



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES *ZARAGOZA*
INGENIERÍA QUÍMICA

**FUNDAMENTOS TEÓRICOS PARA LA PREPARACIÓN
DE CATALIZADORES SÓLIDOS**

TUTOR: EVERARDO ANTONIO FERIA HERNÁNDEZ

DAVID FIERRO LÓPEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÍNDICES

Índice de contenido

	Página
Resumen	I
Introducción	ii
Capítulo I	1
Generalidades	
1. Catálisis	2
1.1 Tipos de catalizadores	5
1.2 Propiedades de un catalizador	6
1.3 Actividad catalítica	11
1.4 Importancia de la catálisis en la industria	15
Capítulo II	21
La selección de agentes catalíticos.	
2. Criterios de selección	22
2.1 La selección de agentes catalíticos	22
2.2 Clasificaciones genéricas	23
Capítulo III	28
Criterios empleados en la preparación de catalizadores sólidos	
3. Criterios necesarios	29
Capítulo IV	33
Métodos más comunes de preparación de catalizadores	
4. El catalizador	34
4.1 Etapas de procedimiento a seguir	34

4.2 Metodologías comunes de preparación	36
4.3 Decantación, filtración y lavado	42
4.4 La forma física de los catalizadores	47
4.5 Obtención de partículas	49
Capítulo V	52
Métodos más comunes de caracterización de catalizadores sólidos	
5. Optimización de un catalizador	53
5.1 Determinación de propiedades catalíticas	53
5.2 Propiedades electrónicas	74
5.3 Determinación de propiedades morfológicas	75
5.4 Distribución granulométrica	75
5.5 Características morfológicas internas	77
5.6 Características morfológicas del lecho catalítico	78
5.7 Determinación de propiedades físico-mecánicas	79
5.8 Resistencia al aplastamiento	79
5.9 Resistencia a la abrasión y atrición	80
Capítulo VI	82
Preparación de catalizador γ -Al ₂ O ₃ -nF para la reacción de alquilación de benceno con propileno	
6. Justificación de capítulo	83
6.1 Preparación del catalizador	83
6.1.1 Método	84
6.1.2 procedimiento	84
6.1.3 Calculo de la concentración de las soluciones de NH ₄ F con "X" % de F	84
6.1.4 Preparación del catalizador γ -Al ₂ O ₃ con 1% de F (teórico)	85
6.1.5 Preparación del catalizador γ -Al ₂ O ₃ con 2% de F (teórico)	87

6.2 Caracterización del catalizador	88
6.2.1 Actividad y selectividad	88
6.2.1.1 Reacción	88
6.2.1.2 Material	88
6.2.1.3 Reactivos	88
6.3 Descripción del proceso de reacción	88
6.4 Acidez superficial	93
6.4.1 Material	93
6.4.2 Reactivos	93
6.4.3 Método	93
6.4.4 Procedimiento	94
6.4.5 Número total de sitios ácidos	95
6.5 Área superficial	95
6.5.1 Material	96
6.5.2 Método	96
6.5.3 Material	96
6.5.4 Método	96
Conclusiones	98
Anexos	100
A.1 Breve descripción de algunos métodos de atrición y abrasión	101
A1.1 Aplastamiento partícula-partícula	101
A1.2 Aplastamiento en el lecho	101
A1.3 Atrición en un sistema fluido	101
A1.4 Atrición en un tubo giratorio	101

A1.5 Atrición con el método IFP	102
A1.6 Atrición con el método LSA (SOCONY)	102
A1.7 Correlaciones de resultados obtenidos por los diferentes métodos	102
	103
Bibliografía	
Bibliografías	104
Referencias electrónicas	105
Referencias de artículos	106

Índice de tablas

	Página
Capítulo I: Generalidades	01
Tabla 1.1. Comparación entre la catálisis homogénea y la heterogénea.	03
Tabla 1.2. Promotores en la industria química.	07
Tabla 1.3. Selección de soportes catalíticos.	10
Tabla 1.4. Causas de la desactivación en procesos industriales a larga escala.	12
Tabla 1.5. Venenos de algunos catalizadores sólidos.	14
Tabla 1.6. Catálisis heterogénea para la producción de gases industriales y químicos inorgánicos.	16
Tabla 1.7. Procesos catalizados heterogéneamente para la producción de químicos orgánicos.	18
Tabla 1.8. Catálisis heterogénea en la protección al medio ambiente.	19
Tabla 1.9. Procesos industriales con catálisis homogénea de metales de transición.	19
Tabla 1.10. Historia de la catálisis de procesos industriales.	20
	22
Capítulo II: La selección de agentes catalíticos	
Tabla. 2.1 Clasificación de Catalizadores Sólidos.	23
Tabla. 2.2 Hidrogenaciones Catalíticas.	24
Tabla. 2.3 Hidrogenación de hidrocarburos insaturados sobre metales.	24
Tabla. 2.4 Clasificación de óxidos metálicos por orden decreciente de actividad para la activación de moléculas conteniendo hidrogeno.	24
Tabla. 2.5 Actividades comparadas de catalizadores ácidos.	25
Tabla. 2.6 Clasificación de metales según su actividad para la quimisorción.	25
Tabla. 2.7 Propiedades catalíticas de ciertos óxidos en la oxidación de hidrocarburos	25

Tabla 2.8 Serie de catalizadores ácidos de acuerdo a su acidez.	26
Tabla 2.9 Fuerza de acidez de óxidos mixtos binarios.	26
Tabla 2.10 Clasificación de catalizadores acido/base.	26
Tabla 2.11 Actividad catalítica relativa de metales.	27
Capitulo V: Métodos mas comunes de caracterización de catalizadores sólidos	52
Tabla 5.1 Propiedades electrónicas de catalizadores sólidos.	56
Tabla 5.2 Clasificación de los sólidos catalíticos según su conductividad electrónica.	74

Índice de imágenes

	Página
Capítulo I: Generalidades	01
Figura 1.1. Catalizador.	02
Figura 1.2. Tipos de catalizadores.	03
Figura 1.3. Espuma cerámica.	08
Figura1.4. Modelo de formación de monolito tipo espiral por enrollamiento de placas lisa y corrugada.	08
Figura 1.5. Evolución histórica de monolitos metálicos.	08
Figura 1.6 Monolito metálico calentado eléctricamente.	09
Figura 1.7. Cristales de alúmina recubriendo la superficie del FeCrAlloy tras un tratamiento térmico.	09
Esquema 1.8. Tipos de estructuras para potenciar la turbulencia y el flujo transversal.	09
Figura 1.9. Vista lateral del recubrimiento de alúmina producido por anodizado de aluminio.	09
Figura1.10. Vista superior de la superficie de la capa de alúmina anodizada en la que puede verse la gran regularidad de la porosidad.	10
	33
Capítulo IV: Métodos más comunes de preparación de catalizadores.	
Fig. 4.1 Mecanismo de formación de geles (A) y floculados (B).	39
Capítulo V: Métodos mas comunes de caracterización de catalizadores sólidos	52
Figura 5.1. Fluorímetro de filtro.	55
Figura 5.2 Equipo para el análisis por activación neutrónica.	57
Figura 5.3 Espectrómetro de emisión.	57
Figura 5.4 Espectrómetro para absorción atómica	58
Figura 5.5 Espectrómetro de flama	59
Figura 5.6 Difractómetro BRUKER D8 ADVANCE de última generación	60

Figura 5.7 Analizador térmico gravimétrico	60
Figura 5.8 Analizador diferencial térmico	61
Figura 5.9 Espectrómetro infrarrojo	62
Figura 5. 10 Espectrómetro Raman	63
Figura 5. 11 Espectrómetro para luz visible	63
Figura 5. 12 Espectrómetro para ultravioleta	64
Figura 5.13 Espectrómetro para difracción de electrones	64
Figura 5. 14 Equipo para resonancia magnética nuclear	65
Figura 5. 15 Equipo para resonancia paramagnética electrónica	66
Figura 5.16 Espectrómetro Mössbauer	66
Figura 5.17 Analizador BET	67
Figura 5.18 Analizador de quimisorción	69
Figura 5.19 Microscopio electrónico	70
Figura 5.20 Microscopio electrónico de barrido	71
Figura 5. 21 Modelo de variómetro	72
Figura 5.22 Microsonda electrónica	72
Figura 5. 23 Sistema de desorción	74

RESUMEN

En el presente proyecto se realizó una investigación bibliográfica acerca de la catálisis y de los fundamentos y las técnicas más empleadas en la preparación y en la caracterización de catalizadores sólidos, susceptibles de ser empleados en la industria de procesos, revisando para ello bibliografía y artículos especializados en el área de estudio, integrando, como un ejemplo de aplicación, las metodologías y técnicas empleadas en la preparación y caracterización de un catalizador ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$) empleado en una reacción en particular.

Como resultado de este proyecto se logra integrar un manual de referencia rápida, que será de gran utilidad para todo aquel que pretenda preparar y caracterizar un catalizador sólido.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores poseen gran importancia en los procesos industriales. Por ejemplo, la gasolina de alto grado se consigue mediante un proceso conocido como hidrofinado, es decir, la hidrogenación de petróleo refinado a alta presión con la ayuda de un catalizador, como por ejemplo el óxido de molibdeno. El hidrofinado no sólo convierte el petróleo de bajo valor en gasolina de mayor valor, sino que al mismo tiempo purifica químicamente el producto eliminando elementos no deseados, como el azufre. El gasógeno, el carbón y el alquitrán de hulla pueden también hidrogenarse para producir gasolina.

La gasolina sin plomo aparece a principios de la década de 1970 como resultado del aumento de la concientización pública acerca de la contaminación atmosférica. Desde 1975 todos los automóviles nuevos fabricados en Estados Unidos cuentan con catalizadores que reducen las emisiones contaminantes. Dado que el plomo estropea el catalizador, se empezó a producir gasolina sin plomo. Los países más desarrollados han seguido también esta tendencia, sobre todo gravando con impuestos adicionales el uso del combustible con plomo.

Un dispositivo es incorporado a los sistemas de escape del automóvil para reducir la cantidad de sustancias contaminantes en cualquier gas de escape. Los catalizadores son pequeñas bolitas recubiertas de metal (paladio, platino, etc). Cuando los gases de escape pasan por el catalizador, estos metales actúan como sustancias catalizadoras que favorecen reacciones químicas y transforman el monóxido de carbono y determinados hidrocarburos, en algo más inocuo, como el dióxido de carbono o el agua. Los autos provistos de catalizador deben utilizar gasolina sin plomo, de lo contrario el catalizador se recubre de plomo y dejan de actuar correctamente.

El craqueo ha llegado a ser muy importante en las refinerías de petróleo como un medio de aumentar la producción de gasolina a expensas de productos más pesados y menos valiosos, como el queroseno y el petróleo combustible. Los procesos catalíticos más conocidos, que han suplantado con mucho a los antiguos procesos térmicos, son la técnica de lecho fluidizado y la de fluido catalítico, que usan polvos de gel de aluminio-sílice como catalizadores. En estos procesos el catalizador está formado por partículas móviles y están suspendidas en una corriente de vapores de petróleo a una temperatura de 450 ° a 540 °C, y a una presión de 2,4 atmósferas. Al tratar un compuesto no saturado con hidrógeno a la temperatura adecuada y en presencia de un catalizador, como por ejemplo níquel, platino o paladio finamente dividido, el enlace múltiple entre los átomos de carbono se rompe y a cada átomo de carbono se une un átomo de hidrógeno.

Los pegamentos termoestables, se transforman en sólidos duros y resistentes al calor por la adición de un catalizador.

Actualmente no se cuenta con una bibliografía que integre formalmente las técnicas de preparación y caracterización de catalizadores sólidos en la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza Campus II, por lo cual, quien desea preparar un catalizador, debe revisar tal información en diferentes fuentes bibliográficas, en artículos publicados en revistas especializadas, y en otros casos en tesis profesionales. Dado lo anterior, es necesario realizar una compilación de las técnicas y metodologías más usuales en la preparación y caracterización de catalizadores sólidos, para promover una formación integral en los estudiantes de Ingeniería Química y de áreas afines, por tal motivo en el presente proyecto se planteó el objetivo general siguiente:

Objetivo general

Conjuntar en un solo documento las técnicas más comunes de preparación y caracterización de catalizadores sólidos.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1. CATÁLISIS

La catálisis, como rama de la ciencia, se encarga del estudio del fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, que da lugar a un camino alternativo al proceso de transformación química; tal alternativa lleva consigo una modificación en la velocidad de reacción.

En cuanto al número de interfaces que intervienen en el acto catalítico, se puede hablar de catálisis homogénea y catálisis heterogénea, la primera se refiere al caso en que tanto el catalizador como la mezcla reaccionante se encuentran en la misma fase, la cual generalmente es líquida. La catálisis heterogénea, de uso industrial mucho más frecuente, se refiere al caso en que el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de la mezcla reaccionante.

CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se emplea en aproximadamente 10 – 15 % de los procesos industriales.

CATÁLISIS HETEROGÉNEA

El catalizador y reactivo se encuentran en distintas fases. Se emplea en aproximadamente 85 – 90 % de los procesos industriales.

CATALIZADOR

Es una sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar o retardar una reacción química, permaneciendo inalterado.

Catalizador



Figura 1.1. Catalizador Fuente: <http://la-quimica-entuviva.blogspot.com/2010/03/que-es-un-catalizador-cuantos-tipos-de.html>

5 de septiembre de 2011

Tipos de catalizadores

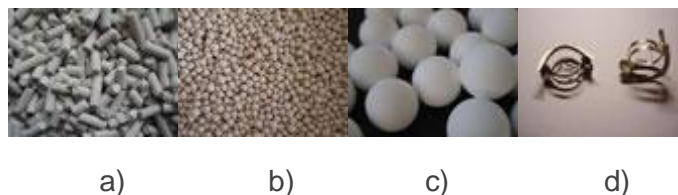


Figura 1.2. Tipos de catalizadores. a) Catalizador de partículas sólidas. b) Partículas sólidas adsorbentes. c) Medios de soporte catalizador. d) Relleno aleatorio.
Fuente: <http://www.petro-catalyst.es/2-purification.html> 5 de Septiembre

Comparación entre la catálisis homogénea y la heterogénea

EFFECTIVIDAD	HOMOGENEA	HETEROGENEA
Centros activos	Todos los átomos del metal	Solamente los átomos de la superficie
Concentración	Bajo	Alto
Selectividad	alto	Bajo
Difusión de problemas	Prácticamente ausente	Presente (reacción controlada en la transferencia de masa)
Condiciones de reacción	Leve (50-200°C)	Severa (después de >250 °C)
Aplicabilidad	limitada	Amplia
Perdida de actividad	Reacción irreversible con productos (formación de grupos); envenenamiento	Sinterización de los cristalitos metálicos; envenenamiento
PROPIEDADES CATALITICAS		
Estructura/estequiometría	definida	Indefinida
Modificación de posibilidades	alto	Bajo
Estabilidad termal	bajo	Alto
Separación del catalizador	Laborioso algunas veces (descomposición química, destilación, extracción)	Lecho fijo: suspensión innecesaria: filtración
Reciclado del catalizador	Posible	Innecesaria (lecho fijo) o fácil (suspensión)
Costo de pérdida de catalizador	alta	baja

Tabla 1.1. Comparación entre la catálisis homogénea y la heterogénea Industrial catálisis. (1999)

Fuente: Jens Hagen.

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS INDUSTRIALES

La obtención de un catalizador, para su explotación industrial en un sistema reaccionante determinado, es un proceso que incluye diferentes etapas de desarrollo:

1. Selección de agentes activos
2. Establecimiento de la formulación catalítica industrial
3. Empleo del catalizador a nivel industrial

En todo sistema catalítico heterogéneo gas-sólido se presentan interacciones entre la superficie y las moléculas en fase gas. Estas interacciones, que contribuyen a explicar la cinética de las reacciones catalíticas a escala molecular, han sido descritas mediante el fenómeno de adsorción. Existen dos tipos de adsorción: física y química.

ADSORCIÓN FÍSICA

- Se asemeja al fenómeno de condensación ($\Delta H_{ads} \approx \Delta H_{cond}$).
- No es específica; es decir, puede llevarse a cabo en sólidos y gases cualesquiera.
- Se presenta a temperaturas bajas.
- Debido a que las moléculas están unidas al sólido por fuerzas muy débiles (del tipo Van Der Waals, lo que hace al proceso altamente reversible ya que el equilibrio se puede alcanzar rápidamente). El intercambio energético es poco significativo, razón por la cual la catálisis heterogénea no puede ser explicada por este tipo de adsorción.
- Las moléculas adsorbidas presentan características muy similares a las de la fase gaseosa, por lo que en este caso no puede hablarse de un proceso químico. Sin embargo, en algunos casos especiales se ha podido atribuir a la adsorción física un efecto acelerador en el acto catalítico, ya que permite aumentar la concentración de moléculas en las cercanías de la superficie del sólido, lo que representa una mayor posibilidad para la adsorción química.

ADSORCIÓN QUÍMICA

- La adsorción química es un proceso específico.
- Reviste el carácter de una reacción química: la molécula adsorbida presenta características muy diferentes a las de la fase gas y su nuevo estado corresponde a una saturación de las "valencias libres" de la superficie del sólido.
- El equilibrio solo se alcanza a temperaturas muy elevadas, a las cuales la desorción resulta importante.
- Se ha explicado que la mayor rapidez de las reacciones catalíticas con respecto a las no catalíticas es debida a una sensible disminución de la energía de activación del proceso. Durante la desorción química el intercambio energético es similar en cuanto a magnitud a calores de reacción, del orden 20-100 Kcal/gmole, consecuencia de la formación de un enlace entre la molécula adsorbida y la superficie del sólido. Este tipo de enlace es similar al que se presenta entre los átomos de una molécula.

CINÉTICA HETEROGÉNEA

En cuanto a la cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas, es necesario señalar la relativa facilidad con la que se determina la ecuación de velocidad de reacción en comparación con la complejidad para explicar el mecanismo. Dada la dificultad en conocer la estructura del complejo formado en la superficie del sólido, se plantean las ecuaciones de velocidad de reacción de la misma forma que para reacciones homogéneas, es decir, como un valor proporcional a la concentración de las especies químicas involucradas en cada paso del proceso, utilizándose la hipótesis del estado estacionario; esto equivale a afirmar que la velocidad es la misma para cada una de las etapas.

MECANISMO CATALÍTICO

Los fenómenos de carácter químico que se presentan en el proceso catalítico son la adsorción de cuando menos algún reactivo, la reacción de superficie entre especies adsorbidas y otra en fase gas y la desorción de los productos de la reacción adsorbidos.

UTILIDAD DEL ESTUDIO CINÉTICO

La cinética de las reacciones heterogéneas catalíticas, al incluir tantos fenómenos físicos como químicos, pone en evidencia la complejidad del comportamiento de los catalizadores sólidos. Al mismo tiempo el estudio cinético de todos estos fenómenos permite establecer las interrelaciones entre ellos para dar lugar como resultado a una expresión de velocidad de la reacción, expresión que describe el comportamiento del catalizador en su conjunto.

1.1 TIPOS DE CATALIZADORES

CATALIZADORES SÓLIDOS

En esta clasificación están todos los catalizadores soportados, por lo general en un sólido o soporte catalítico, tal como lo es la Al_2O_3 entre otros, y pueden ser metálicos tal como el de Pt soportado en alúmina o incluso bimetálicos tal como el Pt-Re soportado en alúmina, los cuales son empleados en los procesos de la industria del refinamiento del petróleo.

CATALIZADORES LÍQUIDOS

Son por lo general ácidos fuertes tales como el H_2SO_4 , HF y el HCL, entre otros, los cuales funcionan como catalizadores ácidos para algunas de las reacciones de los compuestos carbonílicos en donde se forman compuestos intermedios específicos que no se producen naturalmente, tales como los ésteres de Osmio en la dihidroxilación de alquenos catalizadas por el tetróxido de osmio, o hacer la ruptura de los reactivos a formas reactivas, como el hidrógeno atómico en la hidrogenación catalítica.

1.2 PROPIEDADES DE UN CATALIZADOR

AGENTE CATALÍTICO

Es el agente activo del catalizador y principal constituyente responsable de la actividad catalítica e incluye metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, etc.), semiconductores y aisladores. En general, el agente activo del catalizador debe prepararse mediante una o más de las diferentes etapas de procesamiento químico

(precipitación, descomposición térmica, lixiviación y fusión térmica). El agente procesado se deposita sobre el soporte por medio de rocío o inmersión, seguido de una etapa de secado, calcinación y en caso necesario reactivación. En el capítulo 2 se hablara con mayor profundidad sobre este punto.

CENTRO ACTIVO

Región relativamente pequeña de una molécula que presenta actividad catalítica.

FASE ACTIVA

Es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.

PROMOTOR

El término promotor es usado en un sentido mas general para referirse a una sustancia la cual, cuando es añadido a una cantidad relativamente pequeña en la preparación de un catalizador imparte mayor estabilidad, actividad y selectividad. Pueden clasificarse como promotores texturales y promotores estructurales.

Un promotor textural es una sustancia inerte la cual inhibe la sinterización de microcristales de un catalizador activo por estar presentes en la forma de muchas partículas finas. Estos separan las partículas reales del catalizador de contacto entre si para que no se unan, entonces previenen o minimizan perdidas de áreas activas del catalizador durante el servicio.

En contraste a un promotor textural, un promotor estructural causa un efecto y cambio químico en la composición química del catalizador. En muchos casos el efecto del promotor estructural está claro pero no su mecanismo de acción. En otros casos no está claro si el efecto del promotor es primariamente un efecto físico o químico. Algunos posibles mecanismos son:

1. Pueden hacer una acción de doble función. El promotor puede catalizar la formación de un intermediario.
2. El promotor puede producir enrejados defectuosos o sustitución intersticial.
3. El promotor puede cambiar la estructura electrónica de un catalizador.

Algunas de las maneras para identificar un promotor estructural son:

1. La efectiva activaron de energía de una reacción pueden ser alterados.
2. Las isotermas de adsorción pueden ser alteradas.

Promotores en la industria química

Catalizador (uso)	Promotores	Función
Al_2O_3 (soporte y catalizador)	SiO_2 , ZrO_2 , P K ₂ O HCl MgO	Incrementa la estabilidad térmica Venenos en la formación de coque en centros activos Incrementa la acidez Alenta la sinterización de componentes activos
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (catalizador de craqueo y matriz)	Pt	Incrementa la oxidación de CO
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (catalizador de ref.)	Re	Baja la actividad de la hidrogenólisis y la sinterización
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (hidrotratamiento, HDS, HDN)	Ni, Co P, B	Incrementa la hidrogenólisis de enlaces C-S y C-N Incrementa la dispersión de MoO
Ni/soporte cerámico (reformado con vapor)	K	Mejora la eliminación del coque
$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (conversión a baja temperatura)	ZnO	Disminuye la sinterización de Cu
Fe_3O_4 (NH ₃ síntesis)	K ₂ O Al_2O_3	Donador de electrón, favorece la disociación de N ₂ Promotor estructural
Ag (síntesis del EO)	Metales alcalinos	Incremento de la selectividad, dificultan el crecimiento del cristal, estabilizan cierto estado de oxidación

Tabla 1.2. Promotores en la industria química. Fuente: Donald M. Little. Catalytic reforming. (1985).

SOPORTE CATALÍTICO

Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

Espuma cerámica

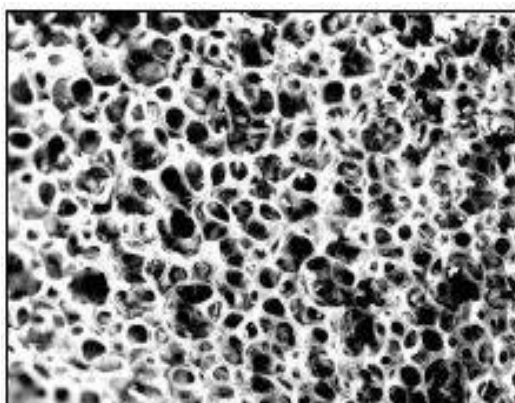


Figura 1.3. Espuma cerámica.

Fuente: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808> 6 de septiembre de 2011

Monolito tipo espiral

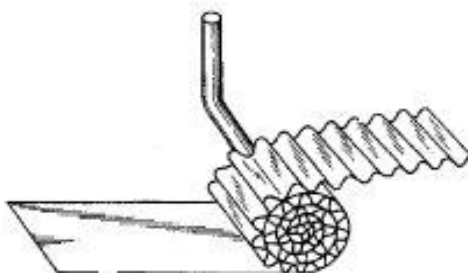
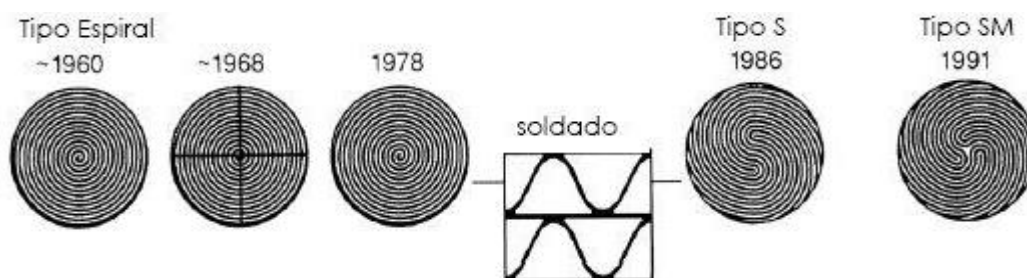


Figura 1.4. Modelo de formación de monolito tipo espiral por enrollamiento de placas lisa y corrugada.

Fuente: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808> 6 de septiembre de 2011

Evolución de monolitos metálicos



Esquema 1.5. Evolución histórica de monolitos metálicos.

