

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES
SOLIDOS: AREA SUPERFICIAL, TEXTURA
POROSA Y CONDUCTIVIDAD TERMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

MANUEL EDUARDO CALVO FONSECA

1 9 7 3



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.

Tesis
L.AÑ. _____
AÑO 1973
FECHA _____
REC. ~~47~~ 47
4



11000

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:	PROF. ENRIQUE GARCIA LOPEZ
VOCAL:	PROF. CARLOS H. MENA BRITO F.
SECRETARIO:	PROF. MARTIN HERNANDEZ LUNA
1er. SUPLENTE:	PROF. JAIME CORDERO Y BASAVE
2o. SUPLENTE:	PROF. JAIME NORIEGA BERNECHEA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

"FACULTAD DE QUIMICA"

SUSTENTANTE: MANUEL EDUARDO CALVO FONSECA

ASESOR DEL TEMA: DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA.

CON

PROFUNDO AGRADECIMIENTO

A MIS PADRES

Y

HERMANOS

A MIS FAMILIARES Y AMIGOS

AL DR.

Martín Hernández Luna

por su inapreciable ayuda
en la dirección de este -
trabajo.

A MIS MAESTROS

A LA UNIVERSIDAD

A MEXICO.

I N D I C E

	Pág.
INTRODUCCION.....	1
<u>CAPITULO I.- DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL.....</u>	10
1.- Métodos por adsorción física.....	12
2.- Métodos gravimétricos.....	26
3.- Métodos de adsorción química.....	27
4.- Métodos por rayos X.....	33
5.- Métodos microscópicos.....	35
6.- Métodos usando isótopos radioacti- vos.....	37
7.- Métodos por permeabilidad gaseosa..	38
8.- Métodos varios.....	41
Unidades comerciales.....	43
<u>CAPITULO II.- DETERMINACION DE LA TEXTURA POROSA.....</u>	44
2.1- Clasificación de los poros respec- to al tamaño.....	45
2.2- Medición del diámetro promedio de- partículas.....	46
2.3- Volumen de microporos.....	51
2.4- Volumen total de poros.....	53
2.5- Densidades.....	54
2.6- Relación del volumen total de po- ros a densidades.....	55
2.7- Distribución de los poros.....	56
<u>CAPITULO III.- DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMI- CA.....</u>	70
3.1- Determinación de la conductividad- térmica de catalizadores sólidos..	72
3.2- Determinación de la conductividad- térmica de pastillas de catalizado- res.....	75
3.3- Determinación de la conductividad- térmica efectiva.....	78

3.4-	Determinación de la conductividad - térmica efectiva en sistemas gas-sólido.....	87
3.5-	Determinación de la conductividad - térmica efectiva por el cálculo de- gradientes de temperatura.....	90
3.6-	Cálculo de la conductividad térmica efectiva de lechos granulares a par- tir de nomogramas.....	95
CONCLUSIONES.....		98
BIBLIOGRAFIA.....		101

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

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

El interés en la catálisis viene del hecho de que solamente unas pocas variables están disponibles para controlar una reacción química (para realizar la clase de cambio químico que se desea). - Las variables básicas son solamente tres: temperatura, concentración y tiempo de contacto. Otros factores como fotoexcitación y bombardeo de radiación, pueden ser útiles, pero son de aplicabilidad limitada para el procesamiento en gran escala. Además de estas cuatro variables, las más comunes y útiles de que se disponen son el uso de un catalizador y la forma de contacto.

Tan importante como la naturaleza del catalizador, es la manera como los reactivos son traídos y los productos son removidos para los resultados que se deseen obtener. Generalmente, si un catalizador excelente se encuentra para una reacción determinada, los ingenieros tratarán de encontrar la manera de incorporarlo en un proceso. Sin embargo, últimamente ha habido gran interés a optimizar la combinación del catalizador y un proceso en el cual será usado; muchos catalizadores buenos en el laboratorio son difíciles de aplicar en la práctica. Un excelente catalizador de laboratorio puede no fluidizar bien o puede envenenarse fácilmente por corrientes de alimentación industrial.

La atención dedicada a la comprensión de un importante y provechoso proceso industrial catalítico en el pasado, ha desarrollado frecuentemente un concepto útil en catálisis, o ha abierto un campo de investigación que conduce a un nuevo proceso de alto valor.-

Estos nuevos desarrollos son puestos en marcha por tres fuentes y - sus interacciones. Estas fuentes son: los objetivos de organizacio- nes industriales y gubernamentales; los resultados de estudios de - naturaleza fundamental en organizaciones académicas u otras; los im- pactos de otros campos que no sean catálisis e ingeniería de reacto- res.

En los círculos gubernamentales se encuentran dos categorías: en la primera están los investigadores orientados para difundir la- información y en la segunda categoría están los orientados a formar disciplinas o bases de información. En la industria, los primeros - grupos están interesados primeramente en la fabricación de viejos - productos a menor costo y de mejor calidad, como por ejemplo, ha- ciendo intermediarios químicos en una forma más pura, o se intere- san por hacer nuevos productos. En algunos casos, el objetivo, como en el control de la contaminación del aire puede no ser el de fabri- car un producto como tal, lo importante es esforzarse por controlar la reacción y hacer que ésta se dirija por el camino que se desea.- En todo caso hay una búsqueda constante por nuevas reacciones y nue- vos catalizadores. Los investigadores orientados a formar discipli- nas, están interesados primeramente con la manera en que la reac- ción va, en jerga técnica, "mecanismo"; los investigadores orienta- dos para difundir información, están primeramente interesados en el efecto del catalizador.

PROCESOS CATALITICOS SIGNIFICANTES.

En la tabla siguiente se hace la selección de algunos proce-

Los catalíticos significantes y se indica aproximadamente cuando comenzaron a mostrar importancia industrial. Pero, se hace notar, que las fechas anotadas no corresponden al tiempo en el que los catalizadores indicados para las reacciones, se comenzaron a emplear.

1900-1920	$\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$	Pt, V ₂ O ₅
1910	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$	Fe/Al ₂ O ₃ /K ₂ O
	$2\text{NH}_3 + 5/2 \text{O}_2 \longrightarrow$	Pt, gaza
	$2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	
1935-1940	Cracking catalítico	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ tamices moleculares
1950	Reformación catalítica	Pt/Al ₂ O ₃
1955	Polimerización estereoespecífica	TiCl ₃ /Al(R) ₃
1960	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCHO}$ $+ \text{H}_2\text{O}$	fosfomolibdato de busmuto, -Sb/U
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2 \longrightarrow$ $\text{CH}_2 = \text{CHCN} + 3\text{H}_2\text{O}$	

La conversión de SO₂ a SO₃ sobre un catalizador de platino-soportado, fue el primer proceso catalítico heterogéneo en gran escala. La reacción es simple y no hay subproductos. A temperaturas bajas la reacción no es rápida y el gas debe ser calentado a la temperatura de ignición antes de que velocidades apreciables puedan ser logradas. A altas temperaturas la conversión máxima está limitada, no por la velocidad de la reacción, sino por la termo

[dinámica. Algún rango de temperatura intermedio, es el óptimo. El catalizador de platino en el convertidor se halló altamente susceptible a venenos, tales como el arsénico; por lo que fue reemplazado por catalizadores incorporándoles óxido de vanadio como el ingrediente activo. El desarrollo de estos catalizadores dio lugar a su uso en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos lo mismo que del SO_2 . Hoy en día son usados para la manufactura en gran escala de anhídrido ftálico y maleico.]

[La fijación de nitrógeno fue un problema de interés central para los químicos antes de la primera Guerra Mundial. El nombre -- asociado frecuentemente con el éxito de la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno y del hidrógeno es el de Haber, quien desarrolló el proceso; pero el catalizador industrial fue desarrollado -- por Mittasch, quien con la típica tenacidad germanica examinó cerca de 20,000 composiciones catalíticas en la búsqueda del material óptimo. El catalizador resultante, hierro esencialmente, con pequeñas cantidades de alúmina y óxido de potasio, es todavía con pocas modificaciones, el catalizador usado en convertidores de amoníaco industrial. Uno de los resultados de la búsqueda tan detallada de este catalizador, fue el concepto de un promotor, sustancia que se añade en pequeñas cantidades al ingrediente activo del catalizador para ayudar a prevenir, en este caso particular, el -- crecimiento del grano del ingrediente principal del catalizador y desde luego la pérdida en área superficial y actividad. Los promotores de textura son usados ahora extensamente, como en la incorpo

7

}] ración de óxido de cromo en el zinc, en el catalizador industrial -
común para la síntesis de alcohol metílico, a altas presiones. }

Para hacer ácido nítrico, una mezcla de aire y vapor de amoníaco se pasa sobre múltiples capas de gaza de platino, que convierte el amoníaco en óxido nítrico. El éxito de este proceso, llevó -- también a desarrollar un método industrial de sintetización de ácido cianhídrico usando esencialmente el mismo catalizador y el mismo método de contacto, pero con la adición de metano a la mezcla de amoníaco y aire.

}] El primer uso significativo de catalizadores sólidos en la -
industria petrolera, fue el de la arcilla tratada por ácido, y después el de alúmina-sílica sintética para causar el cracking de los materiales del petróleo, y así aumentar la producción, lo mismo que el número de octanos de la gasolina que se produce. Estos sólidos - son de carácter ácido y el intenso esfuerzo de entender el mecanismo de la catalísis ácida se debe en gran parte, al desarrollo industrial de estos catalizadores. }

La catálisis causada por ácidos líquidos minerales, dió lugar a muchos trabajos en la química del ión carbonio y en la aplicación de catalizadores ácidos en otras reacciones de hidrocarburos - tales como el hidrocraking y la isomerización.

}] La reformación catalítica usando un catalizador de platino -
soportado sobre una alúmina acidificada, produce un mejoramiento en el número de octanos de la gasolina y es también una fuente de la -
mayoría de las sustancias químicas aromáticas, usadas en operacio-- }

nes petroquímicas, para la manufactura de copolímeros y fibras sintéticas. Este fue el primer catalizador de función dual usado industrialmente. Los sitios ácidos y los sitios de platino de este catalizador, son requeridos para lograr la reacción completa deseada.]

La polimerización estereoespecífica por los catalizadores -- llamados Ziegler-Natta, ha hecho posible la producción de polietileno por procesos de baja presión; dando lugar a nueva investigación, tanto en la relación de la geometría detallada de intermediarios -- adsorbidos y la estructura geométrica resultante de un polímero, como en el papel del enlace de coordinación en catálisis, y en el uso de una polimerización controlada para la manufactura de moléculas -- relativamente pequeñas, como las que contienen tres o cuatro monómeros.

La fabricación de acrilonitrilo, a partir de propileno, aire y amoníaco, es otro ejemplo de reacciones combinadas para lograr el producto deseado en un sólo paso. La acroleína puede ser formada -- por la oxidación catalítica parcial de propileno con aire, pero con la adición de amoníaco a la mezcla, se forma una sustancia más útil -- llamada acrilonitrilo. En estos procesos se usó fosfomolibdato de bismuto que fue el primer catalizador heteropoliácido usado industrialmente; recientemente ha sido reemplazado por uno basado en uranio y antimonio, siendo el primer uso industrial del uranio como catalizador.

Otra gran cantidad de procesos podrían haber sido añadidos a la lista de arriba, tal como la oxidación parcial de etileno a óxi

do de etileno sobre un catalizador de plata.

