31
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESACTIVACION DE CATALIZADORES SOLIDOS POR ENVENENAMIENTO

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

TERESA CHAVEZ GASCA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F. 1993

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
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 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.

C O N T E N I D O

RESUMEN — 1

CAPITULO I — 2
INTRODUCCION

CAPITULO II — 5
OBJETIVOS

CAPITULO III — 6
ENVENENAMIENTO DE CATALIZADORES SOLIDOS, ASPECTOS BASICOS

III.1 DESACTIVACION CATALITICA, CAUSAS PRINCIPALES — 6
III.1.1 Envenenamiento — 7
III.1.2 Ensuciamiento — 7
III.1.3 Sinterizado — 8
III.1.4 Pérdida de Material Catalítico — 9
III.2 DESACTIVACION POR ENVENENAMIENTO — 9
III.2.1 Naturaleza Química del Veneno — 10
a) Moléculas que contienen elementos de los grupos VA,VIA — 11
b) Compuestos de metales catalíticamente tóxicos — 15
c) Moléculas con múltiples uniones — 17
III.2.2 Superficie Catalítica — 19
a) Envenenamiento de superficies no uniformes — 23
b) Envenenamiento en superficies homogéneas — 30

c) Envenenamiento en superficies heterogéneas ——— 33

d) Envenenamiento de Catalizadores Multifuncionales ——— 36

e) Efecto del tamaño de partícula catalítica ——— 43

CAPITULO IV ——— 53

MODELOS DE ENVENENAMIENTO

IV.1 DESACTIVACION GENERAL ——— 52

IV.1.1 Algunos Aspectos de la Solución General ——— 56

IV.2 DESACTIVACION INTRAPARTICULAR, TIPOS LIMITANTES ——— 59

IV.2.1 Envenenamiento Homogéneo ——— 60

IV.2.2 Envenenamiento de la Boca del Poro ——— 63

IV.2.3 Envenenamiento de Núcleo Creciente ——— 67

CAPITULO V ——— 68

VENENOS CARACTERISTICOS DE CATALIZADORES METALICOS

V.1 TABLA DE CATALIZADORES SOLIDOS ENVENENADOS ——— 68

V.2 ASPECTOS INTERESANTES DE ALGUNOS CATALIZADORES SOLIDOS ENVENENADOS ——— 78

CAPITULO VI ——— 109

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPITULO VII ——— 112

BIBLIOGRAFIA

R E S U M E N

RESUMEN

En este trabajo se presenta el fenómeno de desactivación catalítica por envenenamiento en diferentes tipos de catalizadores sólidos. Se pretende que sea una ayuda para comprender mejor el fenómeno y que a su vez sirva de referencia bibliográfica para iniciar el estudio del proceso de desactivación catalítica.

Se presenta en forma breve, los tipos de desactivación que existen para un catalizador sólido, como son: Envenenamiento, Ensuciamiento, Sinterizado (Degradación térmica) y Pérdida de material catalítico. Enfocando nuestro trabajo a la desactivación por envenenamiento, tratamos de mostrar las posibles formas en que interacciona un sistema Catalizador/Veneno/Reacción, por lo tanto, en el Capítulo III se presenta información relacionada con la naturaleza química del veneno y su papel en la desactivación del catalizador, así mismo, se describen aspectos importantes de la superficie catalítica, tales como la distribución de sus sitios activos y el tamaño de las partículas catalíticas.

En el Capítulo IV se consideran algunos de los modelos matemáticos más comunes para describir en forma numérica el fenómeno de desactivación catalítica por envenenamiento.

Tratando de que sirva como fuente primaria de información para un análisis más profundo de un sistema catalítico dado, en el Capítulo V se presenta una tabla de catalizador/veneno/reacción y algunos modelos interesantes de estos sistemas catalíticos, en los cuales se muestran, las condiciones por las que se da el fenómeno de desactivación y el posible modelo matemático que lo describe.

C A P I T U L O I

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

I. INTRODUCCION

La pérdida de actividad de los catalizadores por envenenamiento, depositación de coque y/o sinterizado, es un problema muy importante debido al número de procesos que se llevan a cabo con ayuda de un catalizador. La mayoría de los productos químicos y petroquímicos se obtienen por medio de procesos catalíticos; en el cuidado del aire tienen un papel importante ya que son usados en convertidores catalíticos para automóviles y tratamiento de vapores de desecho industrial.

Se han hecho muchos estudios concernientes a la desactivación por envenenamiento, en la mayoría de los casos no es claro si el veneno inhibe la reacción por un bloqueo de los sitios activos de la superficie catalítica o por afectar el estado electrónico de la superficie. Para obtener información acerca de la naturaleza del catalizador, principalmente de su superficie ya que es donde se lleva a cabo la reacción, y de la forma en que los venenos afectan la actividad catalítica, se han usado métodos muy variados [108] como desorción a temperatura programada (TPD), que proporciona información sobre el número de especies quimisorbidas o el número de estados en quimisorción, la población de cada estado, la energía de activación y el factor de frecuencia, espectroscopía infrarroja (IR), que permite la caracterización de la naturaleza química de las especies adsorbidas; espectroscopía de barrido electrónico (AES) que es muy sensible a las especies adsorbidas en la superficie catalítica; espectroscopía en el ultravioleta (UPS) para

estudiar los estados electrónicos de las superficies sólidas; espectroscopía de masas (MS) que nos permite seguir los cambios en la superficie de reacción, etc.; todas estas técnicas permiten conocer de una manera u otra la relación entre el tipo de especie adsorbida y la superficie catalítica.

Debido a la gran importancia que tiene la desactivación por envenenamiento se han establecido modelos matemáticos que pretenden describir la cinética de reacción catalítica afectada por el envenenamiento. Sin embargo, hasta ahora se han usado muy poco, debido a la dificultad que se tiene para comprobar experimentalmente la veracidad de dichos modelos a casos concretos de envenenamiento. Por todo esto, la vida de servicio o las posibilidades de usar catalizadores bajo condiciones de envenenamiento son valuadas prácticamente sobre bases de criterios subjetivos o en el mejor de los casos en criterios obtenidos empíricamente.

Un primer paso en el tratamiento sistemático del problema de envenenamiento de catalizadores heterogéneos, es obtener la mayor cantidad de información posible del tipo o tipos de venenos que afectan a un sistema catalítico dado y la forma en que dicho envenenamiento ocurre.

Existen pocos trabajos [1], donde se estudie con detalle la desactivación catalítica. Esta deficiencia dificulta el diseño de nuevos catalizadores; por esta razón, uno de los objetivos de este trabajo es ayudar a los practicantes de la Química e Ingeniería Química (académicos, industriales etc.) que utilizan catalizadores,

a identificar sustancias que pueden considerarse venenos en su proceso de interés.

En este trabajo se presenta información relativa al envenenamiento de catalizadores sólidos, se describen dos niveles o tipos de envenenamiento: 1) Microscópico, es decir, el proceso de envenenamiento no está afectado por procesos de transferencia de masa y/o energía; 2) Macroscópico, en el cual el proceso de envenenamiento es un proceso global, en el sentido que incluye los procesos de transporte. También se presenta una cantidad importante de procesos catalíticos heterogéneos (donde el catalizador es un sólido), en los cuales se sabe que existe una desactivación catalítica por envenenamiento, indicando en cada caso el tipo de catalizador(es) y el (o los) veneno(s) correspondiente(s). Esta información podrá utilizarse tanto en el diseño/prueba de nuevos catalizadores como en el diseño y simulación de reactores. Además se presentan algunos de los modelos matemáticos más utilizados en la descripción del proceso de envenenamiento catalítico.

Es conveniente precisar que este trabajo únicamente pretende ser una referencia que dirija al usuario a fuentes precisas de información por lo que pido disculpas por omisiones involuntarias.

Es claro lo transitorio de este tipo de trabajos, sin embargo, la revisión de la literatura de nuestra biblioteca mostró la necesidad de tener un trabajo de esta naturaleza.

C A P I T U L O II

O B J E T I V O S

OBJETIVOS.

- Presentar información del proceso de desactivación catalítica de catalizadores sólidos por envenenamiento.

- Presentar los principios físicos y químicos que permiten la descripción e interpretación del proceso de envenenamiento catalítico.

- Presentar en forma sistemática información relacionada con los venenos que afectan a varios procesos catalíticos heterogéneos.

- Presentar algunos de los modelos matemáticos más utilizados para describir el proceso de envenenamiento catalítico.

- Facilitar el estudio de nuevos catalizadores y/o el diseño de reactores catalíticos.

C A P I T U L O III

ENVENENAMIENTO DE CATALIZADORES SOLIDOS, ASPECTOS BASICOS

III.1 DESACTIVACION CATALITICA, CAUSAS PRINCIPALES

La velocidad de reacción en sistemas catalíticos heterogéneos decrece cronológicamente; se ha establecido que estas variaciones son causa de procesos físicos y químicos que ocurren simultáneamente con la reacción principal. A este proceso, por el cual decrece la actividad de la superficie catalítica se le denomina desactivación.

La actividad de un catalizador disminuye algunas veces tan lentamente que el catalizador conserva una actividad prácticamente constante durante años (síntesis de amoniaco); otras veces, es tan rápido, que ocurre una desactivación total en cuestión de segundos (cracking catalítico).

En condiciones normales, es decir con una superficie prácticamente libre de veneno, la desactivación lenta se debe a la quimisorción de reactantes, productos y/o impurezas que pueda contener la corriente de reactivos. Por otro lado, se considera que la desactivación rápida es causada por una exagerada concentración de venenos en la corriente de reactivos o por la deposición física de sustancias que bloquean los centros activos del catalizador. Otro medio por el que puede originarse la desactivación es por una prolongada exposición a temperaturas elevadas en la atmósfera reaccionante; este proceso puede ser rápido o lento, dependiendo de la temperatura del sistema y de la resistencia térmica del catalizador.

Se han distinguido [2] cuatro mecanismos básicos para

describir la desactivación catalítica:

III.1.1- ENVENENAMIENTO
III.1.2- ENSUCIAMIENTO
III.1.3- SINTERIZADO
III.1.4- PERDIDA DE MATERIAL CATALITICO

A continuación se describe brevemente cada uno de ellos:

III.1.1 ENVENENAMIENTO.

Es un fenómeno de tipo químico, que consiste básicamente en la quimisorción de reactantes, productos o impurezas en los sitios activos del catalizador, afectando de esta manera la actividad y/o selectividad catalítica. El veneno no sólo puede afectar a los sitios activos, sino que puede también producir cambios en la superficie, o formar compuestos que afectan la reacción principal. Es necesario aclarar que el envenenamiento catalítico algunas veces es un proceso selectivo, es decir, que ciertas especies pueden ser veneno para algunas reacciones, pero no necesariamente para otras, esta particularidad depende de la energía de quimisorción de las especies adsorbidas, es decir, de la fuerza del enlace: veneno-sitio activo. La quimisorción es generalmente irreversible, sólo en algunos casos puede ser reversible, dependiendo de los elementos particulares, concentración y temperatura del sistema.

III.1.2 ENSUCIAMIENTO.

El ensuciamiento es un proceso de tipo mecánico, que consiste en la depositación física de especies, las cuales pasan de la fase fluida a la superficie catalítica, dando como resultado el bloqueo de los sitios activos o de los poros del soporte (en caso de

catalizadores soportados). La pulverización de partículas catalíticas también da como resultado un efecto de desactivación muy fuerte, ya que disminuye la porosidad y tapa los espacios vacios del lecho catalítico.

La depositación de carbón sobre los poros catalíticos es el caso más común de desactivación catalítica por ensuciamiento. Cabe mencionar que se define como carbón al producto desproporcionado de CO, y como coque al producto de la descomposición o condensación de hidrocarburos; sin embargo en muchas ocasiones se utiliza indistintamente ambos términos.

III.1.3 SINTERIZADO (DEGRADACION TERMICA).

Este tipo de desactivación consiste en la disminución de área de la superficie catalítica por el crecimiento de cristales del metal activo o el rompimiento del soporte en el caso de catalizadores soportados. A este proceso se le conoce como sinterizado; es un proceso de naturaleza física más que química, activado térmicamente. La degradación térmica puede ocurrir en metales soportados y no soportados, tales como zeolitas o sílica-alúmina amorfa.

Otro efecto térmico es la transformación morfológica de fases catalíticas a unidades con menos actividad catalítica, como por ejemplo la transformación de especies estrelladas a especies esféricas.

El proceso de sinterizado se lleva a cabo generalmente a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión del material activo, y dependiendo de la temperatura y la resistencia térmica

del sistema puede ocurrir muy rápido o lentamente. Otro factor que afecta al proceso de sinterizado es la atmósfera que rodea al catalizador, por ejemplo es muy común que la presencia de vapor de agua acelere el sinterizado.

III.1.4 PERDIDA DEL MATERIAL CATALITICO.

Este proceso es un fenómeno de tipo químico; aquí la volatilización directa de los metales catalíticos, generalmente no es un factor tan importante durante el proceso catalítico, (excepto en aquellos casos donde se combinen flujos muy altos con temperaturas muy altas como en la combustión catalítica). En general la vaporización ocurre a temperaturas mayores de 1000 °C, y dependiendo de la atmósfera reaccionante, el metal se pierde por la formación de compuestos, por ejemplo carbonilos de metal, óxidos, sulfuros, haluros, etc.

III.2 DESACTIVACION POR ENVENENAMIENTO

Como se mencionó anteriormente, la desactivación que se lleva a cabo en un catalizador por envenenamiento, es un proceso de quimisorción, que puede ser de naturaleza competitiva respecto a la reacción deseada; es reversible o irreversible dependiendo de las condiciones del medio de reacción.

Los factores que intervienen en el envenenamiento catalítico y que provocan la disminución de la actividad pueden clasificarse de acuerdo a los siguientes criterios:

III.2.1 Naturaleza química del veneno

III.2.2 Naturaleza de la superficie catalítica

III.2.1 NATURALEZA QUIMICA DEL VENENO.

Los venenos son especies capaces de quimisorberse sobre los sitios activos del catalizador y por virtud de su fuerza de unión con el catalizador, tienen una larga vida en estado adsorbido, por lo cual se acumulan en la superficie catalítica, produciendo así, el envenenamiento del catalizador.

En general, los venenos catalíticos más comúnes se han clasificado [3] de la siguiente manera:

a) *Moléculas que contienen elementos de los grupos* VA y VIA.

Grupo VA	Grupo VIA
N	O
P	S
As	Se
Sb	Te

incluyendo estos elementos en su estado libre o basal (excepto nitrógeno). No todos los compuestos de estos elementos son tóxicos (venenos catalíticos), su toxicidad catalítica depende de la configuración electrónica que tenga el elemento potencialmente tóxico dentro de la molécula en cuestión.

b) *Compuestos de metales catalíticamente tóxicos incluyendo iones metálicos.*

c) *Moléculas Tóxicas con múltiples uniones*, como CO, compuestos ciano, y moléculas que por su estructura electrónica puedan ser adsorbidas fuertemente, como por ejemplo benceno.

A continuación se analiza brevemente la toxicidad catalítica de estas tres clases de venenos.

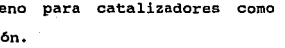
a) Venenos que Contienen Elementos de los Grupos VA y VIA.

Para el estudio de estos venenos se ha tomando en cuenta la influencia que tiene la configuración electrónica sobre la toxicidad, y se han clasificado como moléculas de estructura acorazada y no acorazada.

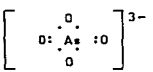
Se encontró [82] que muchos de los compuestos comunes de los elementos de los grupos VA y VIA son tóxicos para catalizadores del grupo VIIIB y catalizadores de Cu. En general el carácter tóxico esta relacionado con la posibilidad de que el elemento tóxico contenga electrones externos desapareados u orbitales de valencia capaces de interaccionar con los metales de transición. Este carácter tóxico desaparece si el elemento potencialmente venenoso esta presente en una forma de tipo acorazada, es decir en un estado en el cual el átomo tóxico es rodeado de una carga electrónica que previene la formación de una unión por quimisorción con un catalizador, esto se lleva a cabo por una saturación de los orbitales de valencia normal evitando así la formación de uniones estables con otros elementos.

En la Tabla 3.1 se muestran algunos ejemplos de la configuración electrónica de los elementos potencialmente tóxicos más comunes en hidrogenación catalítica, para catalizadores tales como Pt, Pd y Ni. La mayor parte del trabajo experimental se hizo con catalizadores de Pt a temperaturas menores de 1000 °C; pero el principio se puede aplicar a otras reacciones catalíticas.

El arsénico como el antimonio en forma de hidruros son un fuerte veneno para catalizadores como Pt[3], en reacciones de hidrogenación.



Por otro lado, compuestos de arsénico, como el arsenato de sodio, no son tóxicos para el Pt o catalizadores similares, en reacciones como la descomposición de peróxido de hidrógeno, ya que en este caso, el compuesto de arsénico está electrónicamente acorazado:



Sin embargo en condiciones de oxidación más suaves o en sistemas de óxido-reducción, como por ejemplo en la oxidación de SO_2, algunos compuestos de arsénico son venenosos para el Pt, ya que en tales condiciones no alcanza un estado acorazado. En general, la hidrogenacón a temperatura y presión altas induce siempre inestabilidad en estructuras acorazadas.

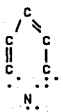
Por otro lado, la hidrogenación de sustancias que contienen nitrógeno [3], se ha facilitado por usar un catalizador ácido o por proporcionar a la reacción un medio ácido, de esta manera el nitrógeno adopta una estructura de tipo acorazada Tabla 3.2, perdiendo así su carácter tóxico. Por ejemplo, en la hidrogenación

Tabla 3.1. INFLUENCIA DE LA CONFIGURACION ELECTRONICA SOBRE LA TOXICIDAD.

TIPOS TOXICOS	*TIPOS NO TOXICOS*
$H:\ddot{\underset{..}{S}}:H$	$[O:\ddot{\underset{..}{P}}:O]^{3-}$ (O)
sulfuro de hidrógeno	ión fosfato
$H:\ddot{\underset{..}{P}}:H$ (H)	
fosfina	
$[O:\ddot{\underset{..}{S}}:O]^{2-}$ (O)	$[O:\ddot{\underset{..}{S}}:O]^{2-}$ (O)
ión sulfito (también selenito y telurito)	ión sulfato (también selenato y telurato)
$(R)C:\ddot{\underset{..}{S}}:H$	$(R)C:\ddot{\underset{..}{S}}:OH$ (O)
tiol orgánico	ácido sulfónico
$(R)C:\ddot{\underset{..}{S}}:C(R')$	$(R)C:\ddot{\underset{..}{S}}:C(R')$ (O)
sulfuro orgánico	sulfona

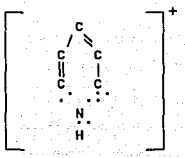
TOMADA DE LA REF. 3

TABLA 3.2 INFLUENCIA DE LA CONFIGURACION ELECTRONICA EN LA TOXICIDAD DEL NITROGENO.



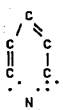
Piridina

(tóxica)



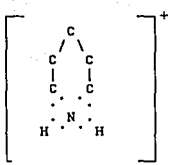
ión piridonio

(estructura acorazada no tóxica)



Piperidina

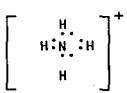
(tóxica)



ión piperidonio

(estructura acorazada no tóxica)

tóxica



No tóxica

(estructura acorazada)

TOMADA DE LA REF. 3

de piridina pura sobre un catalizador de Pt, se ha visto que agregando ácido se eleva la velocidad de hidrogenación hasta 8 veces su valor en ausencia del ácido. Otro ejemplo de este tipo es el ión amonio, el cual se ha visto que no es tóxico para el Pt o catalizadores similares en reacciones de hidrogenación.

b) Compuestos de Metales Catalíticamente Tóxicos.

En este sentido Paal y col. investigaron la actividad de Pt o Pd soportados, en reacciones de hidrogenación. Encontraron que la presencia de metales como Hg, Pb, Bi, Sn, Zn, Cd, Cu y Fe inhiben la actividad de Pt o Pd. Sin embargo, también se encontró que el Pt soportado sobre Mg metálico es razonablemente activo. En trabajos posteriores, como por ejemplo el de Maxted y Mardsen [*86*]; quienes estudiaron más detalladamente, la toxicidad de iones metálicos hacia el Pt en reacciones de hidrogenación, llegaron a resultados como los que se sintetizan en la Tabla 3.3. En esta tabla, se muestran los orbitales externos que incluyen los orbitales de valencia y los orbitales *d* que preceden inmediatamente a estos.