Fuente: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808> 6 de septiembre de 2011

Monolito metálico



Figura 1.6. Monolito metálico calentado eléctricamente

Cristales de Alúmina

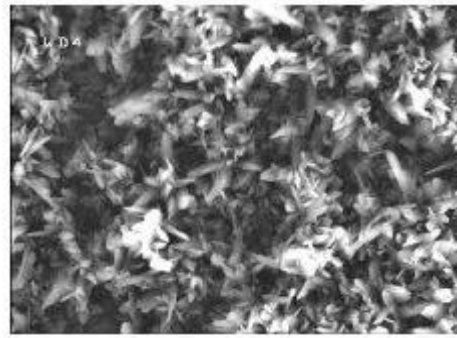


Figura 1.7. Cristales de alúmina recubriendo la superficie del FeCrAlloy tras un tratamiento térmico

Fuente: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808> 6 de septiembre de 2011

Tipos de estructuras para potenciar la turbulencia y el flujo transversal

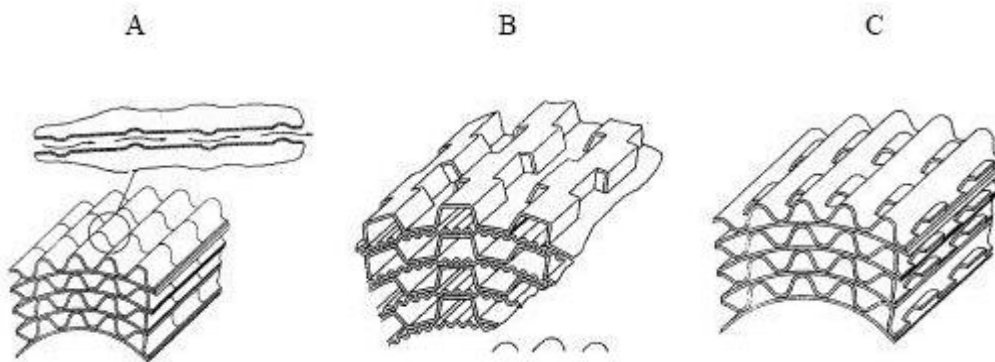


Figura 1.8. Tipos de estructuras para potenciar la turbulencia y el flujo transversal: (A) microestructuras transversales al flujo; (B) estructura de tipo SM que se desdobla en varios caminos; (C) estructura LS en la que se interconectan las placas corrugadas.

Fuente: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808> 6 de septiembre de 2011.

Vista lateral del recubrimiento de alúmina producido por anodizado de aluminio

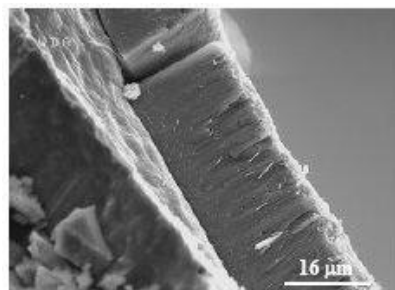


Figura 1.9. Vista lateral del recubrimiento de alúmina producido por anodizado de aluminio.

Fuente: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808> 6 de septiembre de 2011.

Vista superior de la superficie de la capa de alúmina anonizada en la que puede verse la gran regularidad de la porosidad

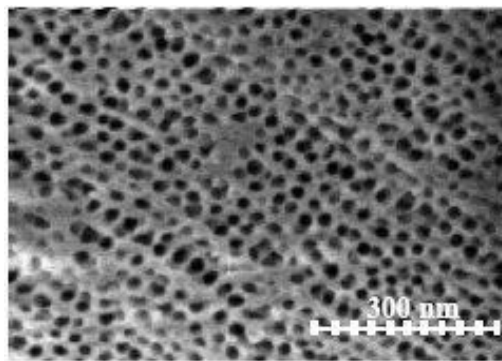


Figura 1.10. Vista superior de la superficie de la capa de alúmina anonizada en la que puede verse la gran regularidad de la porosidad.
Fuente: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808> 6 de septiembre de 2011.

Selección de soportes catalíticos

Aspectos físicos	Aspectos químicos
Superficie específica (→actividad, distribución de componentes activos)	Actividad específica (→adaptación a la evolución del calor)
Porosidad (→transporte de calor y masa)	
Forma y tamaño de partícula (→distribución de poro, caída de presión)	
Estabilidad mecánica (→abrasión, durabilidad)	Interacción con componentes activos (→selectividad, catalizador bifuncional)
Estabilidad térmica (tiempo de vida del catalizador, regenerabilidad)	
Densidad de volumen (componente activo contenida por unidad de volumen de reactor)	Desactivación del catalizador (→estabilización contra el veneno por sinterización)
Dilución de fases hiperactivas (→evolución de calor, evitación de puntos de calor)	
Separabilidad (filtrabilidad de catálisis en polvo)	Sin interacción con reactantes o solventes)

Tabla 1. 3. Selección de soportes catalíticos. Fuente: Donald M. Little. Catalytic reforming. (1985)

1.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA

El número de moles de reactivo que es capaz de transformar por unidad de tiempo y por unidad de masa, Un catalizador que presenta una actividad catalítica elevada, permite llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión y bajos tiempos de contacto; como resultado se minimizan posibles degradaciones térmicas, disminuyendo el aporte de energía.

DESACTIVACIÓN CATALÍTICA Y REGENERABILIDAD

Los catalizadores tienen solamente un tiempo de vida media limitada. Algunos pierden su actividad después de 5 minutos, otros la pierden por poco mas de 10 años. El mantenimiento de la actividad del catalizador por un largo tiempo posible es de gran importancia económica en la industria. Un descenso en la actividad durante el proceso puede ser el resultado de varios factores físicos, por ejemplo:

- bloqueo de los sitios activos catalíticamente.
- Pérdida de sitios activos catalíticamente debido a los procesos químicos, térmicos, o mecánicos.

Un resumen de la desactivación de un catalizador en un proceso industrial a larga escala es dado en la tabla 1.4

La desactivación catalítica, también conocida como envejecimiento, es expresada por la disminución de la actividad catalítica con el tiempo. La actividad catalítica a es la proporción de la velocidad de reacción en un tiempo dado t a la velocidad de reacción en el tiempo en que se comienza a utilizar el catalizador ($t=0$; Ecuación 1).

$$a(t) = \frac{r(t)}{r(t=0)} \dots \text{Ecuación 1}$$

Causas de la desactivación en procesos industriales a larga escala.

Reacción	Condiciones de reacción	catalizador	Tiempo de vida del catalizador (años)	Proceso de desactivación
Síntesis del amoníaco $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	450 – 550°C 200- 500 bar	Fe/K ₂ O, Al ₂ O ₃	5- 10	Baja sinterización
Metanización $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	250 – 350°C 30 bar	Ni/Al ₂ O ₃	5- 10	Bajo envenenamiento por S y As
Síntesis del metanol $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	200- 300°C 50 – 100 bar	Cu/Zn/Al ₂ O ₃	2 – 8	Baja sinterización
Hidrodesulfuración de petróleo ligero	300 – 400°C 35 – 70 bar	CoS/MoS ₂ /Al ₂ O ₃	0.5 – 1	Depósitos (descomposición de sulfuros)
Oxidación de NH ₃ $2NH_3 + 2.5 O_2 \rightarrow 2NO + 3 H_2O$	800 – 900°C 1 – 10 bar	Red de Pt	0.1 – 0.5	Perdida de platino, envenenamiento
Craqueo catalítico	500 – 560°C 2 – 3 bar	Zeolitas	0.000002	COQE rápido (regeneración continua)
Oxidación de benceno hacia anhídrido maleico $C_6H_6 + O_2 \rightarrow C_4H_2O_3$	350 °C 1 bar	V ₂ O ₅ /MoO ₂ /Al ₂ O ₃	1 - 2	Formación de una fase inactiva de vanadio

Tabla 1.4. Causas de la desactivación en procesos industriales a larga escala. Fuente: Donald M. Little Catalytic reforming . (1985)

No solo disminuye la actividad del catalizador al llevarse a cabo una pérdida de productividad, a menudo es acompañado por una descenso en la selectividad. Por lo tanto, en un proceso industrial grandes esfuerzos son hechos para evitar la desactivación catalítica o la regeneración del catalizador desactivado. La regeneración del catalizador puede ser llevada a cada de forma discontinua o preferiblemente de manera continua mientras el proceso esta en marcha.

Las cuatro causas más comunes de la desactivación del catalizador son:

- envenenamiento del catalizador. Los venenos típicos del catalizador son H_2S , Pb, Hg, S, p.
- depósitos sobre la superficie del catalizador bloquean el centro activo y cambian la estructura del poro.
- El proceso térmico y la sinterización lleva hacia la pérdida del área superficial activa.
- Pérdida del catalizador por evaporación de componentes.

Envenenamiento de catalizadores

El envenenamiento del catalizador es un efecto químico. Venenos de catalizadores forman fuertes enlaces adsorbentes con la superficie catalítica, bloqueando los centros activos. Por lo tanto, por cada pequeña cantidad de venenos de catalizador se puede influenciar la adsorción de reactantes en el catalizador, el veneno térmico catalítico es aplicado usualmente para materiales extraños en el sistema de reacción los productos de la reacción que se difunden muy lentamente lejos de la superficie del catalizador y que entonces alteran el curso de la reacción son referidos como inhibidores.

Envenenamiento de metales

Los metales son altamente sensibles para pequeñas cantidades de ciertas impurezas en la reacción media. Catalíticamente los metales activos hacen sus orbitales d disponibles para la adsorción, y esta es la clave para entender su actividad catalítica y su sensibilidad a venenos,

Los venenos para metales pueden ser clasificados en tres grupos:

- iones no metálicos.
- iones metálicos.
- moléculas insaturadas.

Particularmente los venenos de catalizadores fuertes son los iones de los elementos de los grupos 15 (N, P, As, Sb, Bi) y 16 (O, S, Se, Te). El envenenamiento en la actividad depende de pares de iones de electrones, los cuales han mostrado que forman enlaces con transición de metales en la quimisorción.

Venenos de algunos catalizadores sólidos

Veneno	Catalizador
Compuestos sulfurados, H₂S	Catalizadores para: ✓ Hidrogenaciones y deshidrogenaciones ✓ Reformación e isomerización de gasolinas ligeras ✓ Conversiones de CO a baja temperatura, metanación, síntesis de metanol, de amoniaco
Compuestos nitrogenados orgánicos, NH₃	✓ Todos los catalizadores ácidos o bifuncionales; reformación, isomerización, cracking, hidrocracking, polimerización ✓ Algunos catalizadores de hidrogenación
Compuestos oxigenados, H₂O y O₂	Catalizadores de reformación, isomerizaciones, polimerización, alquilación.
Compuestos aromáticos polinucleares	Catalizadores ácidos o bifuncionales..
Compuestos asfálticos coloidales	Catalizadores para: Hidrodesulfuración de fracciones pesadas y de resinas, hidrocracking, cracking.
Metales: Ni, V, Na, Ni, Pb	✓ Catalizadores de HDS de residuos ✓ Catalizadores de cracking catalítico ✓ Catalizadores de reformación
Metaloides y halógenados	Catalizadores de conversión CO baja en temperatura de síntesis de CH ₃ OH, de hidrogenaciones.

Tabla 1.5. Venenos de algunos catalizadores sólidos. Fuente: Donald M. Litle. *Catalytic reforming*. (1985)

REPRODUCIBILIDAD

Propiedad que caracteriza al método de preparación del catalizador, en vista de la exigencia de una cierta calidad de las cantidades a producir del mismo. La preparación de un catalizador se lleva a cabo generalmente en varias etapas complejas, que dependen de un número importante de parámetros difíciles de controlar simultáneamente. Es indispensable verificar rápidamente en el laboratorio la reproducibilidad de la preparación para que la fórmula desarrollada en el laboratorio sea extrapolable a escala piloto e industrial

SELECTIVIDAD

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción a una reacción preferente. Esta cualidad se debe a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales convergen en una mayor cantidad del producto o en reactivos. Sin duda la selectividad es uno de los factores de mayor importancia en la consideración de un catalizador. Valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de los productos indeseables y en general, un mayor costo de operación.

ESTABILIDAD

Se refiere a las modificaciones del catalizador con el tiempo, bajo las condiciones de operación y regeneración a las que se les somete. El catalizador tiene pérdidas de actividad, selectividad o dureza ocasionadas por:

- el depósito de carbón por la presencia de reacciones laterales.
- el ataque a los agentes activos o al soporte por los reactivos, productos o venenos;

- la pérdida de un componente volátil por ejemplo el Cl en la Reformación Catalítica.
- el cambio de estructura cristalina del soporte que puede provocar una disminución de dureza;
- la adsorción progresiva de venenos.

MORFOLOGÍA

Consiste en la apariencia externa o forma, la estructura que define la naturaleza de las fases sólidas presentes en el catalizador, su organización y la textura. El conocimiento de los parámetros morfológicos permite entender la evolución del catalizador durante el procedimiento de preparación y da una retroalimentación útil para modificar el método de preparación y así obtener los resultados deseados. Algunos ejemplos son:

- Esferas.
- Anillos.
- Pastillas.
- Extraídos.
- Granulados.

RESISTENCIA MECANICA

Es la que permite soportar en el seno de lecho catalítico todos los efectos mecánicos previsibles o accidentales. Indica la resistencia por aplastamiento, la resistencia a la atrición y la resistencia a la abrasión.

ORIGINALIDAD

El catalizador, como el proceso en cual se utiliza, debe ser factible de explotación en el sentido jurídico del término; esto solo puede hacerse si el catalizador es original o si pertenece al dominio público.

PRECIO

En condiciones iguales de funcionamiento, el catalizador debe ser comparable con los catalizadores competitivos desde el punto de vista económico.

1.4 IMPORTANCIA DE LA CATALISIS EN LA INDUSTRIA

La industria química moderna esta basada en procesos catalíticos. Los catalizadores heterogéneos son usados en una larga escala como las siguientes áreas:

- Producción de químicos orgánicos e inorgánicos.
- Petroquímica.
- Protección al medio ambiente.
- Procesos de conversión de energía.

En la producción de químicos inorgánicos, la producción del hidrogeno y la síntesis de mezclas de gases, dese metano y altos hidrocarburos por reformación al vapor envueltos en numerosas series de reacciones con diferentes catalizadores. La síntesis del amonio y la oxidación del SO₂ hacia SO₃ son muy reconocidas las reacciones en equilibrio en las cuales el objetivo producido es removido desde la corriente del producto y el material inicial es intercambiado y reciclado.

La oxidación del amoníaco hacia gas nitroso es una reacción rápida a temperaturas altas para la producción de ácido nítrico (proceso Ostwald). El proceso Claus es un importante proceso petroquímico para la obtención de sulfuro desde H₂S, los cuales resultan de la desulfurización de petróleo y gas natural (hidrodesulfurización) ver tabla siguiente.

La catálisis heterogénea es usada también en una larga escala para la producción de químicos orgánicos. Los procesos pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de reacción.

Las hidrogenaciones catalíticas son preferiblemente llevadas a cabo con catalizadores metálicos basados en Ni, CO, Pd o Pt, en hidrogenaciones selectivas, las reacciones no deseadas tales como la isomerización de doble enlace o isomerización cis/trans se deben de evitar. La hidrogenación del CO al metanol es de las más importantes en la industria. La deshidrogenación es la reacción reversa a la hidrogenación, es preferiblemente llevarla a cabo con catalizadores de óxido de metal, pero los catalizadores metálicos pueden ser usados también a favor de la hidrogenólisis de enlaces C-C.

En el proceso de oxidación los catalizadores heterogéneos son sobre todo usados en fase gas. En la oxidación de etileno hacia óxido de etileno, catalizadores soportados en plata son usados.

Catálisis heterogénea para la producción de gases industriales y químicos inorgánicos

Proceso o producto	Catalizador (principales compuestos)	Condiciones
Reformado con vapor de metano $H_2O + CH_4 \rightarrow 3H_2 + CO$	Ni/Al ₂ O ₃	750-950°C; 30-35 bar
CO conversión $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	Fe/Cr óxidos Cu/Zn óxidos	350-450°C 140-260°C
Metanización (SNG) $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Ni/Al ₂ O ₃	500-700°C; 20-40 bar
Síntesis de amoníaco		450-500°C; 250-400 bar
Oxidación de SO ₂ a SO ₃	V ₂ O ₅ / soporte	400-500 °C
Oxidación de NH ₃ a NO (ácido nítrico)	Pt/Rh redes	900°C
Proceso Claus (sulfuro) $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$	Bauxita, Al ₂ O ₃	300-350°C

Tabla 1.6. Catálisis heterogénea para la producción de gases industriales y químicos inorgánicos. Fuente: Donald M. Little *Catalytic reforming*. (1985).

En los procesos de refinería como el del petróleo crudo, procesos catalíticos son usados para dar productos tales como la gasolina, keroseno, compuestos aromáticos y gas licuado de petróleo (LPG) en altos rendimientos y buena calidad.

Catalizadores bifuncionales con compuestos metálicos y ácidos son usados en el reforzamiento, hidrocrqueo, e isomerización; catalizadores ácidos en hidrocrqueo. Los procesos más importantes en la refinería se en listan a continuación en la siguiente tabla.

Ya en 1940, catalizadores soportados en Pt/Al_2O_3 fueron usados en EUA para la purificación catalítica de gases de escape por oxidación. En 1975 la purificación de emisiones de escapes de automóviles llegó a ser requerido por ley, y leyes similares fueron mas tarde introducidas en Europa del este y de Japón. Los convertidores catalíticos son soportes monolíticos recubiertos con platino y otros metales nobles. Algunos ejemplos se ven a continuación.

La gasolina de alto grado se consigue mediante un proceso conocido como hidrofinado, es decir, la hidrogenación de petróleo refinado a alta presión y con un catalizador, como por ejemplo el óxido de molibdeno. El hidrofinado no sólo convierte el petróleo de bajo valor en gasolina de mayor valor, sino que al mismo tiempo purifica químicamente el producto eliminando elementos no deseados, como el azufre. El gasógeno, el carbón y el alquitrán de hulla pueden también hidrogenarse para producir gasolina.

En los catalizadores hay muchas sustancias que inhiben, o veneno, como son las tales sustancias como gas nervioso e insecticidas.

Procesos catalizados heterogéneamente para la producción de químicos orgánicos

Proceso o producto	Catalizador	Condiciones
Hidrogenación		
Síntesis del metanol	ZnO-Cr ₂ O ₃	250-400°C, 200-300 bar
CO + 2H ₂ → CH ₃ OH	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃	230-280°C, 60 bar
Endurecimiento de grasa	Ni/Cu	150-200 °C, 5-15 bar
Benceno a ciclohexano	Ni Raney	200-225°C en fase líquida, 50 bar
Aldehídos y cetonas a alcoholes	Ni, Cu, Pt	250-300°C, 250-500 bar
Esteres a alcoholes	CuCr ₂ O ₄	
Nitrilos a aminas	Co o Ni en Al ₂ O ₃	100-200°C, 200-400 bar
Deshidrogenación		
Etilbenceno a estireno	Fe ₃ O ₄ (Cr, Óxido de K)	500-600°C, 1.4 bar
Butano a butadieno	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	500-600°C, 1 bar
Oxidación		
Etileno a óxido de etileno	Ag/suporte	200-250°C, 10-22 bar
Metanol a formaldehído	Ag crist.	600°C
Benceno o butano a anhídrido maleico	V ₂ O ₅ /suporte	400-450°C, 1-2 bar
α-Xileno o naftalina a anhídrido ftálico	V ₂ O ₅ /TiO ₂	400-450°C, 1.2 bar
Propano a acrolina	V ₂ O ₅ -K ₂ S ₂ O ₇ /SiO ₂ Bi/Óxidos de Mo	350-450°C, 1.5 bar
Amoxidación		
Propano a acrilonitrilo	Molibdato de Bi (U, Óxidos Sb) Pt/Redes de Rh	400-450°C, 10-30 bar
Metano a HCN		800-1400°C, 1 bar
Oxiclorinación		200-240°C, 2-5 bar
Cloruro de vinilo desde etileno + HCl/O ₂	CuCl ₂ /Al ₂ O ₃	
Alquilación		
Cumeno desde benceno y propano	H ₃ PO ₄ /SiO ₂ Al ₂ O ₃ /SiO ₂ o	300°C. 40-60 bar
Etilbenceno desde benceno y etileno	H ₃ PO ₄ /SiO ₂	

Tabla 1.7. Procesos catalizados heterogéneamente para la producción de químicos orgánicos. Fuente: Donald M. Little. *Catalytic reforming*. (1985).

Catálisis heterogénea en la protección al medio ambiente

Proceso	Catalizador	Condiciones
Control de escapes de automóviles (C _n H _m , CO, NO _x)	Pt,Pd,Rh, reactivo primario Al ₂ O ₃ , monolitos cerámicos, promotores de epóxidos de tierras raras	400-500°C, 1000°C
Purificación de flujo de gas (SCR): eliminación de NO_x con NH₃	Ti, W, óxidos mixtos de V como paneles de volumen de catalizadores Ti, W, óxidos de V en soportes de paneles inertes	Deinitrificación caliente (400°C) Deinitrificación fría (300°C)
Deinitrificación combinada y desulfuración (proceso DESONOX)	Catalizadores SCR + V ₂ O ₅ catalizadores de panel, cama de catalizadores	Arriba de 450°C
Post combustión catalítica (purificación de gases de escape)	Pt/Pd; LaCeCoO₃ (perovskita); óxidos de V, W, Cu, Mn, Fe; catalizadores soportados o volumen de catalizadores	150-400°C 200-700°C

Tabla 1.8. Catálisis heterogénea en la protección al medio ambiente. Fuente: Donald M. Little *Catalytic reforming*. (1985).

Procesos industriales con catálisis homogénea de metales de transición

Operación unitaria	Proceso/producto
Dimerización de oleofinas	Dimerización de monooleofinas (proceso Dimersol); síntesis de 1,4-hexadieno desde butadieno y etileno (DuPont)
Oligomerización de oleofinas	Trimerización de butadieno a ciclododecatridieno (Hüls); oligomerización de etileno a α-oleofinas (SHOP, Shell)
Polimerización	Polimerización de oleofinas y dienos (Ziegler-Natta-catalisis)
Reacciones CO	Carbonizaciones (hidroformilación, hidrocarboxilación, reacciones Reppe); carbonilación de metanol a ácido acético (Monsanto)
Hidrocianación	Adiponitrilo desde butadieno y HCN (DuPont)
Oxidación	Oxidación de ciclohexano; producción de ácidos carboxílicos (ácidos tereftálicos y adípicos); epóxidos (óxido de propileno, proceso Halcon); acetaldehído (Wacker-Hoechst)
Isomerización	Isomerización de dobles enlaces, conversión de 1,4-dicloro-2-buteno a 3,4-dicloro-1-buteno (DuPont)
Metátesis	Octonénmero de ciclooctano (Hüls)
Hidrogenación	Hidrogenación asimétrica (L-dopa, Monsanto); benceno a ciclohexano (Pro catálisis)

Tabla 1.9. Procesos industriales con catálisis homogénea de metales de transición. Fuente: Donald M. Little. *Catalytic reforming*. (1985).

Historia de la catálisis de procesos industriales

Reacción catalítica	Catalizador	Descubridor o compañía/año
Acido sulfúrico (cámara de proceso)	NO _x	Désormes, Clement, 1806
Producción de cloro, por oxidación de HCl.	CuSO ₄	Deacon, 1867
Acido sulfúrico (proceso de contacto)	Pt, V ₂ O ₅	Winkler, 1875; Knietsch, 1888 (BSAF)
Acido nítrico por oxidación de NH ₃	Pt/redes de Rh	Ostwald, 1906
Endurecimiento de grasa	Ni	Normann, 1907
Síntesis del amoniaco desde N ₂ , H ₂	Fe	Mittasch, Haber, Bosch, 1908; Produccion, 1913 (BASF)
Hidrogenación de carbón a hidrocarburos	Fe, Mo, Sn	Bergius, 1913; Pier, 1927
Oxidación de benceno, naftaleno a MSA o PSA	V ₂ O ₅	Welss, Downs, 1920
Síntesis del metanol desde CO/H ₂	ZnO/Cr ₂ O ₃	Mittasch, 1923
Hidrocarburos desde CO/H ₂ (combustible de motores)	Fe, Co, Ni	Fischer, Tropsch, 1925
Oxidación de etileno a oxido de etileno	Ag	Lefort, 1930
Alquilación de oleofinas con isobutano a gasolina	AlCl ₃	Ipatieff, Pines, 1932
Craqueo de hidrocarburos	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Houdry, 1937
Hidroformilación de etileno a propanol	Co	Roelen, 1938 (Ruhrchemie)
Craqueo en una cama fluidizada	Aluminosilicatos	Lewis, Gilliland, 1939 (aceite estandar)
Polimerización de etileno, presión baja	Compuestos Ti	Ziegler, Natta, 1954
Oxidación de etileno a acetaldehído	Pd/cloruros de Cu	Hafner, Smidt (wacker)
Amoxidación de propano a acrilonitrilo	Bi, Mo	Idol, 1959 (proceso SOHIO)
Metátesis de oleofina	Re,W,Mo	Banks, Bailey, 1964
Hidrogenación, isomerización por droformilación	Rh-, complejos Ru	Wilkinson, 1964
Conversión del metanol a hidrocarburos	Zeolitas	Mobil Chemical Co., 1975

Tabla 1.10. Historia de la catálisis de procesos industriales. Fuente: Donald M. Little *Catalytic reforming*. (1985).

CAPITULO II
LA SELECCIÓN DE
AGENTES CATALITICOS

2 CRITERIOS DE SELECCIÓN

Como primer criterio de selección de un catalizador deben considerarse la actividad y selectividad de las distintas especies químicas empleadas en una reacción específica. Sin embargo, para la correcta industrialización del catalizador existen otros aspectos importantes que deben de ser tomados en cuenta.

