en un soporte poroso.

Los catalizadores de metales soportados se preparan usualmente por impregnación o intercambio iónico en un soporte con area superficial grande como silica o alúmina. En el primer método, el soporte poroso, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es saturado con una solución de

una sal como  $M_2PtCl_6$ . Las partículas son secadas y después calcinadas en aire para convertir la sal del metal en un óxido metálico. El óxido es reducido con hidrógeno para obtener el metal con valencia cero. La técnica de intercambio iónico no se utiliza comúnmente.

Los catalizadores preparados por estas técnicas tienen el metal disperso en la superficie del soporte como pequeños cristales. Dichos cristales son usualmente de 8 a 100 armstrongs de diámetro, dependiendo de su preparación.

2.5. Soporte A-12. Este soporte fue preparado en la U.A.M. Iztapalapa, y se pretende utilizar para hidrotratamiento de residuos y compuestos pesados del petróleo. Su composición es: 90% de alúmina y 10% de sepiolita de españa (arcilla).

2.6. Soporte de Titania. Los soportes catalíticos a base de titanía pueden tener muchas aplicaciones como portadores de metales como Platino, Paladio y Rutenio. El proceso de preparación es impregnando el soporte con una sal del metal, secando y activando la especie catalítica por reducción con hidrógeno. Catalizadores con los metales mencionados, soportados en titanía son muy importantes para hidrogenación selectiva. Dependiendo de la temperatura de reacción, alcoholes aromáticos para-sustituídos, compuestos de tolueno y productos de anillos

---

aromáticos hidrogenados pueden sintetizarse con alta selectividad, utilizando catalizadores de paladio soportado en titania.

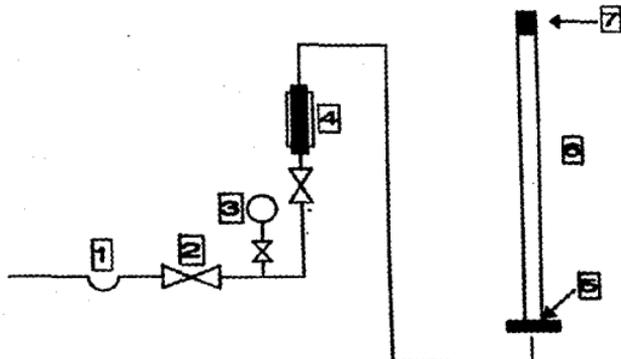
Las características y optimización de soportes de titania están descritas por Bankmann et al. (4). En la última década, soportes de titania han sido estudiados para su posible utilización, debido a que presenta buenas características catalíticas, solo que no tiene mucha importancia comparado con soportes como alúmina, carbón activado y sílica, y una de las principales razones es que la titania no está disponible en grandes cantidades.

# **CAPITULO TRES**

## **PARTE EXPERIMENTAL**

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.



1.- Filtro marca Norzren. Máxima presión de operación 10Kg/cm<sup>2</sup>.

2.- Regulador de presión marca Colihose Pneumatics.

3.- Medidor de presión marca Brecamex, rango de operación 0-10 Kg/cm<sup>2</sup>.

4.- Rotámetro para gases marca Matheson, rango:0-55 l/min; máxima presión de operación 17 Kg/cm<sup>2</sup>.

5.- Orificio de .06 cm de diámetro.

6.- Tubo de vidrio de 2.54cm de diám. por 150cm.

7.- Filtro de papel.

Tubería: manguera de hule reforzado de .635 cm de diám.

El filtro reduce las impurezas del aire en la línea de alimentación. La línea que sale del regulador está a 70 psig de presión, de ésta forma, los demás equipos pueden trabajar satisfactoriamente. Con el rotámetro se controla el flujo de 9.8 l/min. que pasa a través del orificio de 0.06cm de diámetro para fluidizar el material dentro del tubo de vidrio.

### 3.2. PREPARACION DE MUESTRAS.

Se prepararon tres muestras de cada material, de 10g cada una y con la siguiente distribución inicial de tamaño de partícula:

RANGO DE TAMAÑO DE MALLA	POR CIENTO EN PESO	RANGO DE TAMAÑO EN MICRONES
100-150	20%	149-105
150-200	30%	105-74
200-300	20%	74-50
MENOR DE 300	30%	-50

Tabla 3.1

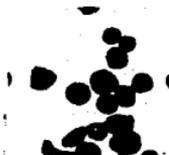
Algunos catalizadores y soportes estaban en polvo, pero otros se recibieron en forma de esferas o de cilindros y se procedió a molerlos en un mortero. Una vez estando el material

en polvo, se tamizó en seco en mallas del número 100, 150, 200 y 300 para separar en tamaños, pero las partículas tenían adheridas otras más pequeñas (esto se observó al microscopio) y entonces, sobre la malla, se lavaron con agua varias veces hasta que ésta se observó limpia en el plato de recolección, una vez lavado con agua el material, se procedió a lavar con acetona para eliminar la grasa que pudiera tener el catalizador. Terminado el lavado, se colocaron las mallas con el material a secar en un horno a 100 grados centígrados durante una hora, se sacaron y se dejaron enfriar; después se tamizó por última vez en seco. El material de las mallas se pasó por tamaños a vasos de precipitados, y, junto con tres crisoles, en los cuales se iban a preparar las muestras, se dejaron aproximadamente 2 días en el horno a 100 grados centígrados para eliminar la humedad. Después se colocaron en un desecador para mantener a peso constante, y se procedió a preparar muestras de 10g con la distribución de tamaño antes mencionada.

Además, los catalizadores y soportes se observaron al microscopio para determinar la forma de las partículas antes de la atrición. Para esto, se escogieron las partículas entre el rango de malla 200-300 de los distintos materiales y lo que se observó fué lo siguiente:

Las zeolitas para FCC y el catalizador de bismuto-molibdeno

se recibieron en polvo y se observa una geometría uniforme y redondeada en ellos. Los demás catalizadores y soportes fueron molidos en el mortero, de ellos, el catalizador de platino presenta una forma más irregular y se nota que las partículas son muy delgadas. El de cobalto-molibdeno también tiene forma muy irregular pero son partículas de mayor volumen. El soporte A-12 no está bien tamizado, las partículas se aglomeran mucho. La titanía presenta picos afilados, pero no tantas asperezas como el catalizador de cobalto-molibdeno o el de platino. Y, por último, las zeolitas A-5 tienen una geometría menos irregular que el resto de los materiales que fueron molidos.



**OP. BISMUTO MOLIBDENO**



**OPORTE DE TITANIA**



**OPORTE A-17**



**ZEOLITAS A-4**



**ZEOLITA P100**



**CAT. COBALTO-MOLIBDENO**



**CAT. DE PLATINO**

### 3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El aire a presión se obtiene de la línea que existe en el laboratorio, y mediante un regulador de presión, ésta se reduce a  $4.9 \text{ Kg/cm}^2$  (70psig). Por medio de un rotámetro se regula un flujo de 9.8 l/min en la línea que llega al chorro, que está compuesto de una aguja de .06cm de diámetro.

El material que se va a probar se coloca por la parte superior del tubo de vidrio sin que esté pasando aire por éste, después se coloca un filtro previamente pesado para retener todas las partículas en el sistema junto con un alambre delgado que va por dentro y conectado a tierra para eliminar las cargas que se pudieran generar por la fricción entre las partículas. El filtro es un cilindro hecho con papel que se utiliza para retener el polvo en las aspiradoras. De esta manera, sale el aire pero las partículas permanecen en el lecho.

El fondo del tubo tiene una forma cónica para que el material resbale, y al llegar al chorro de aire, sea impulsado por éste hacia arriba. Si el fondo fuera plano, parte del material que está alrededor del chorro quedaría inmóvil y no habría contacto entre todas las partículas.

Una vez colocado el material en el interior, y fijado el

filtro en la parte superior, se abastece la línea de aire, y se controla el flujo de 9.8 l/mín con el rotámetro. Las partículas son aceleradas por el chorro, y chocan entre sí a gran velocidad. La prueba dura una hora, se debe golpear constantemente el tubo y el filtro para desprender el material que se adhiere y el que se queda arriba por el empuje del aire que circula, que son, en su mayoría partículas muy pequeñas. Pasada una hora, se cierra el flujo de aire por medio de la válvula del rotámetro y se golpean el tubo y el filtro para que caiga el material al fondo. En un vaso de precipitados se recupera la muestra junto con lo más que se puede del filtro; y, como queda adherido polvo muy fino a las paredes del tubo, con un trapo pequeño, empujado con un alambre se desprende y se reúne con lo demás de la muestra. Hecho lo anterior, el vaso y su contenido se colocan una hora a 100°C para eliminar la humedad, y después se coloca en el desecador para enfriarlo y mantenerlo a peso constante. Se pesa el vaso con su contenido y después se pesa vacío, para cuantificar el material recuperado después de la prueba de atrición; las pérdidas se cuantifican al final como material menor de malla 300. Posteriormente, el catalizador se coloca en la malla 300 y con agua se pasan las partículas más finas, esto se hace con el objeto de eliminar las atracciones entre ellas, y que pasen libremente a través del tamiz. Se deja de agregar agua hasta que ésta queda limpia en la charola de recolección y después se lava con acetona para eliminar la grasa que pudiera

contener el material. Se coloca la malla con el material en la estufa para secarlos y después se tamizan en las mallas 150, 200 y 300; primero, agitando, después se pasa un pincel suavemente sobre el catalizador que quedó en cada malla para deshacer aglomeraciones de partículas. Para asegurar un mejor tamizado, también se lava con agua el material y luego se agrega acetona para ayudar a eliminar el agua y se deja secando una hora a 100°C. Se saca de la estufa el material, y lo que hay en cada malla, se deposita en crisoles que se mantienen a peso constante y que han sido previamente pesados para pesarlos nuevamente y así cuantificar por la diferencia la cantidad de catalizador mayor de malla 300 y su distribución.