Haciendo un análisis de lo antes apuntado, se llega a la conclusión que conforme el tiempo ha ido avanzando, el empleo de catalizadores en la industria química es de vital importancia; de ahí - la necesidad de caracterizarlos, y al hacerlo obtener una mejor selección de los mismos, ya sea para fabricarlos o comprarlos, según la necesidad lo amerite. 7

En la literatura se ha encontrado las características siguientes para catalizadores sólidos:

- Area superficial.
- Actividad.
- Densidad de bulto.
- Densidad real.
- Difusividad efectiva.
- Distribución de los poros.
- Dureza.
- Conductividad eléctrica.
- Conductividad térmica.
- Cristalinidad.
- Envejecimiento (tapamiento de poros, presencia de un veneno, pérdida de la fase activa, etc).
- Porosidad.
- Potencial de superficie.

En esta tesis se tratarán algunas de las más importantes: -

área superficial, textura porosa (distribución de los poros, porosidad, densidad real y de bulk) y conductividad térmica.

Huelga comentar la importancia que reviste el área superficial en los catalizadores sólidos.

La determinación de la textura porosa es indispensable en el estudio de la difusión gaseosa al interior del sólido; el factor de eficiencia del catalizador así como su selectividad son fuertemente afectadas por la porosidad de un catalizador sólido.

Los gradientes de temperatura que se presentan en el interior de un sólido catalítico, afectan considerablemente a la velocidad de reacción; por tal razón, la conductividad térmica indica lo sensible del comportamiento del proceso catalítico a la transferencia de calor al interior de la partícula catalítica.

C A P I T U L O I

DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL

DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL

El área superficial de un sólido, juega un papel de suma importancia en la catálisis heterogénea, donde las moléculas de un gas o un líquido se adsorben en la superficie de un sólido que actúa como catalizador. Para un catalizador dado, mientras mayor sea la superficie disponible para los reactivos, mejor será la conversión a productos; aunque es importante enfatizar que frecuentemente sólo una pequeña fracción de la superficie determinada por medios físicos es químicamente activa.

Una de las primeras aplicaciones de la medición del área superficial fue la predicción del envenenamiento del catalizador. Si, en continuo uso, la actividad del catalizador decrece más rápidamente que el área superficial, se puede suponer que se presenta un envenenamiento; en cambio, si un decremento en el área superficial es concomitante con el decremento de actividad, entonces, una desactivación térmica es indicada.

Un soporte puede incrementar el área superficial disponible para la adsorción y reacción o puede incrementar la actividad del catalizador por unidad de área. Las medidas del área superficial son de mucha importancia en la predicción del comportamiento de un catalizador y determinación del papel que juega la superficie del catalizador en una reacción gaseosa.

Por tanto, en los procesos químicos donde reacciones líquidas o gaseosas ocurren sobre la superficie o bajo la influencia de la superficie de sólidos, será de gran interés el conocimiento del

área superficial de éstos. El cracking de hidrocarburos, la hidrogenación de aceites vegetales y el refinamiento del azúcar, son unos pocos de los procesos donde el área superficial es importante.

Los principales métodos existentes para la determinación del área superficial pueden clasificarse de la siguiente forma:

- 1- Métodos por adsorción física.
- 2- Métodos gravimétricos.
- 3- Métodos por adsorción química.
- 4- Métodos por rayos X.
- 5- Métodos microscópicos.
- 6- Métodos usando isótopos radioactivos.
- 7- Métodos por permeabilidad gaseosa.
- 8- Métodos varios.

1- METODOS POR ABSORCION FISICA.

Se han clasificado estos métodos, tomando en cuenta los diferentes principios físicos en los que se basa la determinación -- del área superficial, mas que en el tratamiento de las ecuaciones-- usadas para el estudio de la adsorción física.

1.1.- Método B. E. T. (Brunauer, Emmett y Teller).

Este método es el más frecuentemente usado para la determinación del área superficial de catalizadores sólidos (1).

El arreglo del equipo empleado comunmente para la adsorción a bajas temperaturas, es el que se tiene en la figura 1.- a y es - el que se describe a continuación.

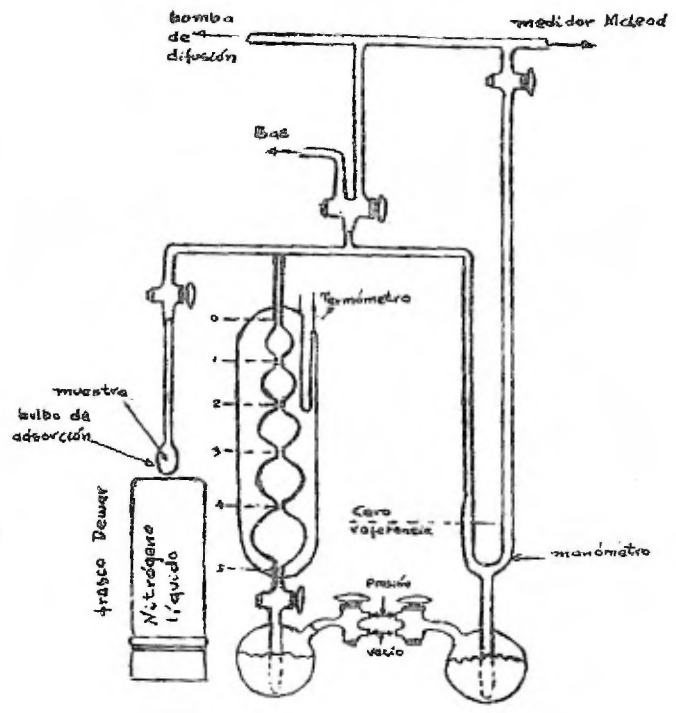


Fig. 1a

Partes principales del aparato:

a) Depósito de gas.

Se requieren dos depósitos de gas, uno para el helio usado - en la calibración y otro para el adsorbato. Es conveniente conectar un manómetro con una altura mínima de 76 cm. a los recipientes para la determinación del aumento de la presión de gas.

b) Manómetro.

El manómetro debe estar construido de un tubo de 10 mm. de diámetro, de modo que minimice el efecto del menisco de mercurio. - Para efectos de capilaridad, el manómetro en el punto de referencia debe tener el mismo diámetro que en la pierna opuesta. Debe extenderse varias pulgadas hacia abajo del punto de referencia para - evitar cambios bruscos en el nivel de mercurio por incrementos rápidos de presión.

c) Bureta.

Consiste de una serie de bulbos de varios tamaños conectados por tubos capilares de longitudes cortas; algunos rangos convenientes de volúmenes pueden ser los siguientes: 5, 15, 25, 50, y 130 cc.

d) Bulbo de adsorción.

Existen diferentes tipos de bulbos como lo vemos en la figura 1.b; el tipo usado varía de acuerdo a la naturaleza del adsorbente. El principal requisito para usar uno de estos bulbos es que los espacios libres sean pequeños, dependiendo de la muestra. Para adsorbentes ordinarios se usan los tipos A y B de la figura 1.b. El tipo C es útil, cuando el adsorbente está finamente dividido. El ti

po D es usado cuando la naturaleza del adsorbente es tal que no puede ser calentado.

e) Recipiente, horno y termómetro.

Estas tres partes del equipo son esenciales. El recipiente con nitrógeno líquido es usado para mantener el adsorbente a la temperatura apropiada. El termómetro para medir la temperatura del recipiente y el horno para el calentamiento del bulbo de adsorción y la muestra. Puesto que el recipiente contiene nitrógeno a -197°C . es necesario que sea de tipo Dewar de 665 cc. y de boca ancha.

Pasos en torno a las determinaciones:

- 1- Peso de la muestra y colocación en el bulbo de adsorción.
- 2- Calentado de la muestra a elevada temperatura y desorción a alto vacío; luego se introduce el bulbo con la muestra en nitrógeno líquido.
- 3- Determinación del espacio muerto por introducción de helio.
- 4- Desalojamiento de helio con una bomba de vacío e introducción del adsorbato (generalmente nitrógeno) en cantidades progresivas haciendo aumentar el nivel de mercurio en la bureta.
- 5- Cálculo de la adsorción del gas introducido menos la corrección del espacio muerto, ambos computados por la aplicación de la ley de los gases ideales corregida para nitrógeno a -195°C .

Para las determinaciones de la adsorción en catalizadores de pequeña área, los gases con mayor presión de saturación que la del nitrógeno se ven favorecidos, pues la corrección del espacio muerto

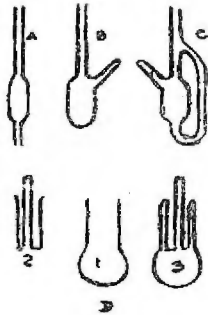


fig 1b

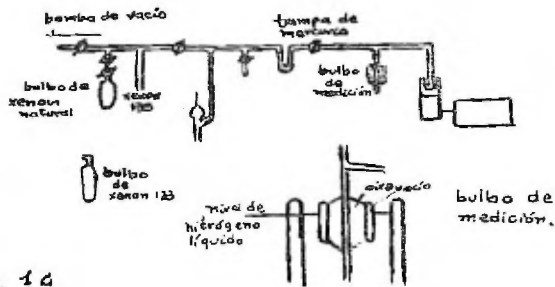


fig. 1a

Aparato para la medición del
área superficial

es proporcional a la presión (2). Para estas determinaciones se ha usado Kriptón a una presión p de 0 a 2.1 mm. de Hg. a -195°C . (3) y mezclas de Xenón natural y ^{133}Xe como el adsorbato (4), en la figura 1.C. se muestra un diagrama del aparato usando la mezcla de xenón.

1.2.- Método de adsorción de nitrógeno con helio diluyente.

Dietz ha desarrollado un método (5), el cual es básicamente el mismo descrito en el inciso 1.1, excepto por la presencia del helio a 1 atmósfera de presión y una bomba de circulación para proporcionar un mezclado rápido del helio y del nitrógeno. Con la presencia de helio a 1 atm. de presión, el nitrógeno es añadido poco a poco incrementando la cantidad añadida cada vez y cediendo un equilibrio al sistema entre adiciones.

El incremento de presión, da la presión parcial del nitrógeno asumiendo que la presión parcial del helio permanece constante.

El arreglo empleado en este método no requiere equipo de vacío.

1.3- Métodos de adiciones continuas y semicontinuas de adsorbato.

En los procedimientos de adsorción convencional, un gas es añadido en grandes incrementos, concediendo un tiempo apreciable para alcanzar el equilibrio. Los métodos continuos. (6,7) y semicontinuos (8, 9, 10), difieren en que los incrementos y el tiempo de equilibrado son cortos o continuos, a una velocidad bastante baja para que el equilibrio sea aproximado.

Una gran ventaja de estos métodos es que el sistema puede --

ser automático, de manera que las isotermas pueden ser anotadas después de cargada la muestra.

En la figura 2. a, se observa que el aspecto clave en los métodos de flujo continuo, es un controlador de flujo que admite gas a la sección de adsorción a una velocidad constante y muy baja, no obstante del cambio de presión en el adsorbato; de manera que la adsorción, más la corrección del espacio muerto, es directamente proporcional al tiempo transcurrido.

Un factor importante de considerar en esta clase de métodos, es la forma de aproximarse estrechamente al equilibrio. Un ejemplo de un estudio de este factor se muestra en la figura 2.b.

Aparatos automáticos semicontinuos para adsorción y desorción, han sido descritos por Ballou (8,9). Otros aparatos automáticos usando estos métodos han sido desarrollados por Hansen y Littman (10).

1.4- Métodos de flujo a presión fija.