Un segundo criterio de selección de un catalizador consiste en descartar como sustancia activa las especies químicas que:

- no sean estables a las condiciones de operación en las que deseamos trabajar
- no sean resistentes a los venenos que trae consigo la corriente de reactivos
- sean volátiles
- sufran transformaciones de tipo cristalográfico
- se modifiquen por posibles reacciones con los productos
- sean sujeto de patente
- sean de difícil obtención

En el caso de que la sustancia activa se coloque sobre un soporte, se deben tomar en cuenta los mismos criterios para la selección del soporte más apropiado, el cual debe ser inerte a reactivos y productos.

ANÁLISIS DEL PROCESO DE TRANSFORMACIÓN DE SUSTANCIAS REACCIONANTES

El estudio detallado de la operación comprende los siguientes aspectos:

- Definición de la alimentación a transformar y de las cargas industriales, es decir, la naturaleza y composición de reactivos, inertes y venenos que eventualmente pudiesen presentarse.
- Descripción del producto a obtener con la pureza y especificaciones requeridas.
- Establecimiento de un esquema de reacción, basado en los datos científicos o empíricos disponibles. Este esquema debe incluir no solo la reacción principal, sino las reacciones secundarias así como la acción de venenos.
- La obtención de datos termodinámicos respecto al esquema de reacción presentado.
- La evaluación económica pre-eliminar.

2.1 LA SELECCIÓN DE AGENTES CATALÍTICOS

El recurrir a las clasificaciones empíricas y/o a las correlaciones científicas de la catálisis de contacto para una reacción dada, permite obtener en forma sencilla, una lista de las especies químicas susceptibles de poseer actividad catalítica. Por el contrario, cuando la selección debe basarse sobre criterios de selectividad o de estabilidad, las clasificaciones y correlaciones son escasas y en algunos casos nulas. Resulta entonces necesario:

- Realizar una revisión bibliográfica exhaustiva de la literatura científica y técnica sobre el problema y
- Recurrir a la experimentación.

2.2 CLASIFICACIONES GENÉRICAS

La catálisis es una propiedad de la materia y establece que existe siempre, para toda reacción, alguna especie determinada que pueda catalizarla; pero por suerte, la catálisis es específica, y para una reacción o para una familia de reacciones dadas, solo existe un reducido grupo de especies minerales que poseen propiedades catalíticas excepcionalmente favorables.

Las reacciones se clasifican en un cierto número de familias y las especies minerales en un cierto número de grupos; a cada familia de reacciones se les hace corresponder uno o varios grupos de especies minerales que ofrecen a estas reacciones una actividad catalítica excepcional. Las reacciones se clasifican tomando en cuenta la utilización en la práctica de un reactivo común, o de una analogía funcional de los reactivos o también de una analogía en el mecanismo de reacción. Por lo que se refiere a las especies minerales estas se encuentran generalmente clasificadas de acuerdo a sus propiedades físicas o químicas o según su posición en la clasificación periódica.

Clasificación de Catalizadores Sólidos

Clase de sólidos	Familias de reacciones	Ejemplos
Metales (conductores)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Hidrogenaciones con reacciones Fisher Tropsch ✓ Deshidrogenaciones ✓ Hidrogenólisis (síntesis de NH₃) ✓ Oxidaciones 	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Cu, Zn
Óxidos y sulfuros metálicos.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Oxidaciones (incluye la del SO₂). ✓ Reducciones ✓ Desulfuraciones. ✓ Deshidrogenaciones. ✓ Ciclizaciones. ✓ Hidrogenaciones 	NiO, CuO, ZnO CoO, Cr ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , MoO ₃ , etc., WS ₂ , MoS ₂
Óxidos aislantes Catalizadores que poseen sitios ácidos, en la mayoría de los casos.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Hidrataciones. ✓ Deshidrataciones. ✓ Isomerizaciones. ✓ Polimerizaciones. ✓ Alquilaciones. ✓ Halogenación. ✓ Transferencia de H 	Zeolitas intercambiadas SiO ₂ -Al ₂ O ₃ SiO ₂ -MgO Al ₂ O ₃ +(Cl o F) Ácidos soportados, etc.

Tabla. 2.1 Clasificación de Catalizadores Sólidos. Fuente: Sergio Fuentes., Gabriela Díaz. *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, (1988).

Hidrogenaciones Catalíticas

Tipos de reacciones		Tipos de catalizadores		
		Metales	Sulfuros	Oxidos
Aromáticos → Naftenos		Pt, Rh Ni, Co	WS ₂ + MoS ₂ Ni ₃ S ₂ Co ₉ S ₈	
Poliaromáticos → Nafteno-aromáticos		Pd	Ni + Ni ₃ S ₂ WS ₂ + Co ₉ S ₈	
Olefinas → Parafinas		PT, Pd, Rh, Ni Co, Pu, Ir	WS ₂ o MoS ₂ +	
Diolefinas → Oleofinas		Metales Inhibidos Ni (inhibido por S) Pd, Cu + Pd	WS ₂ + Ni ₃ S ₂ MoS ₂ + Ni ₃ S ₂	Ni + Cr ₂ O ₃ + S
Acetilénicos → Oleofinas		Ni, Co, Pd Rh, Pt, Pd		
Cetonas o Aldehídos Insaturados → Cetonas aldehídos saturados				
Nitrilos → Aminas				
Ácidos Insaturados → Ácidos saturados		Ni, Co		
Ácidos Insaturados → Ácidos saturados Parcialmente				CuO + Cr ₂ O ₃

Tabla. 2.2 Hidrogenaciones Catalíticas. Fuente: Wilkinson, F. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism*. (1981).

Hidrogenación de hidrocarburos insaturados sobre metales

Familias	Clasificación de metales por orden de actividad
Olefinas	Rh> Ru> Pd> PT> Ir> Ni> Co> Fe
Acetilénicos	Pd> PT> Ni, Rh,> Fe, Cu, Co, Ir, Ru> Os
Aromáticos	PT> Rh> Ru> Ni> Pd> Co> Fe
Isomerización de olefinas (migración de la doble ligadura)	Fe~Ni~Co~Rh> Pd> Ru> Os> Pt> Ir~Cu

Tabla. 2.3 Hidrogenación de hidrocarburos insaturados sobre metales. Fuente: Donald M. Little *Catalytic reforming*. (1985).

Clasificación de óxidos metálicos por orden decreciente de actividad para la activación de moléculas conteniendo hidrogeno

C ₂ H ₄	CH ₄	C _n H _{2n+2} * □ C _n H _{2n} diversos	NH ₃	H ₂	C ₃ H ₆
Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	MnO ₂
Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CuO	CuO
Ag ₂ O	CuO	Mn ₂ O ₃	CuO	MnO ₂	Cr ₂ O ₃
Mn ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	NiO	Mn ₂ O ₃	NiO	Co ₃ O ₄
CuO	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
NiO	NiO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO	CdO
V ₂ O ₃	Ag ₂ O	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
CdO		CuO	ZnO	V ₂ O ₃	NiO
Fe ₂ O ₂		MgO	TiO ₂	TiO ₂	MoO ₃
TiO ₂		V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃		
ZnO					

Tabla. 2.4 Clasificación de óxidos metálicos por orden decreciente de actividad para la activación de moléculas conteniendo hidrogeno. Fuente: Giordano N. *La Chimia e la industria*. (1969).

Actividades comparadas de catalizadores ácidos

Naturaleza del catalizador acido	Isomerización de nC ₅ (Pt + soporte), T (°C) de reacción	Polimerización de C ₃ H ₆ conversión a 200°C	Cracking de n-C ₇ H ₁₆ T (°C) para 10% de conversión
□-Alúmina	Inactiva	0	Inactiva
Sílice	Inactiva	0	Inactiva
ZrO ₂	Inactiva	0	Inactivo
TiO ₂	Inactivo	0	Inactivo
Alúmina (baja superficie)	500°C	<1%	Inactiva
Alúmina (gran superficie)	450°C	0 a 5%	490°C
Alúmina colorada	430°C	10 a 20%	457°C
Sílice magnesia	400°C	20 a 30%	460°C
Heteropoliácidos	Inestables	70 a 80%	Inestables
Alúmina fluorada	380°C	>80%	420°C
Sílice alúmina	360°C	>90%	410°C
Zeolitas intercambiadas	260°C	>95%	350°C
Acidos fosfóricos sólidos	-----	90 a 95%	Inestables
AlCl ₃ , HCl/Al ₂ O ₃	120°C	100%	100°C

Tabla. 2.5 Actividades comparadas de catalizadores ácidos. Fuente: Donald M. Little. *Catalytic reforming*. (1953).

Clasificación de metales según su actividad para la quimisorción

Clase	Metales	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	W-Mo-Ta-Ti-Zr-Fe-Ca Ba-Cr-Hf-V	+	+	+	+	+	+	+
B	Ni-Co	+	+	+	+	+	+	-
B	Rh-Pd-Pt-Ir	+	+	+	+	+	-	-
D	Al-Mn-Cu-Au	+	+	+	+	-	-	-
E	K	+	+	-	-	-	-	-
F	Mg-Ag-Zn-Cd-In-Si-Ce Sn-Pb-As-Sb-Be	+	-	-	-	-	-	-

Tabla. 2.6 Clasificación de metales según su actividad para la quimisorción. Fuente: Bond, G. C. *Principles of catalysis*. (1972).

Propiedades catalíticas de ciertos óxidos en la oxidación de hidrocarburos

Óxidos	Características electrónicas	Adsorción de oxígeno	actividad	Selectibilidad
Cu ₂ O NiO CoO	Óxidos de tipo p con exceso de oxígeno en la red	Elevada	Elevada	Débil
ZnO TiO ₂ V ₂ O ₅ MoO ₃ Fe ₂ O ₃	Óxidos de tipo n, exceso de metal en la red	Débil	Débil	Generalmente elevada
Ag ₂ O CuO MgO Al ₂ O ₃ Cr ₂ P ₃	Oxido aislante (estequiométrico)	Muy débil	Muy débil o nula	

Tabla. 2.7 Propiedades catalíticas de ciertos óxidos en la oxidación de hidrocarburos. Cullis. C.F. *Ind. and Chem*. (1967)

Serie de catalizadores ácidos de acuerdo a su acidez

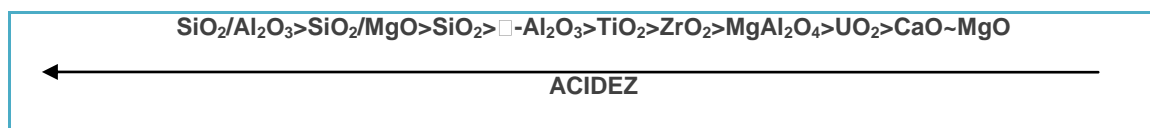


Tabla 2.8 Serie de catalizadores ácidos de acuerdo a su acidez. Fuente: Donald M. Little. *Catalytic Reforming*. (1985).

Fuerza de acidez de óxidos mixtos binarios

Compuestos A-B	A [%]	Superficie específica [m ² /g]	Fuerza de acidez (funcion de Hammett H ₀)
Al ₂ O ₃ - SiO ₂	94	270	-8.2 (~90% H ₂ SO ₄)
ZrO ₂ - SiO ₂	88	448	-8.2 a -7.2
Ga ₂ O ₃ - SiO ₂	92.5	90	-8.2 a -7.2
BeO- SiO ₂	85	110	-6.4
MgO- SiO ₂	70	450	-6.4
Y ₂ O ₃ - SiO ₂	92.5	118	-5.6 (~71% H ₂ SO ₄)
La ₂ O ₃ - SiO ₂	92.5	80	-5.6 a -3.2

Tabla 2.9 Fuerza de acidez de óxidos mixtos binarios . Fuente: Donald M. Little *Catalytic Reforming*. (1985).

Clasificación de catalizadores acido/base

Catalizadores solidos acidos	Catalizadores solidos basicos
<ol style="list-style-type: none"> 1. Óxidos como Al₂O₃, SiO₂, TeO₂ 2. Óxidos mixtos como Al₂O₃/SiO₂, MgO/SiO₂, ZrO₂/SiO₂, heteropoliácidos 3. Ácidos minerales (H₃PO₄, H₂SO₄) o soportes sólidos porosos 4. Intercambiadores de cationes 5. Sales de minerales ácidos de contienen O; fosfatos de metales pesados, sulfatos, tungstenos 6. Halogenuros de metales trivalentes (Ej., AlCl₃) en soportes porosos 7. Zeolitas (de forma H) 8. Superácidos: ZrO₂ o TiO₂, tratados con H₂SO₄ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Óxidos, hidróxidos y amidas de metales alcalinotérreos y álcali (también en soportes) 2. Intercambiadores de aniones 3. Ácidos débiles de sales metálicas alcalinotérreas y álcali (carbonatos, carburos, nitruro, silicatos, etc.) 4. Superbases: MgO con Na

Tabla 2.10 Clasificación de catalizadores ácido/base. Fuente: Donald M. Little *Catalytic Reforming*. (1985).

Actividad catalítica relativa de metales

Hidrogenación de oleofinas	Rh>Ru>Pd>Pt>Ir~Ni>Co>Fe>Re>Cu
Hidrogenación de etileno	Rh,Ru>Pd>Pt>Ni>Co
Hidrogenólisis	Rh>Ni>Co>Fe>Pd>Pt
Hidrogenación de acetilenos	Pd >Pt>Ni, Rh>Fe, Cu , Co, Ir, Ru >Os
Hidrogenación de aromáticos	Pt>Rh>Ru>Ni>Pd>Co>Fe
Deshidrogenación	Rh>Pt>Pd>Ni>Co>Fe
Isomerización de doble enlace de alcanos	Fe~ Ni~ Rh> Pd > Ru>Os>Pt > Ir~ Cu
Hidración	Pt>Rh>Pd>>>Ni>W>Fe

Tabla 2.11 Actividad catalítica relativa de metales. Fuente: Donald M. Little *Catalytic Reforming*. (1985).

CAPITULO III
CRITERIOS EMPLEADOS EN LA
PREPARACION DE
CATALIZADORES SÓLIDOS

3. Criterios necesarios.

Después de haber seleccionado las especies activas y el soporte que serán empleados en la preparación del catalizador, debemos de enfocar nuestros esfuerzos en elaborar un compuesto catalítico cuyas propiedades y características satisfagan las exigencias del empleo industrial, es decir, que su actividad en la reacción en la que se empleará y su selectividad en la formación del producto deseado sean altas, que no modifique sus propiedades con el tiempo, que sea susceptible de ser regenerado y reproducido, con buenas características morfológicas, mecánicas y térmicas, además de ser original en su elaboración y a un costo aceptable. A continuación se describe cada una de las características mencionadas.

ACTIVIDAD

La actividad y la obtención de velocidades de reacción elevadas, se traducen en una alta producción y la necesidad de cantidades pequeñas de catalizador, así como el requerimiento de un volumen reducido de reactor y el favorecimiento de su operación bajo condiciones poco severas, es decir a temperaturas relativamente bajas, con estabilidad y selectividad eficientes en una región termodinámica eventualmente más favorable.

SELECTIVIDAD

La selectividad permite alcanzar rendimientos importantes del producto deseado, limitando la intervención de reacciones laterales en serie o en paralelo.

En el caso de las reacciones en serie, las limitaciones difusionales internas del catalizador disminuyen considerablemente la selectividad, es por ello que su textura, el volumen de sus poros y la distribución de diámetro de los mismos, deben ser optimizados.

ESTABILIDAD

La estabilidad se refiere a las modificaciones del catalizador con el tiempo, bajo las condiciones de operación y regeneración a las que se le somete, recordemos que solo teóricamente el catalizador permanece inalterado en el curso de la reacción; en la práctica se tienen pérdidas de actividad, selectividad o dureza, ocasionadas por:

- El depósito de carbón por la presencia de reacciones laterales, tales como la polimerización, la ciclización, la hidrogenólisis y las reacciones de transferencia de hidrógeno;
- El ataque a los agentes activos o al soporte por los reactivos, productos o venenos;
- La pérdida de un componente volátil (como por ejemplo el cloro en la reformación catalítica);
- El cambio de estructura cristalina del soporte que puede provocar la disminución de dureza;
- La adsorción progresiva de venenos.

Es importante hacer notar que los reactivos industriales tienen que tratarse previamente para eliminar las impurezas.

REGENERABILIDAD

En general cualquier catalizador se desactiva por diversos factores con el paso del tiempo y necesita ser regenerado, para ello es sometido a un tratamiento apropiado que le permita alcanzar parcial o totalmente sus propiedades iniciales. El proceso de regeneración del catalizador es más importante cuanto más corta es su vida útil.

No basta con que el catalizador recupere su actividad y selectividad, sino que también tiene que conservar el máximo de solidez durante las regeneraciones.

REPRODUCTIBILIDAD

La preparación de un catalizador se lleva a cabo generalmente en varias etapas complejas que dependen de un número importante de parámetros difíciles de controlar simultáneamente. Es indispensable verificar de forma rápida en el laboratorio la reproducibilidad de la preparación para que la fórmula desarrollada en el laboratorio sea extrapolable a la escala piloto e industrial.

CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS

Las características morfológicas externas del catalizador (forma y granulometría), deben adaptarse al proceso catalítico correspondiente. Para el lecho móvil se recomienda la forma esférica para limitar los problemas de atrición y abrasión. En un lecho fluidizado se utilizan polvos de formas esferoidales para limitar la abrasión y poseer una distribución granulométrica bien determinada logrando así una correcta fluidización. En un lecho fijo se pueden utilizar formas de esferas, de anillos, de pastillas, extraídos o granulados.

Obviamente la forma y las dimensiones de la partícula tienen repercusión sobre las caídas de presión. La densidad de las partículas y, sobretodo, la del lecho dependen igualmente de la morfología, tanto externa (forma y dimensiones de la partícula) como interna (volumen de poros).

Es preciso señalar que los catalizadores de forma esférica facilitan su manejo para el llenado y vaciado de los reactores incluso para el tamizado, que puede ser necesario después de un cierto número de regeneraciones, estas razones hacen que sea la forma generalmente preferida.

CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS

En la selección del catalizador se debe considerar la resistencia mecánica, que permite soportar en el seno de lecho catalítico todos los efectos mecánicos previsibles o accidentales. La resistencia mecánica debe disminuir la **atrición** de los granos, ya que por el frotamiento producen polvos finos, que pueden causar un aumento de la caída de presión en el lecho catalítico. En el caso de catalizadores en polvo

destinados a los lechos fluidizados o en movimiento, se requiere de una resistencia adicional o a la abrasión provocada por las paredes y a la erosión ocasionada por los fluidos.

CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS

a. Conductividad térmica

La conductividad térmica de la masa catalítica permite, favorecer la transferencia de calor en el caso de reacciones endotérmicas o exotérmicas, disminuir los gradientes de temperatura tanto en el interior del grano como en el lecho catalítico.

b. Capacidad calorífica

En el caso de desintegración catalítica, por ejemplo, una capacidad calorífica elevada permite al catalizador transmitir una gran cantidad de energía térmica necesaria para la reacción endotérmica. Por el contrario, para catalizadores de tubos de escape de automóviles, los cuales son más eficaces a mayor temperatura, una capacidad calorífica baja resulta más recomendable.

ORIGINALIDAD

El catalizador, como en el proceso en el cual se utiliza, debe ser factible en el sentido jurídico del término; esto solo puede hacerse si el catalizador es original o si pertenece al dominio público.

PRECIO

En condiciones iguales de funcionamiento, el catalizador debe ser comparable con los catalizadores competitivos desde el punto de vista económico.

CATALIZADOR IDEAL Y ÓPTIMO

Las propiedades y características mencionadas no son independientes unas de otras; cuando se cambia una de ellas, las otras resultan afectadas y en consecuencia el catalizador elaborado nunca corresponde a un ideal.

La actividad y reproductibilidad son actividades siempre importantes. La selectividad, por el contrario, no tiene sentido en casos como la síntesis del amoníaco; tampoco lo tiene la conductividad térmica en una reacción isotérmica. La estabilidad se hace menos necesaria en un proceso dotado de un equipo de regeneración en continuo, siendo en este caso la regenerabilidad la variable determinante, la variable a optimizar.

La meta a alcanzar no es entonces el catalizador ideal sino el óptimo, que se define por estudios económicos relacionando el catalizador con el conjunto del proceso. Únicamente en los casos de sustitución, en donde las condiciones de operación están bien determinadas y el precio prácticamente fijo, la optimización económica de la fabricación puede intervenir de forma preponderante en la definición de la fórmula más apropiada.

En la práctica, los estudios de optimización económica conducen a establecer una jerarquía entre las propiedades y características deseadas, cuyo conocimiento permite orientar mejor los esfuerzos de los grupos de los investigadores encargados del desarrollo del proceso de preparación.

CAPITULO IV
METODOS MÁS COMUNES
DE PREPARACION DE
CATALIZADORES

4. EL CATALIZADOR.

El catalizador es un sistema complejo cuyas características tienen gran importancia, razón por la cual quien lo va a utilizar lo examina para saber si le es de utilidad. El ingeniero responsable de la fabricación lo considera desde otro punto de vista: un producto químico determinado por una composición y un método de preparación, para el que se han definido la naturaleza de las sales precursoras de los agentes activos, así como las condiciones que rigen las diversas operaciones unitarias que tienen que llevarse a cabo para prepararlo y que deben controlarse cuidadosamente para que al final del proceso de fabricación el catalizador cumpla con las especificaciones. Estas operaciones son:

- Precipitación
- Filtración
- Lavado
- Secado
- Impregnación
- Calcinación
- Activación

Desde el punto de vista fisicoquímico se busca definir el sólido en términos de sus características tales como:

- Textura.
- Distribución porosa.
- Superficie específica del sólido.
- Superficie de agentes activos depositados.
- Densidad estructural.
- Densidad del grano.
- Características cristalográficas (que se determinan por difracción de rayos X o de electrones).
- Propiedades electrónicas.
- Características termodinámicas de la quimisorción.
- Modificaciones químicas y electrónicas de la superficie catalítica como.
- Estado de oxidación-reducción superficial.
- Acidez o basicidad de la superficie.
- Naturaleza de los enlaces en la fase adsorbida.

Las propiedades del catalizador industrial dependen del método de preparación empleado en la formación del sólido y de sus características fisicoquímicas intrínsecas, lo que plantea una interdependencia entre las propiedades mencionadas. Dada esta complejidad, la búsqueda del catalizador óptimo constituye un trabajo experimental que se lleva en varias etapas.

4.1 Etapas de procedimiento a seguir:

SELECCIÓN

A partir del análisis detallado de la transformación y completado por ensayos exploratorios para la selección de las especies catalíticas, se establece, a priori,

una primera jerarquía de cualidades requeridas para el catalizador así como en la observación industrial de transformaciones análogas.

PREPARACIÓN

Partiendo de las especies activas seleccionadas se separa en el laboratorio una primera familia de catalizadores, en la cual se hacen variar algunas condiciones como son:

- Naturaleza de las operaciones unitarias.
- Parámetros que rigen algunas de las operaciones más importantes.

Los catalizadores de esta primera familia no son escogidos al azar, sino que se hace con base a conocimientos generales de:

- Química inorgánica.
- Química del estado sólido.
- Experiencias en laboratorio y plantas.

CARACTERIZACIÓN

Se seleccionan las características fisicoquímicas que deben determinarse en los diferentes catalizadores; estas deben ser las que tengan la mayor posibilidad de explicar los resultados mediante correlaciones con las propiedades catalíticas y mecánicas o con las condiciones de preparación.

EXPERIMENTACIÓN

Los catalizadores preparados se someten a una primera etapa de experimentación y los resultados obtenidos deben permitir:

- Juzgar los fundamentos de las ideas concernientes al funcionamiento, la elección de las condiciones de preparación y las características fisicoquímicas.
- Determinar las propiedades claves del catalizador, es decir, aquellas que son difíciles de obtener.
- Precisar las operaciones unitarias de las cuales dependen en mayor grado las propiedades del catalizador.
- Seleccionar las características fisicoquímicas que expliquen las variables del comportamiento.

En la segunda etapa experimental, los esfuerzos en la preparación, en la determinación del comportamiento y en el establecimiento de las características fisicoquímicas se concentran particularmente sobre los objetivos siguientes:

- Establecer correlaciones entre propiedades.
- Determinar las características intrínsecas del sólido y condiciones de preparación (estas correlaciones sirven de base para la optimización y pueden ser posteriormente utilizadas para definir las pruebas de control de la fabricación industrial).

- Realizar una primera selección entre las fórmulas estudiadas con mayor profundidad.
- Efectuar el estudio completo con el fin de deducir los elementos que permitan la optimización del catalizador industrial.

En esta fase de la preparación deben hacerse algunas observaciones prácticas:

- Se recomienda operar tan pronto como sea posible y bajo condiciones industrialmente representativas.
- Para los primeros catalizadores puede postergarse el estudio sobre estabilidad, para cuando se tengan formulaciones aceptables.
- Se recomienda que el catalizador más aceptable sea preparado a escala piloto para juzgar la reproducibilidad.
- Desde la obtención de los primeros resultados debe realizarse un estudio para poder juzgar la viabilidad industrial del proceso.

OPTIMIZACIÓN DE UN PRIMER TIPO DE FORMULA CATALÍTICA

La optimización debe considerar no solo la preparación en sí, sino que además debe analizarse la fabricación para hacerla extrapolable a la escala industrial, sin perder de vista el factor económico.

Este estudio se concreta por medio de:

- La preparación a escala piloto de un mayor número de muestras; el examen de los resultados obtenidos permite precisar condiciones en cada una de las etapas de la operación industrial.
- Estimación de precios.
- Construcción de una planta de fabricación.
- Producción de un lote de catalizador lo suficientemente grande como para ser representativo de la operación industrial.