Las partículas menores de malla 300 se pierden en el primer lavado que se hace y la forma de cuantificarlas es por la diferencia del material al inicio de atrición y el cuantificado en los crisoles al final. De esta forma, también se absorben los errores experimentales y es más confiable el reporte de resistencia del material que se prueba.

Sobre la marcha, se observaron al microscopio algunas muestras antes y después de la atrición, y se notó un cambio en la geometría de éstas, por lo que se decidió hacer otras pruebas de atrición con aquellos materiales que cambiaron en forma considerable su estructura. Dichas pruebas consistieron en someter el

materias frescas a 1/2 hora, 1 hora y 2 1/2 horas de atrición, y el material redondeado a 1/2 hora y 1 hora de atrición (no se consiguió hacer la prueba para 2 1/2 horas por falta de materia prima). La prueba de 1/2 hora para el catalizador cobalto-molibdeno redondeado no se realizó por escasez del mismo.

También se decidió efectuar la prueba de atrición aumentando el tamaño de muestra, y se utilizó el catalizador que se tenía en mayor cantidad (zeolitas para FCC); se prepararon muestras de 20, 30, y 40g para someterlas a experimentación.

Una vez efectuadas todas las pruebas, se determinó el área superficial de los catalizadores y soportes por el método de BET antes y después de atrición. Y posteriormente se tomaron fotografías de cada muestra en el microscopio.

Las pruebas se realizaron comenzando con el catalizador de bismuto-molibdeno (Bi/Mo), para tenerlo caracterizado y poder utilizarlo como estándar.

# **CAPITULO CUATRO**

## **TRATAMIENTO DE DATOS Y RESULTADOS**

---

4. TRATAMIENTO DE DATOS Y RESULTADOS

4.1. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ATRICIÓN PARA EL CATALIZADOR DE BISMUTO-MOLIBDENO.

En todas las corridas, los resultados fueron bastante parecidos. La cantidad recuperada de catalizador para su posterior análisis después de la prueba de atrición fué la siguiente: muestra 1, 98%; muestra 2, 98%; muestra 3, 96%; muestra 4, 97%. Lo anterior indica una pérdida aproximada de .2g por corrida, y esto es bastante aceptable.

De esta forma, el catalizador de bismuto-molibdeno está caracterizado para utilizarse como estándar con respecto a los demás catalizadores y soportes que se van a emplear.

RESULTADOS DE LAS CORRIDAS 1, 2, 3, Y 4.

CORRIDA	RANGO DE TAMAÑO DE MALLA	% PESO AL INICIO	% DESPUES DE ATRICION
1	100-150	20	15.60
1	150-200	30	21.00
1	200-300	20	17.41
1	MENOR DE 300	30	42.99
2	100-150	20	15.08
2	150-200	30	24.32
2	200-300	20	17.52
2	MENOR DE 300	30	43.08
3	100-150	20	14.83
3	150-200	30	25.04
3	200-300	20	17.72
3	MENOR DE 300	30	42.41
4	100-150	20	14.85
4	150-200	30	24.26
4	200-300	20	17.78
4	MENOR DE 300	30	43.11

Tabla 4.1

### CATALIZADOR DE BISMUTO-MOLIBDENO

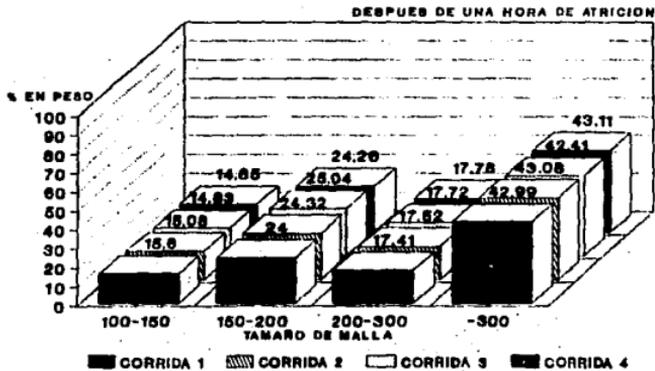
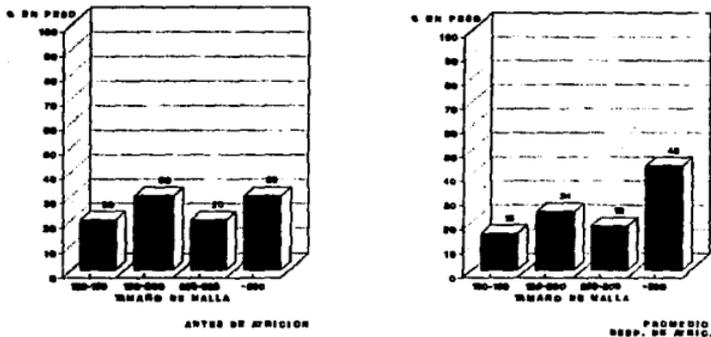


FIGURA 4.1

---

4.2. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ATRICIÓN PARA EL SOPORTE DE TITANIA.

El soporte ya molido, presentó dificultad para lavarse, ya que contenía mucha grasa, y aún después de lavarlo varias veces con agua, ésta salía turbia. El contenido de grasa fue eliminado lavando con acetona la titania.

Durante la prueba de atrición, se escapaba material por el filtro en forma de humo, pero aún así, la recuperación del material después de la prueba fue bastante aceptable: muestra 1, 98%; muestra 2, 99%; muestra 3, 96%.

A continuación se presentan los datos de las corridas, en donde se observa la reproducibilidad del experimento.

## RESULTADOS DE LAS CORRIDAS 1, 2 Y 3.

CORRIDA	RANGO DE TAMAÑO DE MALLA	% EN PESO INICIAL	% DESPUES DE ATRICION
1	100-150	20	9.91
1	150-200	30	14.97
1	200-300	20	15.34
1	MENOR DE 300	30	59.78
2	100-150	20	8.33
2	150-200	30	13.82
2	200-300	20	14.91
2	MENOR DE 300	30	63.14
3	100-150	20	9.59
3	150-200	30	14.43
3	200-300	20	15.90
3	MENOR DE 300	30	60.06

Tabla 4.2

## SOPORTE DE TITANIA

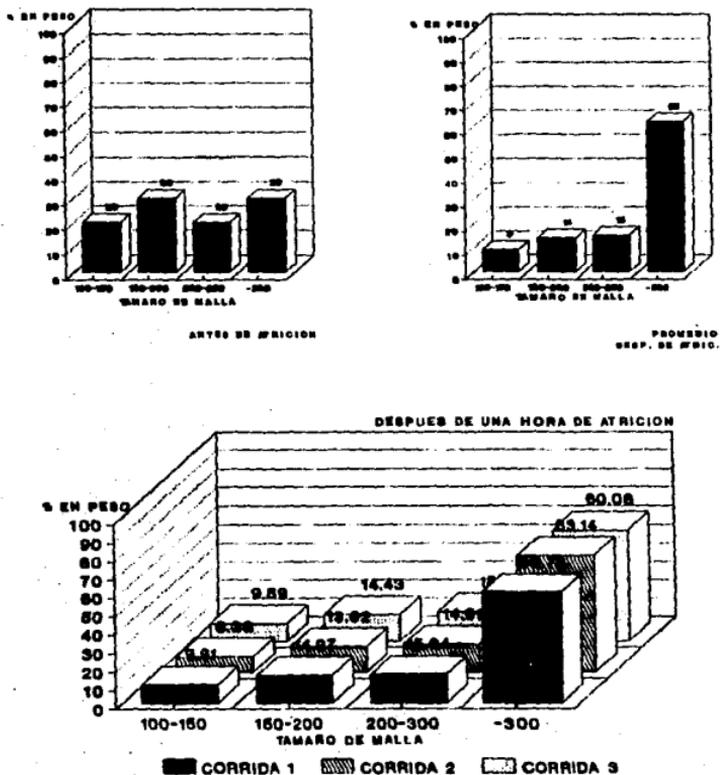


FIGURA 4.2

---

#### 4.3. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ATRICIÓN PARA EL SOPORTE A12

El soporte fue recibido en forma de pequeños cilindros, éstos, al sumergirlos en agua, se parten en rodajas muy delgadas.

Se intentó tamizar en seco el soporte, pero las partículas se aglomeran mucho, y no se pueden separar fácilmente; como con agua no se pudo lavar, se decidió tamizar lavando con acetona, pero aún así, no se tamiza muy bien, por lo que, estando húmedo el material, se procedió a pasar suavemente un pincel por encima; se pudo separar el A12, pero se observó que también se deshacía con la presión del pincel, aunque ésta era muy suave.

Al someter el soporte a la prueba de atrición, éste ocupó un volumen mayor en el tubo (menor densidad) que el catalizador y el soporte anteriormente utilizados. Al inicio, el material se fluidizó muy bien, pero después, se formaba una placa inmóvil en las paredes del tubo, permitiendo solamente el paso del aire, por lo que fue necesario golpear continuamente el tubo para despegarla.

Aunque desde un principio se descubrió que el soporte no es bueno por su poca resistencia mecánica, se decidió realizar solamente una prueba para expresar una conclusión en forma cuantitativa.

La recuperación del soporte después de la prueba de atrición para su posterior análisis fué del 99.36% y los resultados fueron los siguientes:

## RESULTADOS DE LA CORRIDA 1.

CORRIDA	RANGO DE TAMAÑO DE MALLA	% EN PESO INICIAL	% DESPUES DE ATRICION
1	100-150	20	0.57
1	150-200	30	1.09
1	200-300	20	4.03
1	MENOR DE 300	30	94.31

Tabla 4.3

## SOPORTE A-12

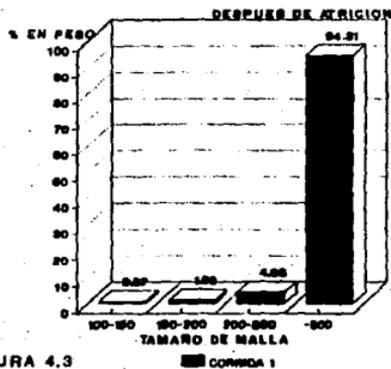
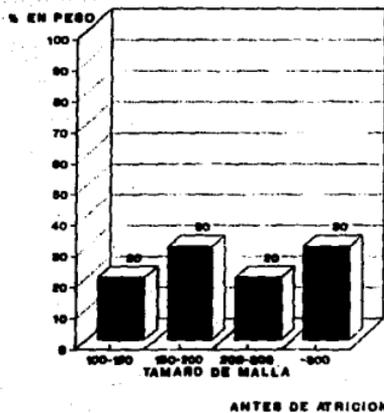


FIGURA 4.3

---

#### 4.4. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ATRICIÓN PARA ZEOLITAS 5-A.

Es un material suave (apreciación), se muele fácilmente y también es fácil lavarlo.