El carácter tóxico de estos iones metálicos se ha relacionado con la estructura electrónica de su banda *d*, porque se ha considerado, que dicha estructura determina la naturaleza de la unión que se puede lograr con algunos materiales, esta unión probablemente implica la formación de un complejo de adsorción entre el veneno y el catalizador, el cual puede considerarse como un compuesto intermetálico en algunos aspectos. En la Tabla 3.3 se ve que los cinco orbitales de una cubierta *d*, precedida de orbitales de valencia *s* o *p*, son ocupados por pares de electrones o

TABLA 3.3 SINTESIS DE LA TOXICIDAD DE IONES METALICOS.

iones metálicos estudiados					Orbitales externos ocupados								Toxicidad hacia Pt.
Li^+	Be^{2+}				No tiene *d*.								No tóxico
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}			No cubre los *d* int.								No tóxico
K^+	Ca^{2+}				3*d*	O	O	O	O	O	4*S*	O	No tóxico
Rb^+	Sr^{2+}		Zr^{4+}		4*d*	O	O	O	O	O	5*S*	O	No tóxico
Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}			5*d*	O	O	O	O	O	6*S*	O	No tóxico
		Ce^{3+}											
			Th^{4+}		6*d*	O	O	O	O	O	7*S*	O	No tóxico
Cu^+	Zn^{2+}				3*d*	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	4*S*	O	Tóxico
Cu^{2+}					3*d*	⊕	⊕	⊕	⊕	⊙	4*S*	O	Tóxico
Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}			4*d*	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	5*S*	O	Tóxico
			Sn^{2+}		4*d*	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	5*S*	⊕	Tóxico
Au^+	Hg^{2+}				5*d*	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	6*S*	O	Tóxico
	Hg^+				5*d*	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	6*S*	⊕	Tóxico
		Tl^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}	5*d*	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	6*S*	⊕	Tóxico
Cr^{2+}					3*d*	⊙	⊙	⊙	⊙	O	4*S*	O	No tóxico
Cr^{3+}					3*d*	⊙	⊙	⊙	O	O	4*S*	O	No tóxico
Mn^{3+}					3*d*	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	4*S*	O	Tóxico
Fe^{3+}					3*d*	⊕	⊙	⊙	⊙	⊙	4*S*	O	Tóxico
Co^{2+}					3*d*	⊕	⊕	⊙	⊙	⊙	4*S*	O	Tóxico
Ni^{2+}					3*d*	⊕	⊕	⊙	⊙	⊙	4*S*	O	Tóxico

TOMADA DE LA REF. 3

en último caso únicamente por electrones en la banda *d*. La no toxicidad coincide con la existencia de orbitales *d* vacíos (o en algunos casos metales ligeros en su estado base donde no existen orbitales *d*); probablemente la ubicación de electrones en los orbitales *d* determinan de algún modo las características de la unión intermetálica entre el metal tóxico y el catalizador. Así, los metales tóxicos difieren de los no metálicos de los grupos VA y VIA, en que su unión catalizador-veneno puede ser formada por electrones de valencia *s* o *p*.

Sería conveniente estudiar varios sistemas bien conocidos usando los criterios de toxicidad antes presentados, para confirmar la evidencia del papel que juega la estructura de los orbitales *d* en determinar la presencia o ausencia de la toxicidad.

c) Moléculas Tóxicas con Múltiples Uniones.

En un gran número de procesos catalíticos, moléculas insaturadas son sometidas a la hidrogenación en presencia de catalizadores metálicos de los grupos de transición. Cuando en un sistema de hidrogenación están presentes dos sustancias insaturadas, se observa la inhibición catalítica, como resultado de la quimisorción de la especie que se une con más fuerza a la superficie catalítica; por ejemplo el benceno, que aún en concentraciones pequeñas, desacelera apreciablemente la hidrogenación de ciclohexeno u otras sustancias que contienen una unión etilénica; así mismo, el etileno impide la quimisorción de hidrógeno, y consecuentemente, su disociación sobre la superficie de Pt o Ni. Compuestos como CO y derivados ciano (iones cianuro)

son fuertes venenos para PL o Ni.

Cuando una molécula de unión insaturada interacciona con un catalizador metálico, es posible que la quimisorción de este veneno sea por uno de los siguientes mecanismos:

1) Por un cambio en el orden de unión de tal forma que deja valencias libres para la adsorción (estructura I).

2) Por la participación del metal adsorbente en un sistema resonante, como se muestra en la estructura II.

La adsorción del etileno sobre un metal puede presentar una unión de la siguiente forma:

I II

dependiendo de las condiciones de operación, puede predominar la estructura I ó II; es de esperarse que en la formación de este tipo de unión intervenga la estructura de la banda *d* del metal adsorbente.

En general los venenos que deben su toxicidad a sus estados de multiple unión, pierden su toxicidad si durante la hidrogenación se transforman a un derivado saturado, un ejemplo de ello es la síntesis de amoniaco, donde el hidrógeno contiene concentraciones pequeñas de CO, el gas antes de pasar a la cámara catalítica principal se pasa a través de un catalizador para convertir las trazas de CO a metano. El monóxido de carbono también pierde sus

propiedades tóxicas por oxidación.

$$CO \begin{cases} \xrightarrow{\text{hidrogenación}} CH_4 \\ \xrightarrow[\text{oxidación}]{} CO_2 \end{cases}$$

Por otro lado, el CO es también un fuerte veneno para Ni en reacciones de hidrogenación.

Venenos con derivados ciano son de especial interés por poseer un átomo de nitrógeno además de una unión insaturada.

III.2.2 SUPERFICIE CATALITICA.

En general, se considera que los metales que son buenos catalizadores son susceptibles al envenenamiento. En la Tabla 3.4 se muestra una clasificación de metales usados en diferentes reacciones. En ella se puede ver que gran número de estos sistemas implican catalizadores de los grupos VIIIB y IB de la tabla periódica.

VIIIB			IB
Fe	Co	Ni	Cu
Ru	Rh	Pd	Ag
Os	Ir	Pt	Au

El uso principal de estos metales ha sido en hidrogenación y deshidrogenación catalítica. Los metales Ni, Pd y Pt, son de

TABLA 3.1 ALGUNAS REACCIONES CATALIZADAS POR METALES. REFERENCIA 1.

REACCION	METALES CON ACTIVIDAD CATALITICA.	EJEMPLOS DE METALES CON ALTA ACTIVIDAD.
Intercambio H-D	La mayoría metales de transición:algunos no metales de trans.>600 K	W,Pt
Intercambio D-hidroc. saturados.		
(a)envuelve uniones σ a la superficie.	La mayoría metales de transición.	W,Rh
(b)envuelve uniones π alílicas a la superf.	Pd,Pt,Ni,Rh,W	Pd
Hidrog. de alquenos	La mayoría metales de transición,Cu	Rh,Ru,Pd,Pt,Ni
Intercambio D-alquenos	La mayoría metales de transición, Cu, Au.	W,Rh,Pd
Desplazamiento de doble unión.	La mayoría metales del grupo VIII.	Pd
Hidrogenación de alquinos.	La mayoría metales del grupo VIII,Cu.	Pd
Hidrogenación de aromáticos.	La mayoría metales del grupo VIII,W,Ag.	Pt,Rh,Ru,W,Ni
Intercambio D-arom.	La mayoría metales del grupo VIII,W,Cu,Ag.	W,Pt.
Hidrogenólisis de uniones C-C.	La mayoría metales de transición.	Os,Ru,Ni
Isomerización de hidrocarburos.	Pt,Ir,Pd,Au.	Pt
Interc. de deuterio con NH_2,-NH_2,H_2O,-OH.	Pt,Rh,Pd,Ni,W,Fe,Ag.	Pt
Hidrogenólisis de uniones C-N	La mayoría metales de transición,Cu.	Ni,Pt,Pd
Hidrogenólisis de uniones C-O.	La mayoría metales de transición,Cu.	Pt,Pd
Hidrog. de grupos carbonilos.	Pt,Ni,Fe,W,Pd,Au	Pt
Hidrogenación de CO.	La mayoría metales del grupo VIII,Cu,Ag.	Fe,Co,Ru(Fischer-Tropsch),Ni(metanación).

Hidrogenación de CO_2.	Co,Fe,Ni,Ru.	Ru,Ni
Hidrogenación de oxidos de nitrógeno.	La mayoría metales del grupo de Pt	Ru,Pd,Pt.
Hidrogenación de grupos nitro.	La mayoría metales del grupo VIII,Cu.	Pt,Pd,Ni
Hidrogenación de nitrilos.	Co,Ni	Co,Ni
Hidrogenación de N. (sint. de amoniaco)	Fe,Ru,Os,Re,Pt,Rh (Mo, W,U prob. como nitritos)	Fe
Descomp. de amoniaco.	La mayoría metales de transición,grupo IB.	Pt
Deshidrogenación,ciclización,aromatización de hidrocarburos.	La mayoría metales del grupo VIII.	Pt
Descomp. de alcoholes.	La mayoría metales de transición,grupo IB.	Cu,Ni
Descomp. de ac. fórmico	La mayoría metales de transición,grupo IB.	Pt,Ir
Oxidación de hidrógeno	metales del grupo del Pt,Au.	Pt
Oxidación de hidroc.		
a)etileno a óxido de etileno.	Ag	Ag
b)oxidación de otros hidrocarburos.	metales del grupo del Pt,Ag	Pd,Pt
Oxidación de CO	metales del grupo del Pt,Cu.	Pd,Pt
Oxidación de CO con vapor(desplazamiento agua-gas).	Cu	Cu
Oxidacion de amoniaco	metales del grupo del Pt.	Pt
Oxidación de SO_2	metales del grupo del Pt,Au	Pt
Oxidación de alcoholes, aldehídos.	metales del grupo del Pt,Ag,Au	Ag,Pt
Oxidación de metano con vapor.	Ni,Co,metales del grupo del Pt.	Ni,Pt

especial importancia en virtud de su alta actividad. Mientras que el cobalto y especialmente el cobre exhiben una actividad catalítica relativamente baja, sin embargo estos últimos tienen propiedades interesantes en cuanto a selectividad. En este sentido, la acción del cobre como catalizador en la hidrogenación facilita el aislamiento de productos intermedios, y se usa en lugar del níquel para deshidrogenación a temperaturas altas; así mismo, el principal uso del Fe es en la síntesis del amoniaco. Todos estos procesos son susceptibles al envenenamiento. El oro y la plata tienen una actividad insignificante en hidrogenaciones ordinarias, pero han sido usados como catalizadores efectivos en casos especiales de reducción con hidrógeno, por ejemplo la conversión de nitrobenceno a anilina [94]; la plata puede ser sustituída por cobre en la oxidación de alcohol metílico a formaldehído.

En términos generales, puede afirmarse que todos los metales poseen un alto grado de susceptibilidad al envenenamiento; sin embargo, en estado oxidado (o en forma de compuesto) esta tendencia es menor; por ejemplo, catalizadores tales como sulfuro de cobalto o molibdeno, en hidrogenación o deshidrogenación catalítica, no son susceptibles a envenenarse.

Haciendo un análisis cualitativo para explicar el comportamiento de algunos metales en los procesos de quimisorción y catálisis, puede decirse que las uniones metal-átomo en la superficie pueden ser por vía "unión de orbitales". Si se considera que el arreglo de orbitales es el mismo en la superficie que dentro

del metal, entonces los átomos de la superficie no tienen el mismo número de átomos vecinos y por lo tanto, pueden considerarse coordinadamente insaturados teniendo en la superficie orbitales *d* disponibles para unirse con las especies reactivas; una vez formada la unión, el átomo de la superficie adquiere la misma configuración electrónica que la que tomaría en el interior.

Para analizar el papel que juega la superficie del catalizador y los factores que intervienen en el envenenamiento de la superficie catalítica es conveniente considerar la siguiente clasificación [1]:

a) Envenenamiento de superficies no uniformes.
b) Envenenamiento en superficies homogéneas.
c) Envenenamiento en superficies heterogéneas.
d) Envenenamiento de Catalizadores multifuncionales.
e) Efecto del Tamaño de partícula catalítica.

Enseguida se explica cada uno de estos casos, en base a experimentos que se consideran representativos del sistema analizado.

a) Envenenamiento de Superficies no Uniformes: Verdadera y Aparente

Existen superficies catalíticas que tienen una superficie no uniforme, es decir una superficie que tiene sitios más activos que otros; y por otro lado, superficies homogéneas que se ven afectadas por factores geométricos entre la molécula adsorbida y la

superficie catalítica, y por esto se consideran no uniformes.

Considerando el concepto de carga electrónica de Lewis [*109*], según el cual se define a la acidez como deficiencia electrónica y a la basicidad como exceso electrónico; en este sentido se ha observado que compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, han sido base de varios estudios sobre superficies ácidas debido a su carácter básico. En dichos casos un material básico actuará como veneno para la función ácida de la superficie. Mills [*83,84*] realizó estudios sobre el cracking de cumeno a 425 °C utilizando como catalizador SiO_2-Al_2O_3 y diferentes venenos (bases orgánicas), para clasificar su habilidad al envenenamiento del catalizador; de acuerdo con los resultados obtenidos, se estableció el siguiente orden:

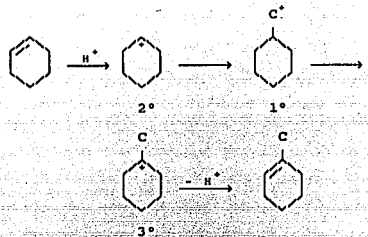
quinaldina> quinoleina> pirrol > piperidina > decilamina > anilina.

Este orden no es el mismo de su basicidad relativa; sin embargo, es un buen ejemplo del estudio de la acidez de la superficie. Pines y Haag [*97*], estudiaron el efecto de la acidez intrínseca del catalizador, por incorporación de diferentes cantidades de metal álcali en el óxido, utilizando como modelo las reacciones de isomerización del ciclohexano(CH), 3,3-dimetil-1-buteno(3,3-DMB) y la deshidratación del 1-butanol sobre una serie de alúminas modificadas. En la Figura 3.1 se muestran los modelos de reacción que se utilizaron para explicar los envenenamientos observados. En estos posibles modelos, el mecanismo del ión carbonio y la estabilidad relativa de esos iones puede ser usado como medida de

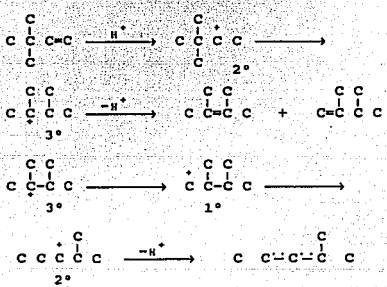
la fuerza de acidez para la catálisis requerida en cada caso. Podemos ver que en la isomerización del CH en el paso del ión 2º a 1º puede ser más difícil, que para el 3,3-DMB(IIa) yendo de 2º a 3º si la superficie catalítica no presenta las condiciones necesarias. El paso IIb es una transformación a 2-metil penteno a partir de 2,3-DMB; es un paso de 3º a 1º , esta transformación puede ser más lenta que en el primer paso; la isomerización de 3,3-DMB puede dar información de la acidez total del catalizador y de la selectividad de los pasos individuales, por medio de los cuales se puede ver la distribución de la fuerza ácida de los sitios catalíticos. Los rearreglos por medio de un ión carbonio primario puede ocurrir en sitios ácidos relativamente fuertes, mientras que, un secundario y un terciario sobre sitios fuertes y débiles. La deshidratación de alcohol también puede ocurrir sobre sitios catalíticos ácidos, fuertes y débiles. Una conclusión a la que se llega a partir de este experimento es que la alta actividad puede resultar de un gran número de sitios ácidos o de sitios fuertemente ácidos. Así, la actividad de la isomerización del CH es una medidad de sitios fuertemente ácidos, la deshidratación del 1-butanol es una medida de acidez total lo mismo que para la isomerización del 3,3-DMB. En cuanto a las alúminas; aquellas que se prepararon sin venenos álcali tienen una superficie fuertemente ácida, mientras que las preparadas a partir de aluminatos tienen una acidez débil y las impregnadas con NaCl o NaOH desactivan tanto a los sitios fuertemente ácidos como a los sitios débiles.

FIGURA 3.1 ENVENENAMIENTO DE SUPERFICIES NO UNIFORMES. REF. 1

I.

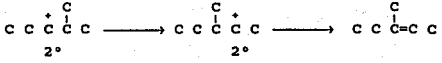


II. (a)

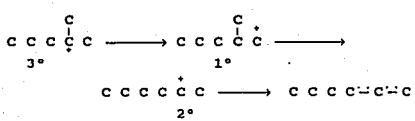


(b)

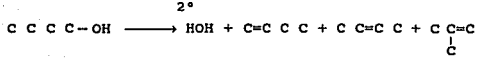
(c)



(d)



III.



Otro ejemplo que en apariencia implica sitios activos fuertemente distribuidos es el caso que reportan Herrington y Riedeal [99] de una superficie que aparentemente tiene sitios enérgicamente equivalentes. En este caso, el veneno se distribuye para bloquear geométricamente los sitios activos, identificándose dos tipos de interacciones veneno-reactante, como se muestran en la Figura 3.2. En (a) la colocación de los sitios adsorbidos pueden cubrir parcialmente, mientras que en (b) son separados gradualmente. En este último caso, no es posible una mutua interferencia resultando la actividad directamente proporcional al número de grupos de sitios activos no envenenados; esto es, para una superficie cubierta de $(1-\theta_A)$ en la que existe veneno ocupando sitios activos, el número de grupos no envenenados será proporcional a θ_A^n si un grupo de "n" centros aislados son requeridos para la reacción. La relación entre velocidad de reacción y fracción de superficie envenenada puede llegar a ser demasiado complicada si la adsorción de sitios, de acuerdo a la geometría de Balandin [98] (en la que toma como base la deshidrogenación del ciclohexano, donde m = 6 para una molécula adsorbida, excluyendo el sitio central vuelto inaccesible por la molécula adsorbida. Si la geometría es tomada como en (a) entonces m = 7), Herrington y Riedeal [99] investigaron casos para los cuales el número de sitios de adsorción para moléculas reactantes puede ser m = 1, 2 ó 7. Se determinó el porcentaje de superficie cubierta por el reactante como una función de porcentaje cubierto

o sitios de la estructura
• sitios envenenados

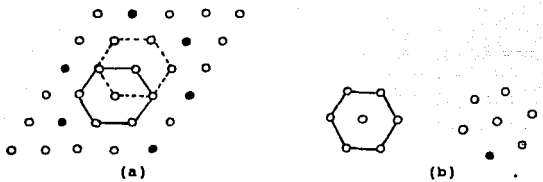


FIGURA 3.2 (a) Interferencia entre dos posibles modos de adsorción. (b) Adsorción sobre arreglos de sitios aislados.

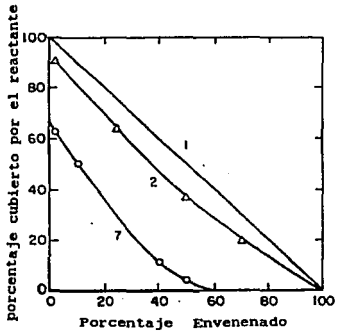


FIGURA 3.3 Envenenamiento de una cara centrada cúbica del plano (111) por un sitio envenenado, para 1-,2-, y 7-sitios reactantes.

TOMADO DE LA REF. 1.

por el veneno, para cada uno de los tres casos en el plano (111) de una cara centrada cúbica de cristal. En la Figura 3.3 se muestran los resultados, para los sitios de adsorción de reactantes, la superficie es desactivada más fuertemente que para un sitio de adsorción simple o dual.

También se han reportado casos de cambios en el envenenamiento como una función de la temperatura; un buen ejemplo de ello es la interacción de tiofeno con Ni que reporta Lyubarskii y col. [*100*]; se dice que la orientación del tiofeno al Ni es planar, en esta interacción el S está unido al Ni, y el anillo insaturado interactúa con los orbitales *d* del níquel; de esta manera, cuando el tiofeno actúa como un veneno, por ejemplo en reacciones de hidrogenación, a temperaturas altas el tiofeno puede también ser hidrogenado, perdiendo así su adsorción planar y quedando uniones rectas Ni-S; por otro lado, a bajas temperaturas se favorece la reacción principal de hidrogenación y el tiofeno no puede ser hidrogenado. Billimoria y Butt [*101*] reportan que conforme aumenta la temperatura, aparentemente se incrementa 4 veces la capa de adsorción del tiofeno sobre un catalizador de Ni/kieselguhr en la hidrogenación de benceno, esto en un rango de 65 °C a 150 °C. Se puede pensar que el fenómeno envuelve 4 ó 5 átomos de Ni en una configuración planar; esto es m = 4 - 5 según la notación de Herrington y Rideal.

En este tipo de superficies uniformes donde se imponen factores geométricos; no se mencionan las interacciones

electrónicas porque no son fácilmente diferenciadas de los efectos geométricos.

b) Envenenamiento en Superficies Homogéneas.

Se han hecho estudios por difracción electrónica de baja energía (LEED), espectroscopía de barrido electrónico (AES), etc., para obtener información acerca de los factores geométricos y electrónicos que intervienen en el envenenamiento de catalizadores, así como la estructura de la superficie y la geometría adquirida por el veneno al ser adsorbido.