El procedimiento desarrollado por Nelson y Eggertson (11), es ilustrado en la figura 3. Generalmente se usa en este método una corriente de helio-nitrógeno de composición conocida y con una presión cercana a la atmosférica que fluye continuamente sobre una muestra pretratada con nitrógeno líquido. La muestra adsorbe la misma cantidad de nitrógeno como si el helio no estuviera presente. Cuando el enfriador de nitrógeno líquido es removido, el nitrógeno adsorbido es desorbido y se transfiere a la siguiente corriente de

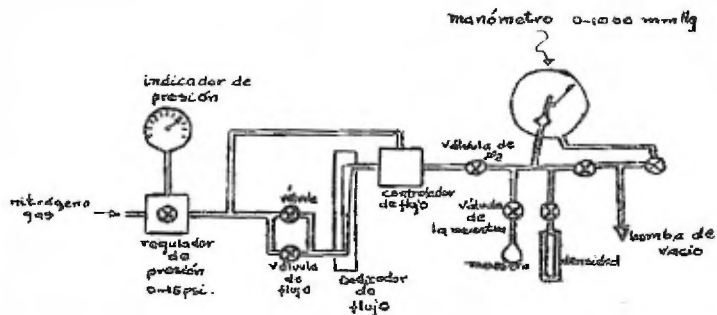


Fig 2a.
Aparatos de adsorción de flujo continuo

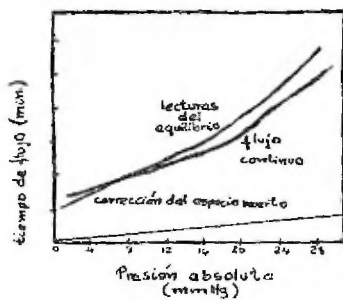


Fig 2b

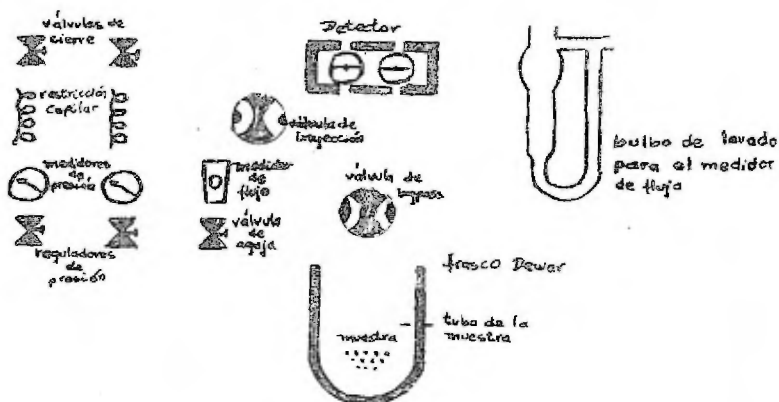


fig. 3a.

gas como se observa en la figura 3.b. La concentración en la corriente de gas es medida por una celda de conductividad térmica y registrada sobre papel de graficar. El área sobre el pico resultante es una función de la velocidad de flujo, de la desorción y del espacio muerto, y es relacionada a la adsorción previa. El área puede ser determinada con un planímetro, o electrónicamente integrada.

Las fuentes de error en este método, son debidas a efectos de la temperatura ambiental y cambios de presión, los cuales hacen carecer de una respuesta lineal. Los efectos de vapor de agua pueden ser disminuidos teniendo sumo cuidado en las determinaciones.

1.5- Método de presión diferencial.

Un aparato usado en este tipo de métodos es mostrado esquemáticamente en la figura 4. Después del calentamiento y purgado de la muestra con nitrógeno a 1 atm. de presión, la válvula de interconexión es cerrada; luego se introduce la muestra en nitrógeno líquido y se mide la presión diferencial después de cada equilibración (12).

El área superficial es calculada usando las siguientes relaciones:

$$P = C_1 P_0 - C_2 \Delta P \quad (1-1)$$

$$\Sigma = C_3 \frac{(P_0 - P) (K_1 - K_2 P) \Delta P}{W_s} \quad (1-2)$$

donde: ΔP es la diferencia de presión después del enfriamiento; P_0 la presión inicial; C_1, C_2, C_3, K_1, K_2 constantes del aparato, W_s el peso de la muestra en gramos escogida para dar de 7 a 50 m^2 de área

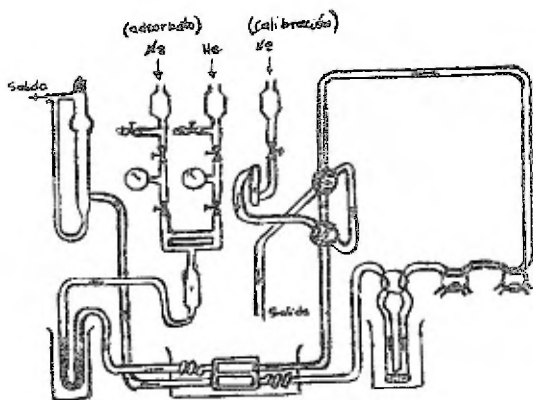


fig 26.

Aparato de flujo a presión fija.

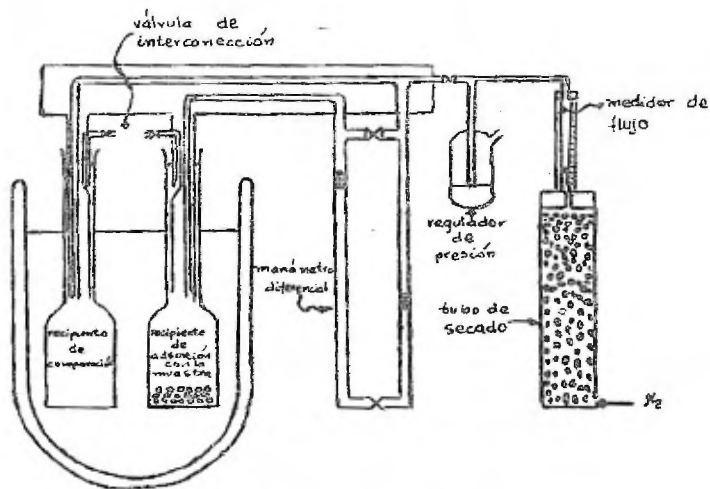


Fig. 4

Aparato para el método de presión
diferencial

total; Σ es el área superficial.

1.6- Métodos usando un picnómetro de gas.

En este método se usa un picnómetro de gas como se muestra - en la figura 5 para el cálculo de la adsorción de gas, a la temperatura ambiente y del área superficial por aplicación de la ley de Henry (13).

Los pasos a seguir en una determinación son los siguientes:

a) Calentado de la muestra en horno a una temperatura suficiente para remover el agua adsorbida (se recomienda 1000°F para la mayoría de los materiales catalíticos).

b) Traslado de la muestra a su recipiente con mínima exposición a la atmósfera.

c) Medición del volumen muerto con el picnómetro usando helio.

d) Repetición de los pasos anteriores usando aire.

e) Anotación de las lecturas obtenidas de la adsorción con aire.

f) Multiplicar estas lecturas por un factor constante que depende de la aplicación de la ley de Henry al material en cuestión.- Algunos factores reportados para materiales catalíticos son presentados en la tabla I.

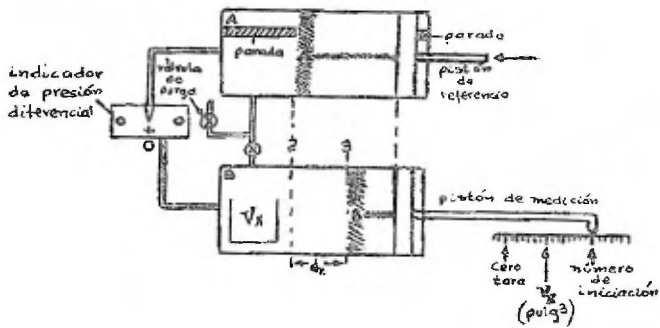


Fig. 5
Pícnómetro de gas

TABLA I

Factores usados en los cálculos del área superficial con adsorción de aire a condiciones ambientales	
Material (calcinado 1 hr. a 550°C)	Area superficial/aire adsorbido (m^2/cm^3 (1 atm., 25°C))
Alúmina	650
Molibdeno-alúmina	475
Sílica gel	700
Sílica-alúmina	770

2.- METODOS GRAVIMETRICOS. (14, 15, 16, 17).

Son métodos de adsorción basados en el peso del adsorbato-adsorbente, de una importancia fundamental, aunque son pocos usados, - su importancia se debe a que tienen:

a) Menor acumulación de errores que en los métodos manométricos.

b) Menor error como consecuencia de la adsorción sobre las paredes del recipiente.

c) Menor corrección por espacio muerto.

Los aparatos para las determinaciones gravimétricas de la adsorción son similares a los empleados en los procedimientos volumétricos. La principal diferencia es la colocación de la muestra en un recipiente pequeño suspendido sobre un resorte helicoidal dentro de un sistema de vacío. El resorte puede ser construido de cuarzo o de una aleación de cuarzo y fósforo, y su extensión se observa por-

medio de un catetómetro. El recipiente que contiene la muestra puede tener la forma de un cubo abierto y colgado a una distancia razonable, de modo, que puedan actuar como termostatos el resorte y el recipiente con la muestra.

Un ejemplo típico de un arreglo experimental empleado en estudios gravimétricos de adsorción es ilustrado en la figura 6, la cual es un diagrama esquemático del sistema usado por Wolsky y Zdanuk (18) con una microbalanza al vacío que es operada por gravedad, y su diseño sigue los lineamientos desarrollados por Gulbransen (19).

Las figuras 7 y 8 dan los detalles de construcción esenciales de la microbalanza diseñada por Czanderna y Honing (20) y del sistema diseñado por Layout (20). La figura 9 muestra el esquema del aparato usado por McBain y Bakr (21).

3.- METODOS DE ADSORCION QUIMICA.

La adsorción química está caracterizada por un selectivo y fuerte enlace entre la superficie del catalizador y las moléculas del adsorbato. Con la quemisorción existe un pequeño problema debido a que el espaciamiento del adsorbato depende principalmente de la superficie activa. El espacio cubierto por la monocapa es muy extenso a valores muy bajos de p/p_0 , de modo que el criterio de la monocapa no está relacionado a p_0 . Como la quemisorción envuelve reacciones químicas incipientes más que condensaciones elevadas, ocurre frecuentemente a temperaturas mucho más altas que la temperatura crítica, a la cual la adsorción física es baja. La ecuación de Lang

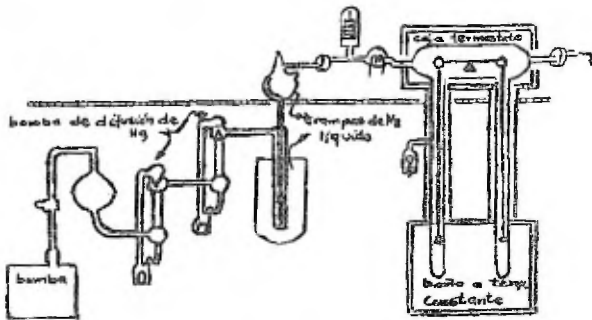


Fig. 6

Arreglo experimental usado por Wolsky y Zdanuk

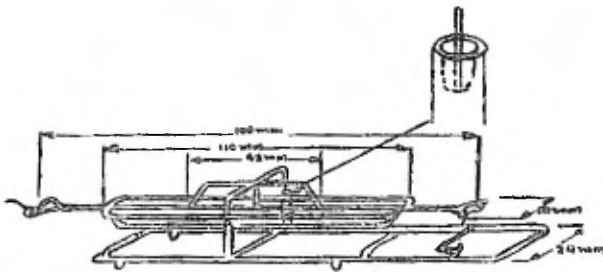


Fig. 7

Diseño de la microbalanza por Genderna y Korug.