Al iniciar la prueba de atrición, el material se pega en la pared, haciéndose una masa compacta que permite libremente el paso del aire. Se decidió disminuir el flujo de aire a 5 l/min, y de esta manera se obtuvo una buena fluidización. Las condiciones experimentales no fueron las mismas, pero, como al triturar el material se percibió la suavidad de éste, se dedujo que tendría poca resistencia a la atrición, y si operando con un flujo menor de aire presentaba una producción de finos igual o mayor que el catalizador estándar, la suposición sería acertada. La recuperación de material después de atrición fué la siguiente: muestra 1, 97.83%; muestra 2, 98.31%; muestra 3, 98.17%.

## RESULTADOS DE LAS CORRIDAS 1, 2 Y 3.

CORRIDA	RANGO DE TAMAÑO DE MALLA	% EN PESO INICIAL	% DESPUES DE ATRICION
1	100-150	20	3.60
1	150-200	30	6.58
1	200-300	20	8.04
1	MENOR DE 300	30	81.77
2	100-150	20	5.13
2	150-200	30	9.01
2	200-300	20	10.24
2	MENOR DE 300	30	75.61
3	100-150	20	3.60
3	150-200	30	6.48
3	200-300	20	8.12
3	MENOR DE 300	30	81.60

Tabla 4.4

### ZEOLITAS 5A

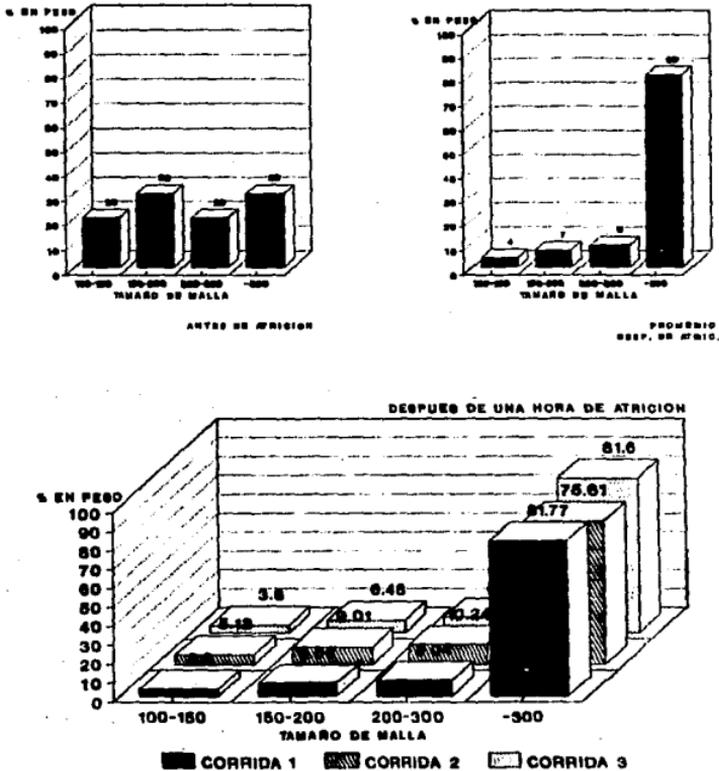


FIGURA 4.4

4.5. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ATRICION PARA ZEOLITAS FCC.

Es un polvo que se lava fácilmente.

Durante la prueba se fluidiza muy bien, y no se arrastra mucho hacia arriba. En la corrida 1 se cometió un error al recuperar el material del lecho después de la prueba y la pérdida fué de 3.5g, aún así se continuó con el análisis, y al compararlo con las corridas 2 y 3, se observó que se perdió material entre malla 100 y malla 300, por lo tanto, la corrida no. 1 no se tomará en cuenta para cálculos posteriores.

La recuperación de catalizador en las corridas 2 y 3 fué de 96.3% y 97.25% respectivamente.

## RESULTADOS DE LAS CORRIDAS 1, 2 Y 3.

CORRIDA	RANGO DE TAMAÑO DE MALLA	% EN PESO INICIAL	% DESPUES DE ATRICION
1	100-150	20	15.37
1	150-200	30	21.29
1	200-300	20	11.78
1	MENOR DE 300	30	51.58
2	100-150	20	17.47
2	150-200	30	28.88
2	200-300	20	19.78
2	MENOR DE 300	30	35.89
3	100-150	20	17.03
3	150-200	30	28.73
3	200-300	20	19.72
3	MENOR DE 300	30	36.52

Tabla 4.5

### ZEOLITAS PARA FCC

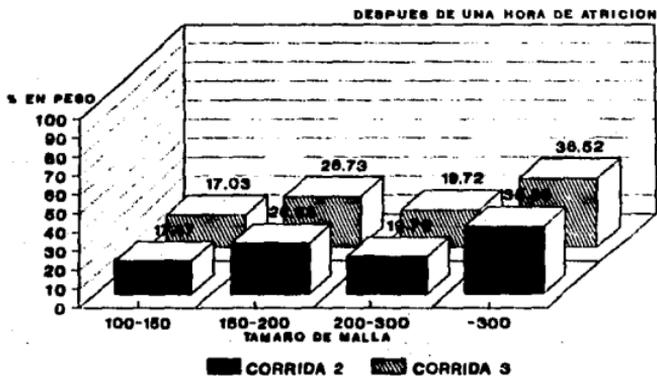
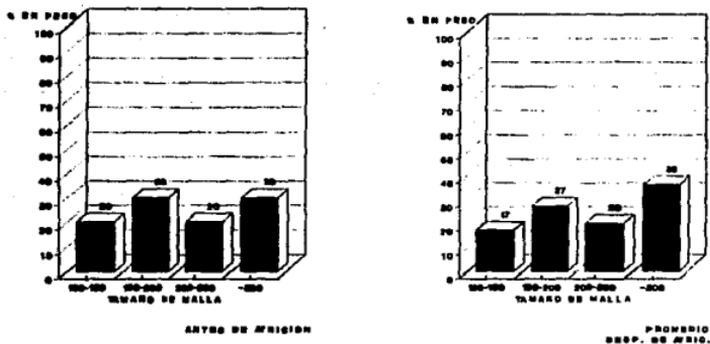


FIGURA 4.5

4.6. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ATRICION PARA CATALIZADOR DE COBALTO MOLIBDENO.

Al molerlo en el mortero, se apreci6 una mayor dureza con respecto a las zeolitas 5A.

Al efectuar las pruebas, se presentaron problemas con los filtros, porque se escapaba mucho material por los poros. Se coloc6 un recipiente boca abajo sobre el filtro para retener el material que escapaba y se observ6 que se trataba de particulas menores de ma' 300. La recuperaci6n de catalizador para el an6lisis de distribuci6n no fu6 muy buena (se perdi6 en promedio 1g); pero, tomando en cuenta que la p6rdida fu6 de particulas menores de malla 300, se continu6 con el an6lisis de distribuci6n de tama6o. La distribuci6n final de tama6o muestra la reproducibilidad del experimento.

RESULTADOS DE LAS CORRIDAS 1, 2 Y 3.

CORRIDA	RANGO DE TAMAÑO DE MALLA	% EN PESO INICIAL	% DESPUES DE ATRICION
1	100-150	20	5.90
1	150-200	30	11.80
1	200-300	20	13.88
1	MENOR DE 300	30	66.42
2	100-150	20	7.57
2	150-200	30	13.57
2	200-300	20	15.16
2	MENOR DE 300	30	63.66
3	100-150	20	7.85
3	150-200	30	13.03
3	200-300	20	14.46
3	MENOR DE 300	30	64.66

Tabla 4.8

### CATALIZADOR DE COBALTO-MOLIBDENO

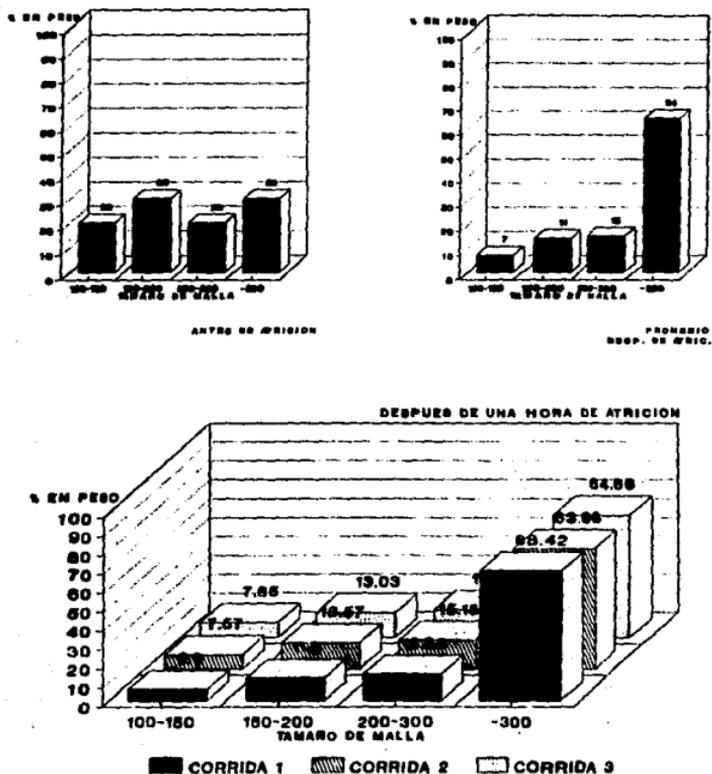


FIGURA 4.6

---

4.7. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ATRICION PARA CATALIZADOR DE PLATINO.