La preparación industrial es el final de un trabajo largo y complejo que precisa de conocimientos, los más extensos y completos posibles, sobre los métodos relativos a la preparación de los catalizadores, de las propiedades catalíticas y mecánicas y de la determinación de las características fisicoquímicas.

4.2 METODOLOGÍAS COMUNES DE PREPARACIÓN

Después de definir el catalizador a emplear se debe evaluar las alternativas disponibles, todo esto en función de las materias y de la secuencia de operaciones unitarias necesarias para su preparación. Los métodos de preparación de catalizadores más comunes son los siguientes:

- Precipitación.
- Gelación (Sol-Gel).
- Impregnación.
- Transformación hidrotérmica.

PRECIPITACIÓN

Los catalizadores se preparan por precipitación mezclando una disolución con otra disolución o suspensión. El precipitado se lava, se filtra y se seca. Posteriormente se calcina y se muele en polvo fino. Se suele añadir grafito o ácido esteárico como agente aglutinante y el polvo se comprime en tabletas. Generalmente los líquidos de los lavados pueden contener alta concentración en metales y es necesario dispositivos de almacenamiento que deben incluirse en el costo final de la manufactura del catalizador.

GELACIÓN (SOL-GEL)

El proceso sol gel consiste en la transformación de una solución coloidal a un gel. Un coloide es una suspensión en el que la fase dispersa tiene tamaños entre 1 y 1000 nm. Bajo estas condiciones la fuerza de gravedad es despreciable y las interacciones entre las partículas están afectadas por las fuerzas de Van der Waals, además de cargas en la superficie.

La fase dispersa es tan pequeña que llega a mostrar movimiento Browniano (generado por el movimiento impartido por las colisiones de las moléculas suspendidas). Una solución o sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Es posible gelificar partículas amorfas o cristalinas u obtener partículas amorfas que se pueden cristalizar por disolución y re-precipitación. Este proceso tiene la ventaja de que presenta un alto grado de reproducibilidad. Si la solubilidad es limitada, las partículas tienden a aglomerarse formando cúmulos, de forma tal que es imposible obtener un ordenamiento hacia la estructura en el equilibrio. Cuando ocurre esto, los racimos poliméricos formados presentan una estructura fractal, que es muy diferente de la estructura de la cerámica. Un gel consiste en una red sólida continua rodeada por una fase líquida continua. La red resulta de la desestabilización de un sol por la reducción de la fuerza de repulsión entre sus partículas o por la eliminación de una barrera estérica. También se puede formar por entrecruzamiento de cúmulos poliméricos.

Los geles presentan transformaciones en el sentido de aumentar la densidad de su estructura, en base a la movilidad adquirida por la elevación de la temperatura o por la presencia de disolventes. La densidad de la estructura de los geles aumenta con la temperatura, formando nuevos entrecruzamientos. Cuando se somete un gel a temperaturas elevadas, se sinteriza al eliminarse la interface sólido-vapor. El conjunto de procesos disminuye la energía libre del gel, en forma espontánea.

Un aerosol es una suspensión de partículas en un gas (la suspensión se puede denominar bruma si las partículas son líquidas o humo si las partículas son sólidas). Una emulsión es una suspensión de gotas de líquidos en otro líquido.

Todos estos tipos de coloides pueden generar polímeros o partículas, a partir de las cuales se obtienen cerámicas, óxidos metálicos, nitruros y carburos cristalinos y no cristalinos. En el proceso sol-gel se procesan alcóxidos para preparar un coloide y

están formados por un elemento metálico rodeado de varios ligandos orgánicos. Dicho alcóxido se hidroliza formando intermediarios alcóxido e hidróxido, para después condensarse y obtener un producto final, un óxido, el cual va a ser empleado como soporte catalítico.

GELES

Los geles se forman mediante un proceso similar al de los precipitados cristalinos; tanto para hidrogeles como floculados se parte de un sol concentrado, limpio, cuyas micelas de 50 a 100Å de diámetro tienen un campo eléctrico, lo cual impide la formación de un multisol.

En la figura 4.1 se muestra el paso de un sol concentrado hacia un hidrogel o un floculado. El camino H conduce hacia un hidrogel, por medio de reticulación química de micelas rodeadas de su doble capa de cargas electrostáticas. El camino F lleva a la floculación de las micelas mediante la neutralización total o parcial de las cargas.

En el primer caso el tiempo de gelificación depende de la naturaleza química de las sales empleadas y de:

- Concentración de las micelas
- Temperatura
- Fuerza iónica de la solución
- pH

El floculado es un fenómeno rápido que depende de:

- concentración
- fuerza iónica
- pH

Los floculados son más densos que los hidrogeles y al secarse logran una mayor aglomeración, dando lugar a una menor área superficial; en general, entre menores sean los aglomerados, el área es mayor.

La diferencia entre los tipos de precipitación no siempre es muy clara, como en el caso de las zeolitas y las alúminas. Industrialmente las precipitaciones se llevan a cabo en continuo o por lotes, seguidas de una operación de lavado o volatilización con el objeto de poder eliminar los iones de los precursores y los que intervienen en el proceso. En la mayoría de los casos esta etapa se lleva a cabo en reactores tipo Grinard, que cuentan con:

- agitación eficiente.
- sistemas de control de pH.
- control de los gastos y concentraciones de las soluciones de entrada.
- dispositivos adecuados para extraer el sólido formado.

Mecanismo de formación de geles (A) y floculados (B).

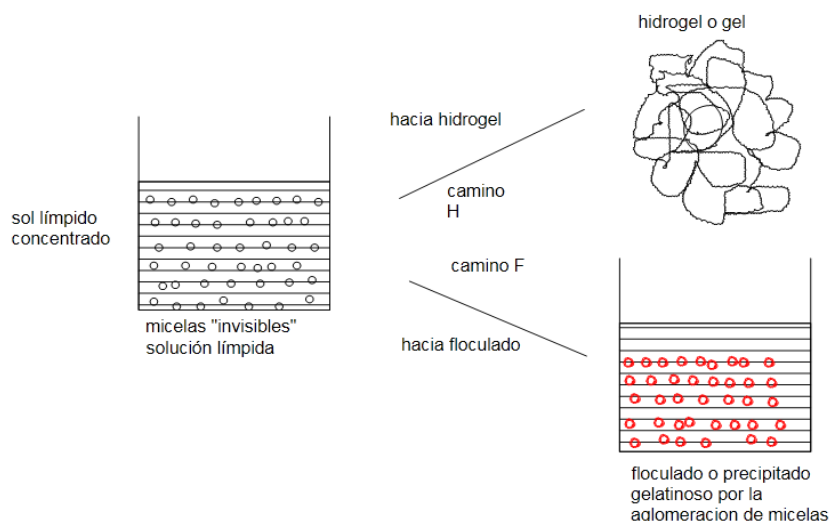


Fig. 4.1 Mecanismo de formación de geles (A) y floculados (B). Fuente: J.F. Le page. *Applied heterogeneous catalysis*. (1987).

IMPREGNACIÓN

La impregnación consiste en la dispersión de un agente activo sobre un soporte. La principal característica de esta operación es la humidificación y sin interacción de la solución con el sólido. Si el soporte no posee actividad catalítica, su función es la de presentar los agentes catalíticos, proporcionando morfología, textura y propiedades mecánicas.

TÈCNICAS DE IMPREGNACIÓN SIN HUMIDIFICACIÓN

Deben comprender:

a. HUIMDIFICACION

Las fuerzas de capilaridad provocan que la solución con las especies activas penetren en los poros, proceso que se va deteniendo por los gases atrapados por los poros.

La cantidad máxima de precursor que se puede introducir en una operación depende de la solubilidad y del volumen poroso. Si se requiere de una cantidad mayor, se necesitan varias impregnaciones con secado y en ocasiones calcinado intermedio.

En ocasiones los soportes se fragmentan cuando se humidifican como consecuencia de la tensión superficial o por aumentos locales de temperatura; se recomienda para estos casos humedecer el sólido antes con un solvente menos polar que el agua secarlo y después impregnarlo. El tratamiento con vapor de agua puede reducir esta tendencia a la fractura.

La humidificación puede llevarse a cabo por dos formas:

- Con exceso de solución
- Por aspersión, en equipos rotatorios de forma cilíndrica donde el soporte se rocía con la solución. De esta manera se logra un mojado progresivo, con el que se reduce la fragmentación pero es menos homogéneo.

- Las principales variables de operación son:
- La temperatura, con la que se aumenta la solubilidad y disminuye la viscosidad.
- El tiempo.

a. SECADO

El secado produce la cristalización de los poros. El proceso se efectúa de una manera diferente que en los catalizadores másicos y esto se debe a la gran superficie de contacto entre el soporte y la solución. En el caso de soportes con poros de una dimensión, el disolvente tiende a desaparecer por capas concéntricas a partir del exterior de la partícula, lo que puede causar una acumulación de la materia en ciertos puntos. Si la porosidad es variable, los poros mayores se vacían primero por lo que la materia se concentra en los más pequeños.

b. CALCINACIÓN

Debido a que ya se tiene la textura y se cuenta con la resistencia mecánica, la operación resulta más sencilla que con los catalizadores másicos. Solo se trata de obtener la estructura del último precursor antes de la activación final, que por lo general se lleva a cabo en el reactor. Es posible tomar en cuenta las posibles interacciones entre soporte y precursor ya que algunos de estos se descomponen y pueden generar un gran volumen de productos volátiles, provocando el rompimiento de las partículas. En estos casos se calcina en dos etapas, la primera lenta con poco oxígeno en los gases y la segunda de manera clásica.

TÉCNICAS DE IMPREGNACIÓN CON INTERACCIÓN

El tipo de interacción puede ser Intercambio iónico, adsorción y reacción química. Sólo se abordará el intercambio iónico ya que es la operación más frecuente.

a. INTERCAMBIO IÓNICO

La operación de intercambio iónico comprende el intercambio entre los iones presentes de una disolución (contaminante) y los iones de un sólido (resina). Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución. Los mecanismos de estas reacciones son tan parecidos a las operaciones de adsorción que se considera como un tipo especial de adsorción.

b. HUMIDIFICACIÓN EN INTERCAMBIO IÓNICO

Puede ser aniónico o catiónico y en general son reacciones en equilibrio. Los soportes pueden ser intercambiadores catiónicos como sílice, silicatos o bien aniónicos como la alúmina (anfótera). En el caso de impregnación de metales se puede partir de precursores simples o bien complejos que a su vez pueden ser

catiónicos o aniónicos, según el tipo de precursor y de soporte se tienen 4 clases de reacciones de intercambio: ácido-base, ácido-sal, base-sal, sal-sal.

c. LAVADO

Esta operación se efectúa en el caso en el que haya que eliminar sustancias

d. SECADO

El secado no tiene una incidencia notable sobre las propiedades del catalizador, ya que en general las temperaturas son demasiado bajas como para descomponer al precursor.

TRANSFORMACIONES HIDROTÉRMICAS

Pueden definirse mediante tres pasos:

1. Disolución del sólido
2. Transporte del sólido
3. Precipitación o en su caso cristalización

Con ellas se pretende modificar propiedades de los sólidos. La transformación se efectúa a temperaturas comprendidas entre 100° y 300°C, ya sea, por ejemplo:

- En autoclave con atmósfera saturada de vapor de agua a temperaturas mayores a los 100°.
- simple "curado" a presión atmosférica a temperaturas inferiores a los 100°.
- Para ambos casos, las variables que determinan sustancialmente el proceso son:
 - La temperatura.
 - La presión
 - El tiempo.

El tratamiento hidrotérmico puede presentarse mediante el curso de otras operaciones unitarias, como en:

- Lavado.
- Secado.
- Conformado.
- Calcinación

Todas estas modificaciones van acompañadas de una disminución de ΔG . en el caso de transformaciones solamente texturales, el crecimiento de partículas produce un tamaño en el aumento en el tamaño de los poros, lo cual provoca una disminución de áreas. Los cristales grandes al digerir a los pequeños provocan una mejor organización del sistema, lo cual implica una disminución de la entropía, ΔS .

El proceso de las transformaciones hidrotérmicas incluye:

- Disolución.
- Transporte.
- Precipitación.

La etapa más lenta es a menudo la disolución, la cual se puede acelerar mediante la adición de sustancias mineralizadas como ácidos o bases. La disolución puede hacerse en medio líquido caso muy frecuente en los curados, o en medio de vapor saturado, caso del procesado. Esta operación se realiza en recipientes con o sin agitación. Para un sólido dado la velocidad a la que se disuelve depende de:

- pH.
- Temperatura.
- Presión.
- Concentración.
- naturaleza de los agentes (reactivos y mineralizantes).

SEPARACIÓN DE DOS FASES

Las operaciones de separación pueden clasificarse como decantación, filtración, lavado y secado.

4.3 DECANTACIÓN, FILTRACIÓN Y LAVADO.

Las operaciones de decantación, filtración y lavado son muy sencillas en precipitados cristalinos y amorfos, pero muy complicadas en precipitados formulados. Las dos primeras etapas son muy simples y generalmente van seguidas del lavado, que tiene tres funciones:

- Eliminar las aguas madres retenidas en los poros.
- Disolver por dilución ciertos iones o moléculas adsorbidas o mezclas en el sólido.
- Intercambio de iones indeseables o inútiles, por otros que se descompongan fácilmente o durante la calcinación.

SECADO

La operación consiste en la eliminación del agua o del solvente contenido en los poros o adsorbido físicamente en la superficie.

En el secado de cristales, la operación no presenta dificultades; en el caso de los geles, que pudiendo contar hasta con un 90% de agua, la dimensión de las partículas y el área superficial de las mismas deben mantenerse constantes, lo que requiere de un tratamiento especial.

a. Secado común. Xerogeles

El secado común conduce a la formación de xerogeles y se realiza entre temperaturas entre 100 y 200°C; se producen transformaciones fisicoquímicas y

fisicomecánicas que pueden llegar a modificar considerablemente la estructura del gel. Existen dos fuerzas que se oponen entre sí: las capilares, que disminuyen al aumentar el tamaño de las partículas y los enlaces químicos que aunados a las fuerzas electrostáticas tienden a conservar la estructura en su estado inicial. En la mayoría de los casos son las fuerzas las que predominan, debido a que las micelas tienen poros pequeños y al secarse se produce una contracción, que resulta más importante cuando se tienen diámetros de poros más pequeños.

Estas fuerzas pueden evaluarse mediante la ecuación de Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{d}$$

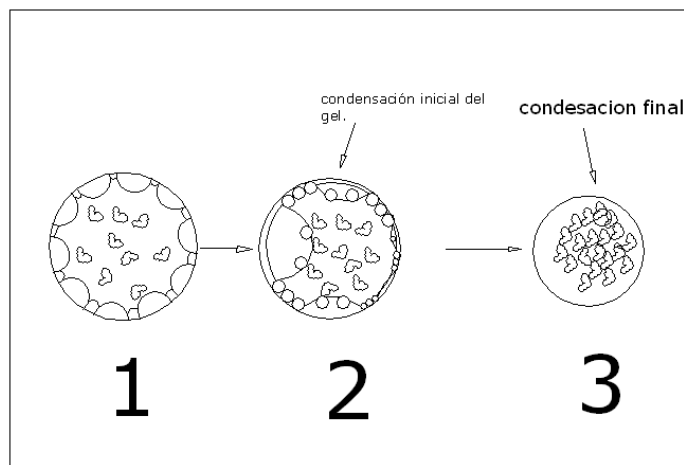
Donde:

σ =tensión superficial, dinas/cm

d = diámetro de poro, cm

En la figura siguiente se representa esquemáticamente la formación de xerogel y la disminución del volumen poroso que se produce durante el secado. Se puede observar, que durante este secado sin transformación hidrotérmica, el volumen de las partículas permanece constante y el área superficial prácticamente no varía, mientras que el volumen poroso siempre disminuye en forma considerable.

En el caso en que se puedan reducir las fuerzas de tensión capilar se lograría una atenuación en las modificaciones de la textura. Esto se puede producir mediante las siguientes alternativas: aumentando las dimensiones de las partículas del hidrogel mediante un proceso de curado, o sustituyendo el agua por otro líquido con menor tensión superficial, lo cual conduce a un aumento poroso del xerogel. Se puede recurrir también al empleo de agentes tenso activos siempre y cuando se tomen las medidas necesarias para eliminar las posibles impurezas.



1. Fase inicial: gel original.
2. Fase intermedia: salida de las primeras capas de agua.
3. Fase final: gel seco (xerogel).

b. Secado especial. Aerogeles

Se dispone de dos formas para impedir la acción de las fuerzas capilares, es decir, la eliminación de la tensión superficial mediante una elevación brusca de la temperatura, o bien por medio de una criodesecación, o sea, enfriar el sólido a una temperatura lo suficientemente baja para permitir una posterior sublimación del agua (liofilización). Estas son las condiciones que permiten la obtención de un producto muy poroso y ligero que se conoce como aerogel. En la siguiente figura se presenta un esquema del proceso.

La formación del aerogel puede ser antecedida por una transformación hidrotérmica, curado o madurado, lo cual permitiría aumentar el tamaño de las micelas y con esto obtener un producto de menor área superficial.

En este proceso influyen principalmente las siguientes variables.

- Presión total.
- Temperatura.
- Presión parcial del agua.
- Tiempo.
- Dimensiones del grano.

La operación puede llevarse a cabo en discontinuo o en régimen permanente, en un horno con atmósfera controlada. El secado también puede hacerse por atomización, presentando la ventaja adicional de dar simultáneamente forma a la partícula.

CALCINACIÓN

Al igual que el secado, esta operación puede llevarse a cabo antes o después de la conformación. Salvo en raras excepciones, la calcinación se realiza en presencia de aire y con ella se pretende obtener una estructura bien definida, en términos de área superficial, porosidad y resistencia mecánica adecuadas.

Durante la calcinación se presentan transformaciones químicas, físicas y fisicoquímicas, tales como:

- Creación de textura, generalmente macroporosa, por destrucción o eliminación de las sustancias volátiles adicionadas.
- Modificación de textura por sinterización, es decir, transformación de partículas o cristales, es decir, transformación de partículas o cristales pequeños aglomerados de mayor dimensión.
- Modificación de la estructura por sinterización, como resultado de un transporte de materia por fusión, tal es el caso de la alúmina.
- Reacciones químicas de descomposición térmica tanto de los agentes activos como de los precursores de estos que pueden producir volátiles.
- Reacciones de síntesis térmicas, con o sin compuestos volátiles, que producen modificaciones estructurales y texturales.

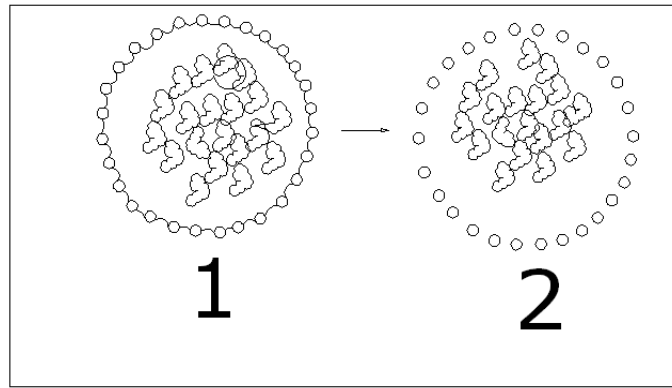


Fig. 4.3 Representacion de la transformacion de un gel a un aerogel.

(Secado en ausencia de tensiones capilares).

4. Gel inicial.
5. Aerogel.

Debe señalarse que las descomposiciones y síntesis químicas solo se realizan si las condiciones cinéticas y termodinámicas son favorables; de un sólido amorfo se puede pasar a una estructura cristalina solo si la exotermicidad es lo suficientemente grande para compensar el cambio de entropía. También es posible que se presenten durante la calcinación reacciones químicas en fase solida, cuyo estudio cinético es complejo. Este tipo de reacciones se presentan particularmente por la presencia de impurezas.

No debe olvidarse tampoco que las modificaciones texturales y estructurales están limitadas por los fenómenos de transferencia de masa de la partícula como en su superficie y al pasar a la fase gaseosa. Estos fenómenos de transferencia sólo empiezan a ser importantes en las cercanías de la temperatura de Tauman (aproximadamente 0.7 veces la temperatura de fusión, en grados Kelvin).

CALCINACIÓN DE UN XEROGEL.

En la calcinación ideal de un xerogel (sin descomposición ni pérdida de materia), no se modifican ni la estructura ni el diámetro de los poros; sin embargo, un xerogel que posee una textura definida (superficie, volumen, y diámetro de poros) la puede perder especialmente por sinterización, es decir, puede pasar a valores de ΔG más pequeños sin otras modificaciones importantes, como serian las relativas a la resistencia mecánica.

En la sinterización, a radio de poro constante, se tiene una evolución en torno a los puntos de contacto, siendo estos los sitios donde se contrae el xerogel; el volumen de poros y el área superficial disminuyen provocando un aumento en la resistencia mecánica. En la figura siguiente se representa de forma esquemática la evolución de un xerogel de sílice durante su tratamiento térmico; la disminución de volumen específico del grano aparece amplificada. Cuando la sinterización es todavía baja, la resistencia mecánica del grano puede aumentar por resistencia de la formación de nuevas ligaduras, mientras que el gel se contrae por la unión de las partículas. Para un grado de sinterización elevado la resistencia mecánica puede subsistir o desaparecer.

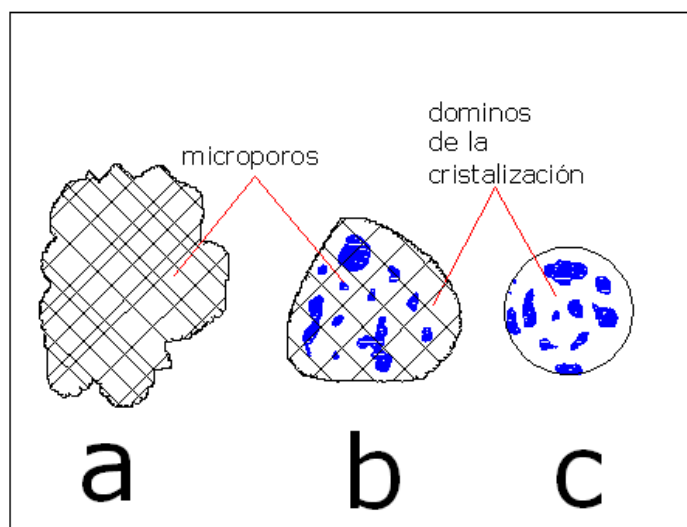


Fig.4.4 Evolución de un xerogel de sílice durante el tratamiento térmico.

En el caso de la sinterización a volumen de poros constante, las propiedades mecánicas se ven frecuentemente afectadas; las partículas crecen y el número de enlaces disminuyen. Las variables que controlan el proceso de sinterización son, principalmente:

- Temperatura.
- Tiempo.
- Presencia de “impurezas” añadidas expresamente.
- Promotores e inhibidores.
- Atmósfera.

CALCINACIÓN DE UN COMPUESTO CRISTALINO

La operación se realiza en dos etapas consecutivas: descomposición del sólido precursor y sinterización (cristalización del producto poroso obtenido). La descomposición es un paso decisivo, puesto que es el que genera la porosidad y la textura. Estas características son consecuencia del escape de las moléculas que forman parte de complejos o se encuentran solvatadas, o por la descomposición y oxidación de aniones. Estas nuevas estructuras se encuentran mal organizadas, pero con un aumento de temperatura pueden reorganizarse progresivamente produciendo una estructura cercana a la del producto final deseado. Sin embargo, esta primera etapa de descomposición produce trastornos importantes en las propiedades mecánicas; esto sucede especialmente en los catalizadores másicos en los que aparecen estructuras que pueden compararse a un xerogel.

La segunda etapa, sinterización, es análoga a un xerogel. Con la ayuda de diferentes métodos se puede modificar la evolución de los compuestos cristalinos durante su calcinación. Uno de ellos, de marcada influencia en dicha evolución, se basa en la naturaleza misma del precursor. Un precursor ideal sería aquel que durante su descomposición diese lugar a la textura deseada antes de que apareciese la sinterización, ya que resulta más simple si se tiene definida la primera.

En algunos casos se efectúan dos calcinaciones: primero se produce la descomposición del precursor en polvo a bajas temperaturas, a continuación se realiza la conformación del catalizador y finalmente se lleva cabo una segunda calcinación en donde por sinterización se busca una resistencia mecánica aceptable. Las variables principales que determinan la velocidad de descomposición son:

- Temperatura.
- Tiempo.
- Diámetro de partícula.
- Atmosfera.
- Naturaleza y cantidad de impurezas.

La velocidad de la segunda etapa, la sinterización, depende de los mismos métodos indicados para los exogeles.

Finalmente, es conveniente señalar un caso intermedio entre la calcinación ideal de un xerogel y la de un compuesto cristalino; la calcinación de la pseudobohemita, en donde un gel pierde agua y se sinteriza a lo largo de la transformación, en forma simultánea.

4.4 LA FORMA FÍSICA DE LOS CATALIZADORES.

Los procesos por los que se da forma y tamaño a los catalizadores son de gran importancia; de ellos depende la caída de presión a través del lecho, las resistencias internas y externas a las transferencias de calor y masa, y la resistencia mecánica.

Su posición en la secuencia de operaciones con respecto a la calcinación depende de si esta última provoca cambios de textura importantes que destruirán la forma obtenida. Si no hay modificaciones importantes en la textura es posible calcinar después de la conformación.

Pueden distinguirse dos tipos de conformación según el tamaño: obtención de micropartículas o de partículas de varios milímetros.