Una de las especies que como veneno ha sido más estudiado es el S; y a su vez, el metal más estudiado ha sido el Pt. Un punto que surge de los estudios de S-Pt, S-Ni, es la complejidad de la geometría de las especies envenenadas y el hecho de que rara vez la estequiometría es uno a uno. En la Figura 3.4 se muestra la superficie de Pt(100), donde estudios por LEED indican la existencia de dos estructuras de azufre quimisorbido. En la estructura (a), 5 átomos de azufre interactúan con 4 átomos de Pt; se considera que el átomo central de azufre interactúa con los 4 átomos de Pt vecinos a él; a este sistema se le conoce como estructura centrada c(2x2) y cubre la mitad de la monocapa en la saturación, esta estructura representa la máxima superficie cubierta; es decir, con la mitad de la monocapa cubierta, se tiene una superficie catalítica completamente desactivada. La Figura 3.4-(b) muestra una estructura en la que el azufre central no existe; a esta estructura se le conoce como primitiva p(2x2), esta

estructura en la saturación cubre 1/4 de la monocapa.

Fisher y Kelemen [57] estudiaron este tipo de estructura para la oxidación de CO con NO sobre una superficie de Pt (100).

$$2\ CO + 2\ NO \longrightarrow 2\ CO_2 + N_2$$

Los resultados de estos investigadores se muestran en la Figura 3.5; inicialmente, cuando el catalizador está poco envenenado (θ<0.1), se considera que las estructuras no pueden formarse debido a la baja concentración de azufre; bajo estas condiciones, el envenenamiento se debe a átomos de azufre aislados, por lo que su efecto es relativamente insignificante. En cambio cuando se forma la estructura p(2x2) (θ = 0.25) que es suficiente para envenenar completamente la superficie, se pierde la actividad y en el centro de la estructura queda un sitio vacío, que es donde la adsorción de CO o NO se puede hacer posible, pero las moléculas así adsorbidas son aisladas y la superficie de reacción bloqueada. En superficies que contienen hasta 1/2 monocapa cubierta de S pueden reducir la reacción hasta la mitad de su valor.

Otra característica de este tipo de sistemas es que la fuerza de quimisorción de las moléculas reaccionantes decrece conforme la superficie catalítica se cubre de veneno. Esto se ha atribuido a efectos electrónicos inducidos en la capa superficial catalítica por el incremento de veneno. Este argumento se apoya en trabajos como el hecho por Konigsberger [103] quien reporta la existencia de

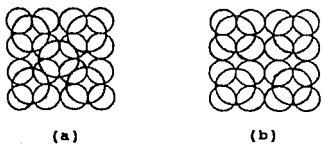


FIGURA 3.4 Capa de azufre cubriendo la superficie de Pt(100). (a) Estructura centrada c(2x2). (b) Estructura primitiva p(2x2).

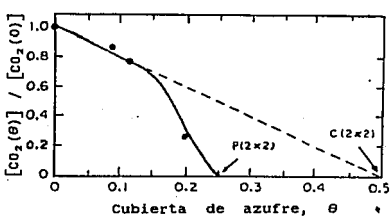


FIGURA 3.5 Velocidad de la reacción de CO + NO como una función de la cubierta de S sobre Pt(100).

TOMADO DE LA REF. 1.

iones Rh^{n+1} en catalizadores de Rh/Al_2O_3 con alta dispersión, se considera que estos iones están en contacto íntimo con Rh^{o} y funcionan uniendo el cristal metálico con el soporte; desde el punto de vista electrónico, estos iones pueden jalar electrones; se considera que las partículas más pequeñas tienen una mayor densidad electrónica disponible para los procesos de adsorción y reacción que las partículas más grandes.

Se observó que el orden de actividad catalítica en hidrogenólisis de metilciclopropano para algunos metales nobles soportados en SiO_2 es Rh > Pt > Pd. Esto quizá se debe al número de electrones en la banda *d* ($Rh([Kr]4d^{8}5s^{1})$, $Pt([Xe]4f^{1}5d^{9}6s^{1})$ y $Pd([Kr]4d^{10})$), ya que a medida que crece el número de electrones en dicha banda disminuye la actividad del metal. En base a la observación anterior, la cantidad de electrones jalada desde el cristal al ancla, será para el soporte independiente del tipo de metal; entonces el Rh tendrá siempre menor densidad electrónica o mayor número de vacantes en *d* que el Pt y Pd.

c) **Envenenamiento en Superficies Heterogéneas: sitios fuertemente distribuidos.**

Se sabe que en un catalizador existe un distribución de sitios más activos que otros, lo cual visto en términos de la magnitud del calor de quimisorción para los reactantes, puede explicar el envenenamiento selectivo, donde el veneno interactúa preferentemente con los sitios más activos primero. En otros casos el veneno puede atarse con sitios que son menos activos para la

reacción principal. Esto puede explicar algunos cambios en la selectividad de ciertas reacciones, cambios o variaciones que pueden deberse a una desactivación selectiva de los diferentes sitios activos de la superficie catalítica. Por ejemplo, la isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno (Figura 3.1, Reacción II) los pasos de reacción envuelven varios tipos de iones carbonio; en este sistema, el envenenamiento de una porción dada de superficie afectará estos pasos individuales en diferentes formas y así inducirá cambios en la selectividad de reacción, lo mismo que en la actividad catalítica. Por ejemplo, el envenenamiento de sitios fuertemente ácidos afecta más el paso IIb (en el paso de un ión 3º a 2º vía un ión 1º) que al paso IIa (2º a 3º). Dalla Beta y col.[87] reportan otro ejemplo de alteración de selectividad por envenenamiento para la conversión de CO a metano, catalizada por Ni, Rh y Ru soportados; en este caso la presencia de H_2S reduce significativamente la velocidad de reacción en la conversión de CO y al mismo tiempo afecta la selectividad, reduciendo más severamente la función de hidrogenación de los catalizadores que la formación de la unión C-C. De esta forma la disminución en la conversión de CO a metano es acompañada por un incremento en la fracción de productos de alto peso molecular.

Völter y Herman [55] estudiaron la reacción de conversión de o-hidrogeno a p-hidrogeno con Pt como catalizador y CO como veneno; reportan el caso como una combinación de envenenamiento selectivo y no selectivo. En la Fig 3.6 se muestra la constante de velocidad

del área superficial como función de la superficie cubierta de CO. Aceptando 10^5 como una superficie nominal de densidad atómica por cm^2 para el Pt, se observa que en una unidad de superficie cubierta con CO ocurre la desactivación completa. Sin embargo en una superficie cubierta de aproximadamente 40 %, reduce la actividad hasta el 80 % del nivel inicial (en este rango el cambio es no selectivo), mientras que, el restante 60 % posee el 20 % de la actividad. En este caso, se encontró que el decremento en la constante de velocidad de reacción, a medida que aumenta la superficie cubierta por CO, es acompañada por un incremento en la energía de activación de la reacción, la cual fue también correlacionada con un incremento en el calor de quimisorción de H_2. Por lo tanto esta fracción (parte selectiva) de la correlación de envenenamiento es asociada con la quimisorción de CO sobre sitios de alta energía con uniones fuertes y actividad intrínseca baja.

Este tipo de combinaciones de una región de envenenamiento "no selectivo" para una fracción grande de la superficie total activa, y envenenamiento "selectivo" en una superficie activa baja, han sido observadas en una gran variedad de catalizadores y sistemas envenenados [*3,52*].

Otro ejemplo interesante de superficies heterogéneas es el de Baron [*88*], quien estudió la reacción de oxidación de CO y los efectos de envenenamiento del Pb en una película de Pt. Los resultados se muestran en la Figura 3.7, en ella se notan tres regiones distintas del envenenamiento. Para superficies cubiertas

con más del 20 % de Pb se nota la combinación de envenenamiento no selectivo/selectivo. Sin embargo a cubiertas bajas la curva exhibe una forma opuesta al envenenamiento selectivo de una superficie heterogénea. Este comportamiento de envenenamiento "antiselectivo" (en este caso para cubiertas menores de 20 %) Baron lo atribuyó a ligaduras preferenciales de Pb sobre una superficie de sitios catalíticamente menos activos para la oxidación de CO.

d) Envenenamiento de Catalizadores Multifuncionales.

Existen tipos de catalizadores muy importantes que tienen sitios activos con diferente naturaleza química y que promueven simultáneamente diferentes transformaciones químicas. El Pt/Al_2O_3 es un ejemplo de tal multifuncionalidad, en la que el metal participa en las reacciones de tipo hidrogenación/deshidrogenación y la alúmina que actúa como soporte y catalizador ácido para reacciones de isomerización y cracking. Algunos catalizadores, óxidos de metal pueden tener tanto superficies ácidas como básicas.

Un factor muy importante en el envenenamiento de catalizadores multifuncionales es que si ocurre un envenenamiento preferencial, entonces la selectividad catalítica es alterada y muy probablemente la actividad. El envenenamiento preferencial se describe en términos de envenenamiento "selectivo", pero de ninguna manera tiene el mismo significado que se le dió en superficies heterogéneas lo mismo que el término "no selectivo", ya que en este caso, se trata de sitios del mismo tipo y en el caso de superficies heterogéneas se refiere a sitios sustancialmente diferentes.

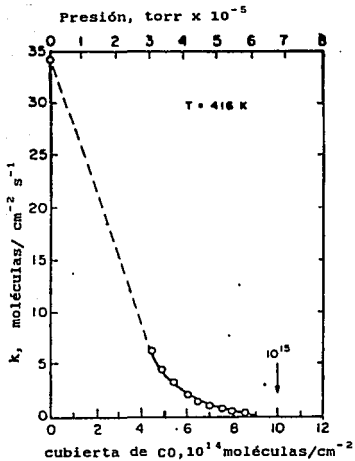


FIGURA 3.6 Envenenamiento de una película de Pt con CO en la conversión de para-H_2.

TOMADA DE LA REF. 1

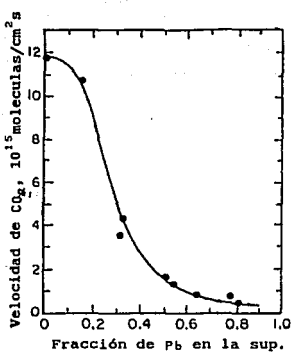


FIGURA 3.7 Efecto del Pb en la velocidad de oxidación de CO sobre una película de Pt.

TOMADA DE LA REF. 1

Un caso de catalizadores multifuncionales es el de la alúmina; Hightower y col. [*89*], en estudios de deuteración de benceno y olefinas e isomerización de olefinas, investigaron los efectos de envenenamiento selectivo de moléculas simples como NO, CO, NH_3, y CO_2 de los cuales el veneno más fuerte resultó ser el CO_2. Se analizaron los resultados del envenenamiento con CO_2, y en los resultados de la desorción, resaltaron 4 tipos de sitios, A, B, I y E; los sitios A y B se identificaron como sitios de fuerte quimisorción para hidrocarburos y no fueron envenenados por CO_2, mientras que los sitios E se asociaron con cambios de actividad y fueron envenenados fuertemente por el CO_2. Por esto, puede ser que el CO_2 quimisorbido sobre alúmina, es un veneno selectivo en reacciones de isomerización. Chorbel y col.[*90*] en estudios de isomerización del 1-buteno sobre alúmina amorfa también conciben la existencia de cuatro sitios los cuales postuló como ácidos, básicos, electro aceptores y electro donadores; para estos sitios los venenos selectivos son respectivamente amoniaco, ácido acético, fenotiazina y tetracianoetileno, resultando que estos venenos solos o una combinación de ellos es capaz de envenenar la reacción; en base a lo anterior, se concluye que el mecanismo envuelve sitios ácidos oxidativos y sitios básicos reductivos.

En muchos sistemas catalíticos se verifican reacciones múltiples que hacen que disminuya la actividad, estas reacciones de desactivación ocurren tanto en paralelo como en serie. Un ejemplo de catalizadores bifuncionales soportados, lo constituye la

isomerización de n-butano sobre Pt/Al_2O_3. Se considera que ésta reacción se realiza de la siguiente forma:

$$n - C_4(g) \rightleftharpoons n - C_4^{=}(a) + H_2$$
$$n - C_4^{=}(a) \rightleftharpoons i - C_4^{=}(a)$$
$$H_2 + i - C_4^{=}(a) \rightleftharpoons i - C_4(g)$$

en el primer paso ocurre una quimisorción deshidrogenativa de n-butano sobre Pt para dar una oléfina adsorbida, ésta por algún mecanismo se transfiere a la función ácida de la alúmina donde se isomeriza; nuevamente el isobuteno adsorbido se transfiere al Pt, donde se hidrogena y es adsorbido como i-butano a la fase gaseosa. De acuerdo con esta secuencia se puede alterar tanto la actividad como la selectividad, utilizando un veneno selectivo; por ejemplo si se envenena el Pt la actividad puede decrecer, sin embargo aún puede obtenerse i-butano como producto de reacción; en cambio, si el veneno es selectivo para Al_2O_3 en el límite se observa una mezcla de n-butano y n-buteno pero no isómeros. Si se envenena totalmente la reacción puede extinguirse porque quizá la parafina no se isomeriza sobre Al_2O_3, se puede pensar entonces, que el envenenamiento selectivo de Pt cambia la actividad pero no la selectividad; mientras que, si el veneno es selectivo de la Al_2O_3 altera actividad y selectividad.

La hidroisomerización de 1-buteno que es catalizada por Rh/SiO_2 y envenenado con Hg, también puede explicarse en términos

de un envenenamiento selectivo. La secuencia directa que se propone es la siguiente:

$$n - C_4^{=} + H_2 \rightleftharpoons n - C_4 \qquad (Rh)$$

$$n - C_4^{=} \rightleftharpoons i - C_4^{=} \qquad (SiO_2)$$

los resultados que se muestran en las Figuras 3.8 y 3.9 indican que la actividad en la hidrogenación decrece progresivamente conforme aumenta la cantidad de Hg (veneno), mientras que la actividad de isomerización sólo se ve afectada hasta que se alcanza una cubierta de 0.8.

El envenenamiento en un sistema de reacciones en serie puede ejemplificarse con la reacción de desproporción de butano, que reportan Burnett y Hughes [*92*], en la que se utiliza como catalizadores una mezcla de Pt/Al_2O_3 y WO_3 con agua como veneno para el Pt el mecanismo puede ser el siguiente:

$$2\ C_4 \xrightarrow[H_2]{Pt} 2\ C_4^{=} \xrightarrow{WO_3} C_2^{=} + C_6^{=} \xrightarrow[+H_2]{Pt} C_2 + C_6$$

En este caso la adición de vapor de agua suprimió totalmente la formación de productos, por lo que se deduce que el envenenamiento selectivo del Pt en la primera etapa, impide el desarrollo de las demás etapas de reacción. Se puede concluir que los catalizadores multifuncionales juegan un papel muy interesante en el uso de venenos específicos para controlar detalles de la selectividad.

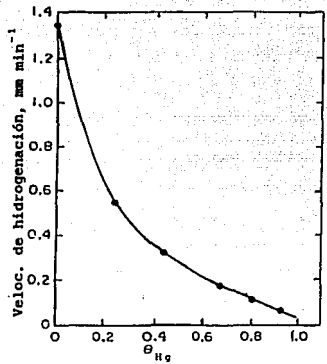


FIGURA 3.8 Velocidad de hidrogenación de 1-buteno en función de la cubierta de Hg sobre Rh soportado.

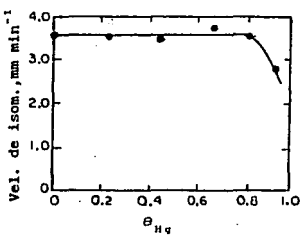


FIGURA 3.9 Velocidad de isomerización de 1-buteno en función de la cubierta de Hg sobre Rh soportado.

TOMADA DE LA REF. 1

e) **Efecto del Tamaño de la Partícula Catalítica**

Las propiedades catalíticas (actividad/selectividad) están determinadas en buena medida por las características geométricas, tamaño y forma de las partículas catalíticas (soportadas o no soportadas). En la actualidad aún no es posible conocer de manera precisa las características geométricas de los pequeños cristales que constituyen los catalizadores, pero métodos de caracterización tales como la quimisorción selectiva de gases y difracción de rayos X, permiten la determinación de la fracción de superficie de metal expuesta, así como del tamaño y tipo de cristal. Estos estudios permiten definir una nueva frecuencia de reacción en términos de la velocidad de reacción por superficie del átomo del metal; este número, puede darnos información acerca de la superficie del catalizador; en años recientes el error en la determinación de estas nuevas frecuencias de reacción se han reducido al rango de 10-15 %, por lo que cualquier variación mayor del 15 %, medida como una función del porcentaje expuesto , pudiera ser atribuida a la influencia de la superficie sobre la actividad catalítica.

Boudart y col. [93] utilizaron este concepto, midiendo la nueva frecuencia de reacción para la hidrogenación del ciclopropano, usando como catalizadores series de Pt/Al_2O_3 y Pt/SiO_2. Se observó que para esta reacción la frecuencia de reacción varió por un factor de dos cuando la superficie específica se cambió en un orden de cuatro; en este caso resultó que la nueva frecuencia, es escencialmente independiente del porcentaje de área

catalítica expuesta; así, la reacción se clasifica como de "estructura insensible". En la Tabla 3.5 se muestran algunos de estos estudios para este tipo de reacciones.

Si esta nueva frecuencia mencionada anteriormente depende fuertemente del porcentaje expuesto del catalizador, entonces las reacciones se pueden clasificar como de "estructura sensible primaria", las cuales se dividen en dos tipos, el primero comprende las reacciones en las que la nueva frecuencia de reacción se incrementa conforme aumenta el porcentaje expuesto, mientras que el segundo tipo es aquel en que esta frecuencia decrece cuando aumenta el porcentaje expuesto. En la Tabla 3.6 se muestran algunos ejemplos de reacciones de estructura sensible primaria, en ella se puede ver que las reacciones de deshidrogenación e hidrogenólisis son del tipo I y las de isomerización se adhieren al tipo II.

Para tener un modelo que indique los posibles sitios activos para estas reacciones, se propone para el catalizador, cristales en forma de cubo. Se encontró que en las reacciones de tipo I, esta nueva frecuencia incrementa conforme el tamaño del cubo decrece, por lo que se concluye que existe una correlación directa entre el incremento de la nueva frecuencia y el incremento en la fracción de superficie de átomos de las esquinas y al borde; se dice también que los sitios activos para las reacciones tipo I toman átomos con bajo número de coordinación en los cristales.

Si se toma el mismo modelo de cubo para las reacciones de tipo II resulta una relación entre la nueva frecuencia y la fracción de

átomos que están en la superficie de las caras del cubo; Anderson, Avery, Boudart y col. [*95*] encontraron que calentando un catalizador en vacío hasta 900 °C se pueden causar arreglos en los cristales hasta tener una gran fracción de superficie que incluya los planos (111). Esta propuesta se basa, en que se observó un gran incremento en la selectividad de la reacción de isomerización sobre el catalizador calentado.

Regresando a las reacciones de la Tabla 3.5; se ha encontrado en muchos casos, que estas reacciones son de estructura-insensible sólo bajo ciertas condiciones; por ejemplo, en la reacción de hidrogenación de etileno Dorling y col. [*96*] encontraron una correlación entre el número de iones cloro sobre el catalizador y la actividad catalítica; pero al calentar los catalizadores a 400°C en una atmósfera de hidrógeno para desorber todos los iones cloro, la actividad resultó ser la que tenía sin los compuestos clorados. En este caso, la presencia del cloro afectó la actividad catalítica de tal forma que la reacción apareció como de estructura sensible.

De la misma forma Schlatter y Boudart [*102*] observaron en la hidrogenación de etileno, que depósitos de impurezas carbonáceas en el soporte, causaron una falsa identificación como estructura sensible; el carbón fue quemado con oxígeno y después se midió la reacción, que resultó ser de estructura insensible.

Manogue y Katzer [*104*] han descrito los efectos de las impurezas químicas en la actividad catalítica, como reacciones de "estructura sensible secundarias". En la Tabla 3.7 se lista una

serie de ejemplos de este tipo de impurezas químicas que afectan la actividad de catalizadores Pt-soporte. Como se ve, los más comúnes son cloro, oxígeno y carbón.

Barbier y col. [105] prepararon una serie de catalizadores de Pt/Al_2O_3 con el metal expuesto en un rango de 5 a 80 %; estudiaron sobre ellos una gran variedad de reacciones, y venenos reversibles e irreversibles; las reacciones estudiadas fueron entre otras, hidrogenación de benceno, hidrogenólisis de ciclopentano e intercambio de deuterio en benceno y ciclopentano. Los resultados obtenidos para hidrogenación de benceno, en la que el catalizador se envenena con amoniaco se muestran en la Figura 3.10, se puede observar un grado relativamente grande de la estructura sensible según se incrementa la concentración de amoniaco en la superficie; esta reacción a 85 °C sobre el catalizador no envenenado resultó de estructura insensible. También se observa que las partículas más pequeñas de Pt se envenenan más drásticamente que las grandes y la resistencia a la desactivación se incrementa conforme aumenta el tamaño de partícula. No se puede explicar claramente el origen del desarrollo de tal sensibilidad de la estructura, pero puede ser que a un conjunto de átomos de la superficie del metal en la reacción de hidrogenación, una sola molécula de amoniaco puede obstruír mejor la quimisorción/hidrogenación en partículas pequeñas que sobre unidades grandes.