Al molerlo, presenta una dureza similar al catalizador de cobalto-molibdeno. La recuperación del catalizador después de atrición fué: muestra 1, 96.9%; muestra 2, 98%; muestra 3, 94.3%.

## RESULTADOS DE LAS CORRIDAS 1, 2 Y 3.

CORRIDA	RANGO DE TAMAÑO DE MALLA	% EN PESO INICIAL	% DESPUES DE ATRICION
1	100-150	20	1.82
1	150-200	30	7.15
1	200-300	20	11.91
1	MENOR DE 300	30	79.12
2	100-150	20	1.89
2	150-200	30	7.08
2	200-300	20	12.60
2	MENOR DE 300	30	78.43
3	100-150	20	1.48
3	150-200	30	6.08
3	200-300	20	10.42
3	MENOR DE 300	30	82.04

Tabla 4.7

### CATALIZADOR DE PLATINO

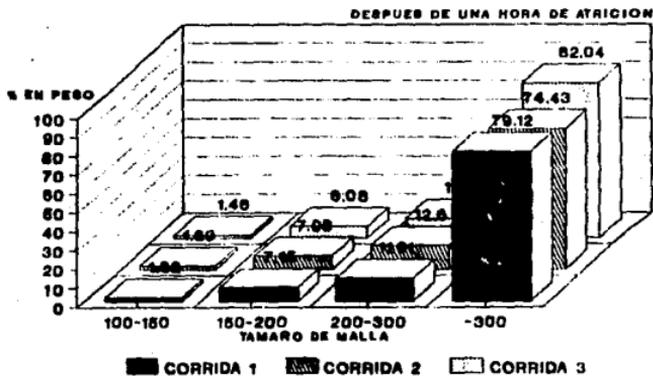
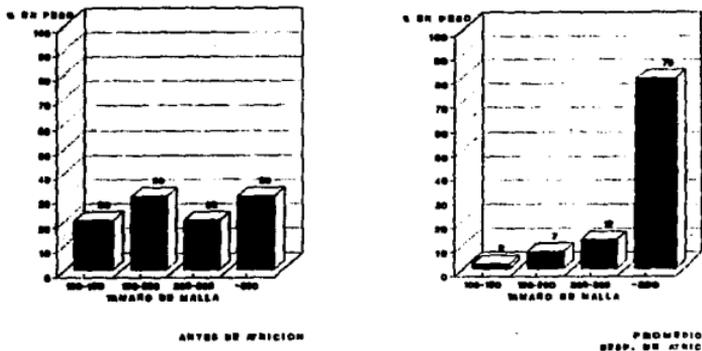


FIGURA 4.7

4.8. RESULTADOS PARA ZEOLITAS FCC CON 10, 20, 30 Y 40g DE MUESTRA

Tabla 4.8

CORR.	RANGO DE MALLA	% PESO INICIAL	% PESO FINAL	PRODN. DE FINOS
10g	100-150	20	17.20	8%
10g	150-200	30	26.75	
10g	200-300	20	19.70	
10g	MENOR DE 300	30	36.15	
20g	100-150	20	18.19	3.7%
20g	150-200	30	27.68	
20g	200-300	20	20.41	
20g	MENOR DE 300	30	33.70	
30g	100-150	20	18.33	3.1%
30g	150-200	30	28.05	
30g	200-300	20	20.44	
30g	MENOR DE 300	30	33.16	
40g	100-150	20	19.81	1.7%
40g	150-200	30	28.96	
40g	200-300	20	19.44	
40g	MENOR DE 300	30	31.77	

**DISTRIBUCION DE TAMAÑO Y PRODUCCION DE FINOS DE ZEOLITAS PARA FCC EN MUESTRAS DE 10, 20, 30 Y 40g**

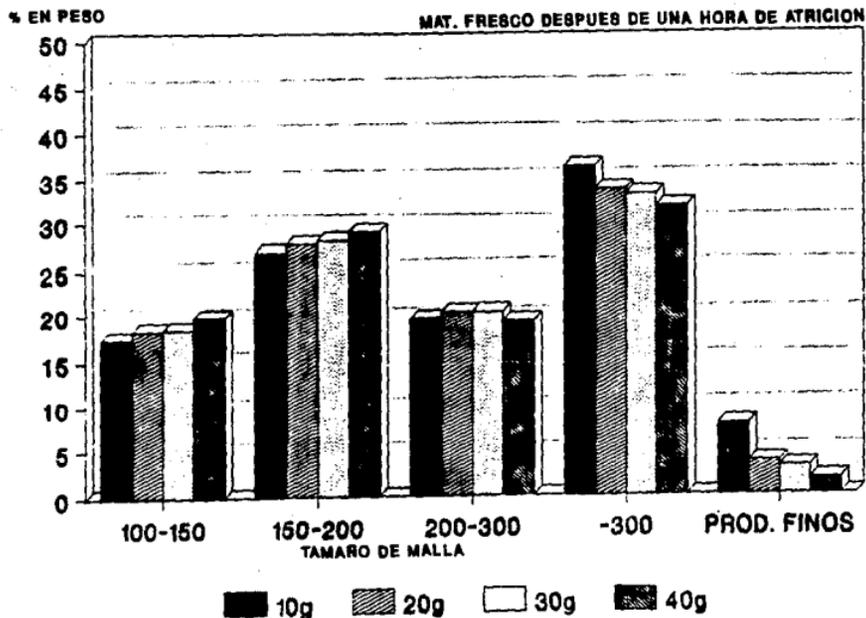


FIGURA 4.8

**FIGURA 4.8**

FACULTAD DE QUIMICA

4.9. RESULTADOS CON MATERIAL FRESCO Y MATERIAL REDONDEADO  
(SOPORTE DE TITANIA Y CATALIZADORES COBALTO-MOLIBDENO Y PLATINO).

A continuación se presentan los resultados de las pruebas realizadas con material fresco (antes de atrición) y material redondeado (después de 1 hora de atrición) para el soporte de titania y catalizadores de cobalto-molibdeno y platino.

En los resultados se observa el desgaste gradual de los distintos materiales. Al término de una hora de atrición se observa que el desgaste del material redondeado es practicamente la mitad de aquel que sufre el material fresco.

TITANIA ANTES DE ATRICION				
MALLA	% INICIAL	% DESP. DE 1/2 HORA	% DESP. DE 1 HORA	% DESP. DE 2 1/2 HORAS
100-150	20	14%	9%	9%
150-200	30	24%	14%	14%
200-300	20	21%	15%	15%
- DE 300	30	41%	62%	62%
PRODUCCION DE FINOS		15%	44%	44%
TITANIA REDONDEADA				
MALLA	% INICIAL	% DESP. DE 1/2 HORA	% DESP. DE 1 HORA	% DESP. DE 2 1/2 HORAS
100-150	20	20%	16%	
150-200	30	26%	22%	
200-300	20	19%	19%	
- DE 300	30	33%	43%	
PRODUCCION DE FINOS		4%	19%	

Tabla 4.9

## TITANIA FRESCA Y REDONDEADA

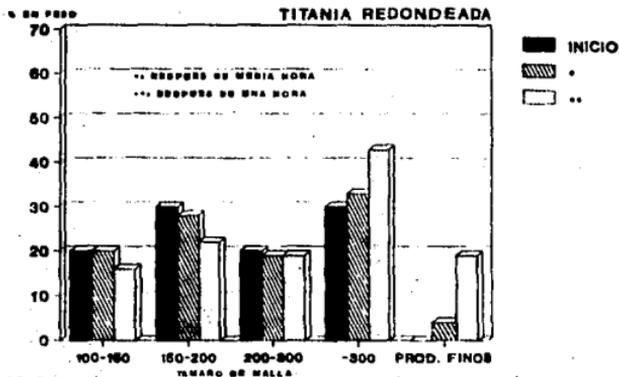
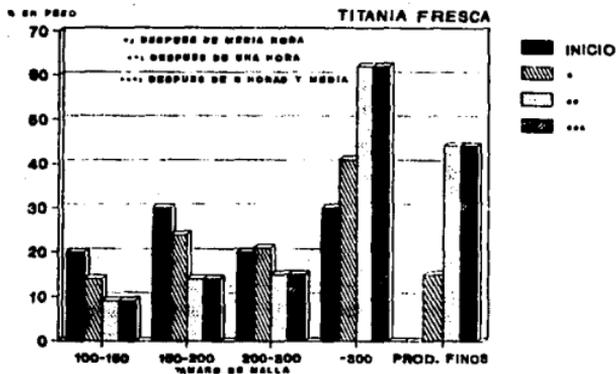


FIGURA 4.9

COBALTO MOLIBDENO ANTES DE ATRICION				
MALLA	% INICIAL	% DESP. DE 1/2 HORA	% DESP. DE 1 HORA	% DESP. DE 2 1/2 HORAS
100-150	20	9%	7%	6%
150-200	30	19%	13%	12%
200-300	20	16%	15%	13%
- 300	30	56%	66%	69%
PRODUCCION DE FINOS		38%	51%	56%
COBALTO-MOLIBDENO REDONDEADO				
MALLA	% INICIAL	% DESP. DE 1/2 HORA	% DESP. DE 1 HORA	% DESP. DE 2 1/2 HORAS
100-150	20		13%	
150-200	30		21%	
200-300	20		16%	
- 300	30		49%	
PRODUCCION DE FINOS			27%	