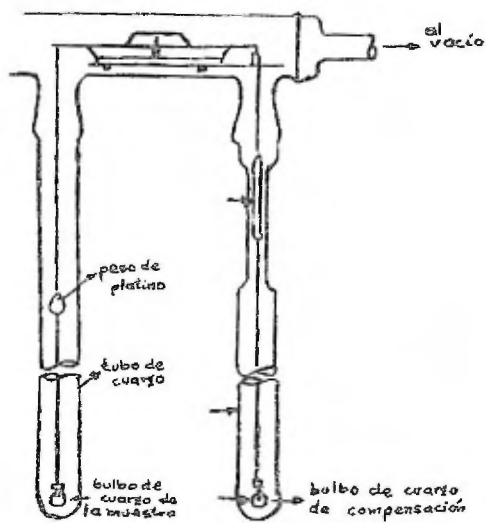


Fig. 8

Sistema de la microbalanza
de Layout

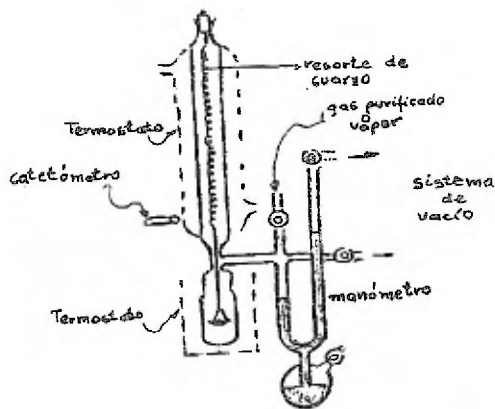


Fig. 9

Balanza de adsorción
de McBain

muir fue originalmente derivada con este tipo de adsorción, teniendo en mente una superficie activa uniforme y sin interacción entre las moléculas del adsorbato.

El área superficial de los centros de adsorción Σ_s puede ser calculada por la siguiente relación:

$$\Sigma_s = \frac{V_1 \bar{G}_s N \times 10^{-16}}{N_s \times 22400} \quad (1-3)$$

donde:

\bar{G}_s es el área por centro activo (A^2),

V_1 es una constante de la ecuación de Langmuir,

N es el número de avogadro;

N_s es el número de moléculas adsorbidas por centro activo para una monocapa (normalmente 1.00).

Debido a que la adsorción química ocurre normalmente sobre los centros activos, constituye una herramienta particularmente útil en la determinación de la superficie activa de catalizadores multiconstituidos.

Las primeras aplicaciones de la quemisorción para el cálculo de áreas superficiales incluyendo el trabajo de Benton (H_2 , CO , O_2 sobre platino negro) y la determinación de la superficie del hierro que cataliza la reacción de síntesis del amoníaco por Emmett (22,23).

La tabla II enlista los trabajos recientes (24,...,38).

TABLA II

Estudios de superficies activas por quemisorcion					
Adsorbato	Temp (°C)	Sup. Activa	Otros Componentes	Autores	Ref.
H ₂	200	Pt	Al ₂ O ₃	Spenadel y Boudart	24
H ₂	250	Pt	Al ₂ O ₃	Adler y Keavney	25
H ₂	0-400	Pt	SiO ₂	Boroskov y Karnaukhov	26
H ₂	-18-0	Pt	SiO ₂	Adams	27
CO, O ₂ , CO ₂	25	Ni Cu ₂ O	NiO	Teichner	28
CO		Ni	Al ₂ O ₃	Hill y Selwood	29
CO		Co	Tierra de diatomaseas MgO-ThO ₂	Anderson	30
CO, C ₂ H ₄		Ni	Silica	Schuit y van Reijen	31
H ₂ O		Al ₂ O ₃		De Boer	32
CO		Pd	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Scholten y Van Montfoort	33
H ₂ S		Al ₂ O ₃	None	De Rosset	34
NH ₃		Al ₂ O	None	Clark	35
O ₂		Cr ₂ O ₃	Alúmina	Bridges Poole	36 37
O ₂	200	Ag	Fe(OH) ₃ , SiO ₂ , etc.	Kholyavenko	38

4.- METODOS POR RAYOS X.

a) Introducción:

El intervalo de difracción de los rayos X en la adsorción gaseosa es muy útil en la caracterización de los catalizadores.

Bajos ángulos de dispersión dan información sobre el tamaño total de un cristal o la distribución de los poros. El ensanchamiento de la línea de información sobre el tamaño del cristal. La espectroscopía de rayos X da información sobre la estructura de los elementos de transición de la primera serie (por ejemplo Mn y Co) en concentraciones tan bajas como 0.5 %, incluso cuando están presentes en forma amorfa. Cuando los componentes de una muestra difieren en el peso atómico, la radiografía de rayos X puede dar información sobre la distribución macroscópica de los elementos pesados (por ejemplo, en el Pb usado como catalizador de oxidación). Las líneas de difracción de los rayos X también dan información sobre la fase cristalina presente y del estado de valencia del componente catalítico.

b) Pequeño ángulo de dispersión.

La relación empleada para la intensidad I de la radiación dispersa basada en el modelo de una esfera uniforme es la siguiente:

$$I = C \exp \left(4 \pi^2 \rho R_p^2 / 5 \lambda^2 \right) \quad (1-4)$$

donde:

C es una constante de proporcionalidad que depende del número de centros de dispersión en un tiempo dado.

- ϕ es el ángulo de dispersión en radianes.
- λ longitud de onda de los rayos X.
- R_p el radio de las partículas de dispersión en las mismas -- unidades de la longitud de onda.
- $\hat{w} = 3.1416..$

R_p en un principio puede ser evaluado de la pendiente de la gráfica $\log I$ vs ϕ^2 . Una aplicación útil de la relación anterior es la determinación de la distribución del tamaño de los cristales (39).

La proporcionalidad entre el área superficial determinada -- por el método BET y la calculada por la dispersión de rayos X a un ángulo fijo ha sugerido el uso de este método para una rápida determinación del área superficial (40).

c) Ensanchamiento de la línea.

Este estudio aproximado de la dimensión cristalina de polvos L_c se basa en la relación simplificada por Scherrer:

$$L_c = 0.94 \lambda (w_x^2 - w^2)^{1/2} (\cos \phi) \text{ ó } 0.9 / (w_x - w^1) \cos \phi \quad (1-5)$$

donde:

- λ es la longitud de onda de los rayos X (con las mismas unidades de L_c),
- w es la corrección de la amplitud en radianes,
- w_x amplitud observada de una "línea" patrón de los rayos X a la altura de la mitad de un pico en radianes,
- ϕ es el ángulo entre los rayos de incidencia y de difracción,

w^1 es la amplitud observada para materiales altamente cristalinos.

Este método es muy usado en la obtención del área superficial de un catalizador de varios componentes cristalinos (27,41), pero no es aplicable para el estudio de materiales amorfos.

5.- METODOS MICROSCOPICOS.

5.1- Microscopía electrónica.

Partículas de una longitud de 50 Å fueron identificadas en 1954 por microscopía electrónica, aunque el límite de la luz ultravioleta era de 0.01 μ. Las modificaciones al diseño del microscopio electrónico han disminuido el límite de resolución rutinario al orden de 10 Å (42), y ahora son posibles resoluciones de 2 Å (43).

En la estimación del área superficial surgen dificultades -- porque sólo la estructura de las aristas o estructura superficial de partículas (por réplica) es normalmente revelada y los factores de aspereza son difíciles de evaluar (44). La traslación de imágenes visuales a áreas superficiales es, por supuesto, difícil y aproximada. Sin embargo, el micrógrafo electrónico puede dar una información estructural general y sirve para completar el dato obtenido por estudio de la distribución del tamaño de los poros (45). Componentes de alto peso atómico pueden ser distinguidos algunas veces -- desde el material base por diferencia de absorción electrónica, así que se ha usado el micrógrafo electrónico en determinaciones de -- áreas de paladio y platino sobre soportes de alumina y sílica de --

gran área (27,25,33).

El cálculo del área superficial en centímetros cuadrados por centímetro cúbico, por un examen microscópico envuelve generalmente una suma del área de cerca de 1000 partículas seleccionadas casualmente. La relación con frecuencia usada es:

$$S_0 = 6 \sum_i (N_i d_i^2) / \sum_i (N_i d_i^3) \quad (1-6)$$

donde:

S_0 es el área superficial,

N_i está referida al número de partículas con un diámetro,

d_i en centímetros.

5.1.- Microscopía óptica.

La microscopía óptica ha sido poco usada en el estudio de los fenómenos catalíticos. Sin embargo, ultimamente se ha puesto más interés en este método simple y directo, el cual da buenos resultados en la identificación de fases separadas en mezclas de catalizadores (96).

Una ilustración notable del valor de la microscopía óptica, en un nivel práctico en la catálisis industrial se encuentra en el trabajo de van Zoonen (97), quien midió microscópicamente la distribución de carbón mineral (depositado durante la hidroisomerización catalítica) en el agregado de una pastilla de catalizador de 3 mm.

La microscopía óptica puede revelar también el grado al cual la superficie interna de un catalizador ha sido efectivamente usada. Una de las investigaciones en la cual la microscopía óptica ha

sido de gran ayuda, es el estudio de los cambios en la estructura superficial del catalizador durante el curso de una reacción catalizada, realizado por Gwathmey y Cunnighan (98,99,100,101).

6.- METODOS USANDO ISOTOPOS RADIOACTIVOS.

Existen algunos métodos de este tipo para el cálculo del área superficial de catalizadores sólidos, aunque son un poco especializados, estos incluyen:

a) El método de Hahn-Mueller (46,47) que incorpora radio o torio en la preparación del catalizador y mide la emanación de radón o torón. La emanación radioactiva da una medida de la superficie puesto que solamente radio o torio pueden liberar radón o torón en la fase gaseosa.

b) El método del isótopo radioactivo indicador de Paneth y Vorwerk (48) envuelve la adsorción de un componente radioactivo de una solución. Este método es ilustrado por el uso de sales de torio radioactivo para la medición del área superficial de torio y otros compuestos isomorfos (Pb, Sr, Ba, etc.) (49,50). El cambio en la radioactividad de una solución que contiene el ión-substrato como resultado de la adsorción, es determinado y conduce al cálculo de la superficie activa por una expresión de distribución, por ejemplo:

$$K \text{ Th B (superficie) } * / \text{ Th B (solución) } * / = \text{ (superficie) } * / \text{ Pb (solución) } * /$$

(1-7)

donde:

K es la razón de las dos sales y () * moles del elemento-

en cuestión en la fase indicada. Las áreas superficiales pueden ser determinadas si el área por centro activo puede ser computada desde las dimensiones del cristal. Irme ha aplicado este método (51).

c) Medición directa de la radioactividad del adsorbato (52, 53,54). Este método es ilustrado por el trabajo de Clarke que envuelve la adsorción de kriptón conteniendo Kr^{85} en lugar de grafito. La radiación γ desde el recipiente del adsorbente puede relacionarse a la adsorción de Kriptón, y el área superficial puede computarse de la isoterma obtenida usando el método de BET. Este método es usado en un rango de 0.001-10 m^2/g .

7.- METODOS POR PERMEABILIDAD GASEOSA.

Si un flujo gaseoso, atraviesa un lecho empacado de cierto sólido finamente dividido, se produce una caída de presión a través del lecho. La medición de esta caída de presión ΔP a una velocidad de flujo de gas conocida, permite que el área superficial externa del sólido sea conocida.

La ecuación fundamental empleada para mediciones de permeabilidad es la siguiente:

$$U = Q/A = K_1 \Delta P / \gamma L \quad (1-8)$$

donde:

K_1 está definida por la siguiente ecuación:

$$K_1 = g \xi^2 / 5S_0 (1 - \xi)^2 \quad (1-9)$$

U es la velocidad promedio de flujo lineal aparente del fluido a través del lecho empacado en cm./seg. ;

Q es la velocidad del flujo en centímetros cúbicos por segundo;

A es el área de la sección transversal del lecho;

Δp es la caída de presión a través del lecho empacado en g./cm.^2 ;

η es la viscosidad del fluido en poises;

L es la longitud del lecho empacado;

g es la constante gravitacional en cm./seg.^2 ;

ϵ es la fracción de espacios vacíos en el lecho empacado; -

S_o es el área superficial específica de las partículas en el lecho empacado en $\text{cm.}^2/\text{cm.}^3$.