Otro ejemplo de estructura sensible envenenada dado por Ostermaeir y col.[106] es la oxidación de amoniaco sobre un

TABLA 3.5 SINTESIS DE ALGUNAS REACCIONES DE ESTRUCTURA-INSENSIBLE.

REACCION	CATALIZADOR	VARIACION EN LA ACTIVIDAD.
Hidrogenólisis de ciclopropano	Pt/SiO_2, Pt/Al_2O_3	± 50
Hidrogenación de etileno	Pt/SiO_2 (reducido a 500°C)	± 30
Hidrogenación de etileno	Pt/SiO_2 (O_2,300°C;H_2,400°C)	± 20
Hidrogenación de benceno.	Pt/SiO_2	± 30
Hidrogenación de benceno.	Pt/Al_2O_3	± 15
Hidrogenación de benceno.	Pt/Al_2O_3	± 20
Isomerización de n-pentano	Pt/SiO_2	± 25
Epimerización de *cis*-1,4-dimetil ciclohexano.	Pd/carbón	——

TOMADA DE LA REF. 1

TABLA 3.6 SINTESIS DE ALGUNAS REACCIONES DE ESTRUCTURA-SENSIBLE PRIMARIA

REACCION	CATALIZADOR	SITIO ACTIVO TOMADO
		Tipo I
Deshidrogenación de 2,3-dimetilbutano.	Pt/carbón	Atomos de la esquina de un cubo.
Hidrogenólisis de n-hexano y metil ciclopentano.	Película de Pt.	Atomos de coordinación baja.
Hidrogenólisis de n-pentano	Pt/SiO_2	Atomos de coordinación baja en las esquinas y del margen de un cubo octahédrico.
Hidrogenólisis de ciclopentano	Pt/Al_2O_3	Sitios de coordinación baja cerca de los defectos en el cristal.
Hidrogenólisis de n-heptano	Pt/Al_2O_3	Ningún modelo
		Tipo II
Isomerización de neopentano	Pt/SiO_2 Pt/Al_2O_3	En los tres sitios sobre los planos (111)
Isomerización de butanos	Película de Pt.	En la sup. del Pt con orientacion (111).
Isomerización de hexanos más comúnes	Pt/Al_2O_3 Pt/SiO_2	Atomos de múltiples sitios.
Isomerización de n-heptano	Pt/Al_2O_3	Ningún modelo.

TOMADA DE LA REF. 1

TABLA 3.7 SINTESIS DE ALGUNAS REACCIONES DE ESTRUCTURA-SENSIBLE SECUNDARIA

REACCION	CATALIZADOR	AGENTES QUIMICOS QUE AFECTAN LA VELOCIDAD
Hidrogenación de etileno	Pt/SiO_2	Compuestos de Cl
Hidrogenación de etileno	Pt/SiO_2	Carbón
Reducción de óxido nítrico con NH_3.	Pt/Al_2O_3	Oxígeno
Oxidación de amoniaco	Pt/Al_2O_3	Oxígeno molecular
Deshidrogenación de ciclohexano	Pt/SiO_2	Oxígeno
Deshidrogenación de ciclohexano y ciclohexeno.	cristales de Pt	Carbón
Hidrogenólisis de ciclopentano e hidrogenación de benceno.	Pt/Al_2O_3	Azufre H_2S/SO_2

TOMADA DE LA REF. 1

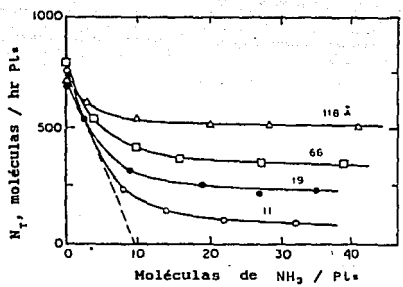


FIGURA 3.10 Efecto que tiene el tamaño de partícula del Pt para inhibir al amoniaco en la hidrogenación de benceno.

TOMADA DE LA REF. 1

catalizador de Pt/Al_2O_3 de 2-15 nm, la reacción se llevó a cabo a 368 - 473 °K. Se encontró que el envenenamiento incrementa con el descenso de la temperatura, lo cual da lugar para decir que el envenenamiento es una función de la temperatura lo mismo que del tamaño de partícula.

El papel que juega el oxígeno en cambios de la actividad y selectividad de los catalizadores de Pt es muy importante y complejo; Mc Cabe y Schmidt [107] han propuesto tres modelos para explicar los efectos de adsorciones fuertes de oxígeno sobre Pt. Estos son: (1) La formación de una capa superficial de óxido, cambia la estructura electrónica en la superficie de los átomos del Pt, (2) Atomos de oxígeno fuertemente adsorbidos llevan a cabo la formación de compuestos con otros adsorbatos y (3) La oxidación del Pt reconstruye la superficie. Aunque faltan evidencias definitivas, en el caso de que la inducción de oxígeno aumenta la actividad, se explica mejor por cambios electrónicos inducidos en la superficie del Pt, mientras que casos en los que el oxígeno actúa como un veneno se consideran como el resultado de la formación de una capa superficial inactiva de óxido. En el caso anterior se puede imaginar que los átomos de oxígeno dentro de los cristales del Pt, pueden tender a remover los electrones de valencia del Pt, dando lugar a que los átomos de la superficie del Pt adquieran una carga positiva, esto induce un cierto carácter ácido del metal, que puede afectar las uniones de hidrógeno y los reactantes hidrocarbonados, afectando así la actividad y selectividad.

C A P I T U L O I V

M O D E L O S
D E
E N V E N E N A M I E N T O

IV.1 DESACTIVACION GENERAL

Para el tratamiento matemático consideremos que los procesos se llevan a cabo principalmente por difusión a través de la fase fluído [1,5,110]. Para la ecuación de conservación de especies y energía, la velocidad de difusión de entrada, menos la velocidad de difusión de salida, será igual a la velocidad de desaparición del reactante dentro del elemento.

Considerese una esfera inmersa en un medio isotrópico a una temperatura T_o y concentración C_{Ao} cuando A es puro, como se muestra en la figura:

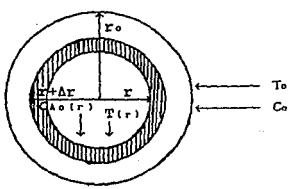


FIG. 4.1 Pastilla catalítica esférica. REFERENCIA 1.

Si esta esfera cataliza la reacción: A $\longrightarrow$ B , y considerando una desactivación no isotérmica, las expresiones para la reacción y difusión de masa y energía de la especie A son las

siguientes:

La ecuación para balance de masa es:

$$-\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} \pi r^2 dr - \frac{\partial}{\partial r}\left(-Def\ \pi r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r}\right) dr = a\pi r^2 \rho S R_A\ dr \qquad 4.1$$

La ecuación de energía es:

$$-(1-\varepsilon)\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} \pi r^2 dr - \frac{\partial}{\partial r}\left(-Kef\ \pi r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right) dr = -\Delta H_A\ a\pi r^2 \rho S R_A\ dr \qquad 4.2$$

En ambas ecuaciones, de izquierda a derecha representa acumulación, difusión y generación repectivamente.

La relación entre a y f se expresa por:

$$a = a(f) \qquad 4.3$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = g_1(f, C_A, T) \qquad 4.4$$

$$a = \frac{R_t}{R_o} \qquad 4.5$$

$$f = \frac{(C_{po} - C_p)}{C_{po}} \qquad 4.6$$

donde:

a	Actividad catalítica a(r,t) definida por la ecuación 4.5.
C_A	$C_A(r,t)$ concentración de A.
C_v	Capacidad calorífica del catalizador.
Def	Difusión efectiva de A en el catalizador.
f	f(r,t) definida por la ec. 4.6.
Kef	Conductividad térmica efectiva del catalizador.
ΔH_A	Entalpia de reacción de A a B por mol de A.
r	Coordenada radial.
S	Area superficial total del catalizador por gramo de cat.

R_A $R_A(C_A,T)$ velocidad de reacción de A.
T $T(r,t)$ temperatura local.
ε Porosidad del catalizador.
ρ Densidad del catalizador.
C_P Concentración del veneno.

Las siguientes definiciones complementan las anteriores:

$$\left.\begin{array}{l} \psi = \dfrac{C_A}{C_{Ao}} \quad ; \quad \theta = \dfrac{T}{T_o} \quad ; \quad \xi = \dfrac{r}{r_o} \quad , \quad \tau = \dfrac{Def\ t}{\varepsilon\ r_o^2} \\ R_1(\psi,\theta) = \dfrac{R_A(\psi,\theta)}{R_A(1,1)} \quad ; \quad \phi = r_o\left[\dfrac{\rho\ S\ R_A(1,1)}{Def\ C_{Ao}}\right]^{\frac{1}{2}} \end{array}\right] \qquad 4.7$$

donde r_o es el radio de la esfera y C_{Ao} la concentración en $r=r_o$, así las ecuaciones 4.1 y 4.2 quedan en términos de las nuevas variables como:

$$-\frac{\partial\psi}{\partial\tau} + \frac{1}{\xi^2}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi^2\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right) = a\ \phi^2\ R_1(\psi,\theta) \qquad 4.8$$

$$-\delta\ \frac{\partial\theta}{\partial\tau} + \frac{1}{\xi^2}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi^2\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right) = -\ \beta\ a\ \phi^2\ R_1(\psi,\theta) \qquad 4.9$$

donde:

$$\delta = \frac{\rho\ C_v\ Def}{Kef}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \quad , \quad \beta = \frac{(-\Delta H_A)\ Def\ C_{Ao}}{Kef\ T_1} \qquad 4.10$$

así la ecuación 4.4 se transforma en:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = g_1(f,\psi,\theta) \qquad 4.11$$

rearreglando la ec. 4.11:

$$k\left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right) = g(f,\psi,\theta) \qquad 4.12$$

$$k = \frac{Def}{c\ r_o^2\ g_1(1,1,1)} \quad , \quad g(f,\psi,\theta) = \frac{g_1(f,\psi,\theta)}{g_1(1,1,1)} \qquad 4.13$$

La ec. 4.8 a través de la ec. 4.13 describe una desactivación general. Si la actividad no cambia con el tiempo $g(f,\psi,\theta)$ es cero y $f=1$; las derivadas con respecto al tiempo son cero y las ecuaciones 4.8 y 4.9 se reducen a un sistema en estado estable de difusión y reacción dentro de los poros de la esfera.

La ecuación general puede ser simplificada si tomamos en cuanta que la escala de tiempo para la desactivación es frecuentemente más grande que la escala de tiempo para llenar los poros catalíticos con reactantes por difusión, es decir k es grande porque $g(1,1,1)$ es pequeña, por eso en una escala de tiempo de desactivación θ donde:

$$\theta = \frac{\tau}{k} \qquad 4.14$$

La ec. 4.12 puede ser reescrita en la forma:

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = g(f,\psi,\theta) \qquad 4.15$$

el primer término de las ecuaciones 4.8 y 4.9 se vuelve

respectivamente $\left(\frac{1}{k}\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)$ y $\left(\frac{\delta}{k}\right)\left(\frac{\partial\ \theta}{\partial\ \theta}\right)$, en la escala de tiempo de desactivación. Así en estado estable los términos se igualan a cero y la ecuación se vuelve:

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{\partial}{\xi}\left(\xi^2\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right) = a\ \phi^2\ R_1(\psi,\theta) \qquad \text{———} \quad 4.16$$

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi^2\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right) = \beta\ a\ \phi^2\ R_1(\psi,\theta) \qquad \text{———} \quad 4.17$$

$$\frac{\partial f}{\partial\theta} = g(f,\psi,\theta) \qquad \text{———} \quad 4.18$$

$$a = a(f) \qquad \text{———} \quad 4.19$$

las condiciones límite para las ecuaciones 4.16 y 4.17 son:

$$\psi(1,\theta) = 1 \quad , \quad \frac{\partial\psi}{\partial\xi}(0,\theta) = 0$$
$$\theta(1,\theta) = 1 \quad , \quad \frac{\partial\theta}{\partial\xi}(0,\theta) = 0$$

estas condiciones implican los coeficientes de masa y calor que determinan las velocidades de transporte de masa y calor de la fase del volumen de reacción y la superficie externa del catalizador.

IV.1.1 ALGUNOS ASPECTOS DE LA SOLUCION GENERAL.

Es importante ver los límites de las ecuaciones 4.16 y 4.17 cuando el parámetro $\phi \longrightarrow 0$; en este caso la velocidad de difusión en el catalizador es alta comparada con la reacción química; como

$\phi \longrightarrow 0$ el lado derecho de ambas ecuaciones tiende a cero y la integración nos lleva a una constante de concentración y temperatura respectivamente a través del gránulo catalítico. Estas ctes. pueden sustituirse en la ec. 4.18 para determinar el cambio con el tiempo de "f" y en consecuencia ver el cambio de "a" en la ec. 4.19. Cuando ϕ toma valores elevados, la difusión hacia el interior del gránulo es relativamente lenta, por lo que la reacción se verifica antes de que el reactante se haya difundido completamente.

Por otro lado, se ve en la ec. 4.16 que la concentración decrecerá con la disminución del radio dentro del gránulo. En la ec. 4.17, dependiendo de la magnitud y signo de β la temperatura dentro del gránulo puede incrementarse o bajar con el incremento del radio.

Para ilustrar la solución de las ecs. 4.16 y 4.17 a través de la ec. 4.19 consideremos una esfera de actividad constante y t=0. La solución de 4.16 y 4.17 dan entonces los perfiles de ψ y θ en función del radio ξ, entonces el valor de "f" en un incremento del tiempo puede ser calculado como una función de ξ usando los valores correspondientes de ψ y θ en la ec.4.18, para t=0. La ec.4.19 relaciona a "f" con "a" para dar el perfil de actividad de ξ en el primer incremento del tiempo; de esta manera se puede repetir el procedimiento tomando como límite el tiempo.

Consideremos el factor de efectividad como un parámetro del sistema en el inicio y el estado inactivo.

Esto es:

$$\eta = \frac{-4\,\pi\, r_o^2\, De_f \frac{\partial C_A}{\partial r}(r_o,o)}{(4\,\pi\, r_o^3/3)\,\rho\, S\, R(1,1)} \qquad 4.20$$

$$\eta = -\frac{3}{\phi^2}\frac{\partial \psi}{\partial \xi}(1,o) \qquad 4.21$$

evaluando η para una reacción isotérmica de primer orden y en una esfera.

$$\eta = \frac{3}{\phi^2}(\phi \coth \phi - 1) \qquad 4.22$$

La velocidad de transferencia de masa para la superficie de un catalizador en términos del coeficiente de transferencia de masa Kg es:

$$Kg\,(Cg - C_o) \qquad 4.23$$

y la velocidad de reacción en la superficie en términos de η:

$$\eta\, R(C_o,T_o,t) \qquad 4.24$$

igualando y simplificando se obtiene:

$$\frac{C_o}{Cg} = \frac{1}{1 + \eta\, R(C_o,T_o,t)/KgC_o} \qquad 4.25$$

donde C_g y C_o son la concentración del reactante en el volumen y en la superficie externa del catalizador respectivamente. La transferencia de calor externo se maneja análogamente en términos del coeficiente de transferencia de calor h.

IV.2 DESACTIVACION INTRAPARTICULAR, TIPOS LIMITANTES

Es importante la forma en que varía la velocidad de reacción en proporción a la superficie catalítica envenenada. Experimentalmente se ha visto que esta velocidad se puede reducir de forma muy rápida o de una manera lineal con respecto a la fracción de superficie envenenada. Para explicar este proceso de desactivación, Weeler considera dos tipos de venenos, uno el que se adsorbe fuertemente y otro aquel que necesita muchas colisiones antes de adsorberse. El primer tipo da lugar a un envenenamiento en el exterior del poro y el veneno corre hacia el interior conforme aumenta la cantidad de veneno adsorbido; a este proceso se le ha llamado "envenenamiento de la boca del poro". Durante este proceso el poro se considera dividido en dos zonas, una en la que está totalmente inactiva (en la saturación) por el veneno adsorbido y una zona inicial (no envenenada) activa totalmente. En el segundo tipo, el veneno es distribuido uniformemente a través del gránulo catalítico, de aquí que el proceso es llamado "envenenamiento homogéneo ".

Consideremos el comportamiento de los catalizadores anteriores para reacciones lentas, esto es, módulo de Thiele mucho más pequeño

que la unidad. Si la relación entre la actividad y la fracción de superficie no envenenada es lineal, la actividad es también lineal respecto a la cantidad de veneno adsorbido.

Existe un tercer caso límite que se puede incluir en los 2 casos anteriores de Wheeler; este es el modelo llamado "envenenamiento de núcleo creciente", se interpreta como el veneno que desactiva los poros desde el interior hacia afuera con una frontera bien definida, como el envenenamiento por la boca del poro. El envenenamiento del núcleo sirve como un límite para el comportamiento del envenenamiento en serie.

IV.2.1 ENVENENAMIENTO HOMOGENEO.

Para mostrar cuantitativamente el comportamiento del envenenamiento homogéneo, tomaremos como ejemplo una reacción de primer orden, irreversible y bajo condiciones isotérmicas. Dado un poro de radio r y las condiciones límite de C_{A0} en la boca del poro como se muestra en la Figura 4.2, podemos resolver la ecuación 4.16

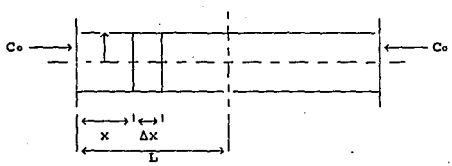


FIG. 4.2 Difusión y reacción en un poro. REFERENCIA 1.

escrita en coordenadas cartesianas con a=1 de la siguiente manera:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \phi^2\psi = 0 \qquad \text{———} \quad 4.26$$

con las siguientes condiciones límite:

$$\psi(0) = 1 \quad , \quad \frac{d\psi(1)}{d\xi} = 0 \qquad \text{———} \quad 4.27$$

donde:

$$\psi = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad , \quad \xi = \frac{x}{L} \quad , \quad \phi = L\left[2k/rD\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{———} \quad 4.28$$

k constante de velocidad de reacción de primer orden.

2/r área superficial por unidad de volumen del poro, es igual a S en la ecuación 4.1 y 4.2.

La solución a la ecuación 4.26 es:

$$\psi = \cosh \phi \ (1-\xi)/\cosh \phi \qquad \text{———} \quad 4.29$$

de la ecuación 4.29 se expresa la reacción de medio poro en términos de ψ, esto es:

$$R_p = (\text{velocidad de medio poro, difusión}) = -\pi r^2 D \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} \qquad \text{———} \quad 4.30$$

$$R_o = (\text{velocidad de medio poro, sin difusión}) = 2 \pi r L k C_o \qquad \text{———} \quad 4.31$$

$$\eta = \text{Factor de efectividad} = \frac{R_p}{R_o} = -\phi^2 \left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)_{\xi=0} \qquad 4.32$$

El factor de efectividad de la derivada de la ec. 4.29 en $\xi=0$ es:

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \qquad 4.33$$

y la velocidad de reacción de medio poro es dada por:

$$R_p(\text{velocidad, no envenenada}) = 2\ \pi\ r\ L\ k\ C_{A0} \qquad 4.34$$

Para el caso de envenenamiento homogéneo, como se ve en la Figura 4.3, podemos usar la misma solución si modificamos la constante de velocidad. Para el caso donde la actividad intrínseca se relaciona con la fracción no envenenada por:

$$a = f \qquad 4.35$$

entonces para la reacción de primer orden la constante de velocidad del catalizador es kf. Sustituyendo en la ecuación 4.28 para ϕ, obtenemos para el caso envenenado:

$$\phi_p = \phi(f)^{1/2} \qquad 4.36$$

ahora obtenemos:

$$\langle a \rangle_p = \frac{\text{velocidad de reacción de part. envenenada}}{\text{velocidad de reacción de part. no envenenada}} \qquad 4.37$$

sustituyendo la ecuación 4.26 en la ecuación 4.30 obtenemos η para el gránulo catalítico envenenado, y se sustituye en 4.31.

$$\langle a \rangle_p = \frac{2\ \pi\ r\ L\ k\ f\ C_{Ao}\{\tanh\ [\phi(f)^{1/2}]\}/\phi(f)^{1/2}}{2\ \pi\ r\ L\ k\ C_{Ao}\ (\tanh\ \phi)/\phi}$$

y simplificando tenemos:

$$\langle a \rangle_p = \frac{(f)^{1/2}\tanh(\phi(f)^{1/2})}{\tanh\ \phi} \qquad \text{———} \quad 4.38$$

Esta solución se ve en la Figura 4.4 curva b para valores grandes de ϕ.