Tabla 4.10

# COBALTO-MOLIBDENO FRESCO Y REDONDEADO

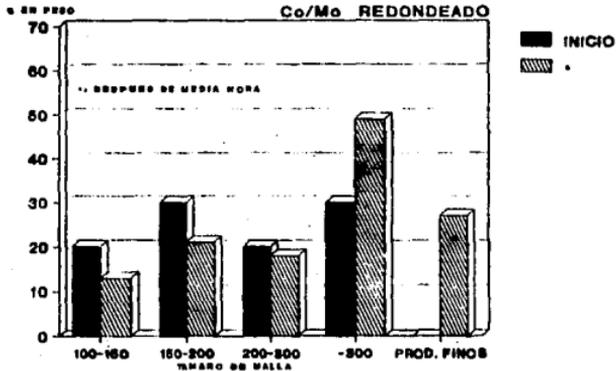
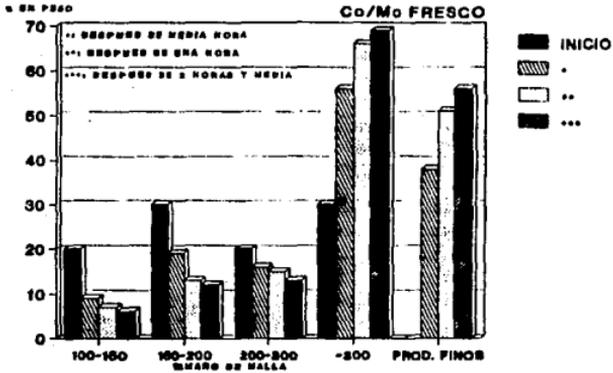


FIGURA 4.10

PLATINO ANTES DE ATRICION				
MALLA	% INICIAL	% DESP. DE 1/2 HORA	% DESP. DE 1 HORA	% DESP. DE 2 1/2 HORAS
100-150	20	7%	2%	1%
150-200	30	9%	7%	5%
200-300	20	16%	12%	10%
- 300	30	68%	80%	84%
PRODUCCION DE FINOS		54%	71%	77%
PLATINO REDONDEADO				
MALLA	% INICIAL	% DESP DE 1/2 HORA	% DESP. DE 1 HORA	% DESP. DE 2 1/2 HORAS
100-150	20	19%	8%	
150-200	30	27%	12%	
200-300	20	20%	18%	
- 300	30	34%	62%	
PRODUCCION DE FINOS		7%	44%	

Tabla 4.11

# PLATINO FRESCO Y REDONDEADO

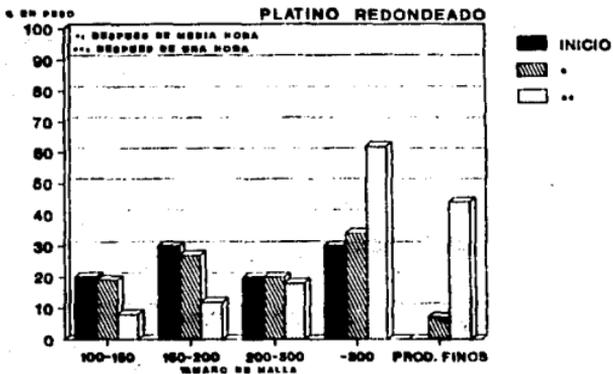
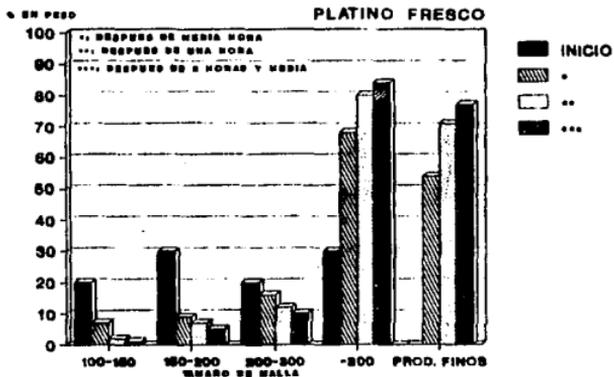


FIGURA 4.11

PRODUCCION DE FINOS DE MATERIALES FRESCOS Y REDONDEADOS (MUESTRAS DE 10g) SOMETIDOS A UNA HORA DE ATRICION.

No.	MATERIAL	PRODUCCION DE FINOS
1	ZEOLITAS P/FCC*	9%
2	BISMUTO-MOLIBDENO	18%
3	TITANIA REDONDEADA	19%
4	Co/Mo REDONDEADO	27%
5	TITANIA	44%
6	PLATINO REDONDEADO	44%
7	COBALTO-MOLIBDENO	51%
8	ZEOLITAS 5A	71%
9	PLATINO	71%
10	SOPORTE A-12	92%

Tabla 4.12

Observando el promedio de formación de finos, el soporte de titanía y el catalizador de cobalto-molibdeno redondeados, presentan una resistencia muy similar a la del catalizador de bismuto-molibdeno.

La titanía redondeada aumenta en un 57% su resistencia, el catalizador de cobalto-molibdeno en un 47% y el catalizador de platino en un 37%.

# PRODUCCION DE FINOS DE MATERIALES FRESCOS Y REDONDEADOS

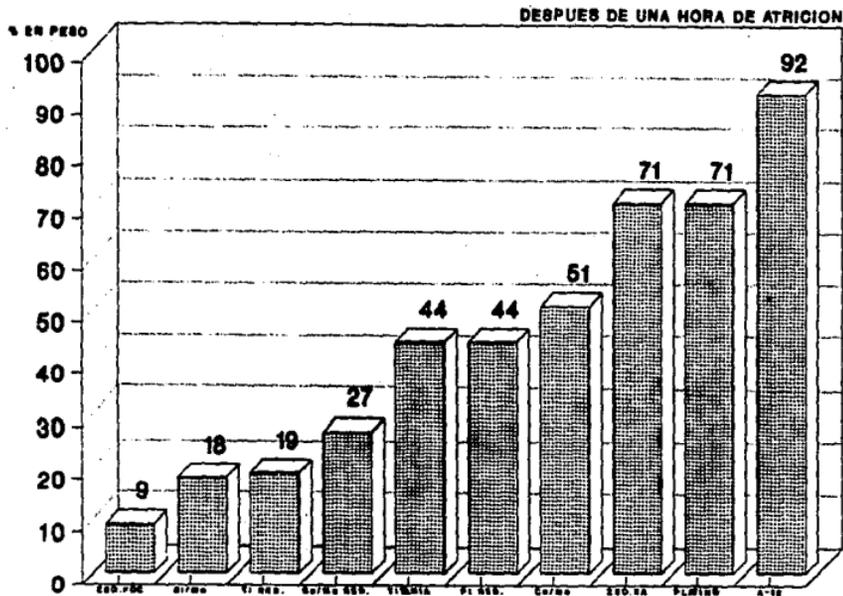


FIGURA 4.12

4.10. COMENTARIOS DE FOTOGRAFÍAS.

4.10.1. ZEOLITAS PARA FCC. Se observa que las zeolitas para FCC son partículas muy redondeadas, no tienen picos afilados y su forma antes y después de atrición es igual.

4.10.2. ZEOLITAS 5A (molida). Antes de atrición, tienen formas muy irregulares pero no presentan muchos picos afilados; se observan bordes pequeños en el contorno antes y después de atrición. La distribución de tamaño es más homogénea después de atrición.

4.10.3. BISMUTO-MOLIBDENO. Son partículas redondeadas, un poco más irregulares que las zeolitas para FCC, pero antes y después de atrición conservan la misma forma y distribución de tamaño.

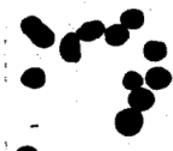
4.10.4. SOPORTE A-12 (molido). No están bien tamizadas por las aglomeraciones que se forman, no se tomaron fotografías después de atrición.

4.10.5. TITANIA (molida). Antes de atrición, son partículas con bordes rectos y algunos picos. Se observa como gradualmente se van redondeando hasta después de la segunda prueba de atrición.

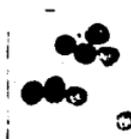
4.10.6. COBALTO-MOLIBDENO (molido). Partículas con muchas asperezas, de forma bastante irregular, con bordes afilados y picos delgados. También se observa el redondeo gradual, hasta que después de la segunda hora de atrición, prácticamente han desaparecido las asperezas.

4.10.7. PLATINO (molido). Son partículas muy irregulares y delgadas, parecen hojuelas antes de atrición. También se observa el proceso de redondeo, pero después de la segunda prueba de atrición aún tienen asperezas y se aprecia que se han reducido de tamaño en mayor proporción que el cobalto-molibdénico y la titanía, aunque se nota una distribución más homogénea.

**ZEOLITAS P/FCG Y ZEOLITAS 5-A**



**ANTES DE ATRIC.**



**DESP. DE UNA HORA DE ATRIC.**

**FIGURA 4.10.1**



**ANTES DE ATRIC.**



**DESP. DE UNA HORA DE ATRIC.**

**FIGURA 4.10.2**

**CATALIZADOR DE BISMUTO-MOLIBDENO Y SOPORTE A-12**

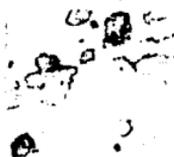


**ANTES DE ATRIC.**



**DESP. DE UNA HORA DE ATRIC.**

**FIGURA A.12.3**



**ANTES DE ATRIC.**

**FIGURA A.12.4**

**ROPORTE DE TITANIA Y CAT. COBALTO-MOLIBDENO**



**ANTES DE ATRIC. RESP. DE UNA HORA DE ATRIC. RESP. DE 1 1/2 HORAS DE ATRIC**

**FIGURA 4.19.8**



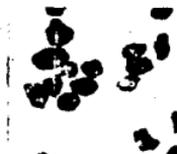
**ANTES DE ATRIC. RESP. DE UNA HORA DE ATRIC. RESP. DE 1 1/2 HORAS DE ATRIC**

**FIGURA 4.19.9**

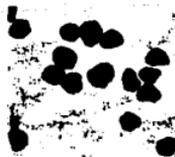
**CATALIZADOR DE PLATINO**



**ANTES DE USAR**



**DESP. DE UNA HORA DE USAR.**



**DESP. DE 1 1/2 HORAS DE USAR.**

**FIGURA 4.10.1**

---

#### 4.11. ANALISIS DE RESULTADOS.

Se concluye que, para el catalizador de bismuto-molibdeno con distribución de partícula: 20% malla 100-150, 30% malla 150-200, 20% malla 200-300 y 30% en partículas menores de malla 300, siendo éstos porcentajes en peso, después de someterlo durante una hora a una prueba de atrición con las condiciones ya mencionadas, la producción de finos es del 18%. De esta forma, se tiene caracterizado el catalizador comercial.