Carman empleó varios líquidos como fluidos (55,56,57) en lugar de gases; Lea y Nurse (58), y Blaine (59) usaron en la aplicación de este método aire como fluido.

Los métodos de permeabilidad son usados generalmente en la determinación del área superficial externa, pero bajo ciertas condiciones pueden dar información del área superficial interna de sólidos. Schwertz (60) ha utilizado un flujo de gas a través de partículas porosas individuales o de membranas porosas para el cálculo del área superficial interna de sólidos.

Dos trabajos que dan prueba del uso apreciable que tiene la permeabilidad gaseosa en las mediciones de materiales catalíticos son:



a) El estudio de Kraus, Ross y Girifalco (61) que usa el método de flujo continuo de gas en lechos em pacados de CuO , esferas de vidrio, PbCrO_4 , BaSO_4 y TiO_2 , respectivamente.

b) El estudio de Krauss y Ross (62) que usa el método de flujo transiente de gas, método que fue propuesto por Barrer y Grove (63).

La tabla III ofrece una comparación de algunos valores obtenidos con los métodos (a) y (b) contra los obtenidos por el método adsorción de nitrógeno.

TABLA III

Polvo	Gas	Áreas por flujo en estado estable -- (m^2/g)		Áreas por-Flujo transiente, -- m^2/g (Knudsen)	Áreas por adsorción de N_2 m^2/g .	
		Por el término de -- Poiseuille	Por el término de -- Knudsen		BET	HJ
CuO	H_2	0.073	0.17	0.37 0.31	0.30	0.31
	H_2	0.067	0.19			
	N_2	-	-			
Esferas de Cidrio II	H_2	0.17	0.29	-	0.37	0.38
	He	0.17	0.28			
	N_2	-	-			
Esferas de Vidrio I	H_2	0.29	0.47	0.64 0.55	0.55	0.59
	He	0.29	0.47			
	N_2	-	-			
PbCrO_4	H_2	2.1	3.73	4.60 3.89	3.75	4.01
	He	1.9	3.63			
	N_2	-	-			
BaSO_4	H_2	1.9	4.46	5.45 4.75	4.68	4.97
	He	1.9	4.04			
	N_2	-	-			
TiO_2	H_2	6.0	8.37	8.85 7.90	7.97	8.26
	He	4.8	8.02			
	N_2	-	-			

8.- METODOS VARIOS.

Algunos métodos no muy frecuentes para la determinación del área superficial de catalizadores son los siguientes:

a) Método electrolítico para la medición del área de electrodos porosos desarrollados por Rideal (64,65).

b) Métodos basados en la dispersión de la luz desarrollados por Pfund (66), por Gamble y Barnett (67), por Skinner y Boas-Traube (68), por Rose y Lloyd (69), por Stutz (70), y por Sharratt, Van Someren y Rollason (71).

c) Métodos que comparan la velocidad de reacción química o de catálisis sobre el área conocida de un sólido con la velocidad sobre un área desconocida pero químicamente idéntica a la estándar (72, 73, 74, 75, 76, 77). Este procedimiento químico ha sido especialmente usado para el conocimiento del área superficial de metales finamente divididos o porosos, mediante la medición de velocidades de solución en ácidos.

d) En la tabla siguiente (IV) se enlistan otros tipos de métodos.

TABLA IV

Métodos varios para la determinación de áreas superficiales			
Métodos No.	Naturaleza del Método	Aplicabilidad	Referencia
1	Actividad catalítica- para reacciones con - cinética simple.	General	(78)
2	Velocidad de solución en un solvente.	Componentes para los cuales un -- apropiado solven te disponible -- (por ej. vidrio- o metales).	(79,80,81, 82).
3	Polarización electro- lítica.	Area superficial de metales (por- ejem. Ag, Pt, Ni y Ga).	(64,81)
4	Velocidad de sedimen- tación.	Area "redondeada" externa de 0.1-200 μ partículas.	(83)
5	Interferencia de colo- res en la sup. de una película.	Area superficial de metales forman- do películas pro- tectoras.	(81,84,85)

INSTRUMENTOS COMERCIALES.

Una información adecuada sobre aparatos de adsorción comer-
ciales es expuesta en la tabla V.

TABLA V

Unidades comerciales para área superficial y estructura porosa				
Proveedor	Modelo No.	Principio	Precio básico por unidad. (en dólares)	Ref.
Numico ¹	M/C serie 109 AFA-4	Adsorción Clásica	\$ 6,700	(86)
		Adsorción continua	\$ 2,198	(87,6,42)
American Instrument Co. ²	Sor-BET	Adsorción de N ₂ con helio diluyente.	\$ 2,100	(88,89)
		Adsorbomat	Adsorción semicon- tinua (automática).	\$ 19,500
Fisher Scientific ³	Strohlein area meter	Presión diferencial		(91,92,93)
Perkin- Elmer ⁴	212C, 212D sorptometer	Flujo a presión fi- ja.	\$ 2,100	(94)
Beckman ⁵	930 air Comparison pychometer	Adsorción de aire	\$ 600	(95,13)
Cahn Inst. Co. ⁶		Gravimétrico		

- 1 Numac Instruments & Control Corp., 300 Seco Road, Monroeville, - Pennsylvania.
- 2 American Instrument Co., 8030 Georgia Avenue, Silver Springe, Ma ryland.
- 3 Fisher Scientific Co., 1717 Forbes Avenue, Pttsburgh, Pennsylvana.
- 4 Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Connecticut.
- 5 Becman Instrument Co., Fullerton, California.
- 6 Cahn Instrument Co., Paramount, California.

C A P I T U L O I I

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

DETERMINACION DE LA TEXTURA POROSA

Se entiende por textura porosa, la distribución del tamaño - de los poros, así como su forma. Es de gran importancia el conoci- miento de ésta, especialmente para catalizadores no metálicos, pues, aunque contribuye al área superficial total, debe ser considerada - como una propiedad separada. Esto es debido a que en la preparación- de un catalizador dado, la distribución de tamaño de poros puede -- ser tal, que alguna parte del catalizador sea prácticamente inacce- sible a reactivos, debido a una resistencia a la difusión; lo cual- hace disminuir la conversión de los productos y por ende la eficien- cia y selectividad del catalizador.

La selección de un modelo correcto de poros, depende de como puedan ser arreglados los datos experimentales de adsorción, para - adaptarse a la configuración geométrica general de la estructura po- rosa, de tal manera que el área superficial y el volumen de poros - sean descritos adecuadamente. Una vez que un modelo adecuado ha - sido seleccionado para caracterizar un material poroso, el resto del problema es conocer, como es afectada la cinética química, por la - difusión, en la estructura porosa.

Varios de los métodos descritos en el capítulo anterior sir- ven grandemente para el estudio de la estructura porosa de cataliza- dores como por ejemplo: métodos de rayos X y métodos microscópicos. Por lo tanto ninguno, de estos va a ser descrito en este capítulo.

2.1. Clasificación de los poros respecto al tamaño.

Según su tamaño los poros se dividen en tres variedades: macroporos, poros intermedios y microporos.

a) Macroporos: los macroporos son aquellos poros que tienen los diámetros considerablemente mayores que la distancia libre media de las moléculas que se difunden (arriba de 1,000 Å)

b) Poros intermedios: son aquellos poros que tienen valores de diámetros cercanos a la distancia libre media de las moléculas que se difunden.

c) Microporos: son aquellos poros que tienen los diámetros menores que la distancia libre media de las moléculas que se difunden ($> 200 \text{ Å}$).

2.2. Medición del diámetro promedio de partículas sólidas por medio de un aparato de penetración de aire. (1).

Sistema mecánico:

Un diagrama del sistema mecánico es dado en la figura 1. El aire es introducido por la conexión etiquetada "entrada de aire". Cerca de la tubería de hule, constituyendo la línea de aire del aparato está una hendidura en forma de válvula de Bunsen, que protege el aparato de una presión excesiva. De aquí, la línea pasa a través de una prensa de sujeción que sirve para el control del flujo de aire. Un tubo vertical de depósito de agua llenado a un nivel permanente, sirve para fijar la presión del aire en el punto de introducción de la muestra. El exceso de presión es liberado por medio de burbujas que escapan a través del agua. El aire retenido en la co--

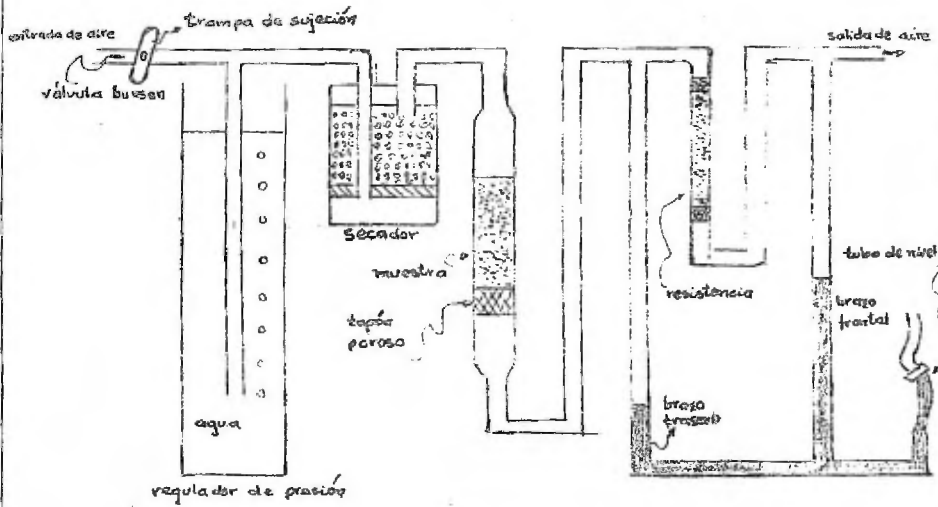


Fig. 1

riente principal fluye a través de un tubo de secado con cloruro de calcio, para luego pasar por el tubo que contiene la muestra, en el cual el polvo es soportado por un tapón poroso formado por un tapón de alambre de cobre # 40. El aire pasa de ahí en adelante a través de una columna de arena fina comprimida, situada entre los finales superiores de los dos brazos de un manómetro lleno de agua. El manómetro y la resistencia formada por la columna de arena constituyen un medidor de flujo. Mientras el manómetro muestra la caída de presión a través de la otra resistencia: la muestra de polvo. La columna de arena puede ser substituida por un tipo de resistencia de tubo capilar común, pues la resistencia requerida es grande para -- una conveniente producción y reproducibilidad en el tipo de tubería usado. La arena es retenida en su lugar por los tapones porosos de la clase descrita anteriormente. El manómetro se provee con un tubo de nivel flexible, cerrado por una apropiada prensa de sujeción -- semejante a una abrazadera regulable de comprensión. Solamente el -- brazo ascendente del manómetro, llamado brazo frontal, es usado para las lecturas. El brazo trasero esta montado en el interior del -- albergue que sostiene el aparato junto con los demás dispositivos -- que no requieren accesorios con frecuencia.

Montado sobre la misma base del susodicho sistema, sin mostrarse en el diagrama, está un vibrador eléctrico de un tipo terapéutico barato que sirve para ayudar a comprimir la muestra si es -- necesario. Los materiales que fluyen libremente pueden ser medidos -- sin comprimirlos, los que fluyen con alguna dificultad pueden ser --

llevados a uniformidad con un pequeño taponamiento en el tubo de la muestra con un lápiz o algún objeto de madera ligero. Las muestras en las que persiste una cavidad o algún canal pueden ser taponadas vigorosamente por la mano, o por el vibrador de polvos. No es necesario obtener un cierto grado en la compresión de la muestra, pero es esencial que la porosidad sea lo más uniforme posible (2). La porosidad es aceptada como uniforme, cuando el volumen aparente permanece constante, o alcanza constancia bajo algún sistema particular de taponamiento lateral estable, si al mismo tiempo no hay cavidades o grietas visibles, y otras señas de una distribución poco uniforme. La magnitud de la más baja porosidad que se pueda obtener depende de la fineza y tipo de material. El rango de porosidad aceptable encontrado en la práctica con frecuencia es de aproximadamente 40 a 80 por ciento.