Las micropartículas pueden obtenerse por los siguientes procesos:

a. MOLIENDA

Las partículas se fragmentan como consecuencia de las colisiones entre ellas mismas o con el equipo (molinos de las bolas o de martillos), obteniéndose dimensiones del orden de varias micras pero con características mecánicas deficientes.

b. SECADO POR ATOMIZACIÓN

En esta operación, el material se seca y se conforma simultáneamente. Solo se emplea para obtener esferas muy pequeñas en el rango de 7 a 700 μ , ya que si varían las condiciones para obtener partículas mayores o menores se tienen dificultades para la eliminación de los vapores del solvente o se provoca su destrucción. En la figura siguiente se muestra un atomizado con diversas variantes en los patrones de flujo.

c. COAGULACIÓN DE GOTEO OLEOSO.

Ciertos precursores se pueden obtener en forma de soluciones acuosas metaestables que al pulverizarse en un líquido caliente no miscible con el agua se obtienen esferoides por efectos de tensión superficial. En esta forma se logra la gelificación, curado y conformación simultáneamente. Más adelante se someten los esferoides al secado, durante el cual el tamaño disminuye sin deteriorar el sistema.

Los principales parámetros son:

- Temperatura.
- Tiempo de contacto.
- Concentración de la solución.
- pH.
- Disolvente (por sus características de densidad y fuerzas de tensión).

En la figura siguiente se ilustra el aparato usado en oil drop.

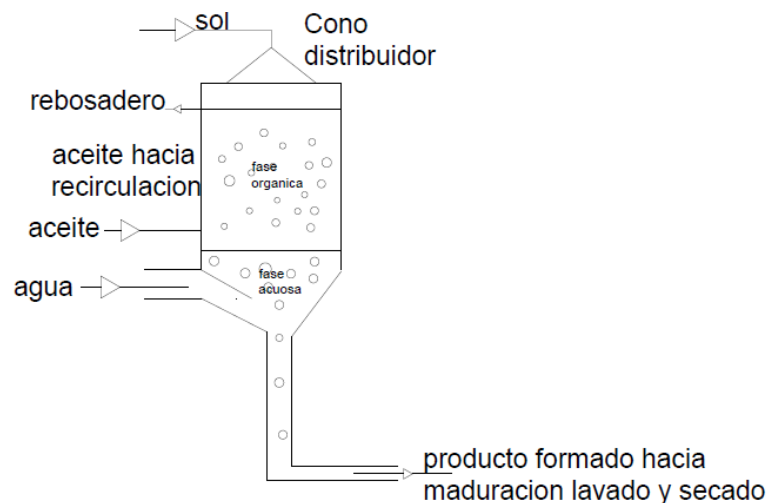


Fig. 4.5 Proceso de Goteo Oleoso.

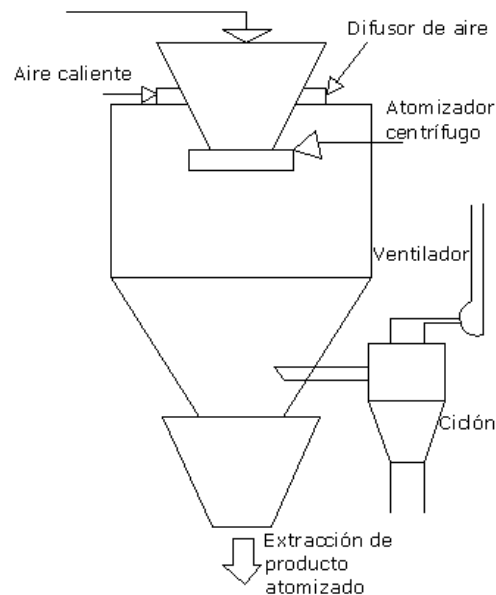
4.5 OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS

Se parte de una granulometría inferior de 50-60 μ o de una pasta con propiedades reológicas apropiadas, es decir, de materia prima que debe tener ciertas características de fluidez y adhesividad que permiten la obtención de pastillas, extruidos o gránulos.

a. PASTILLADO

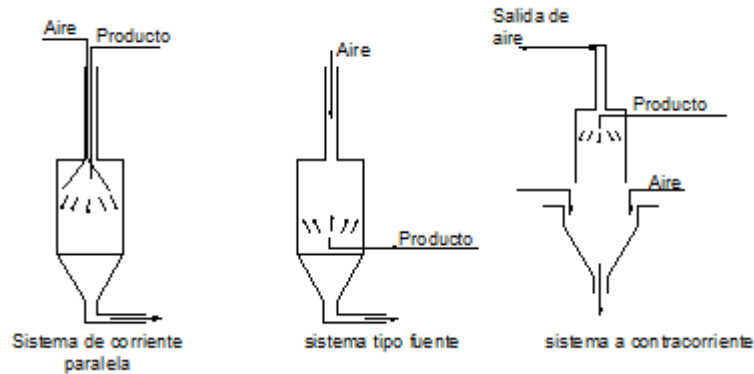
Consiste de la compresión de 2 punzones, el primero comprime y el segundo expulsa; para ello se requiere de un polvo con fluidez y plasticidad para favorecer la adhesividad. Si el polvo no cumple con estos requisitos no necesita aditivos. Los aditivos lubricantes pueden ser líquidos o sólidos. También se emplean aditivos para lograr mayor adhesión o bien se recurre a peptizar la superficie de los microgramos. Generalmente la relación diámetro del polvo al diámetro de la partícula es del orden de 1/50 a 1/20.

Las variables que controlan el tipo de producto obtenido dependen del equipo y del polvo usado.



1. Corriente paralela

b) Posibles variantes



b. Extrusión

Corresponde al tipo de conformación de pastas; la facilidad y la calidad de la extrusión dependen de las propiedades de estas; en particular de:

- Viscosidad tixotrópica.
- Estabilidad.
- Homogeneidad.

La tixotropía es la disminución en la viscosidad aparente, por la acción de esfuerzos de cizalla, seguida de una recuperación gradual cuando se retira el esfuerzo. El efecto es función del tiempo.

La estabilidad implica que bajo las condiciones de extrusión no se produzca sedimentación dinámica del producto, lo que provocaría una exudación del solvente y/o una pasta demasiado viscosa.

Es necesario que la pasta sea homogénea para obtener una calidad constante; para lograr esto se requiere mezclar los componentes bajo condiciones controladas de pH, temperatura y tiempo. Un exceso de mezclado puede densificar demasiado, suprimiendo los macroporos en potencia.

b.1 Tipo de extruidos

Existen dos tipos de extrusión: los de prensa y los de tornillos que incluyen el mezclado previo a la extrusión. En ambos casos es preciso controlar la temperatura y la adición de aglutinante y lubricantes. Los productos son en general, cilindros desde 0.3 hasta 10 mm de diámetro.

c. Granulado

Consiste en la aglomeración de un polvo mediante la humidificación progresiva en un dispositivo giratorio para formar "bolas" que deben fraguar. Generalmente se introducen gérmenes y se parte de un polvo muy fino de (50m).

Las principales variables de operación son:

- Velocidad de rotación.
- Inclinación del equipo.
- Gasto de H₂O.
- Gasto de polvo.
- Tipo y cantidad de aglutinantes.

Este tipo de operación tiene un bajo costo, pero se obtiene un producto con un amplio rango de granulometría, por lo que hay la necesidad de tamizar: las dimensiones son del orden 1 a 20 mm.

Otros tipos de conformación Existen otros procesos de conformación, tales como:

- Fusión.
- Lixiviación.

CAPITULO V
METODOS MÁS COMUNES
DE CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES SÓLIDOS

5. OPTIMIZACIÓN DE UN CATALIZADOR.

La optimización de un catalizador industrial se define por la mejor combinación de propiedades físicas y químicas. Resulta obvio que no se requiere del análisis completo del catalizador en cada una de sus etapas de elaboración o de prueba. En las primeras fases del proceso, es decir, en la parte del ensayo, de exploración, se determina esencialmente la selectividad y la actividad. El examen completo y preciso de propiedades y características solo se hace con los catalizadores optimizados. Para el control de la fabricación industrial solo se determinan características físicas y químicas primordiales. Debe también mencionarse la importancia del empleo de muestras representativas para evaluar lotes de catalizadores, ya que la generalización de los resultados depende de la representatividad de la muestra.

5.1 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES CATALÍTICAS

En general se determinan propiedades de actividad, selectividad, estabilidad y regenerabilidad.

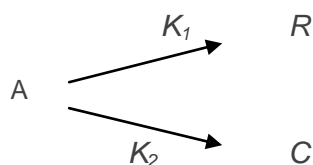
ACTIVIDAD

Se caracteriza por el valor de la constante de velocidad de reacción (global). Si no se conoce la expresión de velocidad, se puede comparar la actividad de los catalizadores en términos de la velocidad de desaparición de reactivos, siempre bajo condiciones estandarizadas. También es posible efectuar comparaciones con las temperaturas necesarias para lograr cierta conversión de acuerdo al proceso que se esté efectuando, o de la conversión alcanzada a una cierta temperatura.

SELECTIVIDAD

La determinación de la selectividad es similar a la de la actividad, es decir, conociendo las expresiones de velocidad se calcula la relación de velocidad de reacción deseada, a las no deseadas, lo que determina el valor de esta propiedad.

Para una reacción en paralelo:



La selectividad se obtiene (si las reacciones son del mismo orden) por

$$S = \frac{K_1}{K_2}$$

Si R es el producto deseado. Puede calcularse también en función de las cantidades de productos; es decir,

$$S = \frac{R}{C}$$

ESTABILIDAD

Se determina siguiendo la evolución de la actividad y selectividad del catalizador durante la operación.

Se especifica por la duración de un ciclo de carga tratada entre dos regeneraciones, por unidad de masa de catalizador.

REGENERABILIDAD

Se caracteriza por el número de regeneraciones y por la calidad de las mismas. Permite evaluar un catalizador de acuerdo a la disminución del tiempo de trabajo efectivo a medida que el número de regeneraciones aumenta.

TIEMPO DE VIDA DEL CATALIZADOR

Depende de la estabilidad y regenerabilidad; se expresa en tiempo o en masa de los reactivos tratada por unidad de masa de catalizador.

Actividad, selectividad, estabilidad y regenerabilidad son propiedades que solo pueden determinarse en el laboratorio bajo condiciones de trabajo similares a las industriales.

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Es preciso analizar las características fisicoquímicas en un catalizador para poder determinar las causas de un cierto comportamiento bajo condiciones específicas. Para la interpretación de los resultados obtenidos con el empleo de catalizadores o para elaborar una hipótesis sobre el mecanismo de reacción, es necesario conocer estas características del sólido y establecer correlaciones entre ellas y las propiedades catalíticas. En la tabla siguiente se resumen las características principales y los métodos empleados para su elaboración.

COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL

Es evidente que las propiedades catalíticas (actividad, selectividad, etc.), se ven afectadas al modificar la composición elemental del catalizador, por ejemplo, el catalizador Pt-alúmina no tiene las mismas propiedades catalíticas que el Pt-Re-alúmina. La forma en la cual se producen estos cambios es particularmente importante; por ejemplo, si se altera en forma sistemática la composición de las especies activas y se recurre a la experimentación para obtener datos de la evolución de los resultados, es posible señalar las reacciones que se presentan entre las diferentes constituyentes del catalizador. Para poder profundizar se requiere del conocimiento de las características fisicoquímicas del sólido responsable de la variación de las propiedades catalíticas observadas al modificar la composición. Puede entonces comprenderse que el proceso de fabricación de un catalizador requiere de análisis continuo, no solo del sólido, sino además de las soluciones de preparación y las aguas del lavado. Los métodos de control recurren al empleo de sistemas espectrales. Los más comunes son fluorescencia, espectrometría de emisión, espectrometría de masas, espectrometría de flama y por absorción atómica.

FLUORESCENCIA

La fluorescencia es la propiedad de una sustancia para emitir luz cuando es expuesta a luz o radiaciones electromagnéticas. Las radiaciones absorbidas son transformadas en luz de una longitud de onda mayor al incidente.

En el proceso, una molécula absorbe un fotón de alta energía, el cual es emitido como un fotón de baja energía (mayor longitud de onda). La diferencia de energía entre la absorción y la emisión, es disipada como calor (vibraciones moleculares). Todo el proceso es muy corto (millonésimas de segundo) y este tiempo es la principal diferencia con otro conocido fenómeno luminoso, la fosforescencia.

Las sustancias que producen este tipo de radiación se denominan **fluoritas**, mientras que el fenómeno en sí mismo, se debe a la presencia de materia orgánica o de iones de tierras raras.

Sin embargo, en una muestra de minerales que poseen propiedades fluorescentes, no todos ellos, incluso los que se han extraído de un mismo lugar, presentan la característica luminiscencia. Por otro lado existe una amplia variedad de colores, dependiendo de la longitud de onda emitida.

Fluorímetro de filtro



Figura 5.1. Fluorímetro de filtro

<http://www.directindustry.es/prod/thermo-scientific-scientific-instruments/fluorometros-de-filtro-7217-569684.html>

28 de agosto de 2011

ANÁLISIS ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA (AN)

El análisis por activación neutrónica (AAN) consiste en irradiar algún tipo de muestras para determinar su composición de sus elementos con neutrones térmicos por lo general en un reactor nuclear de investigación. el método consiste en irradiar una muestra y un blanco de composición conocida con un flujo de neutrones térmicos, es decir, neutrones lentos. Un núcleo atómico de símbolo químico X, de numero atómico Z, y de masa atómica A, captura un neutrón con una probabilidad intrínseca llamada sección eficaz, formando un núcleo radiactivo del mismo numero atómico Z, pero con

una masa A+1. Este núcleo se transforma en lo general por radioactividad beta en un núcleo de otro elemento con símbolo Y, con número atómico Z+1.

Las sensibilidades para el AAN depende de los parámetros de irradiación (flujo neutrónico, tiempos de irradiación y de decaimiento), condiciones de las mediciones (tiempo de medición, eficiencia del detector), parámetros nucleares de los elementos a ser medidos (abundancia isotópica, sección eficaz de captura neutrónica, vida media y abundancia de los rayos gamma). La tabla 5.1 presenta las sensibilidades aproximadas en la determinación de elementos suponiendo que no existe ninguna interferencia en el espectro.

Propiedades electrónicas de catalizadores sólidos.

Sensibilidad (pgr)	Elementos
1	Dy, Eu
1-10	In, Lu, Mn
10-100	Au, Ho, Ir, Re, Sm, W
100 - 1E3	Ag, Ar, As, Br, Cl, Co, Cs, Er, Ga, Hf, I, La, Sb, Se, Sc, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Yb
1E3 – 1E4	Al, Ba, Cd, Ce, Cr, Hg, Kr, Gd, Ge, Mo, Na, Nd, Ni, Os, Pd, Rb, Rh, Ru, Sr, Te, Zn, Zr
1E4 – 1E5	Bi, Ca, K, Mg, P, Pt, Si, Sn, Ti, Tl, Xe, Y
1E5 – 1E6	F, Fe, Nb, Ne
1E7	Pb, S

Tabla 5.1 Propiedades electrónicas de catalizadores sólidos. Fuente: Jens Hagen. Industrial Catalysis (1999).

Equipo para el análisis por activación neutrónica



Figura 5.2 Equipo para el análisis por activación neutrónica
http://reaccionesnuclearesequipo5.blogspot.com/2011_03_01_archive.html

28 de agosto de 2011

Espectrometría de emisión.

El espectro de emisión atómica de un elemento es un conjunto de frecuencias de las ondas electromagnéticas emitidas por átomos de ese elemento, en estado gaseoso, cuando se le comunica energía. El espectro de emisión de cada elemento es único y puede ser usado para determinar si ese elemento es parte de un compuesto desconocido.

Espectrómetro de emisión



Figura 5.3 Espectrómetro de emisión

http://medgadget.com/spanish/2011/07/nuevo_swath_acquisition_en_el.html

28 de agosto de 2011

ABSORCIÓN ATÓMICA

Es un método instrumental que está basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La niebla atómica es desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida ya sea por una Lámpara de Cátodo hueco construida con el mismo analito a determinar o una Lámpara de Descarga de Electrones (EDL). Normalmente las curvas de calibración no cumplen la Ley de Beer-Lambert en su estricto rigor.

La temperatura de la llama es bastante baja para que la llama de por sí no excite los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito es hecha por el uso de las lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito.

En la absorción atómica la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito existente en la muestra. Hoy en día se utiliza frecuentemente una mufla de grafito (u horno de grafito) para calentar la muestra a fin de desolvatarla y atomizarla, aumentando la sensibilidad.

Espectrómetro para absorción atómica



Figura 5.4 Espectrómetro para absorción atómica

<http://news.directindustry.es/press/thermo-scientific-scientific-instruments/thermo-fisher-scientific-launches-new-atomic-absorption-spectrometer-for-graphite-furnace-analyses-7217-348684.html>

28 de agosto de 2011

ESPECTROMETRÍA DE FLAMA

Las muestras de solución líquidas son aspiradas en un quemador o una combinación de nebulizador/quemador, desolvatadas, atomizadas, y a veces excitadas a un estado electrónico de energía más alta. El uso de una llama durante el análisis requiere combustible y oxidante, típicamente en forma de gases. Los gases combustibles comunes que se usan son el acetileno (etino) o el hidrógeno. Los gases de oxidante

suelen ser el oxígeno, el aire, o el óxido nitroso. Estos métodos son a menudo capaces de analizar elementos metálicos en partes por millón, billones, o posiblemente rangos más bajos de concentración. Son necesarios detectores de luz para detectar la luz con información que viene de la llama.

Espectrómetro de flama

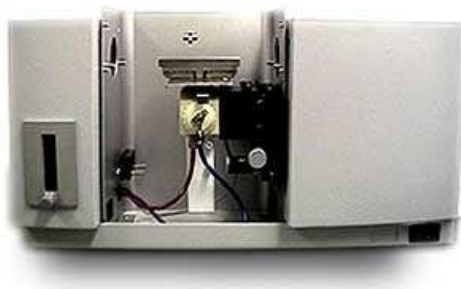


Figura 5.5 Espectrómetro de flama

<http://www.directindustry.es/prod/aurora-instruments/espectrometros-de-absorcion-atmica-con-llama-f-aas-22353-50451.html>

28 de agosto de 2011

DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de las ondas cuando se interaccionan con un objeto ordenado. Ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras hasta las ondas electromagnéticas, como la luz y también los rayos x.

La difracción de rayos x es el único método que permite, tras un procedimiento generalmente largo y complicado, determinar de modo exacto la estructura molecular de cualquier producto, ya sea fármaco, un compuesto inorgánico, un mineral, una proteína o incluso un virus.

La forma más adecuada para la identificación de los compuestos cristalinos es por medio de rayos x; permite identificar las estructuras conocidas para poder correlacionarlas con propiedades catalíticas.

En el análisis por rayos x se observa un ensanchamiento de las líneas de difracción y la aparición de un pico central; en base a estos fenómenos es posible indicar las dimensiones aproximadas de los cristales (que son función esencialmente de la temperatura de calcinación), considerando como punto de partida la relación:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

En donde:

D : diámetro de cristales

β : anchura de la línea de difracción a la mitad de la altura

θ : abscisa angular del punto máximo

λ : longitud de onda

(Esta ecuación se corrige dependiendo de las características del equipo).

Difractómetro BRUKER D8 ADVANCE de última generación



Figura 5.6 Difractómetro BRUKER D8 ADVANCE de última generación

<http://campus.usal.es/~rayosx/equipamiento.htm>

28 de agosto de 2011

ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO

Registra el cambio de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra. El resultado se reporta en pérdida del porcentaje de la masa en función del tiempo y se llama termograma o curva de descomposición térmica.

Analizador térmico gravimétrico



Figura 5.7 Analizador térmico gravimétrico

<http://www.marllam.com/id119.html>

28 de agosto de 2011

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

En un análisis térmico diferencial se somete a una variación de temperatura tanto la muestra como un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El análisis térmico diferencial mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento. Estas medidas se pueden realizar en condiciones ambientales o bajo una atmosfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa que permítete detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en nuestra muestra, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos. Con un adecuado calibrado del equipamiento es posible convertir el análisis térmico diferencial en una técnica semicuantitativa para poder obtener información sobre la cantidad de calor involucrado en los procesos.

Analizador diferencial térmico



Figura 5.8 Analizador diferencial térmico

<http://www.marllam.com/id119.html>

28 de agosto de 2011

ESPECTROMETRÍA INFRARROJO Y RAMAN

Cuando un haz de radiación electromagnética incide en una partícula pequeña con respecto a la longitud de onda de la radiación, los electrones de la partícula están en un campo alterno intenso causado por los componentes eléctricos y magnéticos de la radiación. Los electrones de la partícula oscilarán con la frecuencia de la radiación incidente, produciendo una radiación electromagnética de la misma frecuencia que la incidente, pero que emana de la partícula en todas las direcciones. Esto es una radiación dispersa y tal efecto se conoce como *dispersión de Rayleigh*. Si la polarizabilidad de la partícula, generalmente una molécula, cambia en vez de permanecer constante, entonces la intensidad de la radiación dispersa variará correspondientemente. La polarizabilidad se refiere a la facilidad de separación de cargas dentro de un campo eléctrico externo.

Si una o más de las formas de vibración normal de una partícula involucra cambios en la polarizabilidad, la radiación dispersa contendrá esta frecuencia vibracional superpuesta a la frecuencia de la radiación incidente. Esto se conoce como efecto Raman. En la actualidad la onda de dispersión contiene tres frecuencias, la de la radiación incidente y la de la radiación incidente más y menos la de la vibración activa

Raman. La mayoría de las colisiones entre los fotones incidentes y las moléculas de la muestra son elásticas, o sea, la dispersión de Rayleigh, en donde la radiación se dispersa en todas direcciones por efecto de la interacción con los átomos en su ruta. Sin embargo, aproximadamente una de cada millón de colisiones son no- elásticas e involucran un cambio cuantido de energía entre el dispersor y el fotón incidente para producir líneas de dispersión débiles que se separan de la línea de excitación en frecuencias iguales a las frecuencias vibracionales del dispersor.

La espectrometría de infrarrojos es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro magnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500 μm o, en numero de onda, entre 14000 y 20 cm^{-1} . La región espectral mas utilizada es la región del infrarrojo intermedio, que cubre el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda especificas; la multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes e la molécula y de la configuración global de la molécula.

Espectrómetro infrarrojo



Figura 5.9 Espectrómetro infrarrojo

http://www.mashpedia.es/Espectroscopia_infrarroja

28 de agosto de 2011

Espectrómetro Raman



Figura 5. 10 Espectrómetro Raman

<http://www.smithsdetection.com/esp/1363.php>

28 de agosto de 2011

ESPECTROMETRÍA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

Es una de las técnicas más ampliamente y más frecuentemente utilizadas en el análisis químico. Para que una sustancia sea activa en el visible debe ser colorida: el que una sustancia tenga color es debido a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible y transmite otras más.

El espectro ultravioleta y visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula y no caracterizan a la molécula como unidad. En contraste la absorción de energía en la región infrarroja estimula la molécula completa y causan cambios vibracionales en esta, lo cual caracteriza la entidad estructural de dicha molécula.

Espectrómetro para luz visible



Figura 5. 11 Espectrómetro para luz visible

<http://www.flickr.com/photos/lisilla/>

28 de agosto de 2011

Espectrómetro para ultravioleta



Figura 5. 12 Espectrómetro para ultravioleta

<http://es.aliexpress.com/product-gs/266210435-UV752-UV-VIS-spectrophotometer-wholesalers.html>

28 de agosto de 2011

DIFRACCIÓN DE ELECTRONES

Es una técnica utilizada para estudiar la materia haciendo que un haz de electrones incida sobre una muestra y observando el patrón de interferencia resultante. Este fenómeno ocurre gracias a la dualidad onda-partícula, que establece que una partícula de materia (en este caso el electrón que incide) puede ser descrita como una onda. Por esta razón un electrón puede ser considerado una onda muy similar al sonido o a ondas en el agua. Esta técnica es similar a la difracción de rayos x o a la difracción de electrones.

Espectrómetro para difracción de electrones



Figura 5.13 Espectrómetro para difracción de electrones

<http://scitech.pe/inicio/Estructura-de-la-materia/P2511300-Difraccion-de-electrones.html>

28 de agosto de 2011

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)

En la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, la absorción característica de energía por núcleos que giran dentro de un potente campo magnético, después de irradiarlos con otro campo secundario más débil y perpendicular al primero, permite identificar las configuraciones atómicas en las moléculas. La adsorción ocurre cuando

esos núcleos participan en transiciones desde un estado alineado al campo aplicado hasta otro estado diferente. La cantidad de energía requerida para producir la realineación de un núcleo particular depende de factores como; intensidad del campo, configuración electrónica que rodea a ese núcleo en particular, anisotropía, tipo de molécula e interacciones moleculares. La sensibilidad de la técnica, comparada con los métodos ópticos, con las cromatografías de gases y de líquidos, y con la espectrometría de masas, es inferior en varios órdenes de magnitud y, por lo general, la excluyen como método para el análisis de trazas. También los factores de costo y la complejidad para mantener condiciones de operaciones estándares frecuentemente se inclinan por la selección de otros métodos analíticos. Sin embargo, actualmente se ha revolucionado la práctica de RMN en la química orgánica gracias al desarrollo de nuevos magnetos o imanes de superconductor de muy altas intensidades y de una nueva familia de instrumentos, los equipos de RMN de transformada de Fourier, que se construyen alrededor del mundo de una computadora digital de alta velocidad. Estos nuevos equipos, con las múltiples técnicas de RMSN que se han desarrollado, constituyen una parte muy importante del arsenal de la química analítica.

La resonancia magnética nuclear es un fenómeno físico basado en las propiedades mecánico-cuánticas de los núcleos atómicos. La resonancia magnética nuclear también se refiere a la familia de métodos científicos que explotan este fenómeno para estudiar moléculas. Todos los números que poseen un número impar de protones o neutrones tienen un momento magnético y un momento angular intrínseco.