IV.2.2 ENVENENAMIENTO DE LA BOCA DEL PORO.

En el caso de envenenamiento por la boca del poro, usaremos las ecs. 4.26 y 4.27 y sus soluciones, ecs. 4.30 y 4.31, en la zona activa la velocidad de reacción del catalizador es:

$$[\text{velocidad de reacción del cat. envenenado}] = 2\pi rLfk\ C_{Ap}\ \eta_p \quad \text{——} \quad 4.39$$

$$\eta_p = (\tanh\ f\phi)/f\phi \qquad \text{———} \quad 4.40$$

y para el catalizador no envenenado:

$$[\text{veloc. de reacción del cat. no envenenado}] = 2\pi rLk\ C_{Ao}\ \eta_u \quad \text{——} \quad 4.41$$

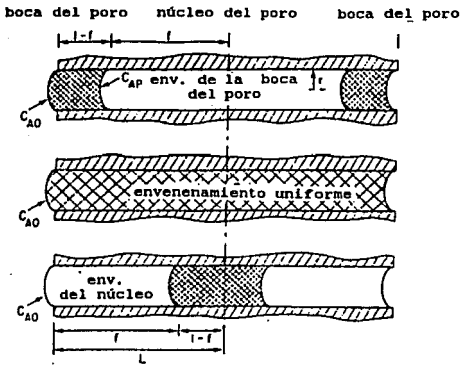


FIGURA 4.3 Tres casos límites de envenenamiento.

TOMADA DE LA REF. 1

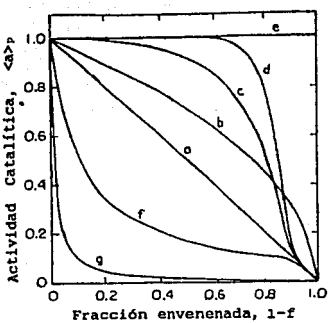


FIGURA 4.4 Caída de la actividad catalítica como función de la cantidad de veneno para diferentes tipos de envenenamiento a. Todos los tipos de envenenamiento, $\phi < 2$; b. Envenenamiento uniforme, $\phi > 2$: c. Envenenamiento del núcleo, $\phi = 3$; d. Envenenamiento del núcleo $\phi = 5$; e. Envenenamiento del núcleo $\phi > 5$; f. Envenenamiento de la boca del poro, $\phi = 10$; g. Envenenamiento de la boca del poro, $\phi = 100$.

TOMADA DE LA REF. 1

$$\eta_u = (\tanh \phi)/\phi \qquad 4.42$$

combinando 4.39 y 4.41

$$\langle a \rangle_p = \left(\frac{C_{Ap}}{C_{Ao}}\right)\left(\frac{\tanh(f\phi)}{\tanh \phi}\right) \qquad 4.43$$

La relación C_{Ap}/C_{Ao} se obtiene de la continuidad en el punto $(1-f)L$, esto es, la caída de la velocidad de difusión a través de la boca del poro envenenado es igual a la velocidad de reacción en la parte del poro que permanece sin envenenar, estos término son respectivamente:

$$\pi r^2 D_{ef} \frac{C_{Ao}-C_{Ap}}{L(1-f)} = 2 \pi r L f k C_{Ap} \frac{\tanh(f\phi)}{f\phi} \qquad 4.44$$

resolviendo la ecuación 4.44 para C_{Ap}/C_{Ao} obtenemos:

$$\frac{C_{Ap}}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + (1-f)\phi \tanh(f\phi)} \qquad 4.45$$

El resultado final combinando 4.43 y 4.45.

$$\langle a \rangle_p = \frac{1}{1 + (1-f)\phi \tanh(f\phi)} \frac{\tanh(f\phi)}{\tanh \phi} \qquad 4.46$$

Las curvas f y g en la Fig 4.4 representan a esta ecuación para valores de ϕ=10 y 100 respectivamente.

IV.2.3 ENVENENAMIENTO DE NUCLEO CRECIENTE.

El último caso a considerar es el envenenamiento a partir del núcleo catalítico. El tratamiento es similar y el resultado al que se llega es el siguiente:

$$\langle a \rangle_p = \frac{2\ \pi\ r\ L\ f\ k\ C_{A0}\ [\tanh(f\phi)]/f\phi}{2\ \pi\ r\ L\ k\ C_{A0}\ (\tanh\ \phi)/\phi} \qquad 4.47$$

que se reduce a:

$$\langle a \rangle_p = \frac{\tanh(f\phi)}{\tanh\ \phi} \qquad 4.48$$

De acuerdo a esta ecuación para valores grandes de ϕ la actividad del gránulo catalítico no cambia. Esto significa que no pueden penetrar en la región, y no es importante en términos de toda la velocidad de reacción si esta parte esta activa o inactiva. Como se muestra en la Figura 4.4 en las curvas c y d para ϕ=3 y 5 respectivamente, ϕ decrece y la actividad decrece lentamente con la cantidad de veneno.

C A P I T U L O V

V E N E N O S C O M U N E S
D E
C A T A L I Z A D O R E S S O L I D O S

V.1 TABLA DE CATALIZADORES SOLIDOS ENVENENADOS

A continuación se presenta una tabla de catalizadores sólidos envenenados, en esta tabla, he tratado de reunir la mayor parte de información que se ha reportado para sistemas catalíticos heterogéneos, en los cuales, de alguna manera se ha comprobado que disminuye su actividad catalítica, debido a un envenenamiento.

En la primera columna se presenta el(los) catalizador(es), algunos de ellos soportados.

En la segunda columna se enlistan los elementos que son venenos en el modelo de reacción referido.

En la tercera columna se indican las condiciones bajo las cuales se envenena el(los) catalizador(es).

Por último en la cuarta columna se indican la(s) referencia(s) de la(s) cual(es) se obtuvieron estos datos, por si se desea obtener una información más amplia de algún sistema en especial.

TABLA 5.1 CATALIZADORES SOLIDOS ENVENENADOS.

CATALIZADOR-SOPORTE	VENENOS	REACCION	REF.
Ag,Au,Cu	H_2S,H_2P,tioles anillos insat. con heteroátomos.	Hidrogenación a temp. moderadas.	1
Ag	etano, CH_4, S	Oxidación de etileno.	2
Al_2O_3-SiO_2	$BuNH_3$,$PHNMe_2$,$HNEt_2$ Piridina,piperidina o quinoleina.	Deshidratación de MeOH.	6
Al_2O_3-SiO_2	Bases org.,hidrocarburos,metales pesados,agua.	Cracking de hidrocarburos	2,7
Al_2O_3-SiO_2	NaOH	Qimisorción de piridina.	10
Al_2O_3-SiO_2	NaOH,n-butilamina	Cracking de cumeno,dehidratación de MeOH,metilación de metilanilina.	16
Al_2O_3	KOH	Adsorción de piridina.	9
γ-Al_2O_3	CO_2	Recuperación de S a partir de $COS+SO_2$.	8

Al_2O_3	$SO_4^=$, NO_3^-, S, C	Proceso CLAUS, recuperación de S.	*11,12*
BASF K3-10	H_2S	Est. de la actividad catalítica del cat. dependiendo del grado de env.	*13*
Co	NH_3, S, Se, Te, P	Hidrocracking.	*2*
CeNa 13X Zeolita.	NH_3	Est. de Termodesorción y cinética de reacción sobre el cat. parcialmente envenenado.	*14*
$Co-Mo/Al_2O_3$	As	Hidrodesulfuración.	*15*
Co y sulfuros de Mo.	Asfaltenos, N, V, comp. de Ni.	Hidrotratam. de residuos de petróleo.	*2*
Co_2O_3-CuO	S	Conversión de CO a CH_4.	*80*
Cu-Mg	$H_2O(g)$	Hidrogenación de C_2H_4.	*17*
Cu-ZnO	S(H_2S, SO_2, CS_2, EtSH, tiofeno).	Conversión de CO a CH_4.	*18*
$Cu-Cr/Al_2O_3$	S	Oxidación de hidrocarburos.	*19*

$CuO-ZnO-Cr_2O_3$	H_2S, SO_2, C_2H_2	Conversión de CO a CH_4.	20
Cu,Fe.	S	Estudio de la act. del cat. en la síntesis de metanol y Fischer-Tropsch	21
$Cu, CuO, Al_2O_3, Cr_2O_3$.	Cl,S	Conversión de CO a CH_4.	22
Cu-Cr-Mn	H_2S	Adsorción de H_2S sobre el catalizador.	23
Fe	C_2H_4, Bi, Se, Te, P, H_2O.	Reacciones de hidrogenación.	2
Fe	VSO_4, Bi	Reacciones de oxidación.	2
Fe	O_2, H_2O, CO, S	Síntesis de amoniaco.	2,25,27, 79,77
Fe, Fe-Al_2O_3 (promotor)	H_2S	Síntesis de amoniaco.	24
$Fe_2O_3-Cr_2O_4$	H_2S	Estudio de la actividad del catalizador env.	26
Ir	CsCl	Grafitización de C(el veneno sirve para monitorear).	74

$LaNi_5$	H_2S, SO_2, CS_2	Estudio de env. y regeneración de la superficie del cat. en reacciones con hidrógeno.	28
$Mo-Al_2O_3$	piridina	Desulfuración de benzotiofeno.	29
Ni	H_2S	Reformación de vapores de metano, nafta. Quimisorción de H_2.	2,32
Ni(111)	S(tiofeno, H_2S)	Quimisorción de CO.	35
Ni(100)	Cl, S, P	Ads. y des. de CO y H_2 sobre el Ni(100) envenenado.	38
Ni(100)	S, C	Est. de envenenamiento de la superficie del cat.	39
NiO	CO	Oxidación.	1
Ni/kieselguhr	tiofeno	Hidrogenación de C_6H_6.	30
Ni/Al_2O_3	tiofeno	Hidrogenación de C_6H_6	31
Ni/SiO_2	H_2S	Quimisorción de CO, H_2, benceno y acetileno sobre el catalizador.	33

Ni/SiO_2	H_2S	Adsorción de CO.	36
Ni/Al_2O_3	S	Adsorción de H_2 y CO.	40
Ni-Raney	H_2S,CO	Adsorción de H_2.	34
Ni,PL,Cu	comp. S,Se,Te,P, As,Zn,Hg,haluros Pb,NH_3,C_2H_2,Fe_2O_3	Deshidrogenación e hidrogenación.	2
Ni,Co,Fe	H_2S,COS,As,HCl	Hidrog. de CO de los gases derivados del C.	2
Ni-Cu,Ni	H	Recombinación de hidrog. atómico.	37
Ni,Rh,Ru soportados	H_2S	Conv. de CO a metano.	87
Pd	Na Mercaptobenzotiazol.	En la electrodepositación del metal se destruye su capacidad catalítica.	42
Pd	S	Ads. de CO, adsorción y descomposición de NO.	44
Pd	S	Adsorción de H_2.	43,45

$LaNi_5$	H_2S, SO_2, CS_2	Estudio de env. y regeneración de la superficie del cat. en reacciones con hidrógeno.	28
$Mo-Al_2O_3$	piridina	Desulfuración de benzotiofeno.	29
Ni	H_2S	Reformación de vapores de metano, nafta. Quimisorción de H_2.	2,32
Ni(111)	S(tiofeno, H_2S)	Quimisorción de CO.	35
Ni(100)	Cl, S, P	Ads. y des. de CO y H_2 sobre el Ni(100) envenenado.	38
Ni(100)	S, C	Est. de envenenamiento de la superficie del cat.	39
NiO	CO	Oxidación.	1
Ni/kieselguhr	tiofeno	Hidrogenación de C_6H_6.	30
Ni/Al_2O_3	tiofeno	Hidrogenación de C_6H_6	31
Ni/SiO_2	H_2S	Quimisorción de CO, H_2, benceno y acetileno sobre el catalizador.	33

Ni/SiO_2	H_2S	Adsorción de CO.	36
Ni/Al_2O_3	S	Adsorción de H_2 y CO.	40
Ni-Raney	H_2S,CO	Adsorción de H_2.	34
Ni,PL,Cu	comp. S,Se,Te,P, As,Zn,Hg,haluros Pb,NH_3,C_2H_2,Fe_2O_3	Deshidrogenación e hidrogenación.	2
Ni,Co,Fe	H_2S,COS,As,HCl	Hidrog. de CO de los gases derivados del C.	2
Ni-Cu,Ni	H	Recombinación de hidrog. atómico.	37
Ni,Rh,Ru soportados	H_2S	Conv. de CO a metano.	87
Pd	Na Mercaptobenzotiazol.	En la electrodepositación del metal se destruye su capacidad catalítica.	42
Pd	S	Ads. de CO, adsorción y descomposición de NO.	44
Pd	S	Adsorción de H_2.	43,45

Pt/Al_2O_3	P	Motor catalítico.	66
Pt/Al_2O_3 y WO_3	H_2O	Reacc. de desc. de butano a C_3 y C_8.	92
Pt/Al_2O_3	Et_4Pb, BF_3, S, NH_3, H_2S, SO_2, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, 1-propanotiol, piridina tiofeno.	Estudios de actividad y selectividad en varias reacciones.	59
$Pt/\eta-Al_2O_3$	ciclopropano y C_3H_8.	Hidrogenólisis de ciclopropano.	51,54
Pt, Cr-Ni (capa de Pt), Pt/SiO_2 $Pt/\alpha-Al_2O_3$, y $Pt/\gamma-Al_2O_3$.	P, Pb, Zn y sus óxidos.	Oxidación de etano.	61
Pt-Rh	Pb, S	En motor catalítico.	60
Pt/Al_2O_3, Ag/Al_2O_3, Cu y Ag (promotores)	Cl, S	Est. de env. y promoción (oxidación de CO, etileno y epoxidación de etileno)	62
$Pt-Re/Al_2O_3$	ciclohexano y ciclohexeno.	Deshidrogenación de ciclohexano y ciclohexeno a benceno.	76
Pt, Pd	Pb, P, Zn	Oxidación de CO e hidroc. en motores catalíticos.	2

Pt,Pd,Ru,Rh, Rh-Os,Os	Hg,S,Pb	Est. de envenenamiento y regeneración de los cat.	58
Rh/SiO_2	Hg	Hidrog. e isomerización de 1-buteno.	91
$Pt_{78}Ni_{22}$	S	Quimisorción de benceno y CO.	67
Ru	Hg,As	Ads. de hidrógeno.	68
Re_2O_7/Al_2O_3	NO	Reacción de metátesis.	69
V	F(HF,SiF_4)	Producción de H_2SO_4.	70
Oxido de V	As	Reacciones de oxidación.	2
Y zeolitas de tierras raras.	NH_3	Ads. de NH_3, cracking de isooctano.	71
ZSM-5	piridina	Conversión de MeOH.	72

Pd	CS_2	Ads. para estudio de sitios activos del cat.	47
Pd, Pd/grafito	Sn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}	Est. de envenenamiento de la sup. de estos cat.	46
Pd-C o Pd/Al_2O_3	———	Prep. de ciclohexanona y oxima de ciclohexanona.	47
Pd/C	Cl, S, I	Hidrogenación de ciclohexano.	75
Pd/Al_2O_3	$SO_4^=$	Hidrogenólisis de ciclopentano.	49
Pd/mica	C	Adsorción y desorción de CO, oxidación de CO.	50
Pd, Pt, Ni (portadores: zeolita Y, mordenita, clinotilitolita)	S	Hidrogenación de 1-hexeno.	48
Pd y Pt soportados.	CO, S	Hidrogenólisis de ciclopropano.	1
Pt	CO	Conversión de CO_2 a CO.	53

PL	P,Pb	Oxidación de hidroc., CO y en control de gases de deshecho.	*56*
PL(100)	S	Disociación de H_2S, ads. y des. de CO, ads. y deshidrogenación de benceno y acetileno, reducción de NO con CO, disociación y descomposición de NO.	*57*
PL(111)	S	Adsorción de CO.	*73,81*
PL	As	Reacciones de hidrog.	*3,52*
PL	CO	Reacción de hidrogenación orto-para.	*55*
PL/soporte	CS_2,COS,CO,H_2S, SO_2,tiofeno.	Hidrogenación catalítica de C_3H_6,propileno,butileno,ciclohexeno y benceno de la mezclas H-D.	*63*
PL/Al_2O_3	Pb	Estudios de difusividad. Oxidación de C_3H_8.	*64,78*
PL/Al_2O_3	S,$SO_4^=$,SO_2,H_2S	Hidrogenólisis de ciclopentano,hidrogenación de benceno e intercambio D-benceno.	*65*

Pt/Al_2O_3	P	Motor catalítico.	66
Pt/Al_2O_3 y WO_3	H_2O	Reacc. de desc. de butano a C_3 y C_8.	92
Pt/Al_2O_3	Et_4Pb, BF_3, S, NH_3, H_2S, SO_2, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, 1-propanotiol, piridina tiofeno.	Estudios de actividad y selectividad en varias reacciones.	59
$Pt/\eta-Al_2O_3$	ciclopropano y C_3H_8.	Hidrogenólisis de ciclopropano.	51,54
Pt, Cr-Ni (capa de Pt), Pt/SiO_2 $Pt/\alpha-Al_2O_3$, y $Pt/\gamma-Al_2O_3$.	P, Pb, Zn y sus óxidos.	Oxidación de etano.	61
Pt-Rh	Pb, S	En motor catalítico.	60
Pt/Al_2O_3, Ag/Al_2O_3, Cu y Ag (promotores)	Cl, S	Est. de env. y promoción (oxidación de CO, etileno y epoxidación de etileno)	62
$Pt-Re/Al_2O_3$	ciclohexano y ciclohexeno.	Deshidrogenación de ciclohexano y ciclohexeno a benceno.	76
Pt, Pd	Pb, P, Zn	Oxidación de CO e hidroc. en motores catalíticos.	2

Pt,Pd,Ru,Rh, Rh-Os,Os	Hg,S,Pb	Est. de envenenamiento y regeneración de los cat.	58
Rh/SiO_2	Hg	Hidrog. e isomerización de 1-buteno.	91
$Pt_{78}Ni_{22}$	S	Quimisorción de benceno y CO.	67
Ru	Hg,As	Ads. de hidrógeno.	68
Re_2O_7/Al_2O_3	NO	Reacción de metátesis.	69
V	F(HF,SiF_4)	Producción de H_2SO_4.	70
Oxido de V	As	Reacciones de oxidación.	2
Y zeolitas de tierras raras.	NH_3	Ads. de NH_3, cracking de isooctano.	71
ZSM-5	piridina	Conversión de MeOH.	72

V.2 ASPECTOS INTERESANTES DE ALGUNOS CATALIZADORES ENVENENADOS.

Con el fin de tener información, que sirva como base, en la aproximación de un posible modelo matemático que nos describa el comportamiento del envenenamiento que se lleva a cabo en diferentes sistemas catalíticos heterogéneos, a continuación se muestran algunos ejemplos de catalizadores que de alguna manera, muestran características importantes en reacciones catalíticas heterogéneas, y que son envenenadas durante la reacción. Para sintetizar la información que proporciona el autor, en cada trabajo se tratará de cubrir los siguientes puntos:

a) *Reacción*: La Reacción en la que se usa dicho catalizador.

b) *Catalizador*: Catalizador que se utilizó.

c) *Condiciones de operación*: Condiciones de reacción y/o envenenamiento en que se trabajó, como temperatura presión, composición etc.; esta información a veces resulta incompleta, ya que no siempre se reportan todos los detalles.

d) *Venenos*: Los elementos y/o compuestos químicos que envenenan al catalizador y muchas veces inhiben la reacción.

e) *Hipótesis de envenenamiento*: En este punto damos un pequeño resúmen del análisis hecho por el autor de los resultados de sus experimentos.

f) *Modelo de envenenamiento*: Aquí tratamos de mostrar, el modelo matemático que ejemplifique el tipo de envenenamiento que está ocurriendo, desafortunadamente no todos los autores se enfocan en este aspecto, por lo tanto, analizando la información que

proporciona el artículo y en base a lo establecido en los capítulos III y IV he supuesto un posible modelo matemático que describa el proceso de envenenamiento catalítico que está ocurriendo, en este caso se distinguirá por medio de un asterisco(*).

g) *Referencia*: Son los datos bibliográficos del material referido.

a) *Reacción:* DESHIDRATACION DE MeOH

b) *Catalizador:* SiO_2-Al_2O_3

c) *Condiciones de operación:*

Esta reacción se lleva a cabo a 230 °C, en un reactor catalítico de lecho fijo y sobre varias composiciones de sílica-alúmina como catalizador.

d) *Venenos:*

$BuNH_2$, $PHNMe_2$, $HNEt_2$, pirrol, piridina, piperidina o quinolsina.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

Los estudios de la reacción en condiciones isotérmicas contaminando con un veneno diferente cada vez, mostraron que al principio ocurre un rápido decremento de la actividad, después la desactivación es más lenta y finalmente se alcanza una residual actividad final, la cual es diferente para cada veneno. El envenenamiento del catalizador depende de la basicidad, volatilidad, descomposición y polimerización del veneno en el catalizador.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

f) *Modelo de envenenamiento:*

La mayoría de las superficies catalíticamente activas se envenenaron en forma homogénea (no hubo envenenamiento preferencial o localizado).

g) *Referencia: 6*

a) *Reacción:* RECUPERACION DE AZUFRE.