Método de cálculo.

Para el cálculo del diámetro promedio usaremos las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para líquidos (3): } S_0 = \sqrt{(g/k K_v) \left[\frac{\epsilon^2}{(1-\epsilon)^2} \right]} \quad (2-1)$$

donde:

S_0 : Superficie específica (cm^2/cm^3)

g : Constante gravitacional en cm por seg. por seg.

K_v : Constante de permeabilidad (cm/seg.); K constante de proporcionalidad con un valor de 5.0.

ν : Viscosidad cinemática del fluido ($\text{cm}^2/\text{seg.}$);

ϵ : razón del volumen de espacios vacíos a volumen total del lecho.

Si se usan corrientes de aire se reemplaza K por $K_2 \cdot \eta$.

donde:

η : viscosidad en poises (g. por cm. por seg.);

K_2 : permeabilidad (cm.⁴ por g. por seg.).

Si sustituimos S_0 por $6/dm$, expresando K_2 y ϵ en términos del dato observado requerido para su determinación, simplificando términos y cambiando la unidad del diámetro se obtiene:

$$dm = \frac{60,000}{14} \sqrt{\frac{\eta C P D L^2 M^2}{(V D - M)^3 (P - F)}} \quad (2-2)$$

donde:

dm : diámetro primedio en micrones;

η : viscosidad del aire en poises;

C : conductancia en cm³ por seg. por unidad de presión;

D : densidad de la muestra en g. por cm³;

L : longitud o altura de la muestra comprimida en cm.;

M : masa de la muestra en gramos;

V : volumen aparente de la muestra comprimida en cm³;

P : presión total del aire en g. por cm.²;

F : diferencia de presión en g. por cm².

Si V : 1 cm³, η : se considera constante y la densidad del agua se toma igual a la unidad, resulta la siguiente fórmula:

$$d_m = \frac{cL}{(AL-I)^{3/2}} \sqrt{\frac{F}{P-F}} \quad (2-3)$$

donde:

c : es una nueva constante;

A : área transversal del tubo de la muestra. Si P y A se --
mantienen constantes, las variables dependientes van a --
ser solamente dos, L y F.

Calculador automático.

Un método de construcción de un calculador gráfico para el -
aparato es ilustrado en la figura 2. Asumiendo un valor de d_m , las-
alturas medidas tomadas como ordenadas, son graficadas contra los -
valores de la función porosidad $(CL/(AL-I)^{3/2})$ como abscisas. Por -
la fórmula (2-3), las alturas medidas son numéricamente iguales a -
 $F/2$, si los dos brazos del manómetro tienen el área de la sección -
transversal igual. La escala horizontal puede ser logarítmica para -
ahorrar espacio. Otras curvas pueden ser graficadas del mismo modo,
escogiendo los valores de d_m apropiadamente para cubrir todo el ran-
go de diámetros de 0 a 40, o 50 micras. Tres ejemplos de estas cur-
vas están dados en la figura 2 para 5, 10 y 20 micras. En la misma -
gráfica, la altura de la muestra L, es graficada contra la función-
porosidad, resultando la curva representada por la línea de puntos.

2.3. Volumen de microporos.

El término "volumen micropórico", ha sido utilizado para des-
cribir el volumen total de los microporos.

Este volumen puede ser obtenido convenientemente equilibrando

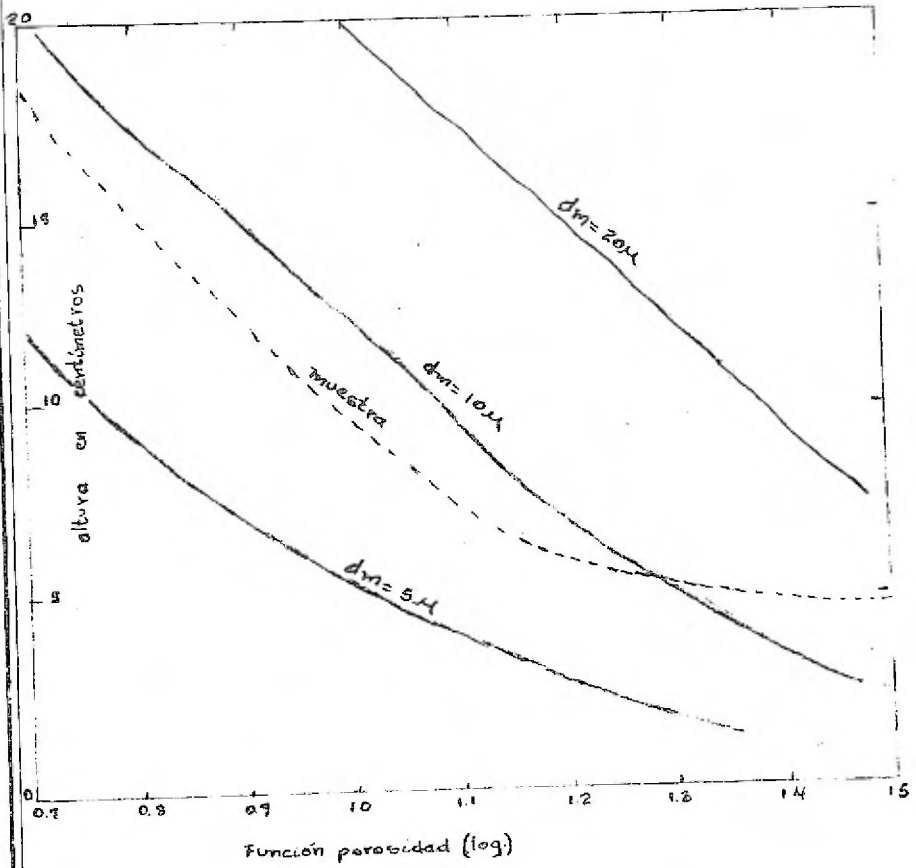


Fig. 2

un sistema adsorbato-adsorbente a $p/p_0 \approx 0.95$ y midiendo la adsorción total (4), es necesario que p_0 sea conocida. Un número de variaciones de este método han sido descritas (4,5). El tamaño de los poros es calculado por la ecuación de Kelvin. En los casos en los --cuales hay poros de dos tipos: poros finos de una estructura micélica y poros grandes resultantes de la agregación de los agragados --primarios, como por ejemplo en una operación de empastillamiento, --el conocimiento de la micro y macroporosidad, sirve como una información mínima en el conocimiento de la estructura porosa.

2.4. Volumen total de poros.

La medición del volumen total de poros es bastante simple, --cuando las partículas del catalizador tienen un tamaño superior a --20 μ (6). Se puede usar un líquido para llenar todo el espacio de --poro, siempre y cuando no moje el espacio entre partículas. El volumen que penetra por gramo, produce el volumen de poros.

El llenado del espacio de los poros sin llenar el espacio entre partículas, puede llevarse a cabo para partículas de catalizadores del tamaño normalmente usado para reacciones en lecho fijo (mayor de 2 mm. de diámetro). El llenado se realiza mojando las partículas en un líquido y removiendo el exceso por una operación de secado. Una centrifuga de baja velocidad, puede ser usada para remover el líquido del espacio entre las partículas, sin remover el de losporos.

Para partículas pequeñas usadas en reactores catalíticos delecho fluidizado, (10 a 200 micras) la tendencia es de usar partícul

las enteramente mojadas, unidas y aglutinadas para que las fuerzas de tensión superficial pueden ser utilizadas (7). La aplicación de este método requiere la titulación del fluido catalítico con un líquido, preferiblemente agua, en la mayoría de los casos. Este método ha encontrado una amplia aplicación en catalizadores que tienen partículas cuyo tamaño oscila entre 25 y 200 μ . Hay otros métodos disponibles (8), pero podrían no ser satisfactorios para catalizadores.

El volumen macropórico puede determinarse convenientemente por la siguiente relación:

$$\text{Volumen macropórico} = \text{Volumen total de poros} - \text{Volumen micropórico} \dots (2-4)$$

Puesto que la porosidad es expresada como una fracción del volumen de espacios vacíos (ξ), es importante relacionarla al volumen total de poros. Una manera de relacionarla sería:

$$= \frac{V_o}{1/\rho_s + V_o} \quad (2-5)$$

donde:

V_o : volumen total de poros;

ρ_s : densidad real.

2.5- Densidades.

La densidad real ρ_s , es medida comunmente con un fluido, que penetra completamente el espacio poroso del material; picnómetros, usando gases no adsorbentes como helio (9) y varios líquidos, son usados para el cálculo de las densidades. El volumen real es calculado

lado del volumen de fluido desalojado por el sólido. Si la densidad del fluido en los poros difiere de la de éste, en la fase de bulto, los valores de la densidad tendrán error y este puede surgir por: -

(10)

- a) Adsorción del fluido cuando el fluido es un gas.
- b) No accesibilidad del fluido al espacio de los poros.
- c) Mayor o menor eficiencia del empaque de las moléculas del fluido en el espacio del poro que en la fase de bulto.

La densidad de bulto se mide comunmente del volumen de un lecho catalítico después de sujetarlo a vibración, para así aproximar lo al volumen mínimo. La densidad aparente de bulto se obtiene del volumen del lecho después de una operación estandarizada de vaciado (11).

2.6- Relación del volumen total de poros a densidades.

Las relaciones más comunes entre estas cantidades son:

$$\rho_b = C_p \rho_p \quad (2-6) \quad \rho_p = \frac{1}{1/\rho_s + V_o} \quad (2-7)$$

donde:

- ρ_b : es la densidad de bulto;
- ρ_p : es la densidad de partícula;
- C_p : es el factor de empaque, aproximadamente igual a 0.5 - para materiales granulares, el cual depende del tamaño de partícula y la forma, así como del arreglo del procedimiento.

2.7- Distribución de los poros.

2.7.1- Ecuación de Kelvin.

Uno de los problemas asociados a la catálisis, es la estimación del radio promedio de los poros para catalizadores sólidos, o mejor aún, una distribución del tamaño de los poros. Los métodos -- simples en la determinación del volumen total de poros, son inadecuados, ya que un conocimiento del radio promedio de los poros, es esencial si se desea predecir el efecto del tamaño del poro, sobre las velocidades de reacción. Un método apropiado para estimar el radio de poro, está basado en el hecho de que la condensación capilar ocurre cerca de los poros, a presiones menores que la presión de saturación de vapor del adsorbato. Una ecuación que relaciona la caída de presión de vapor, arriba de una columna cilíndrica de líquido contenido en un capilar de radio, r , puede ser obtenida igualando el trabajo hecho en alargar una gota esférica de líquido, al trabajo hecho en la adición de las moléculas al interior de la gota.

si γ es la tensión superficial, entonces el trabajo hecho en alargar el área superficial de la gota, es:

$$(\mu_a - \mu) \delta n = \gamma \delta a = 8 \pi r \gamma dr \quad (2-8)$$

donde:

μ_a : es el potencial químico del vapor en el equilibrio con una pequeña gota líquida;

μ : es el potencial químico del vapor sobre una superficie líquida plana;

δn : es el incremento en el número de moles;

Δa : es el incremento correspondiente en el área superficial de la gota.

El incremento del volumen de la gota está dado por:

$$\bar{v} \, \delta n = 4\pi r^2 \, \delta r \quad (2-9)$$

donde:

\bar{v} : es el volumen molar del líquido.