Para el material fresco sometido a una hora de atrición, se realizaron de 2 a 4 corridas, y, realizando un análisis estadístico (30), se obtuvieron los intervalos para la media poblacional con un 95% de confianza, éstos aparecen en la tabla 4.13.

Forsythe y Hertwig (11) reportan para los materiales que emplearon (algunos de ellos microsferoidales) un porcentaje de atrición entre el 35 y 49%. Esto indica en el caso del catalizador de bismuto molibdeno y las zeolitas para FCC el avance en cuanto a resistencia a la atrición en catalizadores para lecho fluidizado, tomando en cuenta que los resultados de Forsythe y Hertwig datan desde 1949.

PRODUCCION DE FINOS DE MATERIAL FRESCO DESPUES DE UNA HORA DE  
 ATRICION.

n	MATERIAL	PROM. . PROD. FINOS	DESV. ESTANDAR	t=95% N1<X<N2
4	Bi/Mo	18%	.469	17-19
3	TITANIA	44%	2.656	36-52
3	ZEO. 5A	71%	5.012	56-85
2	ZEO. FCC	9%	.636	5-13
3	Co/Mo	51%	3.574	40-61
3	PLATINO	71%	2.737	63-79

Tabla 4.13

La titania y el catalizador de cobalto-molibdeno presentan una resistencia muy similar ; más atejados y con una producción de finos muy parecida entre sí, se encuentran el catalizador de platino y las zeolitas 5A.

LA SIGUIENTE TABLA MUESTRA QUE NO HUBO CAMBIOS DEBIDO A LA ATRICION EN EL AREA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES Y SOPORTES.

MAT.	AREA A/ATRIC.	AREA D/ATRIC.	AREA D/RED.
Bi/Mo	22	26	
Ti	40	36	41
A-12			
ZEO. 5A	145	141	
ZEO FCC	75	75	
Co/Mo	136	149	113
Pt	97	99	97

Tabla 4.14

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

# PRODUCCION DE FINOS VS. AREA SUPERFICIAL

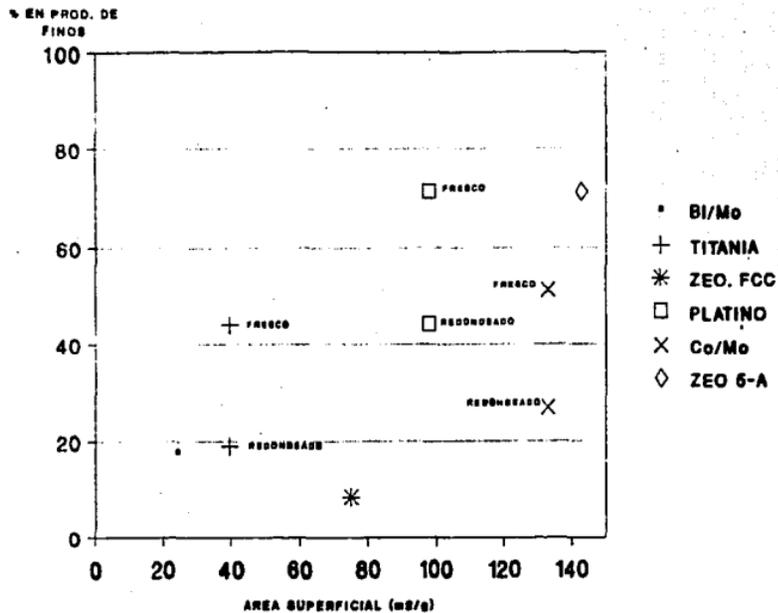


FIGURA 4.13

En las figuras 4.1 y 4.5 se observa que el catalizador comercial tiende a conservar la misma forma de la distribución inicial. Aunque no se sabe que cantidad de las partículas mas grandes se distribuye en las de menor tamaño, lo anterior sugiere que las partículas se desgastan en la misma proporción, sin importar su tamaño.

En la investigación realizada por Forsythe y Hartwig, también los catalizadores tienden a conservar la misma distribución después de atrición, sobre todo aquellos de forma microesferoidal.

En el caso de las figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.6 y 4.7, el material se desgasta en proporción al tamaño de partícula, se observa cómo las de mayor tamaño son las que permanecen en menor cantidad al término de cada prueba.

Es importante conocer la distribución de tamaño de partícula con respecto al tiempo para poder predecir las pérdidas de catalizador en lechos fluidizados conociendo las características del equipo y eficiencia de los ciclones recuperadores como propone Zenz F. (24).

La figura 4.8 muestra que con mayor cantidad de material, el grado de atrición es menor, pero debe tomarse en cuenta que se

aumentó solamente la cantidad de material, mas no el tiempo de la prueba; de modo que los resultados de atrición quizá no sólo dependan de la cantidad de muestra, sino también del tiempo que dure el experimento.

En la figura 4.9, la gráfica de titania fresca muestra que en la primer media hora el desgaste comienza con las partículas entre malla 100 y 200, pero después de la primera media hora, el desgaste se da en todos los tamaños, y la producción de finos, prácticamente se triplica.

En el caso de la titania redondeada, durante la primera media hora de atrición, las partículas que sufren menos desgaste son las de mayor tamaño y la producción de finos es mínima, y en la segunda media hora, el desgaste se acentúa nuevamente en las partículas entre malla 100 y 200. La producción de finos en media hora casi se cuadruplicó.

El mayor desgaste en el material fresco de la figura 4.10 se da durante la primer media hora de atrición, y proviene del material de mayor tamaño. Se observa que a partir de la segunda media hora, la producción de finos es más moderada y proviene de todo el material mayor de malla 300.

Para el material redondeado (fig. 4.10) sólo se cuenta con

información después de media hora, y nuevamente, el desgaste es mayor en partículas entre malla 100 y 200.

Observando la figura 4.11, el desgaste en el material fresco es mucho mayor en partículas entre malla 100 y 200, y la mayor producción de finos se da durante la primera media hora. Se observa la poca resistencia en las partículas más grandes.

Para el platino redondeado, durante la primera media hora de atrición, el desgaste es mínimo en el material, pero en la segunda media hora, la producción de finos es muy elevada.

Los resultados del catalizador de cobalto-molibdeno fresco y redondeado y platino fresco concuerdan con los trabajos de Forsythe y Hertwig (11) en el caso del cat. de sílica-alúmina y con lo reportado por Cairati et al. (5) para sílica microesferoidal en cuanto a que durante los primeros 20 minutos de la prueba se da el mayor índice de atrición.

Se observa en la figura 4.12 que la titania, el catalizador de cobalto-molibdeno y el catalizador de platino redondeados presentan en general una resistencia a la atrición bastante aceptable, y además, comparable con la resistencia que presenta el catalizador comercial de bismuto-molibdeno. Además, por lo que puede observarse en las fotografías de las figuras 4.10.1 a

la 4.10.7, se esperaría que dicha resistencia aumentara porque las partículas no han alcanzado aún la redondez de las del catalizador comercial.

En la figura 4.13 se observa que no hay un efecto debido a la atrición en el área superficial por gramo de material. Las partículas después de atrición sólo se ven afectadas exteriormente, pues sufren un redondeo, pero el área de importancia en un catalizador es la que proporciona en su interior, es decir, los poros y conductos que existen adentro de éste. Debido a lo anterior, el desgaste superficial de las partículas por atrición no afecta el rendimiento de área que tiene el material.

En cuanto a la resistencia de las zeolitas para FCC y el catalizador de bismuto-molibdeno, puede inferirse que es resultado de la forma de preparación, como muestran Emig y Martín (10) al investigar un catalizador para obtener anhídrido málico por oxidación de n-butano. En éste caso, experimentaron con la misma especie catalítica, montándola en soportes por encapsulamiento, incrustación e impregnación.

En cuanto a los catalizadores de cobalto-molibdeno y platino, además de la técnica para soportarlos, también la geometría de las partículas puede ser que intervenga en forma

definitiva, ya que en el caso del catalizador de platino, sus partículas molidas son más delgadas, mientras que las del de cobalto-molibdeno presentan mayor volumen, y esto sugiere que tengan mayor resistencia a la atrición.

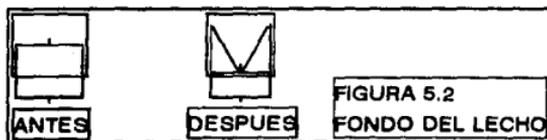
# **CAPITULO CINCO**

## **CONCLUSIONES Y COMENTARIOS**

## 5. CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

## 5.1 COMENTARIOS

5.1.1. EQUIPO Y TÉCNICA. Para perfeccionar la técnica de operación y conseguir que los experimentos fueran reproducibles, se hicieron varias pruebas. Al principio se escapaba mucho material en la zona de unión entre el filtro y el tubo y se puso especial cuidado en sellar bien esa zona de modo que las pérdidas que se tuvieran, fueran debidas a la eficiencia del filtro. También en las primeras pruebas se observó que el material en el fondo del recipiente quedaba inmóvil, de modo que al tapón en donde se colocaba la aguja se le abrió un hueco en forma de cono para que todo el material pudiera resbalar y tener contacto con el chorro de aire (fig. 5.1). Así mismo se observó que gran cantidad de material se pegaba en la pared interior del tubo y se optó por colocar un alambre muy delgado a lo largo de éste y conectado a tierra para eliminar las cargas generadas en el interior del lecho; el catalizador dejó de pegarse en las paredes pero se adhirió al alambre, sólo que en éste caso fue más fácil separar las partículas golpeando un poco el tubo, y así se garantizó una buena interacción entre ellas.