Recuperación de azufre a partir COS proveniente de los gases no convertidos de las plantas que usan el proceso Claus modificado, la reacción es: $2\ COS + SO_2 \rightleftharpoons (3/x)\ S_x + 2\ CO_2$

b) *Catalizador:*

γ-Al_2O_3

c) *Condiciones de operación:*

Los reactivos son, COS, SO_2 y N_2, el N_2 como diluyente; se usó un reactor de lecho-diferencial con recirculación; las purezas de los reactivos fueron, 99.60%, 99.98% y 99.96% respectivamente. Los gases (COS y N_2) se secaron sobre $CaSO_4$ anhídro y el SO_2 en sílica gel.

La γ-alúmina utilizada tiene la composición siguiente:

Al_2O_3 —	93.60 %	TiO_2 —	0.002 %
Fe_2O_3 —	0.02 %	Na_2O —	0.3 %
SiO_2 —	0.02 %	Pérdidas por ignición —	6.0 %

La alúmina se trató previamente en el reactor por medio de un calentamiento a 533 °K durante 24 hrs en atmósfera de N_2. El

mecanismo de la reacción se estudio por espectrocopía en el infrarrojo. Después que se comprobó una disminución en la actividad catalítica, el reactor se purgó con N_2 a 558 °K para regenerar el catalizador, y se observó que la actividad disminuyó permanentemente en un 10 %.

d) *Venenos:* CO_2

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

Un primer experimento se llevó a cabo a 523 °K, y con intervalo de 6 min se analizó la conversión de COS, la cual al transcurrir los primeros 6 min de operación fue de 56.55 %, después la conversión fue cayendo y al cabo de 1 hora cayó totalmente.

Después se realizó otro experimento en este caso para reducir el posible ensuciamiento por la condensación de vapores de S se realizó a 558 °K, pero al cabo de $1^1/2$ hrs la conversión de COS cayó casi totalmente, lo que indica que en este caso el S no es el que envenena al catalizador; para comprobarlo se realizó la reacción de $H_2S + SO_2$ y el catalizador permaneció activo.

Para evaluar la superficie de la γ-alúmina se consideran 3 tipos de sitios, estos son: iones aluminio, iones óxidos y grupos hidroxilo.

Se comprobó que el CO_2 envenena al catalizador; cuando se pretrató la γ-alúmina con una corriente de 1 % de CO_2 y 99 % de N_2 a 511 °K por 1 h, y al ponerla después en condiciones de reacción con otra corriente de 4% de COS y 2 % de SO_2, no se observó conversión alguna de COS. Un posible mecanismo pudiera ser que el SO_2 se adsorbe sobre los sitios OH y el COS sobre los sitios Al, en

los cuales el CO_2 se adsorbe impidiendo la adsorción de COS y de esta manera envenena el catalizador por vía de una quimisorción irreversible.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Núcleo creciente.

Se propone este modelo debido a que es un veneno producto de reacción y es probable que este provocando un envenenamiento desde el centro de la pastilla catalítica.

g) *Referencia:* 8

a) *Reacción:* QUIMISORCION DE PIRIDINA

Quimisorción de piridina sobre sílica-alúmina envenenada.

b) *Catalizador:*

Silica-Alúmina

c) *Condiciones de operación:*

El estudio fue analizado por espectroscopía en el infrarrojo.

d) *Venenos:*

NaOH

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

Para envenenar las propiedades ácidas del catalizador se impregnó con NaOH como veneno y posteriormente se quimisorbió piridina, esto con el fin de ver el tipo, fuerza y cantidad de sitios ácidos. Se encontró que la mayoría de los sitios ácidos, y su fuerza fueron del tipo Lewis. La impregnación con NaOH afectó a ambos sitios (Bronsted y Lewis). Un incremento de NaOH eliminó los sitios ácidos de Bronsted de fuerza media y hubo una significante reducción de los sitios ácidos de Lewis alrededor del rango de

acidez. Siempre que se expuso al catalizador sólo con piridina la unión de Lewis fue retenida en la superficie a 400 °C pero el ión fue eliminado a 300 °C. Cuando el catalizador con NaOH se expuso a piridina resultó una nueva banda la cual se atribuye a piridina asociada con iones Na en la superficie.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Envenenamiento Homogéneo

En este caso se usa un catalizador (Al_2O_3) que se ha comprobado tiene sitios ácidos. El veneno es una base fuerte por lo que puede envenenar a todos sitios ácidos del catalizador. Para que la reacción se lleve a cabo se necesitan sitios ácidos con cierta fuerza de acidez, los cuales puden haber sido envenenados por NaOH; por lo tanto, aunque quedaran sitios activos, no son los que necesitan los reactantes para quimisorberse y el resultado de la desactivación catalítica bajo estas condiciones puede ser de tipo homogéneo.

g) *Referencia: 10*

a) *Reacción:* CRAKING DE CUMENO, DESHIDRATACION DE MeOH, METILACION DE METILANILINA.

b) *Catalizador:*

Sílica-Alúmina (13% de Alúmina)

c) *Condiciones de operación:*

Los catalizadores que se envenenaron con NaOH, se impregnaron con soluciones en las que se varió la concentración de NaOH (0-5)N y un 5 % de exceso, se dejó en esta solución 24 hrs y después se secó. El catalizador fue activado por 4 hrs en el reactor a 500±2°C

con vapor de aire seco y enfriado a la temperatura de reacción con N_2.

La temperatura de reacción para el cracking de cumeno (r_1) fue 350 ± 1 °C, para deshidratación de metanol (r_2) 230 ± 1 °C. Para minimizar la solubilidad del gas efluente, el condensador se mantuvo a 70 °C para r_1 y 55 °C para r_2.

La determinación de la actividad para el catalizador envenenado con NaOH se llevó a cabo 40 min después que empezó la reacción. Para el envenenamiento con n-butilamina, las reacciones 1 y 2 se llevaron a cabo después de cada pulso de veneno, cuando la actividad se mantuvo constante. Para todas las reacciones se manejó un tiempo de residencia W/F = 0.3 g de cat/ml de alim/h.

d) *Venenos:*

NaOH y n-butilamina.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

El envenenamiento con NaOH es diferente al que se produce por adsorción de vapores de n-butilamina. En el caso de NaOH penetra primero en los sitios fuertemente ácidos, debilitándolos y después en los más débiles hasta neutralizar totalmente. Con n-butilamina sólo se destruyen los sitios fuertemente ácidos y los débiles permanecen inalterables, estas diferencias pueden deberse a los diferentes métodos de adición ya que el NaOH adicionado permanece sobre todo el catalizador y posiblemente el vapor de n-butilamina aplicado en pulsos no sea adsorbido. Para ambos tipos de envenenamiento la actividad se modifica de acuerdo a la acidez y fuerza de los sitios ácidos requeridos para cada reacción, acidez

que es relativa a la basicidad de los reactivos. Una cantidad pequeña de veneno modifica en forma diferente la actividad de las tres reacciones, aunque para cada reacción todos los sitios activos tienen la misma actividad. Así, para el envenenamiento con NaOH la actividad para cracking de cumeno sigue la variación de la acidez más fuerte que el 72 % de H_2SO_4. La actividad para la deshidratación de metanol caé más rápido que la acidez más fuerte que el 90 %, esto quiere decir que requiere sitios ácidos más fuertes. La actividad para metilación caé de una manera similar a la acidez total más fuerte que $3x10^{-4}$ % de H_2SO_4. Esto se explica tomando en cuenta la basicidad de los reactivos; metilanilina es una base fuerte y se adsorberá en todos los sitios ácidos (débiles o fuertes), cumeno es menos básico y requiere sitios más fuertes que el 72 % de H_2SO_4 y metanol que es base muy débil se adsorberá en un estado activado sólo con sitios fuertemente ácidos. Así una sílica-alúmina con acidez total alta será fuerte o débil de acuerdo a la basicidad de los reactivos . La eliminación de la acidez con n-butilamina a la temperatura de reacción es altamente selectiva y el decremento de la actividad durante el envenenamiento sigue la caída de la acidez (> 72 %).

r) Modelo de envenenamiento: (*) Envenenamiento Homogéneo.

Es probable que en este caso, también se lleva a cabo un envenenamiento en los sitios ácidos del catalizador, envenenando principalmente los sitios que tienen la fuerza de acidez necesaria para que se puedan quimisorber los reactantes. Por lo tanto la actividad catalítica posiblemente caerá cuando se envenenen todos

los sitios catalíticamente activos para los reactantes.

g) *Referencia: 16*

a) *Reacción:* CONVERSION DE CO A CH_4.

b) *Catalizador:*

Cu-ZnO

c) *Condiciones de operación:*

La reacción se llevó a cabo a la temperatura de 155-230 °C y H_2O-CO de 2:0.

d) *Venenos:*

H_2S, SO_2, CS_2, ETSH, tiofeno.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

El catalizador Cu-ZnO fue envenenado irreversiblemente por varios compuestos de S y la actividad no puede ser reestablecida por flujo de aire. La cantidad de moles necesarias para envenenar completamente el catalizador es igual a las moles del metal (Cu y Zn) en el catalizador. En cuanto al tipo de veneno el envenenamiento aumenta en el orden siguiente: H_2S, SO_2, CS_2, ETSH y tiofeno. El H_2S es un veneno no selectivo (se adsorbe indistintamente en todos los sitios activos), mientras que los otros son selectivos.

Para la misma reacción, pero envenenando con H_2S, SO_2, C_2H_2, se encontró que la actividad del catalizador CuO-ZnO-CrO_3 decrece: 1) Aumentando la concentración de venenos en el gas (CO - H_2S), 2) Disminuyendo la temperatura de reacción y 3) Disminuyendo el contenido de CuO en el catalizador.

A concentraciones altas de veneno (5 %) el efecto de envenenamiento aumenta en el orden siguiente H_2S < SO_2 < C_2H_2. Particularmente, para CO-H_2S la resistencia del catalizador a envenenarse aumenta conforme aumenta la temperatura en el rango 150-300 °C.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Env. de la Boca del Poro.

Se propone este modelo ya que se puede pensar que ocurre este envenenamiento por la interacción que tiene el S (elemento tóxico) hacia los orbitales *d* del metal en este caso Cu. Al formarse una capa en la superficie, por factores geométricos impide la adsorción de los reactantes o impide la reacción por aislamiento de los mismos; por esto se puede decir que ocurre un envenenamiento en la boca del poro.

g) *Referencia: 18*

a) *Reacción:* SINTESIS DE AMONIACO.

b) *Catalizador:*

Fe y Fe con Al_2O_3 como promotor.

c) *Condiciones de operación:*

Se usaron temperaturas elevadas de 350-400 °C y las concentracion de H_2S más alta que la concentración de equilibrio para la formación de FeS.

d) *Venenos:*

H_2S

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

En este caso se observó que una superficie cubierta de

0.2 mg S/m^2, es casi suficiente para la completa desactivación del catalizador. Para bajas concentraciones y temperaturas elevadas se formó una monocapa de 0.4-0.5 mg S/m^2 en la superficie del catalizador lo cual es casi suficiente para la completa inactividad de éste. La capa formada de S no pudo ser reducida por síntesis de gas (N_2:H_2=1:3) a temperaturas ≤ 620 °C. Por otro lado, con sólo un envenenamiento parcial se favorece el sinterizado en el catalizador.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Env. de la Boca del Poro.

En el proceso, participa un metal con orbitales *d* disponibles y el S es un elemento tóxico que puede estar interaccionando con los orbitales de la superficie del metal, y de esta manera desactivarlo tanto por factores geométricos como electrónicos.

g) *Referencia:* 24

a) *Reacción:* REACCIONES CON HIDROGENO.

b) *Catalizador:*

$LaNi_5$

c) *Condiciones de operación:* ————

d) *Venenos:*

H_2S, SO_2, CS_2.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

El estudio se llevó a cabo en reacciones con hidrógeno y con impurezas de H_2S, SO_2, CS_2. El catalizador se envenenó con H_2S produciendo compuestos como La_2S_3 y NiS. Para SO_2 y CS_2 el envenenamiento envuelve quimisorción y fisisorción respectivamente.

Las propiedades catalíticas de la superficie del Ni sobre $LaNi_5$ muestran cambios en el espectro. Un método para regenerar con H_2 puro es efectivo para las muestras envenenadas por SO_2 y CS_2 pero no para H_2S.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Env. de la Boca del Poro.

En este caso puede que el catalizador se esté desactivando en iguales circunstancias que el caso anterior, ya que se trata de metales con orbitales *d* disponibles y los venenos son compuestos que contienen S en una forma no acorazada, y por lo tanto puede interaccionar con los metales para formar otros compuestos.

g) *Referencia: 28*

a) *Reacción:* DESULFURIZACION DE BENZOTIOFENO.

b) *Catalizador:* $Mo-Al_2O_3$

c) *Condiciones de operación:*

El experimento se llevó a cabo en un reactor de flujo agitado con microbalanza el catalizador fue presulfurado por 2 hrs a 400°C con una mezcla H_2S de 8 % de H_2S. Una solución de benzotiofeno y heptano fue inyectada en el reactor. La piridina fue introducida y el curso del envenenamiento fue monitoreado por cromatografía.

d) *Venenos:* piridina.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

El estudio fue hecho con el fin de evaluar la concentración de sitios activos vacantes del catalizador sulfurado, en la desulfurización de benzotiofeno. En dicha reacción se obtuvo una mayor cantidad de etilenbenceno y una cantidad de benceno, tolueno,

estireno y dihidrobenzotiofeno.

Una relación lineal resultó del incremento de la concentración de piridina y el peso del catalizador, además de un decremento en la actividad catalítica. Cuando se remueve la piridina del vapor reaccionante, ni la actividad ni el peso del catalizador regresan a su estado original, esto indica un envenenamiento permanente en algunos sitios. Es evidente que piridina se adsorbe sobre sitios activos desulfurados, los resultados dan una relación de 0.24 moléculas de piridina por átomo de molibdeno, el valor concuerda con los aniones vacantes medidos por diferentes métodos para la reacción de tiofeno en $Mo-Al_2O_3$.

Existe desconfianza en la linearidad de los resultados ya que esto es cierto en un catalizador con soporte ácido y un veneno básico. Es por eso que se esperaría una contribución muy significante del soporte.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Envenenamiento Homogéneo.

Ya que resulta una relación lineal de envenenamiento entre el catalizador y la piridina, se puede pensar que el envenenamiento es homogéneo. Aunque el Mo tiene orbitales *d* disponibles para reaccionar con piridina, es muy probable que en el envenenamiento esten participando también los sitios ácidos de la alúmina, los cuales contribuyen para que el envenenamiento sea de esta forma.

g) *Referencia: 29*

a) *Reacción:* QUIMISORCION DE CO.

b) *Catalizador:*

Ni

c) *Condiciones de operación:*

El sistema usado fue flujo en microbalanza. El catalizador es regenerado por flujo de hidrógeno atm. a 600 °C por 50 h.

d) *Venenos:*

H_2S y tiofeno.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

Se estudio el área de Ni por quimisorción de CO a T < -72 °C para evitar la formación de carbonilos. La quimiorción de CO sobre Ni no es perturbada por la capa preadsorbida de H_2S cuando la cubierta es < 0.4, pero cuando excede este valor la afecta. La relación S/Ni es 0.53 al pasar 10 vol./min de H_2S en vapor de H_2 a 300 °C (y 500 °C).

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Env de la Boca del Poro.

En este caso quizá se esté formando una estructura c(2x2) en la superficie del Ni que impide la adsorción de CO. Esto puede ser, ya que los resultados muestran que la adsorción de CO es afectada, cuando la capa preadsorbida de H_2S es mayor de 0.4; esta capa preadsorbida es suficiente para formar la estructura c(2x2) y bloquear la superficie.

g) *Referencia:* *35*

a) *Reacción:* HIDROGENACION DE BENCENO.

b) *Catalizador:*

Ni/Kieselguhr

c) *Condiciones de operación:*

El experimento se llevó a cabo en un reactor con una temperatura de alimentación en el rango de 50-188 °C con una velocidad de flujo de 3 y 6 ℓ/min en la entrada del reactor.

d) *Venenos:*

Tiofeno.

e) *Hipótesis de envenenamiento:* ————

f) *Modelo de envenenamiento:*

Representativa de las reacciones catalíticas exotérmicas con envenenamiento irreversible, se encontró que cuando la velocidad de adsorción del veneno sobre los sitios catalíticos es lenta con respecto a la difusión intraparticular, la desactivación, será uniforme, pero si la adsorción es rápida, la actividad será no uniforme, formandose una zona del catalizador completamente desactivada en el exterior y moviendose hacia el centro en función del tiempo, esto indica un envenenamiento fuerte e irreversible bajo las condiciones aquí empleadas. Por lo tanto si sólo requiere información global de actividad-tiempo y no se desea información detallada de actividad y gradientes térmicos en estado estable y transitivo se puede decir que esta reacción obedece un comportamiento similar al modelo de corteza progresiva (envenenamiento de la boca del poro según Wheeler).

g) *Referencia: 30*

a) *Reacción:* ADSORCION Y DESORCION DE CO Y H_2.

b) *Catalizador:*

Ni(100)

c) *Condiciones de operación:*

Los experimentos se llevaron a cabo en una cámara de alto vacío (UHV). Los resultados de los experimentos fueron estudiados por desorción a temperatura programada (TPD) a una velocidad de calentamiento de - 15 °C/s, difracción electrónica a baja energía (LEED) y espectroscopía de barrido electrónico (AES). La temperatura de adsorción fue 80 °K.

d) *Venenos:*

Cl, S, P por compuestos de H_2S, H_3P y Cl por exposición del cristal Cl_2.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

Los resultados muestran que la estructura que envuelve la adsorción Ni-S y Ni-Cl es p(2x2) y c(2x2) (0.25 y 0.5 de monocapa respectivamente). En el caso del fósforo no se distingue ninguna estructura ordenada y el trazo por LEED desaparece para cubiertas altas de fósforo esto indica la formación de fases amorfas o aisladas.

Los efectos de estos átomos sobre la adsorción de CO y H_2 generalmente se incrementa conforme aumenta la electronegatividad de los átomos preadsorbidos (2.1, 2.5 y 3.0 para P, S, y Cl resp.), es decir cuando se incrementa la cubierta de veneno disminuye la cantidad de H_2 y CO adsorbido.

Se ha usado la relación $S=S_o(1-4\theta)$ para CO y $S=S_o(1-4\theta)^2$ para

adsorción de hidrógeno (para ver la dependencia del coeficiente de superficie con cubierta de CO o H_2 sobre la función de precubierta de aditivo) estas funciones muestran que a bajas precubiertas de Cl y S el efecto es más fuerte que este simple modelo de sitio bloqueado. Esta rápida caída puede predecirse, por el rango de interacción electrónica con los átomos preadsorbidos y la capa adicional de CO, el estado de adsorción de CO no se observa a medianas y altas cubiertas. Para el caso del P aunque no se observa orden o estructura no contradice las condiciones electrónicas generales.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Env. de la Boca del Poro.

Los estudios muestran la formación de estructuras del tipo p(2x2) y c(2x2) las cuales pueden estar bloqueando tanto geométrica como electrónicamente la boca del poro.

g) *Referencia:* 38

a) *Reacción:* QUIMISORCION DE H_2, CO, C_6H_6, C_2H_2.

b) *Catalizador:* Ni/SiO_2

c) *Condiciones de operación:*

El estudio se llevó a cabo por métodos magnéticos (detalles art.). El diámetro promedio de las pastillas catalíticas fue de 5.3 nm, y el contenido de Ni de 12% en peso. La adsorción se realizó en aparatos volumétricos equipados para medir presión.

d) *Venenos:*

H_2S

•) *Hipótesis de envenenamiento:*

Al introducir H_2S a una temperatura se cubre primero la superficie de Ni (4 o 5 átomos de Ni participan en la unión). Después que se cubre la capa superior se atacan las capas inferiores, se conoce la formación de NiS y Ni_3S_2. Cuando la capa superior de Ni se ha cubierto de H_2S, la superficie que permanece libre muestra el mismo comportamiento para la adsorción de CO y H_2 que cuando la superficie esta limpia esto sugiere que una parte de la superficie permanece sin envenenar. Se tiene referencia que el H_2S es un veneno "no selectivo" para Pt.