De aquí que las ecuaciones (2-7) y (2-8) combinadas dan:

$$(\mu_a - \mu) = \frac{2 \gamma \bar{v}}{r} \quad (2-10)$$

Ahora bien, de las ecuaciones termodinámicas en condiciones estándar:

$$\mu_a = \mu_o + RT \ln p_o \quad (2-11)$$

$$\mu = \mu_o + RT \ln p \quad (2-12)$$

donde:

p_o : es la presión de saturación de vapor y;

μ_o : es el potencial químico estándar a una presión unitaria.

Sustituyendo estas ecuaciones en la ecuación (2-10) obtenemos la ecuación de Kelvin:

$$\ln p_o/p = \frac{2 \gamma \bar{v}}{r R T} \quad (2-13)$$

Esta ecuación se aplica a un líquido dentro de un capilar. si el ángulo de contacto, entre el sólido y el líquido es ϕ el componente de la tensión superficial, será entonces: $\gamma \cos \phi$, teniendo -- que modificar la ecuación (2-13) por este factor.

La ecuación anterior indica que entre menor es el radio del capilar, mayor es la caída de presión de vapor. Así en capilares de muy pequeño diámetro, el vapor condensará, a líquido, a presiones considerablemente menores que las presiones de vapor normales; la presión de adsorción de equilibrio p_a , en la región de la condensación capilar es mayor que la presión de desorción correspondiente, p_d , pues cuando la desorción ocurre en los capilares completamente llenos el ángulo de contacto es cero. Por esto, es necesario tener el proceso de desorción a una presión relativa igual a la unidad y seguir la rama de desorción de la curva de histéresis de la isoterma, cuando no hay nada que asignar al ángulo de contacto de la ecuación (2-13). Una gráfica del volumen como una función del radio puede ser construida por aplicación de la ecuación (2-13) a un volumen dado de la curva de desorción de una isoterma experimental. La curva resultante da el volumen de gas necesario para llenar todos los poros hasta un radio r .

De la curva $v-r$, la gráfica de dv/dr en función de r da una curva de distribución del tamaño de los poros. En efecto, esta curva, parecida a una curva Gaussiana, describe la cantidad con la que un radio dado de poros contribuye al volumen interno local. Casi sin excepción, hay un máximo definido claramente, el cual define el valor medio del radio de todos los capilares accesibles menores de 300 Å.

Ahora bien, es necesario examinar más detalladamente las premisas, en las cuales la ecuación (2-13) está fundada. Una gráfica -

de v contra r para un mismo adsorbente es generalmente igual a diferentes temperaturas, pero a menudo difiere para diferentes adsorbatos. Como la curva $v-r$ sería única para un adsorbente dado (puesto que la ecuación (2-13) supone que no hay interacción adsorbato-adsorbente) es probable que los valores de \bar{v} y \bar{v} tengan error cuando ese comportamiento sea notado, sin embargo, se ha sugerido que las diferencias en la orientación de las moléculas adsorbidas pueden dar lugar a diferentes factores de empaque. Si se espera obtener valores reales de r , es importante contar con valores confiables del volumen molar y de la tensión superficial. Otra fuente de error es producida por la hipótesis de que todos los poros son cilíndricos, por lo que debe formarse un menisco hemisférico. Esto da lugar al término $2/r$ de la ecuación (2-13). Para poros que tengan otras formas, el factor $2/r$ debe ser cambiado por otro más adecuado a la nueva forma geométrica.

2.7.2- Distribución del tamaño de los poros por adsorción de gas.

Como la adsorción en multicapa normalmente está acompañada de condensación capilar en los poros de los catalizadores, la ecuación de Kelvin no dará el radio correcto, ya que los radios de los poros han sido reducidos por el grosor de la multicapa adsorbida. El radio de poro máximo que será llenado por la condensación capilar a una presión p es:

$$r = t + \frac{2 \gamma \bar{v}}{RT} \ln p/p_0 \quad (2-14)$$

El grosor de la capa adsorbida puede ser calculado por la ecuación BET, calculando el número de moléculas adsorbidas a una presión p dada, dividiendo por el número de moléculas adsorbidas en una capa y multiplicando por el diámetro molecular del adsorbato. De aquí que r y t sean funciones conocidas de la presión de equilibrio p . Otros procedimientos para el cálculo del espesor de la capa adsorbida han sido sugeridos por Wheeler (12) y Shull (13).

Para calcular la función de distribución, que describa la contribución al volumen total de poros cilíndricos que tengan un radio entre r y $(r + dr)$, se debe escribir la ecuación de una isoterma en términos de una función de distribución. Suponer que $L(r) dr$ es la función que define la longitud de los poros con radio entre, estos límites. El volumen de poros total vacío, es el volumen total de todos los huecos cilíndricos cuyos radios están entre $(r-t)$ e infinito. Si el volumen total de poros ocupados por el adsorbato a la presión de saturación es v_s y v es el volumen de los poros ocupados por el adsorbato a una presión de equilibrio p , entonces $(v_s - v)$ es el volumen de poros vacíos, el cual puede ser expresado por la siguiente ecuación:

$$v_s - v = \int_0^{\infty} \tilde{\pi} r^2 L(r) dr - \bar{v} = \int_{r-t}^{\infty} \tilde{\pi} (r-t)^2 L(r) dr \quad (2-15)$$

La ecuación (2-15) es una ecuación integral cuya única incógnita es la función de distribución $L(r)$. Wheeler y Shull supusieron una distribución Maxwelliana:

$$L(r) = A_m \exp(-r/r_0) \quad (2-16)$$

o una distribución Gaussiana:

$$L(r) = A_g \exp \left[- \left(\frac{B r_0}{r - r_0} \right)^2 \right] \quad (2-17)$$

donde r_0 es el radio de poro más probable, A_m y A_g son constantes - que dan la frecuencia de ocurrencia de tamaños de poros y B es un - factor que determina la forma de la curva Gaussiana. Cualquiera de - las ecuaciones (2-16) y (2-17) pueden ser sustituidas en la ecua- - ción (2-14) para poder integrarla. Una familia de curvas para una r - y una r_0 puede ser calculada como una función de r , y las curvas re - sultantes son comparadas contra la curva experimental de $(v_g - v)$ co - mo una función de r . El radio promedio de poro está dado, entonces, - por:

$$\bar{r} = \frac{2 V_s}{S} = \frac{2 V_s}{\int_b^{\infty} 2 \pi r L(r) dr} \quad (2-19)$$

Barret, Joyner y Halenda (14) propusieron resolver la ecua-- ción por medio de una integración numérica. Diferenciando la ecua-- ción (2-15) respecto a r y escribiendo la ecuación en forma finita, se obtiene:

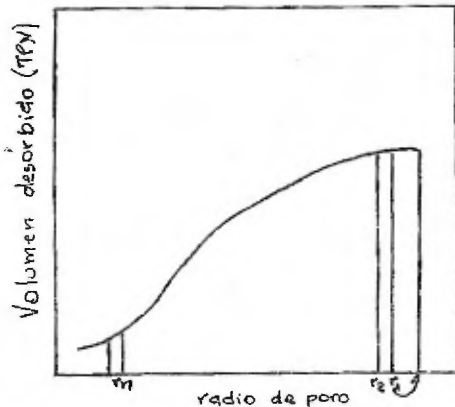
$$V = (r-t)^2 L(r) \Delta r + 2 \pi \Delta t \int_r^{\infty} (r-t) L(r) dr \quad (2-20)$$

Así el volumen ΔV del gas desorbido cuando la presión es -- disminuida en Δp está dado por: (i) aquellos poros cuyos radios es -- tán entre r y $(r+dr)$ y que están vacíos, excepto por un espesor t -

de adsorbato; (ii) una cantidad adicional desorbida de los poros - con radio mayor a r como un resultado del espesor de la capa adsorbida que decrece en una cantidad Δt .

Para resolver la ecuación (2-19), el volumen de gas desorbido es graficado como una función de r por aplicación de la ecuación de Kelvin. La gráfica se divide en segmentos iguales de r , como se muestra en la figura 3. Para cada segmento, los valores de r y t - serán los valores medios para el volumen ΔV del gas desorbido sobre un intervalo particular de r . A presiones cerca de la presión de saturación, habrá un segmento final que es una medida del volumen de todos los poros mayores que el valor correspondiente al radio del penúltimo segmento.

FIGURA 3



La ecuación (2-19) se resuelve siguiendo el procedimiento sugerido por Wheeler (12), llegando a la solución siguiente:

$$S(r) = \left[\exp \left\{ - \int_0^r \frac{2 t^{1/2} (r) dr}{r-2t} \right\} \right]^{-1} \left[\int_r^\infty \exp \left\{ - \int_0^r \frac{2 t^{1/2} (r) dr}{r-2t} \right\} \frac{2}{r-2t} \frac{dv}{dr} dr \right] \quad (2-20)$$

La integral dentro del paréntesis es simplemente el área bajo la curva $2t/(r-2t)$ en función de r . La integral de la función -- completa contenida dentro del paréntesis cuadrado puede evaluarse -- encontrando el área bajo la curva $2I/(r-2t)$ en función de v , donde I es la función exponencial (factor de integración) conteniendo la primera integral. Por tal procedimiento, entonces, el valor de $S(r)$ puede ser calculado para valores de r . La función de distribución -- acumulativa resultante está basada en el área superficial y da información acerca de la cantidad de superficie contenida en poros de un tamaño dado.

2.7.3- EL POROSIMETRO DE MERCURIO (15).

Otra manera de calcular la distribución del radio de los poros, es medir el volumen del líquido (que no moje al adsorbente) -- que pueda ser introducido por presión a los capilares.

Experimentalmente, el problema esencial es medir pequeños -- cambios en el volumen de una masa de mercurio, en donde el material poroso bajo investigación es sumergido, cuando el mercurio es sometido a una presión externa variable. Los cambios de volumen son medidos eléctricamente en un dilatómetro de cristal, situado en una bomba de alta presión con un termostato y sometido a una presión de -- fluido hasta de 10,000 libras por pulg. cuadrada (700 kg. por cm. -- cuadrado). (Usando 140° y $\gamma = 480$ dinas por cm., la ecuación: -- $p = 2\gamma \cos \theta$, donde p es la presión, r el radio de poro y θ el ángulo de contacto, da 10^7 \AA en el momento que el radio de poro está en equilibrio a una presión de 10,000 lb. por pulg. cuadrada. En inves

tigaciones usando una presión hasta de 10,000 lb. por pulg. cuadrada se cubre por tanto el rango de los macroporos.

El tubo capilar del dilatómetro tiene un área de la sección transversal cerca de $0.04 \text{ cm}^3/\text{cm}$. Grandes o pequeños tubos capilares pueden ser usados para materiales poco o muy porosos.

El dilatómetro es provisto de un aparato para observar la altura del mercurio en el capilar cuando se encierra en una bomba de un metal opaco. Un alambre de metal es enrollado fuertemente por dentro del tubo capilar y forma un brazo de un puente de resistencia. La longitud descubierta del alambre, es entonces, igual a la longitud del capilar no llenada de mercurio. De tal forma, que la columna de mercurio actuará como un conductor de resistencia cero; el acortamiento mayor o menor del alambre conforme el mercurio se sube o se baja, hace que la resistencia del conductor de alambre a través del mercurio sea una medida de la altura del mercurio.

Si el tubo es de un diámetro uniforme y el alambre de una resistencia también uniforme, el cambio en la resistencia del alambre a través del conductor de mercurio será una medida directa del cambio en el volumen de mercurio.