Equipo para resonancia magnética nuclear



Figura 5. 14 Equipo para resonancia magnética nuclear

http://www.csn.es/index.php?view=article&id=8310%3AAla-resonancia-magnetica&option=com_content&lang=es

28 de agosto de 2011

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)

Es una técnica espectroscópica sensible a electrones desapareados. Es generalmente un radical libre para moléculas orgánicas o un ión de un metal de transición, si es un compuesto inorgánico. Como la mayoría de las moléculas inestables tienen una configuración de capa cerrada, con todos los espines emparejados, esta técnica tiene menos aplicación que la resonancia magnética nuclear.

Equipo para resonancia paramagnética electrónica



Figura 5. 15 Equipo para resonancia paramagnética electrónica

<http://www.bruker.com/nmrleadership.html?&L=3>

28 de agosto de 2011

ESPECTROMETRÍA MÖSSBAUER

La espectroscopia Mössbauer consiste en el registro de una absorción resonante nuclear como función de la energía del rayo γ emitido. La distribución de energías del rayo emitido, en un evento libre de retroceso del núcleo fuente, se logra mediante el movimiento de la fuente, que provee una energía Doppler adicional. La fracción de eventos libres de retrocesos o probabilidad de eventos a cero-fonon es el factor f , que depende de la energía del rayo, de las propiedades de la red y de la temperatura.

Espectrómetro Mössbauer

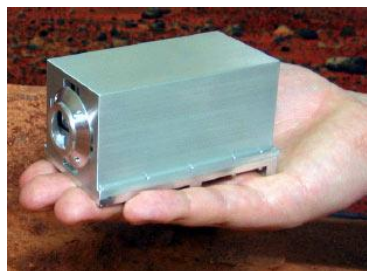


Figura 5.16 Espectrómetro Mössbauer

http://www.espacial.org/astronautica/sondas_robots/phobos_grunt1.htm

28 de agosto de 2011

MÉTODO BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)

El más común método de medición de área superficial, y uno de los más usados rutinariamente en los estudios de catalizadores, es el desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (1938). En esencia la isoterma de absorción de Langmuir es extendida

hacia adsorciones multicapas, para las capas mas allá de la primera, la velocidad de adsorción es tomada a ser la proporcional a la fracción de la capa mas baja aun vacante. La velocidad de desorción es tomada a ser la proporcional de la cantidad presente en la aquella capa. El calor de adsorción de todas las capas excepto el de la primera capa es asumido como igual al calor de licuefacción del gas adsorbido. Se puede tener la siguiente expresión para la sumatoria final de capas adsorbidas:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

Donde V= volumen de gas adsorbido a la presión P

V_m= volumen de gas adsorbido en monocapa, mismas unidades que V

P₀= presión de saturación de gas adsorbido a la temperatura experimental

C= una constante relacionada exponencialmente a los calores de adsorción y licuefacción del gas

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT}$$

Donde q₁= calor de adsorción de la primera capa

q₂= calor de licuefacción del gas adsorbido sobre todas las otras capas.

Cualquier vapor inerte condensable puede ser usado en el método BET, pero para las medidas más seguras las moléculas deben ser pequeñas y aproximadamente esféricas. El argón, kriptón y nitrógeno son las opciones adecuadas por su disponibilidad comercial. El nitrógeno es el mas usado por ser relativamente el mas barato y de mayor pureza. Existen modificaciones al modelo BET para acercarlo a la realidad, sin embargo, no cambia el área calculada sensiblemente de la que se obtiene a partir de la calculada por la teoría. En parte probablemente debido a la adsorción multicapas no es tan grande sobre el rango P/P₀ usado comúnmente para medición de áreas BET.

Analizador BET



Figura 5.17 Analizador BET

<http://www.directindustry.es/prod/rubotherm-gmbh/analizadores-de-quimisorcion-69411-560564.html>

28 de agosto de 2011

DISPERSIÓN DE AGENTES ACTIVOS

Cuando se trabaja con catalizadores soportados es necesario conocer no solo la superficie específica, sino la superficie catalítica disponible o accesible, que representa el número de centros o sitios activos sobre los cuales ha de llevarse a cabo la reacción. En el caso de catalizadores másicos constituidos exclusivamente por los agentes activos, la superficie activa es igual a la total.

El término de superficie activa presupone que todos los átomos o moléculas que la constituyen poseen las mismas propiedades catalíticas. La realidad es más compleja, las propiedades dependen de la posición de los átomos en el cristal ya que sus números de coordinación son más diferentes si estos se encuentran en vértices, aristas o en diferentes planos. Por esta razón, las combinaciones pueden establecerse entre las propiedades catalíticas y la superficie activa no corresponde sino a una interpretación muy aproximada del fenómeno.

QUIMISORCIÓN

La quimisorción ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma. El grado de intercambio y lo simétrico que sea dependen de los materiales involucrados. A menudo hay un paralelismo con las situaciones encontradas en química de coordinación. La quimisorción es particularmente importante en la catálisis heterogénea, la forma más común en la industria, donde un catalizador sólido interacciona con un flujo gaseoso, el reactivo o los reactivos, en lo que se denomina reacción en lecho fluido. La adsorción del reactivo por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactiva y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias. La corrosión es un ejemplo de ello.

Es un método que consiste en adsorber sobre los átomos superficiales del agente un átomo o una molécula capaz de producir un complejo; de esta manera se constituye una monocapa (que es otra de las características de este fenómeno). Al determinar la cantidad de complejo adsorbido se puede hacer una apreciación del estado de dispersión del agente activo. Se utiliza particularmente para conocer la distribución de los metales sobre el soporte.

La superficie activa (S_m) y el número de átomos de metal sobre ella pueden relacionarse por medio de las expresiones siguientes:

$$N_s = \frac{v}{V} N_0 n$$
$$S_m = N_s * S$$

Donde:

v = volumen de gas quimisorbido

V = volumen molar de gas

N_s = número de átomos sobre el metal

S = superficie de un átomo

n = coeficiente estequiométrico (depende del gas y del metal empleados).

Al contrario de la adsorción física, la quimisorción es un fenómeno selectivo, que permite distinguir la superficie del soporte de la del agente activo.

Analizador de quimisorción

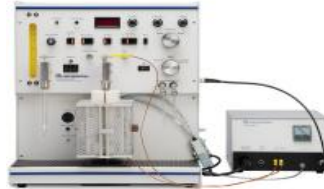


Figura 5.18 Analizador de quimisorción

http://www.bonsaiadvanced.com/epages/BonsaiAdvanced.sf/es_ES/?ObjectPath=/Shops/Store.BonsaiAdvanced/Products/%22Analizadores%20Chemisorb%22

28 de agosto de 2011

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El límite de resolución para un microscopio es proporcional a la longitud de onda de la iluminación. Para el microscopio de luz esta cerca de los 200 nm; un microscopio de electrones es comúnmente usado cuando es requerida una resolución para tamaños más pequeños que este. Los electrones son emitidos desde un cañón de electrones, el cual es un cátodo calentado (filamento), acelerados a través de dos electrodos hacia al segundo que es un ánodo. Los electrones pasan entonces a través de un sistema de condensación, la muestra, y un sistema de lente magnético. El tamaño de la microestructura debe ser determinado por materiales en el rango de 1 nm a 30 μm . en general, cualquier material sólido puede ser estudiado, pero si la sección es mas gruesa que casi los 20 nm (con poder de penetración de electrones de 100 kV), y uno desea ver mas que un esbozo, entonces deberá seccionar la muestra. Una sección muy delgada, por ejemplo, de 30 a 40 nm de grosor, puede ser preparada por soportar la muestra en una resina epóxica, cortándolo lentamente con un corte diamante y flotando la muestra sobre un liquido.

La microscopía electrónica es una técnica que requiere instrumentos de alta complejidad y personal altamente especializado. Se utilizan la microscopía electrónica de transmisión o convencional y la de barrido.

Las muestras para microscopía electrónica deben fijarse en glutaraldehído, que se solicita al laboratorio de Anatomía Patológica con las instrucciones para la toma y fijación de la muestra. Los fragmentos deben ser pequeños y tienen que fijarse en forma de varios trocitos cuboideos de tejido de no más de 1 mm, obtenidos con hoja

de afeitar o bisturí limpios. Las muestras se incluyen en resinas sintéticas (Epon) y se practican cortes 10 veces más delgados que los de microscopía de luz llamados cortes ultrafinos. La tinción se realiza con sales de metales pesados como citrato de plomo, tetróxido de Osmio o acetato de uranilo, que permiten un contraste adecuado del tejido bajo el haz de electrones. Los cortes ultrafinos se montan sobre grillas de cobre, se tiñen y se observan al microscopio electrónico. Para documentar los hallazgos es necesario obtener fotografías en blanco y negro de las preparaciones. Las grillas, muestras, inclusiones y fotografías se guardan en un archivo especial durante años.

La aplicación de las técnicas de microscopia electrónica permite determinar las dimensiones del cristal sobre la misma muestra de una manera directa. Los resultados son comparables con los que se obtienen por difracción de rayos X y quimisorción. La microscopia electrónica se ha ido perfeccionando paulatinamente, de tal forma que en la actualidad es posible observar la aglomeración de agente activo con dimensión de orden de 5Å.

Microscopio electrónico



Figura 5.19 Microscopio electrónico

<http://loschicosde5to2011.blogspot.com/2011/04/nuestro-trabajo-partir-del-video-que.html>

28 de agosto de 2011

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscope*), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.

En el microscopio de barrido el electrón es centrado sobre la muestra es movido sobre un área pequeña por medio de un conjunto de bobinas deflectoras. El área se muestra muy magnificada sobre un rayo de tubos catódicos (CTR) haciendo que la corriente pase a través de bobinas de escaneo para pasar a través de las bobinas deflectoras correspondientes hacia el tubo de rayos catódicos, mientras los rayos emitidos desde la muestra son colectados, amplificados y usados para modular el brillo de la CRT. El microscopio de escaneo ha sido usado primordialmente para la

examinación de la topología de las superficies de catalizadores, por ejemplo la caracterización de gases de platino antes y después de usarlas en un reactor y sinterización de cristalitas metálicas mas soportados. Por procedimientos especiales para adjuntar la muestra es también posible que se observen eventos dinámicos en un ambiente. Han sido observados por cada medio la movilidad de las articulas y el crecimiento de los filamentos de carbón desde la superficie de metal en un medio ambiente de reducción.

Tiene una gran **profundidad de campo**, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de **alta resolución**, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

El microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida o escaneada con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1931 por Ernst Ruska, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

Microscopio electrónico de barrido



Figura 5.20 Microscopio electrónico de barrido

<http://loschicosde5to2011.blogspot.com/2011/04/nuestro-trabajo-partir-del-video-que.html>

28 de agosto de 2011

ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

El estudio de las propiedades magnéticas de algunos agentes activos depositados permite obtener una aproximación de las dimensiones del cristal, dado que el ferromagnetismo y el diamagnetismo “dependen” de la estructura cristalina. En ciertos casos es necesario relacionar estos análisis con algunos de los métodos presentados para poder construir una base de cálculo.

Modelo de variómetro



Fig.2.4.2 - Modelo de variómetro.

Figura 5. 21 Modelo de variómetro

<http://www.manualvuelo.com/INS/INS24.html>

28 de agosto de 2011

MICROSONDA ELECTRÓNICA

En la partícula catalítica debe contarse con la dimensión óptima del cristal del agente activo y además en una contribución o dispersión conveniente sobre todo el volumen. La microsonda electrónica permite determinar (a escala de micras) la forma en que se encuentra disperso el agente activo sobre el catalizador. En los sistemas donde son las limitaciones difusionales las que controlan el proceso, resulta claro que el agente debería estar localizado sobre las partes cercanas a la superficie externa de la partícula.

Microsonda electrónica



Figura 5. 22 Microsonda electrónica

<http://www.directindustry.es/prod/cameca/espectrometros-de-masas-de-iones-secundarias-sims-29082-445673.html>

28 de agosto de 2011

DISTRIBUCIÓN DE RADIO DE POROS

Las curvas de distribución de tamaños de micro y macroporos se pueden representar como $dV/d(\log r)$ en función de $\log r$. De esta manera, el pico de la curva indica el tamaño del poro más frecuente, aunque el valor de mayor utilidad es el promedio. La aparición de dos picos, uno en la zona de microporos y otro en la de macroporos corresponde a un modelo bidisperso.

El conocimiento de tamaño de poro promedio es indispensable para la interpretación cinética de los resultados experimentales cuando se tiene la intervención de la resistencia a la difusión en el interior de la partícula. La determinación de las características de distribución está basada en el fenómeno de condensación capilar y, en consecuencia, se pueden utilizar las isotermas de adsorción, para los microporos (hasta 300 Å). Para macroporos se recurre al porosímetro de mercurio (de 25 Å hasta 10μ).

El punto inicial para el estudio de la distribución de los microporos se encuentra en la ecuación de Kelvin.

$$\ln \frac{P}{P_0} = 2\sigma \cos\beta \frac{V_e}{rRT}$$

En donde:

- σ =tensión superficial del liquido que llena el capilar
- β =ángulo de contacto
- r =radio de poro

Ve=volumen molar del liquido.

Así como la determinación de las características de los microporos está basada en el fenómeno de condensación capilar, la de los macroporos se basa en un fenómeno físicamente opuesto: la depresión capilar. En efecto, siempre que el ángulo de contacto ente un liquido y el sólido sea mayor de 90°, la tensión superficial del liquido se opone a que haya penetración en los poros. El ángulo superior a los 90° corresponde a líquidos que no “mojan” la superficie, como es el caso del mercurio; por lo tanto, debe existir una fuerza externa que equilibre la generada por la tensión superficial.

CALIDAD DE LA SUPERFICIE ACTIVA

Para el análisis preciso del comportamiento del catalizador, el conocimiento de la superficie especifica, en la cual se considera que todos los átomos y moléculas poseen las mismas propiedades catalíticas, resulta insuficiente. La formación de enlaces entre el catalizador y los reactivos depende de las propiedades electrónicas de ambos; entonces es necesario considerar que los átomos en la superficie no tienen las mismas características, por lo que son igualmente activos y selectivos.

DESORCIÓN FLASH

En lo referente al estudio directo de la fase adsorbida es necesario indicar el proceso de desorción flash, que permite distinguir diferentes tipos de adsorción para un mismo sistema de catalizador-reactivo. Estas diferencias pueden atribuirse a diversos valores de las energías de enlace.

Sistema de desorción



Figura 5. 23 Sistema de desorción

https://es.vwr.com/app/Header?tmpl=/chromatography/gc_instrument_systems_accessories.htm&frmls=x

28 de agosto de 2011

5.2 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

Durante la catálisis se lleva a cabo una sucesión de reacciones químicas regidas por las propiedades de los electrones, tanto del catalizador como de los reactivos. Resulta entonces evidente la necesidad de relacionar la actividad del sólido con manifestaciones directas de las propiedades electrónicas como son:

1. Posición del agente catalítico en la clasificación periódica.
2. Carácter metálicas como:
 - Conductividad.
 - Semiconductividad.
 - Valencia.

Se ha puesto un interés en las correlaciones con las propiedades referentes a la conductividad. Los sólidos se han dividido en tres clases: metales, semiconductores y aislantes.

Clasificación de los sólidos catalíticos según su conductividad electrónica

Clase	Escala de conductividad $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Ejemplos
Metales	$10^6 - 10^4$	Pt, Pd, Ni, etcétera y aleaciones.
Semiconductores	$10^3 - 10^9$	Metaloides: Si, Ge. Óxidos y sulfuros no estequiométricos: ZnO, Cu ₂ O, NiO, ZnS
Aislantes	$10^9 - 10^{20}$	Óxidos estequiométricos: Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , B ₂ O ₃ , MgO, etcétera.

Tabla 5.2 Clasificación de los sólidos catalíticos según su conductividad electrónica.
Fuente: *Introduction to the Principles of Heterogenous Catalysis*. Thomas J. (1967).

5.3 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MORFOLÓGICAS

Es importante conocer las dimensiones del lecho catalítico para el mejor aprovechamiento del catalizador, y para ello es preciso determinar las siguientes características morfológicas:

Forma de las partículas

El catalizador puede presentarse como:

- Esferas.
- Pastillas.
- Anillos.
- En forma elipsoidal.
- En forma indefinida.

Para determinar el diámetro equivalente (que corresponde al de una esfera de igual relación volumen superficie) es preciso definir la forma. Para una esfera el diámetro y el diámetro equivalente son iguales.

$$dp = \frac{6v}{s}$$

Para un cilindro, el diámetro equivalente se calcula por:

$$dp = \frac{6v}{s} = \frac{3d_c p_c}{2p_c + d_c}$$

Donde d_c es el diámetro y p_c es la altura.

El hecho de recurrir al diámetro equivalente de la esfera permite simplificar la interpretación de los fenómenos de transferencia y generalizar las expresiones que intervienen en los cálculos de pérdidas de presión en lechos catalíticos.

5.4 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA

Para la determinación de la distribución granulométrica se utilizan distintos métodos, dependiendo del tamaño de las partículas; mientras más pequeños, más completo es el equipo y su empleo es más delicado.

Las dimensiones de partículas grandes se determinan con tamices calibrados:

- Partículas mayores de 30μ se utilizan tamices de tela metálica.
- Entre 10μ y 200μ , se utilizan tamices electroformados.
- Entre 5μ y 100μ , se emplean métodos de elutriación.
- Del orden de 1μ , métodos de sedimentación.

TAMIZADO

Se hace pasar la muestra a través de tamices de dimensiones decrecientes y se cuantifica lo que se va obteniendo.

El tamiz está definido por el lado (en mm) del recuadro interior de la malla; las dimensiones van de 0.010 mm a 50 mm. Debido a que siempre no son regulares los orificios; para un análisis de mayor precisión, es necesario encontrar la dimensión

promedio con la ayuda de un microscopio o tamizando partículas ya calibradas. El sólido se tamiza en forma sucesiva hasta que la diferencia en peso en cada tamiz no varíe significativamente.

ELUTRIACIÓN

Las partículas se separan haciéndolas “flotar” por medio de una corriente ascendente de aire (lecho fluidizado), con una velocidad lineal controlada y en el interior de un tubo calibrado. La corriente de aire arrastra una fracción de partículas siguiendo la ley de Stokes. El aire debe estar húmedo para evitar que se electricen las partículas.

El aparato tiene una serie de tubos de diferentes diámetros lo que permiten para un mismo caudal, separar la muestra en diferentes fracciones de acuerdo a su tamaño.

SEDIMENTACIÓN

Se utiliza para partículas de 1 a 50 μ . La sedimentación se determina en base a la velocidad de caída de las partículas de un líquido.

Se introduce la suspensión defloculada y fuertemente agitada en una probeta graduada, se deja reposar y después de un determinado tiempo se sacan muestras de la suspensión a distintas alturas; se evapora el líquido y se pesa la fracción de la muestra. Otra forma de llevar a cabo la operación consiste en pesar lo que se deposita en función del tiempo.

De acuerdo a la ley de Stokes:

$$D_p = \sqrt{\frac{18\eta v}{(\rho_p - \rho_L)g}}$$

en donde:

$$v = \frac{H}{t}$$

D_p: diámetro de partícula (cm)

η : viscosidad del líquido (Poises)

ρ_p : densidad de partículas estando los poros llenos de líquido

ρ_L : densidad de líquido

g: aceleración de la gravedad (cm seg⁻²)

H: altura de caída

t: tiempo de caída

v: velocidad de sedimentación

Si se comparan los resultados de los distintos métodos, se puede observar que para sedimentación y microtamizado, los valores son muy cercanos, mientras que en la elutriación son muy diferentes, siendo los diámetros de partículas los más elevados que en los otros casos. Esto se debe a la dificultad en el tiempo necesario para una elutriación correcta.

El análisis granulométrico es particularmente importante en el caso de catalizadores de sistemas fluidizados y en suspensión, ya que una distribución granulométrica adecuada produce la fluidización deseada.

5.5 Características morfológicas internas.

Pueden citarse:

- Superficie específica.
- Distribución porosa.
- Densidad real del sólido o densidad estructural.
- Densidad de grano.
- Volumen poroso total.

Debido a que para el diseño de un reactor es preciso conocer la cantidad necesaria del catalizador, más que la superficie o el volumen poroso; se hace tan solo énfasis en las características relacionadas con la masa.

DENSIDAD DEL SÓLIDO

Pueden determinarse por:

- Picnometría en la fase líquida
- Picnometría con helio.

PICNOMETRIA EN FASE LÍQUIDA

Consiste en obtener la densidad de un sólido por medio de un picnómetro, eliminando con vacío el aire en los poros del catalizador. PT

$$\rho_s = \frac{W}{V_T - \frac{P_T - W}{\rho_{\text{liquido}}}}$$

Donde:

W: masa del sólido

VT: volumen total

PT: peso total

ρ_s : densidad del sólido

PICNOMETRÍA CON HELIO

El método se basa en la ley de Boyle-Mariotte; el aparato consiste de dos cilíndricos idénticos con pistones móviles, conectados a un manómetro diferencial y comunicados entre sí por válvulas. En uno de los cilindros se introduce la muestra y se hace vacío en ambos para evacuar el aire, incluyendo el de los poros de la muestra. Se introduce helio y se comprime con los pistones al hacerlos recorrer una misma distancia.

Si v_s es el volumen de la muestra del sólido, se tiene:

$$P_1 (v_1 - v_s) = P_2 v_1 \quad P_2 < P_1$$

Al continuar comprimiendo el segundo cilindro hasta llegar a una presión diferencial igual a cero, se tendrá entonces

$$v_2 = v_1 - v_s; \quad v_s = v_1 - v_2$$

De donde se puede obtener la densidad del sólido

$$\rho_s = \frac{W}{v_s}$$

Densidad de grano y volumen poroso total

Se determina por la picnometría con mercurio. El mercurio a presión atmosférica no penetra en poros de diámetro inferior a 10μ , se puede entonces deducir:

$$\rho_g = \frac{W}{V - V_{hg}}$$

5.6 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DEL LECHO CATALÍTICO

El lecho se caracteriza por:

- Dimensión.
- Diámetro.
- Altura.
- Densidad.
- Fracción de vacío entre los granos de catalizados.

DENSIDAD DE LECHO

Se pueden considerar dos valores: densidad del lecho compactado, ρ_c : se determina llenando progresivamente un cilindro graduado cuyas dimensiones dependen de ciertas normas. Entre cada adición se debe sacudir el cilindro de tal manera que el sólido se compacta hasta el volumen constante.

Densidad sin compactar, ρ_{sc} : se obtiene llenando el mismo cilindro con catalizador por medio de un embudo cuya salida se encuentra a 5cm de distancia de la última graduación del cilindro. La densidad de llenado del reactor ρ_R se encuentra comprendida entre los dos valores:

$$\rho_R = \rho_{sc} + \alpha (\rho_c - \rho_{sc})$$

α es un factor que depende de la geometría del reactor, de la forma y dimensión de los granos; generalmente varía entre 0.3 y 0.8.

Fracción del lecho vacío Se obtiene por medio de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \rho R \left(\frac{1}{\rho R} - \frac{1}{\rho g} \right)$$

Para calcular las pérdidas de presión a través del lecho, es necesario conocer la fracción del lecho vacío y el diámetro equivalente de las partículas.

Además, para algunos lechos, es necesario conocer el ángulo de talud. Dicho ángulo es el que forma con el plano horizontal la figura que se produce cuando se vierte libremente el catalizador a través de un embudo, manteniendo constante la distancia de 5 cm entre el extremo del embudo y el vértice del conjunto del catalizador. Este ángulo puede oscilar entre 35° y 45°. Este valor interviene en la concepción geométrica del reactor a fin de evitar las zonas muertas.

En el caso de un lecho móvil, el que gobierna el derrame de la parte sólida es el ángulo de frotamiento interno.

5.7 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FISICO-MECÁNICAS

Una vez fabricado el catalizador, se somete a una serie de operaciones como son:

- Envase.
- Transporte.
- Almacenaje.
- Cargas del reactor.

En el reactor, el catalizador experimenta un esfuerzo debido al peso del sólido que reposa sobre él. La altura de la columna depende del diámetro del reactor y del ángulo del talud.

En el arranque, la temperatura se incrementa y el lecho se compacta como consecuencia de la dilatación. En la operación normal, el catalizador se encuentra sometido al esfuerzo ocasionado por la presión de trabajo; al ponerlo nuevamente a las condiciones atmosféricas en forma instantánea, puede producirse una pérdida de carga que puede provocar el “hundimiento” del lecho y la destrucción de los granos. Como un esfuerzo adicional se presenta además el desgaste por la fricción en los reactores de lecho móvil.

Estos factores conducen hacia un solo resultado: la formación de polvo que puede obstruir el paso, aumentar las pérdidas de presión y erosionar la tubería. Por ello la resistencia del catalizador es una de las propiedades fundamentales en el proceso del catalizador.

5.8 RESISTENCIA AL APLASTAMIENTO

La mecánica de los medios granulados permite definir la experimentación ideal para evaluar la resistencia del aplastamiento: puede utilizarse la relación empírica de Huitt a granos esféricos.

$$\frac{L}{(dp)^2} = C$$

Donde:

L : largo de ruptura

dp: diámetro de partículas

C: constante (depende del equipo y del material a aplastar).

Esta relación se verifica aceptablemente cuando las muestras solo difieren en su dimensión.

Otra relación empírica es la Kapur y Fuerstenaul, también para esferas:

$$L = PoMP$$

L : carga de ruptura

Po: constante

M: masa de un grano

P: modulo (0.6)

Si se emplea el diámetro del grano:

$$\frac{L}{(dp)^1} \cdot 8 = \text{cte. (muy aproximada a la de Huitt)}$$

Shuikin expresa la resistencia mecánica en función de las características fisicoquímicas en vez de las morfológicas; concluye que la solidez es proporcional a las fuerzas de enlace entre las partículas de menor tamaño que la forman e inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de los poros.