Es probable que los complejos de (Ni, H_2S) formen dos fases, creciendo dimensionalmente desde el núcleo; cada partícula de Ni puede contener una pequeña parte del núcleo; así la superficie de Ni libre puede ser afectada por el metal envenenado, sin embargo, ésta influencia quizá no sea lo suficientemente grande para impedir la adsorción de CO y H_2 en la superficie limpia. El benceno y acetileno son adsorbidos en Ni libre y Ni envenenado; se cree que estos hidrocarburos adsorbidos pueden inducir el desplazamiento del H_2S hacia las capas más profundas del Ni; otra explicación que se ha propuesto es que una parte del H_2S adsorbido puede reaccionar con el hidrocarburo, dar una molécula menos saturada y el S resultante puede migrar a capas más profundas envenenandolas.

Se ha visto que el H_2S inhibe el cracking de hidrocarburos sobre Ni; también se ha observado un aumento en la selectividad de hidrocarburos pesados en la reacción $CO + H_2$ sobre Ni envenenado parcialmente con H_2S.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Env. de la Boca del Poro.

En general se puede pensar que ocurre este tipo de envenenamiento por el tipo de catalizador y veneno que se está estudiando. En este caso, fuera de suponerse un bloqueo geométrico en la superficie del Ni por la formación de una estructura como en los casos anteriores (para catalizadores y venenos similares), se piensa que el H_2S se adsorbe en la superficie y posteriormente ataca las capas inferiores; es probable que en este comportamiento esté influyendo el soporte.

g) *Referencia: 33*

a) *Reacción:* ADSORCION DE CO, ADSORCION Y DESCOMPOSICION DE NO SOBRE Pd.

b) *Catalizador:* Pd

c) *Condiciones de operación:*

Se usaron cristales de Pd de 0.02x3x20 mm^3; los estudios se hicieron por espectroscopía de barrido electrónico (AES), espectroscopía en ultravioleta (UPS) y espectroscopía de masas (MS). El CO se introduce en el Pd a 6.7×10^{-4}Pa y 298 °K el NO a 298 °K y ~ 1.3×10^{-2}Pa.

Los efectos de S sobre la adsorción de CO, NO y descomposición de NO se estudiaron primero sobre la superficie limpia de Pd y después envenenándola con S a diferentes concentraciones.

La muestra de Pd se trató a 673 °K con oxígeno, se evacuó y calentó en vacío, después de este tratamiento la muestra quedó totalmente limpia.

d) *Venenos:* S

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

Para ambos CO y NO, los resultados muestran que la adsorción sobre Pd disminuye linealmente conforme aumenta la cantidad de S adsorbido sobre dicho metal. El NO adsorbido fue desplazado por CO lo que indica que la adsorción entre CO y NO es competitiva a 298 °K. El Pd con NO y CO forma uniones covalentes, las que se inhiben por el bloqueo del S a los sitios de adsorción del Pd.

Para la descomposición de NO (según los análisis de los gases) se proponen las siguientes reacciones:

a 298 °K $\quad NO_{(g)} \rightleftharpoons NO_{(a)}$

a 573 °K $\quad 2\ NO_{(a)} \rightleftharpoons 2\ O_{(a)} + N_{2(g)}$

De esta manera, cuando se satura la superficie de Pd con oxígeno no se observa más la descomposición de NO. Sin evacuar el oxígeno se introdujo CO y en la corriente gaseosa se observó CO_2, esto indica que el oxígeno atómico adsorbido reacciona fácilmente con CO a 573 °K. Se observa además que el S inhibe drásticamente la descomposición de NO y no se lleva a cabo para cubiertas > 0.3, tampoco existe oxígeno adsorbido en la superficie. Durante estos experimentos la concentración de S en la superfie no cambia, la reacción entre S y O a 573 °K es muy lenta pero a 773 °K es muy rápida.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Env. de la Boca del Poro.

Tal vez se esté bloqueando la superficie por la formación de

las estructuras p(2x2) y c(2x2), ya que desde una cubierta de 0.3 la descomposición de NO no se lleva a cabo.

g) *Referencia: 44*

a) *Reacción:* ADSORCION,DESORCION Y OXIDACION DE CO SOBRE Pd/mica.

b) *Catalizador:*

Pd/mica.

c) *Condiciones de operación:*

Se hicieron crecer cristales de Pd de variados tamaños en mica, bajo condiciones de vacío (UHV) y tratados por calentamiento a 200 °C, se maneja un flujo de metal de 1.6×10^{14} átomos/cm^2seg, tiempo de depositación de 1-50 seg. y una presión de 3×10^{-9} Torr; el crecimiento de los cristales bajo estas condiciones es tridimensional.

Para el análisis se usó FTD, AES, CEELS, FTRS y TEM. El CO y oxígeno se introduce al sistema a una presión menor de 1×10^{-7} Torr.

d) *Venenos:* C (al adsorberse sobre Pd el CO se descompone y deposita el C como veneno).

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

Los resultados sugieren que no hay cambio en la estequiometría de adsorción con el tamaño de partícula. Sin embargo se ha observado que la velocidad de descomposición de CO en catalizadores como Pd y Ni agrupados sobre mica, es sensitiva a la estructura del cristal, así la velocidad de disociación de CO incrementa rápidamente conforme disminuye el tamaño del cristal especialmente < 4 nm de diámetro.

Al contacto de CO en Pd (15 min a 300 °C en 10^{-6} Torr) causó un gran incremento de C sobre la muestra. El contaminante afecta especialmente los sitios de adsorción de alta energía del Pd y bloquea fuertemente la reacción de oxidación de CO.

Para comprobar la existencia de C, se puso una muestra contaminada en atmósfera de oxígeno, ésta produjo CO_2 como resultado de la recombinación de C y oxígeno, lo que no se observó en una muestra limpia, además un pico característico de C que se detectó por medio de CEELS.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Env. Homogéneo/Núcleo creciente.

El contaminante, en este caso C, está envenenando los sitios de alta energía que son los indispensables para la reacción, este comportamiento tal vez nos lleve a un envenenamiento de tipo homogéneo. Por otro lado, como es un producto de la descomposición de CO puede estar envenenando desde el centro del gránulo catalítico hacia afuera.

g) *Referencia: 50*

a) *Reacción:* HIDROGENOLISIS DE CICLOPENTANO

[Se hace comparación con hidrogenación de benceno (ref. *65*) catalizada por Pt/Al_2O_3].

b) *Catalizador:*

Pd/Al_2O_3

c) *Condiciones de operación:*

Las alúminas usadas fueron: (A) con superficie de 180 m^2/g y (B) γ-alúmina de 320 m^2/g. La alúmina B fue impregnada con una

dosis conocida de $(NH_4)_2SO_4$, para envenenar con $SO_4^=$.

En el caso del Pd se logró una dispersión de 90-100 % después de calcinar a 400 °C y reducir en H_2 a 300 °C.

La reacción se llevó a cabo a 290 °C con una presión parcial del hidrocarburo de 100 Torr y 660 Torr para H_2. Se obtuvo una velocidad de reacción a 290 °C de 8×10^{-7} mol/s/g el tamaño de partícula fue más bajo de 10^{-1} cm. y $D_{eff} = 10^{-3}$ cm/s^2.

d) *Venenos:*

$SO_4^=$.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

En una relación de actividad para hidrogenólisis A_1 (ciclopentano a 290 °C) e hidrogenación A_2 (Benceno a 140 °C) sobre Pd y Pt respectivamente, se ha visto que la contaminación de ellos produce un envenenamiento selectivo de hidrogenólisis cuando se realiza a 400 °C, por un incremento de la relación de la actividad por hidrogenación y la actividad por hidrogenólisis. En cambio una reducción a 300 °C produce un envenenamiento no selectivo, ya que ambas actividades se suprimen en iguales condiciones. Después de esto, las constantes de velocidad de desactivación no muestran gran cambio en referencia al Pd limpio, lo mismo que la relación A_1/A_2. A 400 °C se obtiene un valor más bajo por la presencia de $SO_4^=$ en el catalizador. El S suprime la hidrogenólisis y estabiliza la actividad catalítica lo cual indica que la hidrogenólisis y la actividad catalítica son dos reacciones paralelas. Estos resultados se analizan según los modelos matemáticos propuestos por Levenspiel. La constante de velocidad no

cambia con la dispersión de Pd y la desactivación puede considerarse insensible al tamaño de partícula del metal. Sin embargo la constante de velocidad es sensible al envenenamiento, esto es consistente con las variaciones de actividad catalítica observadas en hidrogenólisis.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Envenenamiento Homogéneo.

Teniendo en cuenta que el ión $SO_4^=$ tiene una estructura de tipo acorazada, es posible que no este envenenando al Pd y, por lo tanto, el envenenamiento quizá se deba a la interacción con los sitios ácidos de la alúmina provocando así un envenenamiento homogéneo.

g) *Referencia: 49*

Catalizador: Pt

Veneno: S

Esta es una síntesis de reacciones catalizadas por Pt y envenenadas por S.

Aproximadamente cada átomo de S inhibe de 6 a 10 átomos de Pt en hidrogenólisis de ciclopentano desmetilación u otras reacciones de superficie. Se reportan cambios en la estructura de la superficie con impurezas en ella; estos cambios influyen en la orientación del cristal, de esta forma, el Pt a desarrollado planos de orientación (100) en presencia de S, el Ni(111) desarrolló orientaciones (100) en presencia de C_2H_2 o benceno el cristal del Cr (110) se orienta en planos (100) con S en la superficie. Estos

cambios, son debido a un proceso de difusión rápido por el cambio selectivo de átomos de ciertas caras facilitando así arreglos que no se pueden lograr por métodos como recristalización. Impurezas como S y halógenos pueden aumentar la velocidad de difusión de los átomos en la superficie de Pt en un orden de magnitud de 1-2.

Las impurezas bajan la energía libre de superficie en relación a la que tenía la superficie limpia esto quizá induce rearreglos con una energía libre de superficie más baja, es así como superficies con densidades atómicas altas, tienen las energías libres más bajas; en orden decreciente de la densidad atómica son, (111), (100) y (110) de la cara centrada de un cristal cúbico y (110), (100), (111) caras de cuerpo centrado cúbico. Estas energías en las densidades atómicas más altas se han encontrado en sólidos de Cu de cara centrada cúbica y en Mo para cuerpo centrado cúbico de 0.9 - 0.95. Se ha visto también que en condiciones de precipitación rápida forman preferentemente caras con orientación (100), mientras que a velocidades cercanas al equilibrio (lentas) predomina (111).

Si el modelo del envenenamiento de Pt con S es correcto, indica que las reacciones químicas de superficie que son inhibidas por S son sensibles al cambio en la superficie de Pt (estructura sensible), en esta clase entran las reacciones de isomerización o reacciones de hidrgenólisis; las reacciones de hidrogenación entran en las de estructura insensible. Así la sensitividad para envenenamiento con S puede indicar que la reacción es sensible a la estructura del catalizador. Sobre estas bases, la ruptura del metil

ciclopropano puede ser de estructura sensible, la isomerización y ciclización que se conocen de estructura sensible, pueden envenenarse con la presencia de S.

Quizá para prevenir el envenenamiento al adicionar otras impurezas que bajen la energía libre de los planos (111) de cara centrada de los cubos del sólido más que de (100) y con energías de unión similares al S, pueden prevenir o regresar la recristalización de la superficie de Pt. De esta manera, si el S actúa como electro-aceptor en la superficie del Pt análogo al oxígeno, los electro-donadores son buenos candidatos para estabilizar las caras (111) del Pt.

También posiblemente el S puede alterar drásticamente el camino de las reacciones catalíticas por interacción química directa con las moléculas adsorbidas en vez de inducir recristalización superficial. Otras impurezas (oxígeno, carbono, nitrógeno e hidrógeno) que se quimisorben fuertemente sobre la superficie del metal pueden también inducir rearreglos de estructura en la superficie que tienen grandes y permanentes efectos sobre la reactividad de catalizadores metálicos.

Referencia: 85

a) *Reacción:* HIDROGENOLISIS DE CICLOPENTANO, HIDROGENACION DE BENCENO, INTERCAMBIO DEUTERIO-BENCENO.

b) *Catalizador:*

Pt/Al_2O_3

c) *Condiciones de operación:*

Los experimentos se llevaron a cabo en muestras de diferentes características de Pt/Al_2O_3, las alúminas utilizadas tienen las características siguientes:

ALUMINA	BET sup. área (m^2/g)	CRISTALINIDAD	MICROPOROSIDAD	CONT. S (ppm)
CBL_1	180	bajo grado	max. en 30 A°	1380
SCS_8	23	α	no microporos	110
CBL_1-1040	50	princip. α	no microporos	960
CBLp	120	bajo grado	max. en 30 A°	<10

La hidrogenólisis de ciclopentano se realizó en un reactor de flujo continuo, presión normal y temperatura de 300 °C, la presión del hidrocarburo 0.1 atm P_{H_2}=0.9 atm, peso del catalizador 5-15 g, flujo 0.214 moles/h, el análisis fue hecho por cromatografía. La conversión fue menor de 20 %.

Para hidrogenación de benceno e intercambio D-benceno se usó un reactor con recirculación de 150 cc de volumen y la velocidad de recirculación de 500 cc/min, T = 85 °C, P_{D_2} = 0.7 atm, peso del catalizador 0.1-3.0 g, velocidad de flujo 3.51×10^{-2} moles/h.

d) *Venenos:* $SO_4^=$, SO_2, H_2S, S.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

Se concluye que el $SO_4^=$ y SO_2 son venenos "no selectivos", que disminuyen la actividad de las tres reacciones de igual forma. El H_2S es igualmente "no selectivo" reduce la actividad de las tres reacciones en la misma forma (sobre Pt/Al_2O_3 SCS_8 o Pt/Al_2O_3 CBL_P cuyos soportes no contienen sulfato) pero para experimentos a 85 °C sobre Pt/Al_2O_3 del tipo CBL_1, que contiene 1 % de Pt y reducido a 300 °C, lleva a una desactivación mayor para hidrogenación que para intercambio.

Para depositar S sobre el catalizador, se realizó la reacción Claus(SO_2 + H_2S), esto produjo una desactivación "selectiva", en la que la actividad de hidrogenación, es afectada más fuertemente que la actividad de intercambio.

También se concluye que si la alúmina no contiene sulfatos la caída de la actividad es debido sólo a la recristalización del Pt.

Catalizadores con 0.1 % de Pt no tienen la misma relación a_E/a_H como los catalizadores con 1 % de Pt. Así venenos no selectivos como H_2S y SO_2 disminuyen el área metálica y se adsorben indistintamente sobre todos los sitios catalíticos, pero venenos selectivos como S actúan sobre el metal por un efecto electrónico, el cual altera la actividad específica del área superficial permanente para las diferentes reacciones; estos venenos pueden ser adsorbidos predominantemente sobre sitios específicos para hidrogenólisis. El número relativo de sitios particularmente para hidrogenólisis e intercambio no varía por

recristalización al menos en el rango de temperatura aquí usado.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Envenenamiento Homogéneo ($SO_4^=$, H_2S, SO_2). Envenenamiento de la boca del poro (S).

En el caso de venenos no selectivos como $SO_4^=$, H_2S, SO_2 se puede pensar que se trata de un envenenamiento homogéneo. Mientras que en el caso de S se dice que actúa sobre el metal alterando su actividad por efecto electrónico, probablemente se trate para este caso de un envenenamiento de la boca del poro.

g) *Referencia: 65*

a) *Reacción:* OXIDACION Y EPOXIDACION DE ETILENO, OXIDACION DE CO.

b) *Catalizador:* Pt/Al_2O_3, Ag/Al_2O_3 promotores Ag, Cu.

c) *Condiciones de operación:*

Para la investigación se emplea el método de Hückel, se usó un catalizador de Pt/Al_2O_3 tratado con Cu y prerreducido en atmósfera de H_2 y, un catalizador libre de Cu; para Ag se hizo lo mismo. La epoxidación de etileno se llevó a cabo sobre Ag/Al_2O_3 en iguales condiciones. Los cálculos se hicieron para agrupaciones de 10 ó 9 átomos de Pt o Ag con los arreglos (111) plano de cara centrada cúbica y (100) respectivamente.

d) *Venenos:* Cl y S.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

Los efectos electrónicos del Cu en la redistribución de las agrupaciones es más fuerte que Ag; estos aditivos Cu o Ag causan un desplazamiento hacia energías de disociación de O_2 más bajas, e incrementan las antiuniones π^*MO de O_2 causando efectos que ayudan

a la quimisorción disociativa de O_2 aumentando la actividad catalítica en reacciones tales como oxidación de CO y etileno.

El S por su parte causa efectos contrarios a los promotores desplazando la curva de disociación a más altos valores, disminuyen también las antiuniones π^*MO de O_2. Afecta la adsorción de CO y disociación de O_2 resultando así la reacción de CO más sensible al envenenamiento de S que la de C_2H_4. El S como es un electroaceptor muy fuerte causa cambios electrónicos más grandes que el Cu o Ag. El Cl afecta el comportamiento catalítico de las agrupaciones de Ag similarmente al S en las 2 reacciones de oxidación. En la epoxidación el Cl y S incrementan la selectividad porque inhibe la quimisorción disociativa y baja la actividad conforme decrece el calor de adsorción.

En la quimisorción de O_2 sobre Ag (111) se sugieren 2 tipos de quimisorción, normal a la superficie y paralela a ella. La forma normal se transforma eventualmente en paralela con la elongación de la unión O—O y entonces se disocia; el Cl cambia este comportamiento a la forma normal, inhibiendo así la disociación de O_2.

f) *Modelo de envenenamiento:* (*) Env. de la Boca del Poro.

Ya que el S impide la disociación puede que esté inhibiendo geométricamente la adsorción de los reactantes a la superficie del metal, también es posible que esté bloqueando los sitios ácidos de la alúmina.

g) *Referencia: 62*

a) *Reacción:* HIDROGENOLISIS DE DE CICLOPROPANO.

b) *Catalizador:* $Pt/\eta-Al_2O_3$

c) *Condiciones de operación:*

El experimento se realizó en un reactor isotérmico de pastilla única el catalizador usado $Pt/\eta-Al_2O_3$, alúmina con área de 230 m^2/g y 0.04 % en peso de Pt. El peso de la pastilla usada fue 0.2949 g, 0.935 cm de diámetro y 0.377 cm de longitud. La presión total fue de 900-1000 Torr con una P_{H_2} 12 veces la del ciclopropano, T = 50 - 75 °C.

Después de casi 80 hrs de acumulación del veneno, la pastilla se reactiva por 2 hrs de calcinación y en una atmósfera con 3 % en vol. de O_2 en N_2 a 410 °C y un tratamiento subsecuente por 10 horas en flujo de H_2 a 300 °C pero la pastilla no se reestablece completamente.

d) *Venenos:*

ciclopropano y propano, productos de reacción.

e) *Hipótesis de envenenamiento:*

El proceso es aproximado por un mecanismo triangular de auto envenenamiento. Se determinó el orden de la reacción con respecto al ciclopropano, a baja temperatura (50 °C) siendo ésta de primer orden. La E_a para estas condiciones se encontró de 10 Kcal/mol.

f) *Modelo de envenenamiento:*

El resultado de los datos muestra que el mecanismo de envenenamiento puede caer entre envenenamiento uniforme y envenenamiento del núcleo.

g) *Referencia: 51,54*

C A P I T U L O V I

C O N C L U S I O N E S
Y
R E C O M E N D A C I O N E S

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

El proceso de envenenamiento catalítico, es en la mayoría de los casos un proceso irreversible, porque es el resultado de la formación de un enlace químico entre el (los) sitio(s) catalítico(s) activo(s) y el (los) veneno(s). Esto explica lo altamente selectivo o específico que puede ser el envenenamiento catalítico, por lo tanto, es importante tener en cuenta, las condiciones de operación, la reacción que se va a realizar, el catalizador que se va a utilizar y el tipo de impurezas que contengan los reactantes o productos y que puedan inhibir la reacción por la desactivación del catalizador; todo esto es muy importante para determinar la vida útil del catalizador.

Por todo lo anterior, de ser posible es mejor remover las impurezas de los reactantes o transformarlas a un estado en el que no sean venenos para el catalizador, esto con el fin de evitar o reducir la pérdida de la actividad catalítica.

Seleccionar un régimen de transferencia de masa y energía tomando en cuenta factores como: el tamaño de la partícula que se adsorberá, el tamaño, forma, porosidad de los gránulos catalíticos, efectos de temperatura, presión, etc.; todos estos factores, afectan mecanismos como difusión y velocidad de reacción que pueden ser determinantes en el envenenamiento catalítico, tanto en tiempo como en el modo de desactivación.

En el caso de catalizadores envenenados, algunos pueden ser regenerados introduciéndolos en una atmósfera de O_2, aire, H_2, N_2 etc. a temperaturas elevadas o por simples calentamientos, para

remover las impurezas, pero debe tenerse cuidado de no destruir el catalizador por sinterizado.

En otros casos se pueden usar aditivos que adsorban el veneno y/o seleccionar las condiciones necesarias para disminuir la fuerza de adsorción del veneno.