Después de cada prueba, una película de partículas muy pequeñas quedaba adherida sobre la pared del cristal y, aunque eran finas, al cuantificar el material recuperado después de atrición, la pérdida era considerable; de modo que se optó por lavar el tubo para recuperar esas partículas, pero éstas no se removían totalmente. Se encontró que la forma más eficaz para desprender el material era acomodar un trapo en la parte superior del tubo y hacerlo bajar en forma de pistón para que desprendiera las partículas y cayeran en un recipiente colocado abajo.

El lavado del material se realizó porque se supuso que tamizando en seco, las partículas de mayor tamaño, podían tener adheridas sobre su superficie otras más pequeñas (esto desde la preparación de la muestra); y se observó que las muestras que habían sido preparadas tamizando en seco, presentaban al final, mayor cantidad de finos, por lo que la suposición hecha fue válida y así todas las muestras se prepararon lavando el material en el tamiz correspondiente.

Al realizar el análisis final de distribución, parte del material quedaba atrapado en el tamiz, pero éste se recuperó limpiando en seco el tamiz con un trapo por el reverso, y se encontró que las pérdidas en tamices fueron insignificantes (entre 0.5 y 1.5% de lo que se recuperó después de la prueba de atrición).

5.1.2. CANTIDAD DE MUESTRA. Dentro del lecho fluidizado, las partículas pasan por un ciclo que consta de tres etapas, la primera, al ser impulsadas por el chorro; la segunda, al estar en contacto con el material fluidizado en la zona de choques de baja energía hasta que cae; y la tercera, al ir resbalando en el fondo hasta que llega nuevamente a tener contacto con el chorro. Es quizá en esta tercera etapa en donde radica el que la atrición sea menor, porque, habiendo mayor cantidad de material, se acumula más en el fondo y el tiempo que tarda en resbalar una partícula hasta el chorro, es mayor, por lo tanto, el ciclo se repite menor cantidad de veces y la partícula tiene menor participación en las zonas de alta y baja energía.

5.1.3. FORMA DE LAS PARTICULAS. Las pruebas efectuadas con las muestras redondeadas de platino, cobalto-molibdeno y titanía dan una idea de lo importante que es para un material el que presente una forma esférica para poder utilizarse en lechos fluidizados. Se observó que la titanía y el catalizador de cobalto-molibdeno redondeados presentan una resistencia muy parecida a la del catalizador de bismuto-molibdeno, que se utiliza en lechos fluidizados. Como ya se había mencionado, la industria requiere cada vez más de procesos que se lleven a cabo en lechos fluidizados y que el catalizador tenga una actividad y selectividad igual o mayor que en donde dicho proceso se esté llevando a cabo; como se propuso en el trabajo de Emig y Martín

(10), el componente catalíticamente activo debe ser el mismo, independientemente del tipo de reactor, solo debe mejorarse la resistencia a la atrición y para esto debe tomarse muy en cuenta su forma; ésta debe ser lo más esférica posible.

5.1.4. VELOCIDAD DE FLUIDIZACIÓN. La técnica experimental se realizó de acuerdo al trabajo efectuado por Forsythe y Hertwig (10), en donde distintos materiales son sujetos a las mismas condiciones de atrición (velocidad, temperatura, tamaño de la columna, presión, etc.) para poder compararlos entre sí.

En la presente tesis, se utilizó la misma velocidad del gas, excepto en la prueba para zeolitas 5A. Debido a las diferentes características de los materiales, la  $U_{mf}$  de cada uno es diferente, y, como consecuencia, también la relación  $U/U_{mf}$ . La  $U_{mf}$  es directamente proporcional a la densidad y a la forma de las partículas, de modo que para las muestras más densas,  $U/U_{mf}$  resultó menor que para las menos densas, en el caso de las zeolitas 5A, la velocidad del gas fue mucho mayor que la  $U_{mf}$ , por eso el material se arrastró, se pegó a la pared y se quedó inmóvil, y al reducir el flujo, el arrastre del gas fue menor y permitió una buena fluidización.

Además, en la literatura consultada, se encontró que el grado de atrición de un material en lecho fluidizado, depende en

---

gran parte del exceso de la velocidad del gas sobre la velocidad mínima de fluidización (2, 4, 7 y 20).

5.1.5. NUMERO DE PRUEBAS. En esta tesis, no se consiguieron realizar más pruebas debido a varios factores, entre ellos, los más importantes fueron el riesgo para la salud por estar inhalando el polvo del material (aunque se contaba con equipo de seguridad), el tiempo para preparar cada muestra y el tiempo empleado en hacer el análisis de tamaño de partícula.

En la planta piloto de la U. A. M. Iztapalapa se está instalando un equipo que determina la distribución del tamaño de partícula de una muestra, esto vendría a reducir en una tercera parte el tiempo de experimentación para estudios posteriores de atrición.

5.1.8. DIFICULTAD EN TAMIZADO. Al momento de tamizar en seco el material en la preparación de muestras y al realizar el análisis de distribución de tamaño de partícula después de la atrición, se observó que la malla se tapaba con facilidad con las partículas más finas, y esto impedía una buena separación en tamaños, por lo anterior se optó por lavar bien el material sobre la malla para que las partículas menores pasaran al ser arrastradas por el agua.

5.1.7. DUREZA AL MOLER. Al moler algunos catalizadores y soportes en el mortero, se tuvo una apreciación de la dureza de cada material y haciendo una comparación entre ellos, resultó que el más resistente fué la titanía, después los catalizadores de cobalto-molibdeno y platino, seguidos de las zeolitas 5A y por último, el menos resistente fué el soporte A-12.

Sería de esperarse que la resistencia a la atrición del catalizador de platino (en el cual se apreció su dureza al molerío), fuera muy parecida a la del catalizador de cobalto-molibdeno, sin embargo, el promedio de producción de finos del catalizador de platino es más parecido al de zeolitas 5A.

5.1.8. FILTRO. El motivo de colocar el filtro en la parte superior fué originalmente mantener a todo el material en contacto, partículas pequeñas y grandes, y de esta forma, tomar en cuenta la participación de los finos en el grado de atrición (11), ya que se piensa que los finos presentes hacen menos severos los choques entre las partículas, que actúan como colchón entre ellas; sin embargo, de acuerdo con Shamlou et al. (20), el diámetro de una partícula inicial es mucho mayor que el diámetro de una partícula fina y para que partículas tan pequeñas puedan acolchonar un choque entre partículas que son mucho más grandes, tendrían que estar agrupadas, y esto resulta poco probable por las condiciones de fluidización y porque los finos siempre son

arrastrados hacia arriba por la corriente gaseosa, de modo que la mayor interacción se da solamente entre las partículas de mayor tamaño.

5.1.9. TITANIA, COBALTO-MOLIBDENO Y PLATINO FRESCOS Y REDONDEADOS. El comportamiento de los materiales frescos y redondeados es contrario y esto se puede atribuir a que, en el primer caso, el mecanismo de atrición es el limado de asperezas y se observó que durante la primera media hora ésto es muy acentuado, exceptuando a la titania, en donde el grado de atrición fué mayor a partir de la segunda media hora. En el caso del material redondeado, la mayor producción de finos no se da al inicio, esto quiere decir que las asperezas del material han sido reducidas y hay muy poco desgaste en la superficie, pero si durante la primer media hora la producción de finos no fué significativa, cómo entonces, a partir de la segunda media hora de fluidización se llegó a producir tal cantidad de finos?. Se observó que, existiendo asperezas en las partículas, éstas inmediatamente comienzan a desaparecer desde que comienza la fluidización y la escasa formación de finos del material redondeado al inicio puede ser producto de la remoción de asperezas que aún tienen las partículas, y una vez que la partícula tiene una superficie más homogénea, es decir, que no queden asperezas, solo pueden formarse finos a partir de

fracturas en el material, por lo tanto, de esta forma puede explicarse la producción de finos en el material redondeado.

Desde luego, una vez que una partícula se ha fracturado, se originan otras más pequeñas y nuevamente comienza el limado de asperezas en éstas. Este mecanismo de atrición es el que mencionan Blinichev et al. (4) y, según los resultados obtenidos en la presente tesis, es por éste mecanismo que se da la producción de finos en los materiales.

Por la forma en que se da el desgaste en el material redondeado, es decir, que la mayor producción de finos no es al inicio de la prueba, se deduce que las partículas redondeadas tienen un periodo de estabilidad hasta que son fracturadas. Conocer dicho periodo de estabilidad puede ser de gran utilidad para hacer más eficiente la reposición de catalizador en los reactores, de manera que la reposición se haga en el momento adecuado.

Aunque la titania redondeada presenta muy buena resistencia a la atrición, su área superficial es pequeña. Como reportan Bankmann et al. (3), es un soporte con grandes expectativas en la industria, pero por su escasez, es necesario que ofrezca un mejor rendimiento de área para poder utilizarlo en nuevos procesos.

## 5.2 CONCLUSIONES

5.2.1. EQUIPO. Es muy sencillo, fácil de montar y de operar, el único medio de control es la válvula a la entrada del rotámetro. Se debe tener cuidado de colocar la aguja en el centro del tapón que está en el fondo para que el flujo no se desvíe hacia los lados. La operación de éste fue a condiciones ambientales.

5.2.2. CANTIDAD DE MUESTRA. La importancia de haber ocupado distintas cantidades de muestra y someterlas a las mismas condiciones de atrición (flujo en el chorro y duración de la prueba) es que permitió detectar una zona más en donde la atrición del material puede ser importante; ésta es la zona que se encuentra en el fondo del lecho alrededor de la salida del chorro.

5.2.3. FORMA DE LAS PARTICULAS. Se observó que los catalizadores de forma irregular son los que sufren en mayor grado el efecto de la atrición y por las observaciones realizadas bajo el microscopio, se comprueba que la atrición se da en mayor grado por la remoción de asperezas sobre la superficie de las partículas, ya que van adquiriendo una forma más uniforme, redondeada y compacta.