5.9 RESISTENCIA A LA ABRASIÓN Y ATRICIÓN

Dada la escasez de datos fundamentales, el estudio se basa en los resultados de Shuikin que presenta las siguientes conclusiones:

1. En el esquema del equipo que se muestra en la figura siguiente, el desgaste se produce particularmente por abrasión (frotamiento de partículas con la pared de los cilindros), más que por atrición (frotamiento entre partículas).
2. En el caso de partículas esféricas. La abrasión se realiza con una cinética de orden aproximadamente igual a uno, tal como se indica en la figura continua, indican que durante un periodo inicial los cilindros tienen a adquirir la forma esférica, y posteriormente su atrición adopta una cinética de primer orden.

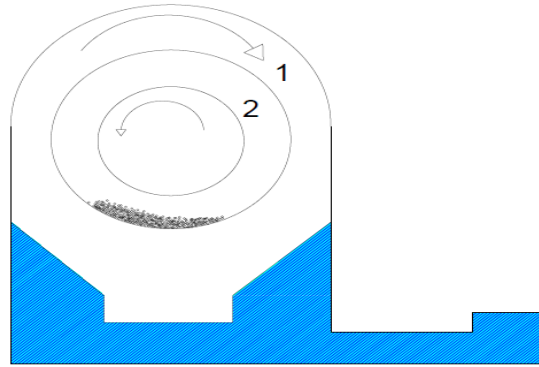


Fig.5.1 equipo para estudios de atrición

El cilindro exterior gira a velocidades comprendidas entre los 30 y 200 r.p.m.; el interior a velocidades entre 1,000 y 10,000. El cilindro exterior posee orificios para el paso de polvos cuyo peso se registra en función del tiempo.

EQUIPO PARA ESTUDIOS DE ATRICIÓN.

Cabe señalar que en este equipo la velocidad de atrición no depende de la cantidad de carga, siempre y cuando esta ocupe del 1 al 10% del volumen libre del equipo.

CAPITULO VI
PREPARACIÓN DEL
CATALIZADOR γ -Al₂O₃-nF
PARA LA REACCIÓN DE
ALQUILACIÓN DE BENCENO
CON PROPILENO

6. Justificación de capítulo.

En el presente capítulo se ejemplifica el modo de preparar un catalizador, en donde se utilizan algunas de las técnicas descritas en el capítulo IV. Como podrá observarse la reacción que se desea catalizar es de alquilación, para lo cual, según la tabla presentada en el capítulo II, nos indica que el catalizador a emplear puede ser formado por soporte catalítico como el Al_2O_3 en combinación con un ácido, esto es, dado que se conoce que las reacciones de alquilación son favorecidas por catalizadores ácidos y súper ácidos.

Catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$	
Tipo	Catalizador sólido soportado
Carácter	Ácido
Soporte	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Agente activo	Flúor
Reacción que cataliza	Alquilación de benceno con propileno para producir cumeno
Técnica empleada en la preparación	Impregnación por volumen de poro
Caracterización	<ul style="list-style-type: none">✓ Actividad y selectividad✓ Acidez superficial✓ Área superficial✓ Porosidad y distribución del tamaño de poro
Presentación	Polvo

6.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Se prepararon 5 gr. de catalizador para todos los porcentajes de flúor, siendo 50 ml. el volumen de las soluciones impregnantes. Los catalizadores se preparan en el laboratorio utilizando el material y reactivos que a continuación se mencionan.

MATERIAL

- 5 vasos de precipitado de 10 ml.
- buretas de 10 ml.
- Crisoles.
- 1 mufla.
- 1 estufa.
- Balanza analítica.

REACTIVOS

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rhone-Poulenc, SBET = $262 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro = $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$) tamizada (100 mesh).
-
- Solución acuosa de NH_4F de diferentes concentraciones para obtener contenidos de flúor entre 0.0 y 20.0 %.

6.1.1 MÉTODO

La incorporación de la función ácida al soporte catalítico ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se realiza empleando la técnica de impregnación por volumen de poro con solución acuosa de Fluoruro de amonio (NH_4F), preparando concentraciones para obtener contenidos de Flúor entre 0.0 y 20.0 %.

6.1.2 PROCEDIMIENTO

1. La alúmina (soporte catalítico) se tamiza 100 mesh y se somete a un tratamiento de precalcinación a 500 °C para su limpieza.
2. Con ayuda de una bureta, el soporte limpio (5g) se impregna por volumen de poro con una solución acuosa de fluoruro de amonio (NH_4F), seleccionándose concentraciones para obtener contenido de flúor entre 0.0 y 20.0% en peso (ver 6.1.5).
3. Las muestras se mantienen a temperatura ambiente por 2 horas (maduración).
4. Las muestras impregnadas se dejan secar 18 hrs a 80 °C (secado).
5. Finalmente se calcinaron a 450 °C por 2 h (fijación).

6.1.3 CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE NH_4F CON "X" % DE F

p.m. F = 18.9984 gmol

p.m. NH_4F = 93.0424 gmol

La fórmula general para el cálculo del % de flúor contenido en el catalizador es la siguiente:

$$\frac{\text{gF}}{\text{gF} + \text{g soporte}} * 100 = \text{X \% F} \quad \dots (1)$$

Donde: g F = gramos de flúor

g catalizador = g F + g soporte

X % F = porcentaje de flúor a depositar en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (soporte)

6.1.4 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR γ - Al_2O_3 -1 CON 1 % DE F (TEÓRICO) DEPOSITADO

De (1) para este porcentaje se tiene:

$$\frac{\text{g F}}{\text{5g cat.}} * 100 = 1 \% \text{ F}$$

$$\text{g F} = \frac{1 \% \text{ F} * 5 \text{g catalizador}}{100} = 0.05 \text{g F}$$

g de F a depositar en el soporte

Calculando las moles de F:

$$0.05 \text{g F} * \frac{1 \text{ mol F}}{18.9984 \text{ g F}} = 0.00263 \text{ mol de F}$$

Calculando las moles de NH_4F :

$$0.00263 \text{ mol de F} * \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{F}}{1 \text{ mol F}} = 0.00263 \text{ mol NH}_4\text{F}$$

Calculando las milimoles de NH_4F :

$$0.00263 \text{ mol de NH}_4\text{F} * \frac{1000 \text{ mmol NH}_4\text{F}}{1 \text{ mol NH}_4\text{F}} = 2.63 \text{ mmol NH}_4\text{F}$$

$$\text{Volumen de impregnación} = \frac{0.50 \text{ cm}^3}{\text{g soporte}} * \text{g soporte}$$

$$\text{Volumen de impregnación} = \frac{0.50 \text{ cm}^3}{\text{g soporte}} * (5 \text{ g de catalizador} - 0.05 \text{ g F}) = 2.4975 \text{ cm}^3 = 2.4975 \text{ ml}$$

Concentración de la solución impregnante:

$$\frac{2.63 \text{ mmol NH}_4}{2.4975 \text{ ml solución}} = 1.06 \text{ M}$$

Preparando 50 ml de una solución 1.06 M de NH₄F:

$$50 \text{ ml} * \frac{1.06 \text{ mol NH}_4\text{F}}{1000 \text{ ml}} * \frac{37.04 \text{ g NH}_4\text{F}}{1 \text{ mol NH}_4\text{F}} = 1.9686 \text{ g NH}_4\text{F}$$

diluir en 50 ml de agua destilada

De la secuencia de pasos descritos anteriormente se deduce la siguiente fórmula general para calcular la concentración de la solución impregnante para “n” gramos de catalizador y un cierto porcentaje de F:

$$M = \frac{\% F * 5 \text{ g de catalizador} * 1000}{100 * 18.9984 * 0.5 * 5 \text{ de soporte}} = \frac{\text{mol}}{1}$$

$$M = \frac{\% F * 5 \text{ g de catalizador} * 100}{100 * 18.9984 * 0.5 * (5 \text{ g de catalizador} - \text{gF})}$$

$$M = \frac{\% F * 5 \text{ g de catalizador} * 100}{100 * 18.9984 * 0.5 * \left(5 \text{ g de catalizador} - 5 \text{ g de cat} * \% \frac{F}{100} \right)}$$

$$M = \frac{\% F * 5 \text{ g de cat.} * 100}{100 * 18.9984 * 0.5 * 5 \text{ g de cat.} \left(1 - \% \frac{F}{100} \right)}$$

$$M = 1.053 * \left(\frac{\% F}{1 - \frac{\% F}{100}} \right) = \frac{\text{mol}}{1} \dots\dots\dots (2)$$

Dónde: % F = % de flúor deseable en el catalizador

De los cálculos anteriores se puede deducir la fórmula general para calcular la cantidad en gramos de NH₄F necesarios para preparar 50 ml de una solución a cierta concentración molar con un determinado porcentaje de flúor para impregnar “n” g de γ-Al₂O₃:

$$\text{g de NH}_4\text{F} = M * 1.852 \dots\dots\dots (3)$$

donde:

$$M = 1.053 * \left(\frac{\% F}{1 - \frac{\% F}{100}} \right) = \frac{\text{mol}}{1}$$

% F = % de flúor deseable en el catalizador

6.1.5 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR γ - Al_2O_3 -2 CON 2 % DE F (TEÓRICO) DEPOSITADO

Calculando la concentración de la solución impregnante para este % de F, de (2):

$$M = 1.053 * \left(\frac{\% F}{1 - \frac{\% F}{100}} \right) = 1.053 * \left(\frac{2}{1 - \frac{2}{100}} \right) = 2.148 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Calculando la cantidad en gramos de NH_4F requeridos para preparar la solución con la concentración anterior, de (3):

$$\text{g de } \text{NH}_4\text{F} = M * 1.852 = 2.148 * 1.852 = 3.979 \text{ g de } \text{NH}_4\text{F}$$

Diluir en 50 ml de agua destilada

Los cálculos para preparar los catalizadores restantes son de forma similar y se muestra en la tabla siguiente:

Catalizador	% teórico de flúor	Concentración de la solución impregnante (mol/L) NH_4F
γ - Al_2O_3 - 0	0.0	0.0
γ - Al_2O_3 - 1	1.0	1.06
γ - Al_2O_3 - 2	2.0	2.1485
γ - Al_2O_3 - 3	3.0	3.2559
γ - Al_2O_3 - 5	5.0	5.5406
γ - Al_2O_3 - 10	10.0	11.6969
γ - Al_2O_3 - 15	15.0	18.5774
γ - Al_2O_3 -20	20.0	26.3180

6.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Se determinaron en el catalizador las características siguientes:

- ✓ actividad y selectividad
- ✓ acidez superficial
- ✓ área superficial
- ✓ porosidad y tamaño de poro

6.2.1 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD

Esta parte de la caracterización de los catalizadores se realiza en la reacción.

6.2.1.1 REACCIÓN

La reacción de benceno con propileno se realizó en una unidad que se diseñó con este objetivo.

6.2.1.2 MATERIAL

- 1 bureta 10 ml.
- 1 pipeta 1 ml.
- 5 vasos p.p. 100 ml.
- 5 vasos p.p. 10 ml.
- 5 agitadores magnéticos.
- 5 píldoras magnéticas.
- Balanza analítica.

6.2.1.3 REACTIVOS

- Acetonitrilo 1.0 molar (R.A.)
- N-BTA 0.025 molar (R.A.)

6.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE REACCIÓN

El método empleado en la etapa de reacción es simple y básicamente consiste en hacer reaccionar una corriente gaseosa de propileno (C_3H_6) con una corriente de benceno (C_6H_6) en presencia del catalizador preparado, utilizando un reactor tubular en forma de "U" y analizando la corriente de gas que sale del reactor como producto de reacción en un cromatógrafo de gases, en el cual se registra al benceno, propileno y al cumeno que es el producto que nos interesa formar. Este resultado se comparó con el análisis de una mezcla gaseosa la cual fue resultado de unir las corrientes de propileno y nitrógeno saturado con benceno sin tener contacto con el catalizador preparado, en dicho análisis sólo se registró benceno y propileno, para poder así calcular el porcentaje de conversión.

Al iniciar la corrida experimental, una corriente de N₂ seco que no pasa por el saturador, es introducida a la unidad para alcanzar la presión de operación, verificar fugas en el sistema y para ayudar a alcanzar la temperatura de reacción en la cama catalítica antes de que los reactivos entren en contacto con el catalizador y que no se tenga tal temperatura.

Durante el tiempo que dura el calentamiento del reactor, otra corriente de N₂ seco es alineada hacia el saturador, en el cual se fijan las condiciones de flujo (menor de 45 cm³/ min), temperatura y presión que se mantienen durante la experimentación estableciendo de esta manera un circuito independiente al del reactor.

Cuando las condiciones de reacción y de saturación han sido alcanzadas y estabilizadas, el N₂ saturado con benceno se mezcla con el propileno y se envía al cromatógrafo de gases para determinar la composición de la corriente que será alimentada, una vez esto se alinea hacia el reactor la mezcla N₂-C₃H₆-C₆H₆.

La corriente que sale del reactor se envía al cromatógrafo para ser analizada y determinar su composición.

La unidad está equipada con líneas de muestreo para analizar individualmente las siguientes corrientes:

- a) Nitrógeno saturado con benceno.
- b) Propileno.
- c) La mezcla N₂-C₃H₆-C₆H₆.
- d) Productos de reacción.

Durante la corrida experimental se registran periódicamente la totalidad de las condiciones de operación así como los resultados obtenidos de los análisis cromatográficos.

Variable	Magnitud
Presión de entrada al reactor	20 psig
Presión del saturador	20 psig
Temperatura de reacción	360 °C
Temperatura del saturador	26 °C
Flujo de N ₂	28 cm ³ /min
Relación C ₃ H ₆ /C ₆ H ₆	6 mol/mol
Temperatura de gases de muestreo	360 °C
Cantidad de catalizador	0.5 g
Tiempo total de reacción	4.5 h

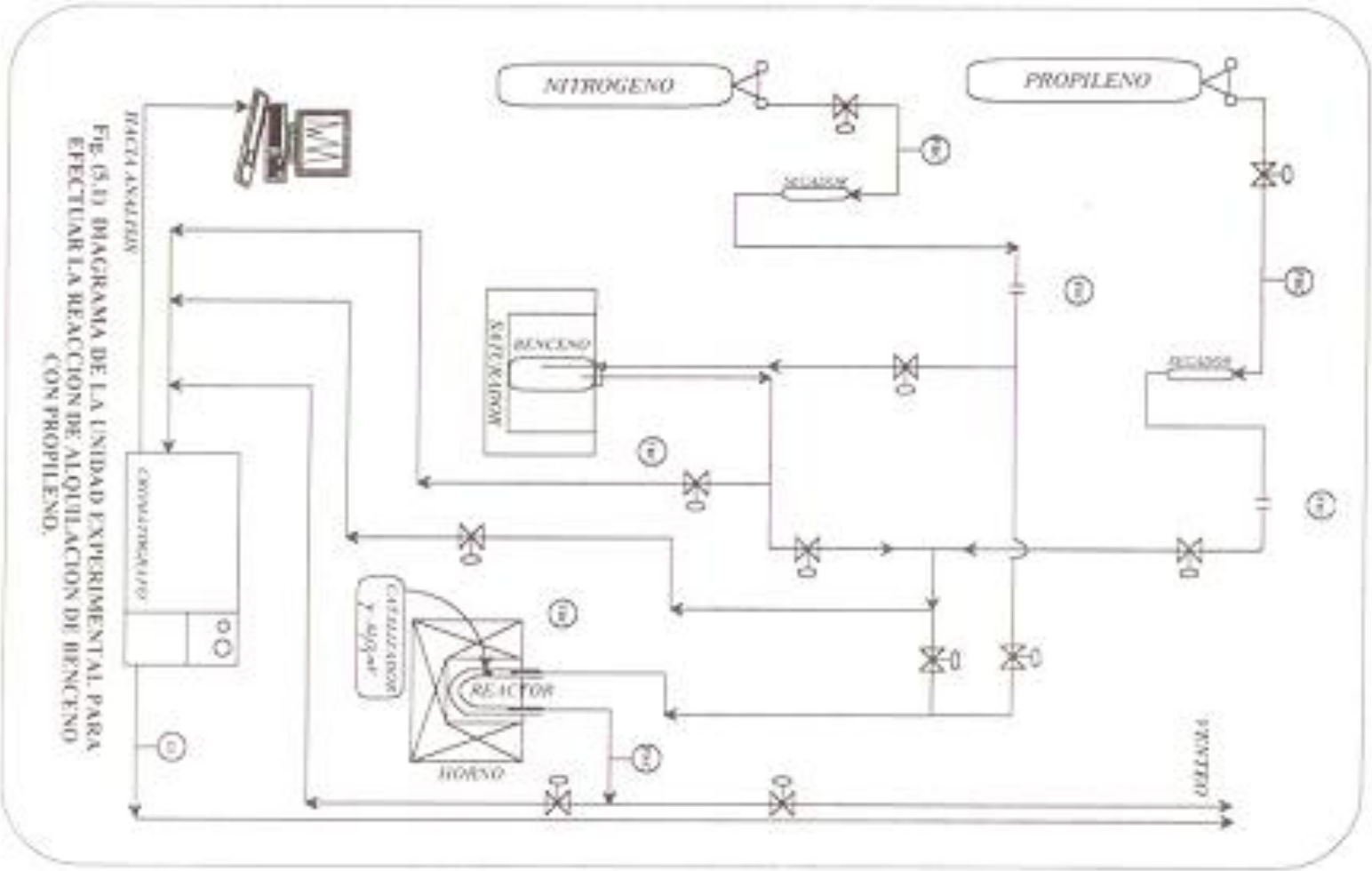


FIG. (5.1) DIAGRAMA DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL PARA EFECTUAR LA REACCION DE ALQUILACION DE BENCENO CON PROPILENO.

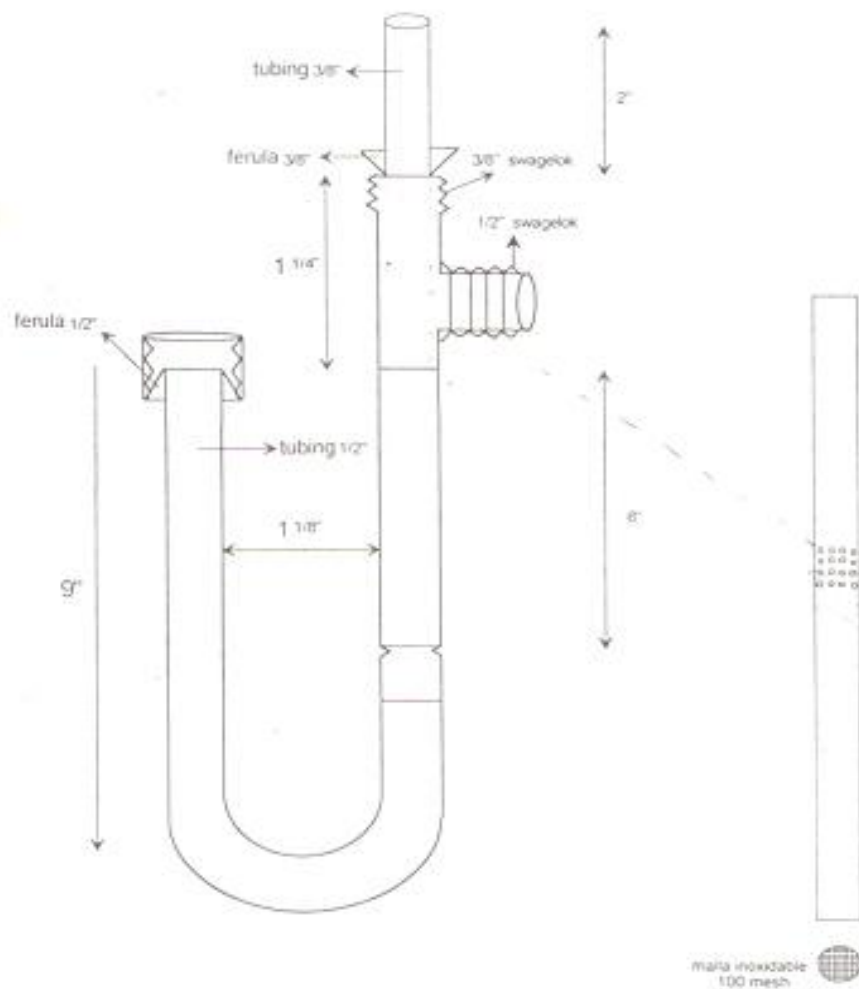
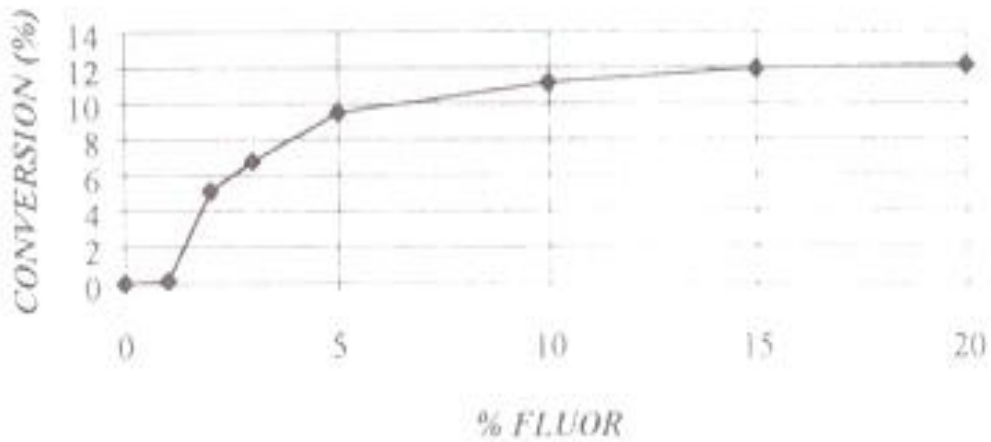


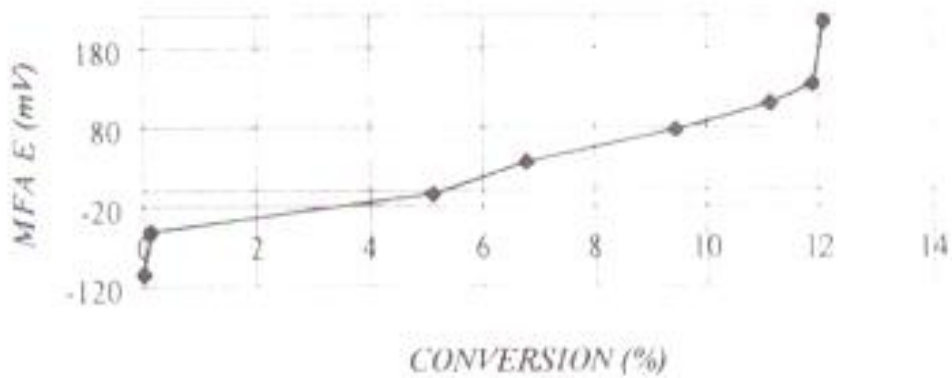
Fig. 6.2 Reactor isotérmico "U"

CONVERSION DE C_6H_6



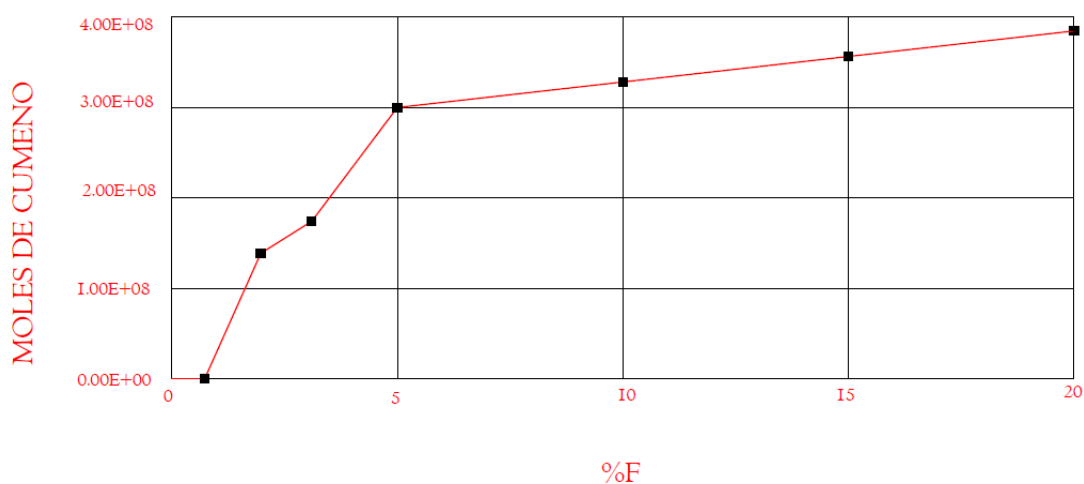
En esta gráfica se puede observar como a mayor cantidad de flúor existe una mayor conversión en la reacción de C_6H_6 .

CONVERSION DE C_6H_6 vs MAXIMA FUERZA DE ACIDEZ (MFA)



En esta gráfica se puede observar como a mayor fuerza de acidez existe una mayor conversión.

MOLES DE CUMENO vs %F $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -nF (0.0-20% F TEORICO)



En esta gráfica se puede observar que mientras mas moles de cumeno haya existira mas porcentaje de flúor.

6.4 ACIDEZ SUPERFICIAL

La acidez superficial de los catalizadores fue determinada por el método de neutralización potenciométrica desarrollado por Rubi Cid y Gina Pecchi, determinándose la máxima fuerza de acidez (MFA) y el número total de sitios ácidos (NTSA).

6.4.1 MATERIAL

- 1 bureta de 10 ml.
- 1 pipeta de 1 ml.
- vasos p.p. de 100 ml.
- vasos p.p. de 10 ml.
- agitadores magnéticos.
- píldoras magnéticas.
- balanza analítica.