A pesar de los esfuerzos realizados en la caracterización y de análisis físicos y químicos de series de catalizadores/venenos, hasta la fecha no se ha podido establecer una sola teoría que permita predecir con seguridad el tipo de veneno preferencial para un sistema catalítico dado. Existe también, muy poca información que prediga el posible modelo matemático, que nos pueda dar una solución numérica para dicho sistema, por lo que espero que esta información sirva como base para estudios posteriores sobre el tema.

Como es evidente, debido a la gran importancia de los procesos catalíticos, es indispensable continuar los estudios de desactivación catalítica; por lo que creo necesario, hacer un estudio similar a éste para el caso de reacciones catalíticas homogéneas, ya que si bien son sistemas diferentes, la parte intrínseca de la reacción química (sin problemas de transferencia de masa/energía) puede presentar similitudes a las reacciones catalíticas heterogéneas; la integración de ambos conocimientos nos permitirá aclarar más rápidamente el proceso del envenenamiento catalítico. Se recomienda también, la elaboración de un estudio similar para el proceso de regeneración de catalizadores desactivados por envenenamiento, ya que si se tiene la información

de envenenamiento se debe saber también, cual es el medio para que no se envenenen o en su defecto para regenerarse. Para tener una información más completa de la desactivación catalítica se debe hacer algo semejante para desactivación por sinterizado, ensuciamiento y pérdida del material catalítico que son las otras ramas más importantes en la desactivación catalítica heterogénea.

Este trabajo, sólo pretende ser una base de información y/o una guía para encontrar información referente al tema o a un caso particular de envenenamiento catalítico, por lo tanto, si se desea obtener más información, de ser posible se debe recurrir a la(s) referencia(s) citada(s) en la Tabla 5.1 y consultar el (los) artículo(s) correspondiente(s) que a su vez proporciona(n) más fuentes de información.

C A P I T U L O V I I

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

1. *"Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts"*
John B. Butt, Eugene E. Petersen.
Ed. ACADEMIC PRESS, INC. 1988.

2. Bartholomew, C. W. Chemical Engineering 1984, nov 12, 96-112.

3. Maxted, E. B. *Adv. Cat.* 1951, 3, 129.

4. *"Ingenieria de las Reacciones Químicas" cap. 15*
Octave Levenspiel.
Ed. Reverté, S.A. Segunda ed. 1987.

5. *"Ingenieria de la Cinética Química" cap. 8 y 11*
J.M. Smith.
Ed. C.E.C.S.A. Tercera ed. 1987.

6. Parera, J. M. *Rev. Latinoamer. Ing. Quim. Apl.* 1972,2(1),33-46.
Res. Chemical Abstracts, 77, 169193w.

7. Yanovskii,M.I.; Berman, A.D. *J. Cromatogr.* 1972, 69(1), 3-15.

8. Chuang, T. T; Dalla Lana, I.G.; Liu, C.L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1 1973,69(3), 643-51.*

9. Gasanova, N.I.; Lisovskii, E.; Alkhazov, T.G. *Kinet. Katal.* 1976, 17(4), 1068-9. Res. Chemical Abstracts, 85, 182839r.

10. Take, Junichiro; Ueda, Toshiaki; Yoneda, Yukio. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1978, 51(6), 1581-4. Res. Chemical Abstracts, 89, 65955x.

11. George, Z.M..*Prepr. - Can. Symp. Catal., 5th* 1977, 63-73.
Res. Chemical Abstracts, 90, 57220j.

12. George, Zacheria M., Can. 1,097,317(Cl.B01J21/20) sep 1977.
Res. Chemical Abstracts, 94, 181546s.

13. Glaser, Vladimir; Bohac, Josef. *Sb, Vys. Sk Chem.-Technol. Praze, Anorg. Chem. Technol.* 1977, B 22, 207-24. Res. Chemical Abstracts, 65966b.

14. Hoffmann, Juergen; Hunger, Bernd; Barth, Achim. *Z. Chem.* 1979, 19(10), 389-90. Res. Chemical Abstracts, 91,217321u.

15. Merryfield, R.N.; Gardner, L.E.; Parks, G.D. *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 1984, 29(3), 672-80. Res. Chemical Abstracts, 101, 198823r.

16. Parera, J. M; Hillar, S.A.; Vincenzini, J. C.; Figoli, N. S. *J. of Catalysis* 1971, 21, 70-77.

17. Gioia, Francesco; Gibilaro, L. G.; Greco, Guido. *Chem. Eng. J.* 1970, 1(1),914. Res. Chemical Abstracts, 73, 18893k.

Gioia, Francesco; Greco, Guido. *Quad. Ing. chim. Ital.* 1970, 6(1), 11-16. Res. Chemical Abstracts, 72, 125416h.

18. Morita, Yoshiro; Oda, Yasuhiro; Kagaya, Mineo; Tsuchimoto, Koji.*Kogyo Kagaku Zasshi* 1970, 73(6), 1079-82. Res. Chemical Abstracts, 73, 102410h.

19. Fishel, Norman A.; Lee, Richard K.; Wilhem, Frederick C. *Environ. Sci. Technol.* 1974, 8(3), 260-7. Res. Chemical Abstracts, 80, 136922m.

20. Shih. Chien-Chou. *Proc. Natl. Sci. Counc., part 3 (Taiwan)* 1974, 7, 205-12. Res. Chemical Abstracts, 86, 111575m.

21. Gikis, B.J.; Isakson, W. E.; McCarty, J. G.; Sancier, K. M.; Schechter, S.; Wentrcek, P. R.; Wood, B. J.; Wise, H. *Report* 1977, PERC-0060-8, 199 pp. Res. Chemical Abstracts, 89, 182156y.

22. Vasilevich, A. A; Sukhoruchkina, L. A; Chudinov, M. G.; Semenova, T. A. *Kinet. Katal.* 1978, 19(6), 1517-19. Res. Chemical Abstracts, 90,930475.

23. Gvasaliya, L. I.; Basilaya, D. A.; Kusrashvili, M. A. *Izv. Akad. Nauk Gruz. SSR, Ser. Khim.* 1982, 8(4), 301-6. Res. Chemical Abstracts, 98, 132897f.

24. Brill, Rudolf; Schaefer, Hans; Zimmermann, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1968, 72(9-10), 1218-23. Res. Chemical Abstracts, 70, 41156u.

25. Brill, Rudolf; Hensel, J.; Schaefer, Hans. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1969, 73(10), 1003-7. Res. Chemical Abstracts, 72, 47936m.

26. Ray, A.M.; Mehta, N.C.; Sen, B. *Indian Chem. j.* 1978, 12(10), 31-4. Res. Chemical Abstracts, 89, 41431x.

27. Gadsby, R. E.; Livingstone, J.G. *Ammonia Plant Saf.* 1978, 20, 70-8. Res. Chemical Abstracts, 90, 57266d.

28. Yu, Shingnan; Zhang, Chingzhe; Xie, Kan; Kang, Gin; Lin, Zhangda. *Wuli Xuebao* 1983, 32(3), 360-5.Res. Chemical Abstracts, 99, 77524a.

29. Cowley, Scott W.; Massoth, F.E. *J. Catal.* 1978, 51(2), 291-2.

30. Megiris, C. E.; Butt, J. B. *Chem. Eng. Sci.* 1988, 43(8), 2239-44.

Lee, J. W.; Butt, J. B.; Downing, D. M. *AICHE J.* 1978, 24(2), 212-22.

31. Brunovska, A.; Burianek, J.;Ilavsky, J.; Valtyni, J. *Adsorpt. Sci. Technol.* 1986, 3(3), 201-15. Res. Chemical Abstracts, 107, 121904j.

32. Bartholomew, Calvin H. *J. Catal.* 1977, 46(3), 340-7.

33. Ng, C. F.; Martin, G. A. *J. Catal.* 1978, 54(3), 384-96.

34. Zavorin, V.A.; Mukhamedov, R. Kh.;Fasman, A. B. *Mater. Resp. Nauchno-Tekh. Konf. Melodykh Uch. Pererab, Nefti Neftekhim., 3rd* 1976, 2, 64-5. Res. Chemical Abstracts, 89,186552x.

35. Feng, Yangjie. *Huadong Huagong Xueyuan Xuebao* 1982, (4), 419-27. Res. Chemical Abstracts, 99, 28584m.

Sargent, Gordon A.; Freeman, Garth B.; Chao, James Lih-Ren. *Surf. Sci.* 1980, 100(2), 342-52.

Erley, W.; Wagner, H. *J. Catal.* 1978, 53(3), 287-94.

36. Ng, Ching-Fai; Martin, Guy Antonin. *C. R. Hebd. Seances Acad., Sci. Ser. C* 1977, 284(16), 589-92. Res. Chemical Abstracts, 87, 44660r

37. Palczewska, W.; Frackiewicz, A.; Karpinski, Z. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* 1969, 17(11-12), 687-91. Res. Chemical Abstracts, 73, 18899s.

38. Kiskinova, Maya; Goodman, D. Wayne. *Surf. Sci.* 1981, 108(1), 64-76.

Goodman, D. Wayne; Kiskinova, Maya. *Surf. Sci.* 1981, 105(2-3), L265-L270.

39. MacLaren, J. M.; Pendry, J. P.; Joyner, R W. *Surf. Sci.* 1986, 165(2-3), L80-L84.

40. Bartholomew, Calvin H.; Pannell, Richard B. *Appl. Catal.* 1982, 2(1-2), 39-49. Res. Chemical Abstracts, 96, 92375j.

41. Elmendorp, Jan. Ger. Offen. 2,106,385 (Cl. C07c,C01b), Feb 1970. Res. Chemical Abstracts, 75, 140355t.

42. Sharp, Donald J. U.S. 3,775,121 (Cl. 96/38.4; C03c), Aug 1972. Res. Chemical Abstracts, 80, 88815e.

43. Szymerska, I.; Lipski, M. *J. Catal.* 1976, 41(2), 197-201.

44. Matsumoto, Yoshio; Onishi, Takaharu; Tamaru, Kenzi. *J Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1980, 76(5), 1116-21.

45. Sutyagina, A. A.; Perepelitsa, V. A.; Vovchenko, G. D. *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2; Khim.* 1983, 24(1), 59-64.Res. Chemical Abstracts, 98, 167676k.

46. Mallat, Tamas; Szabo, Sandor; Petro, Jozsef. *Acta Chim. Hung.* 1985, 119(2-3), 127-33. Res. Chemical Abstracts, 104, 136721j.

47. McCoy, B. J.; Smith, J. M. *J. Catal.* 1988, 110(1), 206-7.

48. Echevskii, G.V.; Ione, K. G.; Vostrikova, L. A.; Egorova, L. S. *Kinet.Katal.* 1981, 22(1), 208-12. Res. Chemical Abstracts, 94, 128058h.

49. Fuentes, S.; Figueras, F. *J. Catal.* 1978, 54(3), 397-404.

50. Doering, D. L.; Poppa, H.; Dickinson, J. T. *J. Catal.* 1982, 73(1), 104-19.

51. Balder, Jay R.; Petersen, Eugene E. *Chem. Eng. Sci.* 1968, 23(10), 1287-91.

52. Clay, Robert D. 1968, 152 pp. Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 69-10,266. From *Diss. Abstr. Inl. B* 1969, 30(2), 621. Res. Chemical Abstracts, 72, 115188w.

53. Nagy, Ferenc; Mink, Gyorgy; Moger, *Acta Chim. (Budapest)* 1972, 74(2), 225-32. Res. Chemical Abstracts, 77, 169201.

54. Higendus. L. L.; Petersen, E. E. *Chem. Eng. Sci.* 1973, 28(2), 345-56.

55. Vöelter, J.; Hermann, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974, 405(3), 315-28. Res. Chemical Abstracts, 81, 127148g.

56. Cho, Byong K.; Oh, Se H. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24(4), 897-906. Res. Chemical Abstracts, 104, 231354a.

Acres, G. J. K.; Cooper, B.J.; Shutt, E.; Malerbi, B. W. *Adv. Chem. Ser.* 1975, 143(Catal. Control Autom. Pollut., Symp., 1974), 54-71. Res. Chemical Abstracts, 84, 49419s.

57. Fischer, T. E.; Kelemen, S. R. *J Catal.* 1978, 53(1), 24-34.

Oudar, J. *J Phys. (paris), Colloq.* 1977, (4), 141-5. Res. Chemical Abstracts, 88, 66283t.

58. Sutyagina, A. A.; Vovchenko, G. D. *Surf. Technol.* 1981, 13(3), 257-64. Res. Chemical Abstracts, 95, 176405m.

Sutyagina, A. A.; Vovchenko, G. D. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1979, 246(1), 147-50. Res. Chemical Abstracts, 91,99133j.

59. Barbier, J.; Morales, A.; Marecot, P.; Maurel, R. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1979, 88(7-8), 569-76. Res. Chemical Abstracts, 91,217466y.

60. Williamson, W. B.; Gandhi, H. S.; Heyde, M.E.; Zawacki, G. A. *SAE Tech. Pap. Ser.* 1979, 790942, 9 pp. Res. Chemical Abstracts, 93, 172815f.

61. Angele, B.; Kirchner, K. *Chem. Eng. Sci.* 1980,35(10), 2089-91.

Angele, B.; Kirchner, K.; Schlosser, E. G. *Chem. Eng. Sci.* 1980,35(10), 2093-9.

Angele, B.; Kirchner, K. *Chem. Eng. Sci.* 1980,35(10), 2101-5.

62. Halachev, T.; Ruckenstein, E. *J. Catal.* 1982, 73(1), 171-86.

63. Gonzalez-Tejuca, L; Aika, K; Namba, S.; Turkevich, John. *J Phys. Chem.* 1977, 81(14), 1399-406.

64. Hegendus, L. L.; Baron, K. *J. Catal.* 1975, 37, 127-132.

65. Maurel, R.; Leclercq, G.; Barbier, J. *J. Catal.* 1975,37,324-31

66. Hegendus, L. L.; Baron, K. *J. Catal.* 1978, 54, 115-19.

67. Abon, M.; Billy, J.; Bertolini, J. C.; Massardier, J.; Tardy, B. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1982, 11(Met.-Support Met.-Addit. Eff. Catal.), 269-76. Res. Chemical Abstracts, 98, 55080f.

68. Sutyagina, A. A.; Baturova, M. D.; Aliev, A. D. *Zh. Fiz. Khim.* 1984, 58(9), 2366-70. Res. Chemical Abstracts, 101, 198814p.

Pletyushkina, A. I.; Podvyazkin, Yu. A.; Mashkova, L. P.; Vovchenko, G. D. *Vestn. Mosk. Univ., Khim.* 1974, 15(2), 217-20. Res. Chemical Abstracts, 81, 71764k.

69. Olsthoorn, A. A.; Boelhouwer, C.. *J. Catal.* 1976, 44(2), 207-16.

70. Tang, Guihua; Yu, Qingsheng. *Huagong Xuebao* 1982, (3), 239-46. Res. Chemical Abstracts, 98, 22866n.

71. Beglaryan, A. A.; Romanovskii, B. V. *Vestn. Mosk. Univ., Khim.* 1974, 15(4), 403-9. Res. Chemical Abstracts, 81,176965e.

72. Kikuchi, Eiichi; Hatanaka, Shigeto; Hamana, Ryozo; Morita, Yoshiro *Sekiyu Gakkaishi* 1982, 25(2), 69-73. Res. Chemical Abstracts, 96, 219630w.

73. Kiskinova, M.; Szabo, A.; Yates, J. T., Jr. *J. Chem. Phys.* 1988, 89(12), 7599-608.

74. Gall, N. R.; Mikhailov, S. N.; Rut'kov, E. V.; Tontegode, A. Ya. *Kinet. Katal.* 1988, 29(5), 1196-201. Res. Chemical Abstracts, 110, 64408m.

75. Caddock, Peter D.; Joyner, Richard W.; Williams, B. Peter. *Lett.* 1989, 2(1), 27-34. Res. Chemical Abstracts, 110,160949j.

76. Ayo, Daniel B.; Susu, Alfred A. *Chem. Eng. Commun.* 1988, 70, 1-14. Res. Chemical Abstracts, 109, 172831g.

77. Mekel,Joachim; Messerschmidt, Detlef *Ger. Offen.* DE 3,206,513 (Cl C01B3/02), Feb 1982. Res. Chemical Abstracts, 99, 160823t.

78. Sachtler, J. W. A.; Onal, I.;Marinangeli, R.E. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1987, 30, 267-74. Res. Chemical Abstracts, 107, 120331h.

79. Mishchenko, Sh. Sh.; Kuznetsov, L. D.; Lachinov, S. S.; Dmitrenko, L. M.; Muravskaya, G. K. *Tr. Nauch.-Issled. Proekt. Inst. Azotn. Prom. Prom. Prod. Org. Sin.* 1971, (11), 53-65. Res. Chemical Abstracts, 81, 30087y.

80. Yamada, Tamotsu; Mizutani, Minoru; Kawahara, Hideo. *Nagoya Kogyo Daigaku Gakuho* 1967, 19, 437-43. Res. Chemical Abstracts, 69, 30490b.

81. Nagahara, Hajime; Fukuoka, Yohei. *Jpn. Kokai Tokkyo* Koho JP 62 65,751 [87 65,751] (Cl. B01J23/96), Sep 1985. Res. Chemical Abstracts, 107, 46946u.

82. Maxted, E.B.; Morrish, R. W. D. *J. Chem. Soc.* 1940, 252; Ibid. 1941, 132.

83. Mills, G. A.; Boedeker, E. R.; Oblad, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 1554.

84. Oblad, A. G.; Milliken, T. H., Jr; Mills, G. A. *Adv. Catal.* 1951, 3, 199.

85. Somorjai, G. A. *J. Catalysis* 1972,27,452.

86. Maxted, E. B.; Marsden, A. *J. Chem. Soc.* 1940, 469.

87. Dalla Betta, R. A.; Piken, A. G.; Shelef, M. *J Catal.* 1975, 40, 173.

88. Baron, K. *Thin Solid Films* 1978, 55, 449.

89. Rosynek, M. P.; Hightower, J. W. *Catal., Proc. Int. Congr., 5th,* 1972, p. 851(1973).

Saunders, P. C.; Hightower, J. W. *Prepr., Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.* 1970, 15, A79.

90. Chorbel, A.; Hoang-Van, C.; Teichner, S. J. *J. Catal.* 1974, 33, 123.

91. Webb, G.; Macnab J. I.; *J. Catal.* 1972, 26, 226.

92. Burnett, R. L.; Hughes, T. R. *J. Catal.* 1973, 31, 55.

93. Boudart, M.; Aldag , A. M.; Benson, J. E.; Dougharty, N.; Harkins G. *J. Catal.* 1966, 6, 92.

94. Brown, O. W.; Henke, C. O. *J. Phys. Chem.* 1922, 26, 271, 631.

95. Boudart, M.; Aldag, A. M.; Ptak ,L.; Benson, J.E. *J. Catal.* 1968, 11, 35.

Anderson , J. R.; Avery, N. R. *J. Catal.* 1966, 5, 446.

96. Dorling,T.A.; Eastlake, M. J.; Moss, R. L. *J. Catal.* 1969, 14, 23.

97. Pines, H.; Haag, W.O. *J. Am. Cem. Soc.* 1960, 82, 2471.

Pines, H.; MAnassen, *Adv. Catal.* 1966, 16, 49.

98. Balandin, A. A.; *Z. Phys. Chem. Abt. B* 1929, 2, 289.

99. Herrington E. F. G.; Rideal, E. K. *Trans. Faraday Soc.* 1944, 40, 505.

100. Lyubarskii, G. D.; Andreeva L. B., Kulkova H. Y. *Kinet. Katal.* 1962, 3, 102.

101. Billimoria R. M.; Butt, J. B; *Chem Eng. J.* 1981, 22, 71.

102. Schlatter, J.; Boudart, M. *J. Catal.* 1972, 24, 482.

103. Konigsberger, D. C.; Van Zon, J. B. A. D.; Van't Blik, H.F.J.; Visser J. G. *J Phys. Chem.* 1985, 89, 4075.

104. Manogue, W. H.; Katzer, J. R. *J. Catal.* 1975, 32, 166.

105. Barbier, J.; Morales, A.; Marecot, P.; Maurel, R. *Bull. Soc. Chem. Belg.* 1979, 88, 569.

106. Ostermaeir, J. J.; Katzer, J. R.; Manogue, W. H. *J. Catal.* 1976, 41, 277.

107. McCabe, R. W.; Schmidt, L. D. *Surf. Sci.* 1976, 60, 85; 1977, 65, 189.

108. Knözinger, H. *Adv. Catal.* 1976, 25, 184.

109. *"Quimica Inorgánica"*
Huheey, J.E.
Editorial HARLA, 2ª Edición, México 1981.

110. *"Chemical Reactor Analysis and Design"*
Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff.
Editorial John Wiley & Sons, Inc. 1979.