5.2.4. MAYOR Y MENOR RESISTENCIA A LA ATRICION. El material más resistente fueron las zeolitas para FCC; incluso son mejores que

el catalizador de bismuto-molibdenu, ésto se debe a que es un catalizador comercial que ha pasado por suficientes pruebas y ahora se utiliza en la industria. El soporte A-12, que tuvo menor resistencia, fué preparado en el laboratorio y se llegó a la conclusión de que se necesita adicionar algún componente o dar otro tratamiento en su elaboración para aumentar su resistencia mecánica.

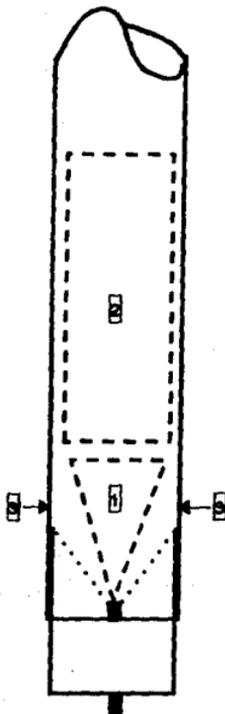
5.2.5. ZONAS DE INTERACCION. En el equipo utilizado se detectaron 3 zonas de interacción entre partículas, en donde puede darse la atrición del material (fig. 5.2).

1.- Salida del chorro: las partículas son aceleradas rápidamente y se dan choques de alta energía entre ellas.

2.- Partículas en suspensión: el lecho está fluidizado, la velocidad del gas es menor y el material permanece suspendido en una zona en donde los choques son de baja energía.

3.- Fondo del lecho: el material que cae de la zona en suspensión, se acumula en el fondo y desciende lentamente hasta que nuevamente es impulsado por el chorro.

FIGURA 5.2. ZONAS DE INTERACCION  
1: BALIDA DEL JET  
2: PARTICULAS EN SUSPENSION  
3: FONDO DEL LECHO



5.2.6. VELOCIDAD DE FLUIDIZACION. Para poder realizar un estudio mas comparativo, seria conveniente para trabajos posteriores,

determinar para cada material la mínima velocidad de fluidización ( $U_{mf}$ ) y después someterlos a la acción del gas, en donde la velocidad superficial de éste ( $U$ ) sea  $n$  veces mayor que  $U_{mf}$ , de modo que los distintos materiales sean sujetos a las mismas condiciones hidrodinámicas y el valor  $U/U_{mf}$  sea igual en todos los casos.

5.2.7. EFECTO EN AREA SUPERFICIAL. El desgaste que sufren las partículas durante la fluidización no afecta el rendimiento de área que tiene cada material. La capacidad superficial por gramo de material es prácticamente constante; aunque cabe mencionar que durante la fluidización en un equipo comercial, el catalizador "pierde área de contacto" por el arrastre de las partículas en la corriente de salida, y esto depende de la velocidad de fluidización que se utiliza.

5.2.8. NUMERO DE PRUEBAS. Las pruebas de atrición realizadas muestran cualitativamente lo que sucede con los soportes y catalizadores empleados en cuanto a su resistencia mecánica y algunas de sus características (forma, área superficial); pero, para tener un estudio más cuantitativo es recomendable realizar más pruebas.

5.2.9. DIFICULTAD EN TAMIZADO. No es bueno tamizar solamente en seco un material o dejar uno o varios tamices en un equipo

agitador durante cierto tiempo porque la separación no es muy eficiente, a menos que la cantidad de muestra sea muy pequeña en relación con el tamaño del tamiz. Además, con el lavado se ahorra mucho tiempo de tamizado.

5.2.10. DUREZA AL MOLER. La resistencia del catalizador de platino puede ser consecuencia de la estructura que conserva el material después de estar molido, porque mientras que el catalizador de cobalto-molibdeno presenta una estructura más compacta, de mayor volumen, el catalizador de platino está en forma de hojuelas muy delgadas; o también puede deberse a una mala apreciación en su resistencia al moler, porque no se obtuvo un valor que indicara que tanto resiste al aplastamiento; solamente se tomó en cuenta la dificultad al triturarlos.

5.2.11. FILTRO. La función del filtro es, en realidad, retener la mayor cantidad posible de material en el lecho para analizarlo posteriormente y así minimizar los errores por pérdida de material.

5.2.12. MECANISMOS DE ATRICIÓN. De acuerdo con lo observado en los materiales frescos y redondeados, existen dos mecanismos de desgaste. El primero es el linado de asperezas del material molido y el segundo es por el rompimiento de las partículas una vez que el material ha sido redondeado.

## BIBLIOGRAFIA

1. ARASTOPOUR, H. and Cutchin III, J. "Measurement and analysis of particle-particle interaction in a cocurrent flow of particles in a dilute gas-solid system". Chem.Eng.Sci. 40(7), 1135-1143 (1985).
2. ARENA, U., D'amore, M., and Massimilla, L. "Carbon attrition during the fluidized combustion of a coal." AIChE Journal 31(5), 812-820 (1985).
3. BANKMANN M., Brand R., Engler B. H. and Ohmer J. "Forming of High Surface Area TiO<sub>2</sub> to Catalyst Supports". Catal. Today 14, 225-242 (1992).
4. BLINICHEV, V. N., Strel'tsov, V. V. and Lebedeva, E. S. "An investigation of the size reduction of granular materials during their processing in fluidized beds". Int.Chem.Eng 8(4), 615-618 (1968).
5. CAIRATI, L., Di Fiore, L., Forzatti, P., Pasquon, I. and Trifiro, F. "Oxidation of methanol in a fluidized bed. 1. Catalyst attrition. 2. Resistance and process variable study". Ind.Chem.Eng.Process Des.Dev. 19(4), 561-565 (1980).
6. CARBUCICCHIO, M. and Trifiro, F. "Redox processes at the surfaces of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts". J.Catal. 62, 13-18 (1980).
7. CHIRONE, R., D'amore, M., Massimilla, L. and Mazza, A. "Char attrition during the batch fluidized bed combustion of a coal". AIChE Journal 31(5), 812-820 (1985).
8. DART, J. C. and associates. "Catalyst strenght and abrasion resistance". Chem.Eng.Prog. 71(1), 46-47 (1975).
9. DONSI, G., Moser, S. and Massimilla, L. "Solid-solid interaction between particles of a fluid bed catalyst". Chem.Eng.Sci. 30, 1533-1535 (1975).

## BIBLIOGRAFIA

10. EMIG, G. and Martin, F. G. "Development of a fluidized bed catalyst for the oxidation of n-Butane to maleic anhydride". *Ind.Chem.Eng.Res.* 30(6), 1110-1116 (1991).
11. FORSYTHE, Jr., W. R. and Hertwig, W. R. "Attrition characteristics of fluid cracking catalysts". *Ind.Eng.Chem.*, 41, 1200-1206 (1949).
12. GELDART, D., Baeyens, J., Pope, D. J. and Wijer, P. Van de. "Segregation in beds of large particles at high velocities". *Powder Technology* 30, 195-205 (1981).
13. GELDART, D. "The effect of particle size and size distribution on the behaviour of gas-fluidized beds". *Powder Technology* 6(4), 201-215 (1972).
14. GHADIRI, M. and Clift, R. "Jet penetration into a fluidized bed at high temperature". *Ind.Eng.Chem.Fundam.* 19, 440 (1980).
15. KAYIHAN, F. "Comments on particle size distribution in a fluidized bed reactor". *Powder Technology* 23, 281-282 (1979).
16. PARAMANATHAN, B. K. and Bridgwater, J. "Attrition of solids I". *Chem.Eng.Sci.* 38(2), 197-206 (1983).
17. PARAMANATHAN, B. K. and Bridgwater, J. "Attrition of solids II". *Chem.Eng.Sci.* 38(2), 207-224 (1983).
18. PATTIPATI, R. R. and Wen, C. Y. "Minimum fluidization velocity at high temperatures". *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.* 20, 705-708 (1981).
19. ROWE, P. N. and Nienow, A. W. "Minimum fluidization velocity of multicomponent particle mixtures". *Chem.Eng.Sci.* 30, 1365-1369 (1975).
20. SHAMLOU, P. A., Liu, Z. and Yates, J. G. "Hydrodynamic influences on particle breakage in fluidized beds". *Chem.Eng.Sci.* 45(4), 809-817 (1990).

BIBLIOGRAFIA

21. SATHIYAMDORTHY, D. and Sridhar Rao, Ch. "Multi-orifice plate distributors in gas fluidized beds". Powder Technology 24, 215-223 (1979).
22. TIGREL, A. Z. and Pyle, D. L. "A model for a fluidized bed catalytic cracker". Chem.Eng.Sci. 26, 133-145 (1971).
23. WEN, C. Y. and Keairns, Dale L. "Estimating the jet penetration depth of multiple vertical grid jets". Ind.Eng.Chem.Fundam. 18(4), 317-320 (1979).
24. ZENZ, F. A. "Fluid attrition in fluid beds". Hydrocarbon Process. 50(2), 103-105 (1971).

LIBROS CONSULTADOS

25. BAENA Paz, Guillermina. "Manual para elaborar trabajos de investigación documental". 4a edic., México, Editores Mexicanos Unidos, 1985, 124 p.
26. DIXON, Wilfrid J. "Introducción al análisis estadístico". 2a ed., México, McGraw-Hill, 1970, pp. 432, 433.
27. FLASHKA, H. A. "Química analítica cuantitativa". México. Cía. Editorial Continental, 1984, pp. 38-80.
28. GATES, Katzer and Schuit. "Chemistry of Catalytic Processes". McGraw-Hill, Chemical Engineering Series. U.S.A. 1979.
29. GUTIERREZ Contreras, Mario. "Manual de análisis cuantitativo". 2a ed. México, Editorial COFAA, 1960, p. 78.
30. OSTLE, Bernard. "Estadística aplicada". México, Editorial Limusa, 1983, caps. 4 al 7.
31. YATES, J. G. "Fundamentals of fluidized-bed chemical processes". London, England, Butterworths Monographs in Chemical Engineering. 1983.

BIBLIOGRAFIA

32. ZENZ F. A. "Enciclopedia of chemical technology, 3rd edition. vol. 10, p. 548, Kirk-Othmer (1978).