6.4.2 REACTIVOS

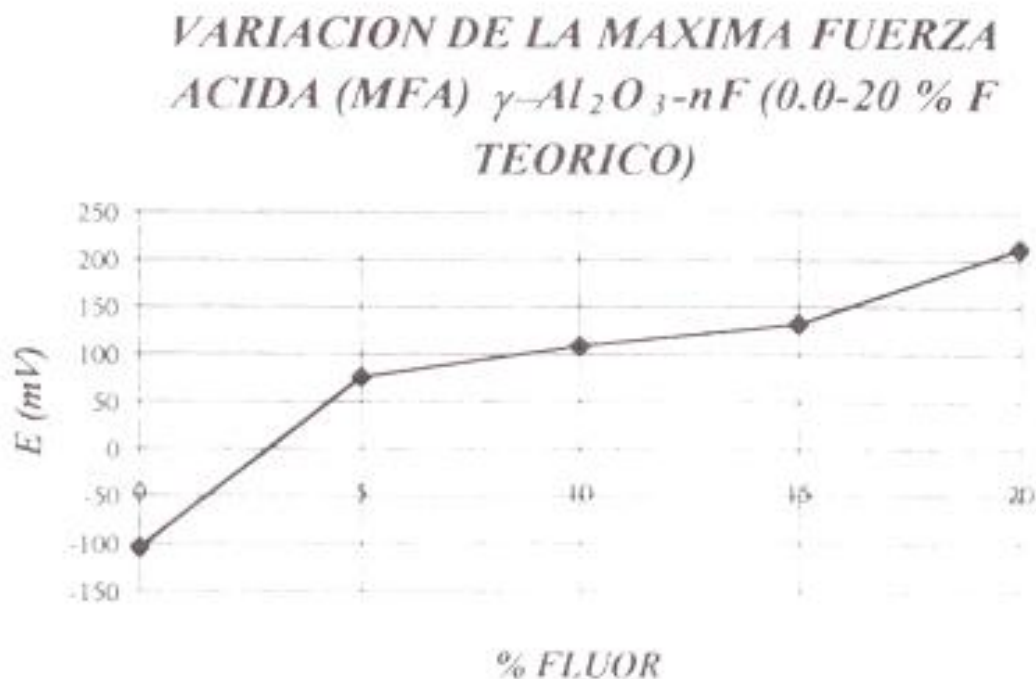
- Acetonitrilo 10 M (R.A.).
- N-BTA 0.025 M (R.A.).

6.4.3 MÉTODO

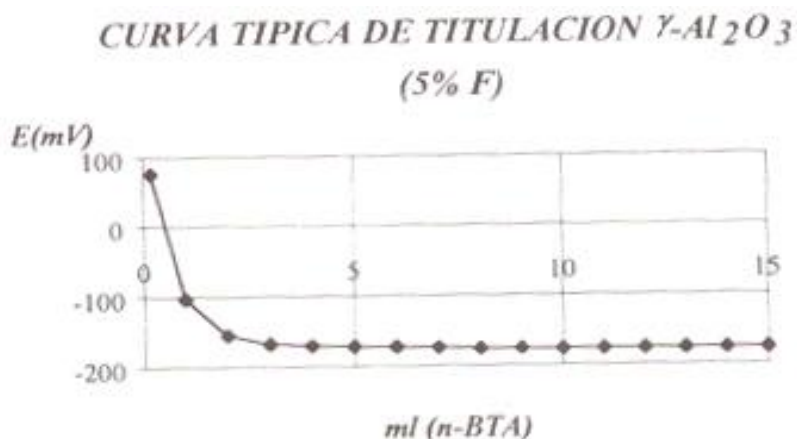
4La acidez superficial de los catalizadores fue determinada por el método de neutralización potenciométrica desarrollado por Rubi Cid y Gina Pecchi determinándose mediante este método la máxima fuerza de acidez (MFA) y el número total de sitios ácidos (NTSA).

6.4.4 PROCEDIMIENTO

Se colocan inicialmente 0.16g aproximadamente del catalizador en 50 ml. de acetonitrilo, se le agregan 0.2 ml. de una solución de n-butilamina 0.025 molar y se agita durante 3 horas. Después de este tiempo se neutraliza la suspensión resultante con la solución de n-butilamina agregando 0.2 ml. de esta cada dos minutos, utilizando un electrodo combinado Ag/AgCl/vidrio y un potenciómetro digital Metrhom, se registran las lecturas del potencial.



Se puede observar en esta gráfica como a mayor cantidad de fluor existirá una mayor acidez.



6.4.5 NÚMERO TOTAL DE SITIOS ÁCIDOS

El número total de sitios ácidos (NTSA) se da en meq/g de catalizador y se calcula mediante la siguiente fórmula:

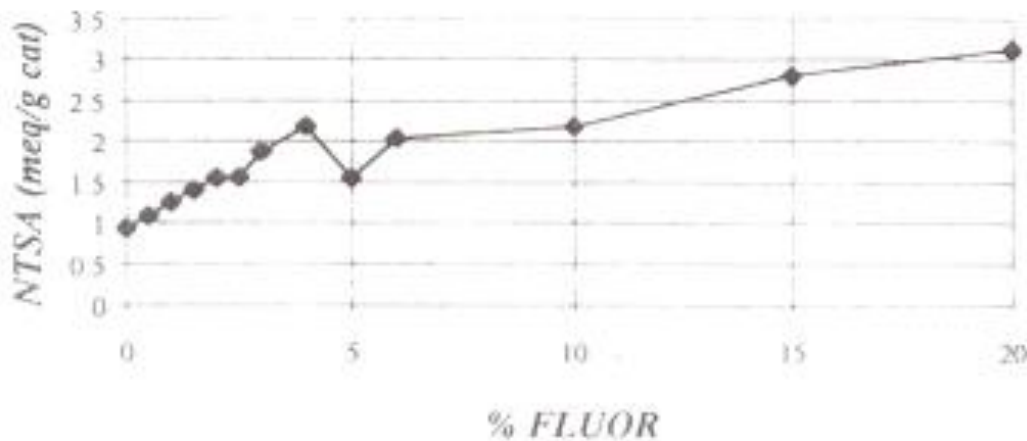
$$NTSA = \frac{V_t * 0.025M}{g}$$

Donde:

V_t = volumen de equivalencia

g = gramos de catalizador

VARIACION DEL NUMERO TOTAL DE SITIOS ACIDOS (NTSA) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nF}$ (0.0-20 % F TEORICO)



Aquí se puede observar como a mayor cantidad de flúor existe una mayor cantidad de sitios ácidos.

6.5 ÁREA SUPERFICIAL

Las mediciones de las áreas superficiales y de la porosidad y tamaño de poro fueron obtenidas en un equipo medidor cuantachrome autosorb, basado en el método BET, a partir de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (fluido criogénico).

6.5.1 MATERIAL

- vasos p.p. de 10 ml.
- Medidor CUANTACHROME AUTOSORB-1

6.5.2 MÉTODO

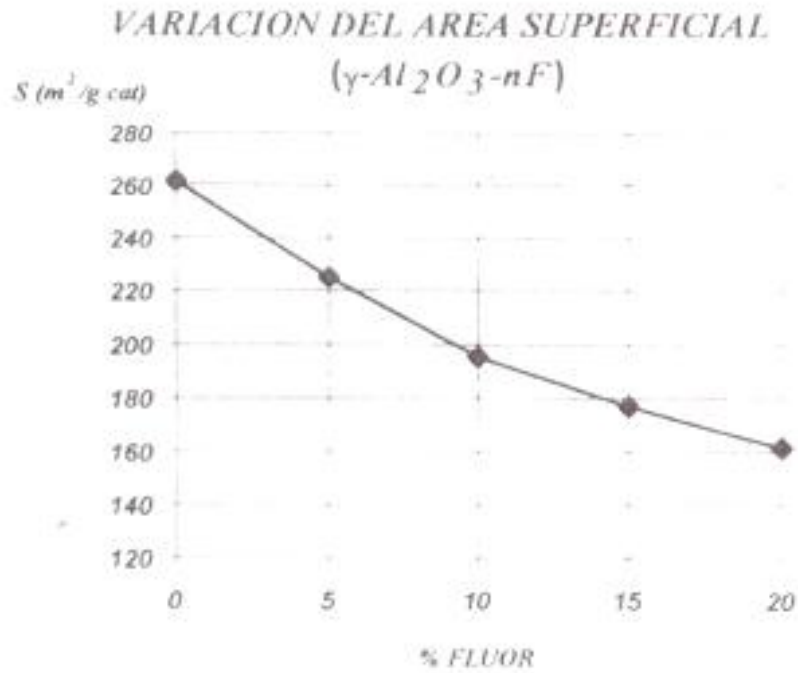
Las mediciones de las áreas superficiales fueron obtenidas en un quantachrome autosorb, basado en el método de BET, a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (fluido criogénico).

6.5.3 MATERIAL

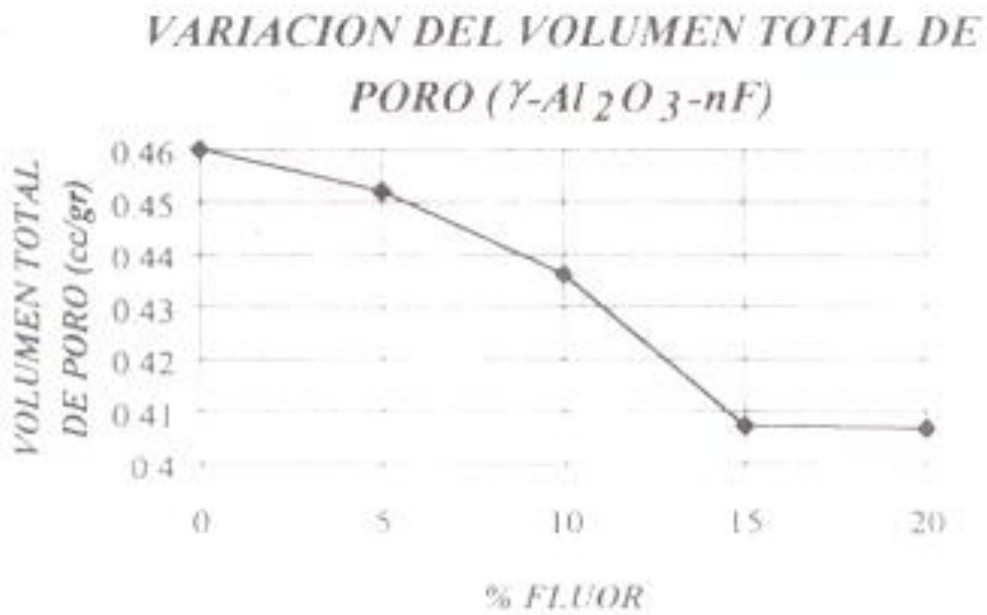
- 5 vasos p.p. 10 ml.
- Medidor QUANTACHROME AUTOSORB-1

6.5.4 MÉTODO

Las mediciones de la distribución de la porosidad y del tamaño del poro fueron obtenidas en un quantachrome autosobr, basado en el método de BET, a partir de las isothermas de adsorción-desorción del nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (fluido criogénico).



Se puede apreciar en esta tabla como es que a menor área superficial hay una menor cantidad de flúor.



Se puede notar aquí que el volumen total de poro disminuye cuando se incrementa la cantidad de flúor.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Al término del presente proyecto podemos concluir lo siguiente:

Se tiene un documento que integra los fundamentos para la preparación y caracterización de catalizadores sólidos, en el cual, se incluyen las técnicas más comúnmente empleadas actualmente en el laboratorio para preparar y caracterizar este tipo de sólidos, con ello el estudiante de Ingeniería química y en general todo aquello que esté interesado en el diseño de un catalizador sólido, tiene una herramienta básica para el desarrollo de su trabajo, contribuyendo este documento con ello a lograr una formación más integral del futuro profesionalista en el área de la ingeniería de procesos.

ANEXOS

ANEXO

A.1 Breve descripción de algunos métodos de atrición y abrasión

En general son pruebas muy sencillas como:

- Aplastamiento partícula por partícula
- Aplastamiento en lecho
- Atrición en sistemas fluidos
- Atrición en tubo giratorio
- Atrición por otros métodos (IFP y Socony)

A1.1 APLASTAMIENTO PARTÍCULA-PARTÍCULA

Se aplica a 50 o 100 gramos de muestra, aplastando cada partícula en forma individual y aumentando en forma progresiva el esfuerzo. Resultados típicos de esta prueba se presentan en la figura siguiente y se reportan como la media aritmética entre los dos esfuerzos extremos.

A1.2 APLASTAMIENTO EN EL LECHO

El método permite determinar la resistencia de las partículas en el interior de los cilindros. El catalizador se cubre con esferas de acero y se comprime por medio de un pistón. Los finos obtenidos se reportan en función de la presión.

A1.3 ATRICIÓN EN UN SISTEMA FLUIDO

Se han propuesto diversas pruebas para determinar la resistencia a la atrición de los catalizadores empleados en sistemas de fluidos, aunque el principio de todas ellas es el mismo. A una presión definida, se hace pasar el gasto necesario para fluidizar el catalizador a través de una placa perforada. En un tubo superior se realiza la separación de las partículas, algunas regresan al tubo inferior y los finos son arrastrados a los filtros de acuerdo a la ley de Stokes.

Para evitar los fenómenos electrostáticos provocados por la aglomeración de partículas se recomienda humidificar el catalizador (por ejemplo, en el caso de desintegración de lecho fluidizado, se humidifica hasta 10% en peso).

A1.4 ATRICIÓN EN TUBO GIRATORIO (MÉTODO SPENCE)

Una muestra de 25 g de catalizador se hace girar en un tubo cilíndrico de 36 mm de diámetro y 305 mm de longitud. El tubo gira en un eje perpendicular al del cilindro a razón de 25 p durante una hora; los resultados se reportan en función de los finos formados. La resistencia a la atrición ® se obtiene por la siguiente ecuación:

$$R = \frac{P_2}{P_1} \times 100$$

$$P_2 = P_1 - P_3$$

En donde:

P1: peso inicial del catalizador.

P2: peso de los finos.

P3: peso del catalizador que permanece en el equipo.

A1.5 ATRICIÓN CON EL MÉTODO IFP

Consiste en tratar 10 g de catalizador durante 5 minutos en un aparato comercial conocido como micromolino Dangooman de Prolabo. Se aplica a catalizadores particularmente resistentes a la atrición y los resultados se reportan de la misma forma que en el caso anterior.

A1.6 ATRICIÓN CON EL MÉTODO LSA (SOCONY)

Se realiza esta prueba con catalizadores de lecho móvil que son más resistentes a la atrición. Consistente en introducir 50 g de sólidos en un recipiente de 60mm de diámetro y 80 mm de altura. El equipo se pone en movimiento de vaivén (1000 oscilaciones por minuto). La prueba se efectúa con arranques instantáneos. Entre cada ciclo se pesan los finos y los resultados se reportan como porcentaje de finos en función del tiempo.

En este método, como en los anteriores, se recomienda tratar el catalizador con aire a 250° C durante dos horas, particularmente si ha estado almacenado durante un tiempo largo.

A1.7 CORRELACIONES DE RESULTADOS OBTENIDOS POR LOS DIFERENTES MÉTODOS.

La explotación de los resultados obtenidos pretende determinar la utilidad de los catalizadores. Si se tiene un sólido, con características mecánicas definidas, que se compara en forma conveniente cuando se somete a las condiciones de operación, se deduce que todo catalizador con características iguales o superiores puede considerarse como adecuado para el mismo tipo de operación.

Se han creado tablas basadas en la experiencia industrial para definir las características mínimas que deben satisfacer los catalizadores de acuerdo a las condiciones de operación a las que han de ser sometidos. En el caso de hidrodesulfuración, por ejemplo, se exige un aplastamiento medio, partícula por partícula de 9 kg y atrición en tubo giratorio inferior a 2%.

A pesar de los resultados del empirismo, las pruebas mencionadas rara vez divergen y permiten en consecuencia una clasificación de los catalizadores.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografías

1. Blanco Álvarez., Ricardo Linarte Lazcano. (1978) *Diseño de reactores químicos*. Editorial Trillas. México.
2. Sergio Fuentes., Gabriela Díaz. (1988) *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?* Fondo de Cultura Económica. México.
3. George J. Antos., Abdullah M. Altani. (1995) *Catalytic naphtha reforming*. Marcel Dekker. New York.
4. Donald M. Little. (1985) *Catalytic reforming*. Penn Well Publishing Company. USA.
5. N.Y.Chen., William E. Gorwood., Francis G. Dwyer. (1989) *Shape selective catalysis in industrial applications*. Marcel Dekker. USA.
6. Jens Hagen. (1999) *Industrial Catalysis*. Wiley-VHC. USA.
7. Charles N. Satterfiel. (1980) *Heterogenous catálisis in practice*. McGraw-Hill. USA.
8. Mark G. White. (1990) *Heterogenous catálisis*. Prentice-Hall. USA.
9. Bruce C. Gates. (1992) *Catalytic chemistry*. John Wiley and Sons. Canadá.
10. Tadeusz E. Whyte., Jr. Ralph A. Dalla Betta., Eric G. Derovane., R.T.K. Baker. (1984) *Catalytic Materials: Relationship Between structure and reactivity*. American Chemical Society. USA.
11. Gerard V. Smith., Ferenc Notheisz. (1999) *Heterogenous catalysis in organic chemistry*. Academic Press. USA.
12. L. Brandsma., S.F. Vasilevsky., H.D. Vrkruijsse. (1999) *Application of transition metal catalyst in organic síntesis*. Springer-Verlag. Alemania.
13. John R. Sowa. (2005) *Catalysis of organic reactions*. Taylor and Francis Group. USA.
14. S. Ted Oyama., Joe W. Hightower. (1993) *Catalytic selective oxidation*. American Chemical Society. USA.
15. Yoshisada Ogino. (1987) *Catalytic and surface properties of liquid metals and alloys*. Marcel Dekker. USA.
16. Levenspiel, Octave. (1987). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Repla. México.
17. Behrens Le Bas, Harold. (1985) *Cinética química elemental*. Unión Panamericana. Washington.
18. Harris, Gordon M.(1973) *Cinética química*. Reverte. México.
19. Ficini, Jacqueline., Lumbroso-bader. (1971) *Estructura de la materia de la cinética química*. Omega. Barcelona.
20. Blanco Jesus., Linarte Ricardo. (1976) *Catálisis, fundamentos y aplicaciones industriales*. Trillas. México.
21. Droguett Sergio E. (1983) *Elementos de la catálisis heterogénea*. Programa Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington.
22. Walas Stanley M. (1959) *Reaction kinetics for Chemicals engineers*. McGraw-Hill. New York.
23. Fogler S. (1974) *The elements of Chemicals kinetics and reactor calculations*. Prentice Hall. New York.
24. Carberry J.J. (1976) *Chemical and catalytic reaction engineering*. McGraw-Hill. New York.
25. Thomas J. (1967) *Introduction to the principles of heterogenous catálisis*. Academic Press. London.
26. De Boer J.A. (1958) *Structure of Porous Materials*. Butterworths. London.

REFERENCIAS ELECTRONICAS

1. <http://la-quimica-entu-vida.blogspot.com/2010/03/que-es-un-catalizador-cuantos-tipos-de.html>
2. <http://www.petro-catalyst.es/2-purification.html>
3. <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808>
4. <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808>
5. <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808>
6. <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808>
7. <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808>
8. <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808>
9. <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808>
10. <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp?identrega=808>
11. <http://www.directindustry.es/prod/thermo-scientific-scientific-instruments/fluorometros-de-filtro-7217-569684.html>
12. http://reaccionesnuclearesequipo5.blogspot.com/2011_03_01_archive.html
13. http://medgadget.com/spanish/2011/07/nuevo_swath_acquisition_en_el.html
14. <http://news.directindustry.es/press/thermo-scientific-scientific-instruments/thermo-fisher-scientific-launches-new-atomic-absorption-spectrometer-for-graphite-furnace-analyses-7217-348684.html>
15. <http://www.directindustry.es/prod/aurora-instruments/espectrometros-de-absorcion-atomica-con-llama-f-aas-22353-50451.html>
16. <http://campus.usal.es/~rayosx/equipamiento.htm>
17. <http://campus.usal.es/~rayosx/equipamiento.htm>
18. <http://campus.usal.es/~rayosx/equipamiento.htm>
19. http://www.mashpedia.es/Espectroscopia_infrarroja
20. <http://www.smithsdetection.com/esp/1363.php>
21. <http://www.flickr.com/photos/lisilla/>
22. <http://es.aliexpress.com/product-gs/266210435-UV752-UV-VIS-spectrophotometer-wholesalers.html>
23. <http://scitech.pe/inicio/Estructura-de-la-materia/P2511300-Difraccion-de-electrones.html>
24. http://www.csn.es/index.php?view=article&id=8310%3AAla-resonancia-magnetica&option=com_content&lang=es
25. <http://www.bruker.com/nmrleadership.html?&L=3>
26. http://www.espacial.org/astronautica/sondas_robots/phobos_grunt1.htm
27. <http://www.directindustry.es/prod/rubotherm-gmbh/analizadores-de-quimisorcion-69411-560564.html>
28. http://www.bonsaiadvanced.com/epages/BonsaiAdvanced.sf/es_ES/?ObjectPath=/Shops/Store.BonsaiAdvanced/Products/%22Analizadores%20Chemisorb%22
29. <http://loschicosde5to2011.blogspot.com/2011/04/nuestro-trabajo-partir-del-video-que.html>
30. <http://loschicosde5to2011.blogspot.com/2011/04/nuestro-trabajo-partir-del-video-que.html>
31. <http://www.directindustry.es/prod/comeca/espectrometros-de-masas-de-iones-secundarias-sims-29082-445673.html>
32. https://es.vwr.com/app/Header?tmpl=/chromatography/gc_instrument_systems_accessories.htm&frmls=x

Referencias de artículos

1. Lei Li., Yingying Zhan., Qi Zheng. (2007). Water-gas shift reaction over aluminum promoted Cu/CeO₂ nanocatalysis Characterized by XRD, BET, TPR and Cyclic Voltammetry. *Catalysis letters*. Vol. 118.
2. Gong-xin., Xiao-Ming Zheng., Jin Hua Fet & Zhao Yin Hou. (2001). Low-temperature methanol synthesis catalized over Cu/ γ -Al₂O₃- TiO₂ for CO₂ hydrogenation. *Catalysis Letters*. Vol. 72.
3. In hyuk son., Moon chan kim., Hyoung Lim koh & Kyung-Lim Kim. (2001). On the promotion of Ag/ γ -Al₂O₃ by Cs for the SCR of No by C₃H₆. *Catalysis Letters*. Vol. 75.
4. Joongjai Pranpanot., Lakkana Nakkararuang., Bongkot Ngamsom & Piyasan Prasethdam. (2005). Synthesis, Characterization, and catalytic properties of Pd and Pd-Ag catalysis supported on nanocrystalline TiO₂ prepared by the solvothermal method. *Catalysis Letters*. Vol. 103.
5. Fan Yang., Zhiwei Wu., Jianchao Ma., Huabang Wang., Yang Li & Ligong Chen. (2011). An efficient process for the cyclization of N- β -Hydroxyethyl-N-methyl-1,3-propanediamine to N-methylhomopiperazine over Cu₂₀Cr₁₀Mg₁₀/ γ -Al₂O₃. *Catalysis letters*.
6. H.Y. Wang. & E. Ruckenstein. (2001). Conversions of methane to synthesis gas over Co/g-Al₂O₃ by CO₂ and/or O₂. *Catalysis letters*. Vol. 75.
7. In Hyuk Son & Alan M. Lane. (2001). Promotion of Pt/g-Al₂O₃ by Ce for preferential oxidation of Co in H₂. *Catalysis letters*. Vol. 76.
8. Y.H. Taufiq-Yap., A.R. Mohd., Hasbi., M. Z. Hussein., G.J. Hutchings., J. Bartley & N. Dummer. (2006). Synthesis of vanadium phosphate catalysis by hydrothermal method for selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride. *Catalysis letters*. Vol. 106.
9. P. Soisuwan., D. C. Chambers., D.L. Trimm., O.Mekasuwandumrong., J. Panpranot & P. Prasethdam. (2005). Charactesitics and catalytic properties of alumina zirconia mixed oxides prepared by a modified Pechini method. *Catalysis letters*. Vol. 103.
10. S.Schneider., D. Bazin., G. Meunier., R. Nouot., M. Capelle., F. Garin & G. Maire. (2001). An EXAFS study of the interaccion of different reactant gases over nanometer scale Pt clusters deposited on γ -Al₂O₃. *Catalysis letters*. Vol. 71.
11. Xiaohong Li & Can Li. Enantioselective hydrogenation of ethyl-2-oxo-4-phenylbutyrate on emehonidine Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst using a fixed-bed reactor. *Catalysis letters*. Vol. 77.
12. J. Li., J. Hao., X. Cui & L. Fu. (2005). Influence of preparation methods of In₂O₃/Al₂O₃ catalyst on selective catalytic reduction of NO by propene in the presence of oxygen. *Catalysis letters*. Vol. 103.
13. Z. Zhang., Z. Liu., Z Liu & J. Lu. (2009). DMC Formation over Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ prepared by complex-descomposition method. *Catalysis letters*. Vol. 129.
14. M. Campanati., G. Fornasari & A. Vaccari. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogenous Catalyst. *Catalysis today*. Vol. 77.

Quiero agradecer a mi familia, a mis amigos, a mis profesores, y a aquellas personas que no creyeron en mí, porque gracias a cada persona que ha estado en mi vida con buenos o malos deseos ha sido parte de mi formación académica.

Igualmente agradezco a todas las personas que siguen conmigo, porque he tenido la fuerza, el orgullo y el amor para hacer lo que hasta este momento soy.