La figura 4 es un diagrama del dilatómetro. El alambre está unido sobre un puente fundido a través de la unión del capilar para luego salir por los orificios en los lados del tubo. Las puntas son sujetadas separadamente entre tuercas acolchonadas colocadas en un tornillo aislado. Otra tuerca provista con una tuerca de seguridad es colocada sobre el final inferior del tornillo, de manera que - -

cuando esta tuerca es apretada el alambre se pone tirante. El puente de vidrio liso permite compensar la tensión sobre ambas ramas y evita esfuerzos separados. En este aparato se usó alambre de platino No. 32, debido a que el platino es el único de los metales comunes con una superficie estable no atacada por el mercurio.

El dilatómetro es cargado con muestras que varían de 1 a 2 - gramos a través de una abertura en el fondo, se sella y se coloca en el envase en forma de pistola como se muestra en la fig. 5. La pistola se evacúa a una presión cercana a 10^{-3} mm de mercurio durante 30 min., durante los cuales el mercurio se mueve para atrás y para adelante entre el depósito y el barril de la pistola. Finalmente la pistola se endereza con la cabeza del dilatómetro para abajo, -- aislada de la línea de vacío, y el vacío se rompe al remover el tapón. La presión atmosférica fuerza el mercurio a través de la cabeza del dilatómetro y llena todo el recipiente con mercurio.

En operación, el dilatómetro lleno se coloca en una bomba de alta presión, con un extremo del alambre de la resistencia como tierra y el otro se pasa a través de una sonda aislada en la cabeza de la bomba. (La sonda aislada de alta presión es un producto de American Instrument Company; Silver Spring, Md.). Presiones hasta de -- 2,000 lb. por pulg. cuadrada se obtienen de un cilindro lleno de nitrógeno y se leen en la carátula de un medidor (+ 10 lb. por pulg. cuadrada) calibrado contra una medida de peso muerto. Presiones de 2,000 a 10,000 lb. por pulg. cuadrada se generan por medio de forzar aceite dentro de la bomba, se usó una bomba de tipo Bosch operada a

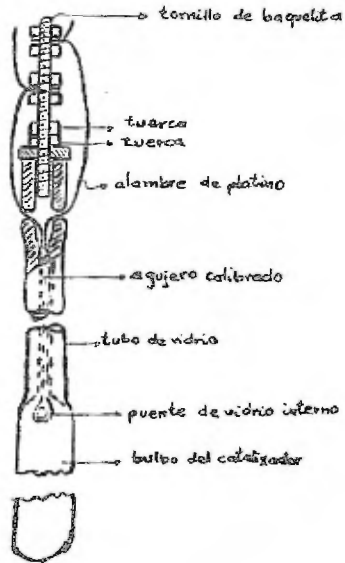


Fig. 4

Dilatómetro de mercurio

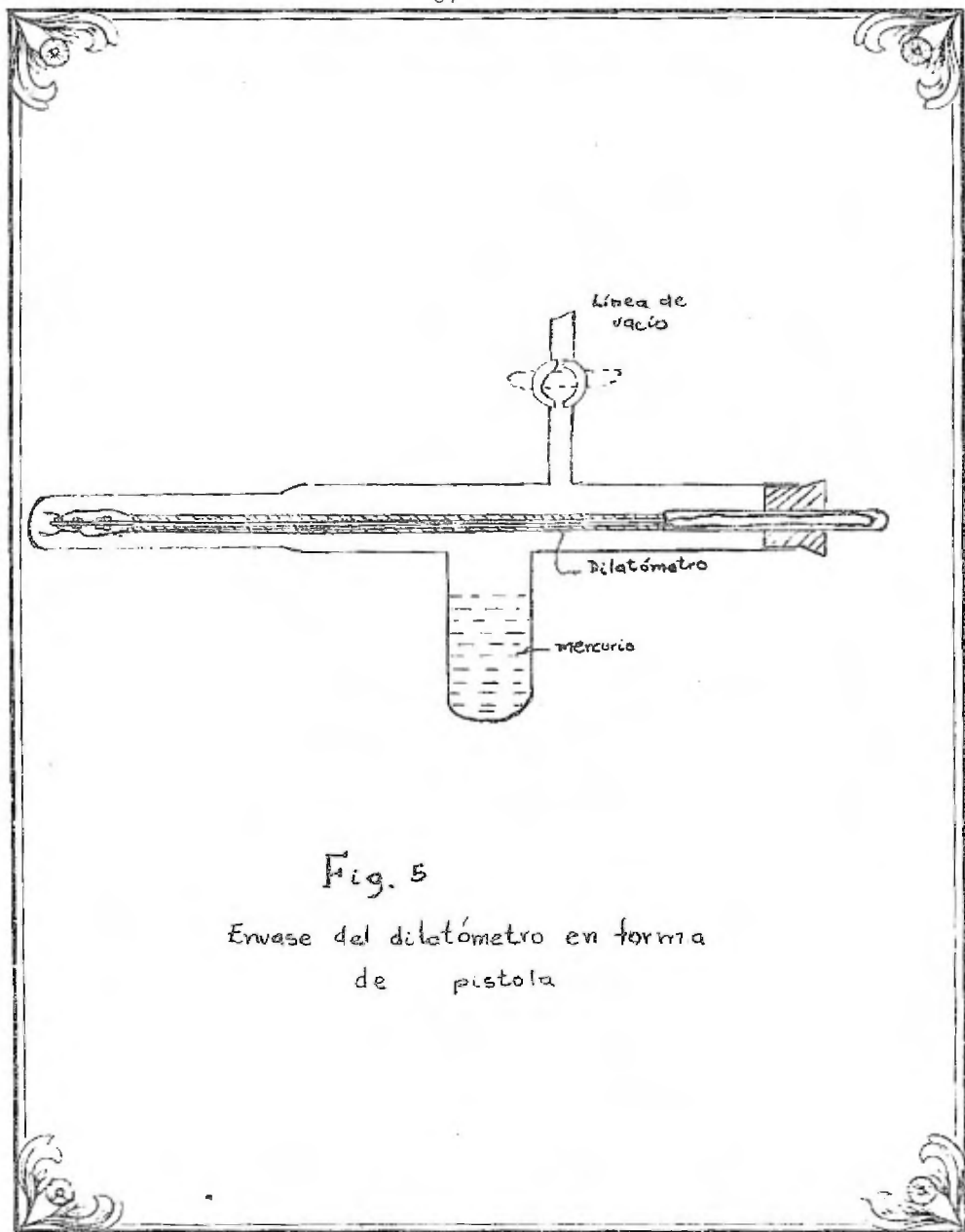


Fig. 5

Envase del dilatómetro en forma
de pistola

mano de combustible de inyección. Las lecturas se hacen directamente en el medidor del peso muerto. Las 2,000 lb. por pulg. cuadrada iniciales de presión de gas, hacen un colchón en la parte superior de la bomba que evita que el aceite de la bomba Bosch se riegue sobre la parte superior del dilatómetro a altas presiones y traiga -- consecuencias funestas al tubo capilar.

El porosímetro de mercurio es útil para investigar materiales porosos que tengan poros hasta de 100000 Å de radio. La pendiente de una gráfica de volumen de líquido adsorbido por el sólido contra la presión dará un valor de dv/dP a una presión particular. El volumen de todos los poros mayores que r está dado por:

$$v = \int_r^{\infty} \pi r^2 L(r) dr \quad (2-22)$$

entonces:

$$\frac{dv}{dr} = r^2 L(r) = v(r) \quad (2-23)$$

Utilizando la ecuación: $P = - \frac{2\pi\sigma \cos\theta}{r}$

donde:

P : es la presión necesaria para forzar el mercurio dentro de un capilar de radio r ;

$2\pi\sigma \cos\theta$: es la tensión superficial;

θ : el ángulo de contacto.

Resulta que la función de distribución de volumen es:

$$v(r) = \frac{dvdp}{dpdr} = - \frac{P}{r} \frac{dv}{dP} \quad (2-24)$$

Cuando el miembro derecho de la ecuación (2-24) es graficado contra r , la curva de distribución resultante da el volumen de poros para un valor dado del radio.

C A P I T U L O I I I

DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD
TERMICA.

DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA Y CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA.

La conductividad térmica de sólidos ha sido establecida experimentalmente, porque depende de muchos factores que son difíciles de medir o predecir. En sólidos porosos, por ejemplo, la conductividad térmica es fuertemente dependiente de la fracción de espacios vacíos, del tamaño de los poros y del fluido contenido en los poros. En materiales cristalinos la fase y el tamaño del cristal son importantes. En los sólidos amorfos el grado de orientación molecular tiene un considerable efecto (1,2)

En un lecho de partículas sólidas, a través de las cuales está pasando un fluido, el calor puede transferirse en la dirección radial por diferentes mecanismos. Aunque ha sido costumbre considerar que el lecho de partículas y el gas, puede ser reemplazados por un sólido hipotético, en el cual, la conducción es el único mecanismo de la transferencia térmica. La conductividad térmica de este sólido se ha llamado conductividad térmica efectiva, k_e . (3) (8)

Debido a los numerosos mecanismos de transferencia térmica en el lecho gas-sólido, k_e no es una conductividad térmica ordinaria, sino una propiedad del lecho que depende de un gran número de variables, tales como el caudal de gas, diámetro de la partícula, porosidad, conductividad térmica real del gas y de la fase sólida. Por esta razón, el método más lógico de correlacionar los datos de k_e (y desarrollar métodos de predicción) es -

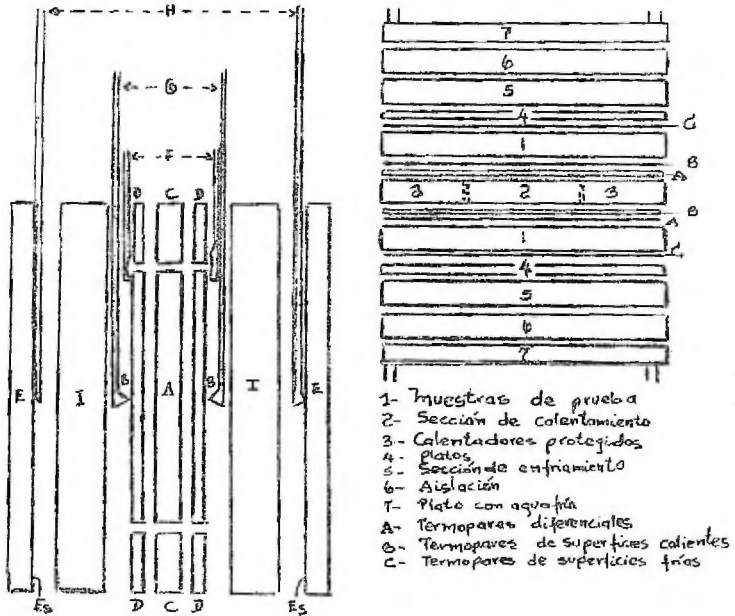
dividir k_e en contribuciones separadas, cada una de las cuales - corresponde a un mecanismo de transferencia térmica. (4)

En este trabajo se da más interés a la descripción de los equipos usados en las determinaciones de la conductividad térmica y de la conductividad térmica efectiva, más que al tratamiento de las ecuaciones que llevan al cálculo de ésta.

3.1.- DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA DE CATALIZADORES SOLIDOS POR MEDIO DE UN APARATO DE CONDUCTIVIDAD PROTEGIDO (5).

Este método es usado para materiales que tienen una conductancia no mayor de 10 Btu/hr.ft²°F (0.006 W/cm²°C).

En la figura 1 se muestran dos tipos de equipos que pueden ser empleados. En general los dos consisten de: una placa calefactora eléctrica, dos muestras de prueba idénticas a través de las cuales fluye el calor y dos camisas de agua con las cuales el calor se elimina. La temperatura en ambas caras de la muestra y a sus lados se mide por medio de termopares. Este aparato está provisto de un anillo protector, para asegurar que todo el calor medido que entra a las placas pase a través de las muestras con una pérdida despreciable por sus lados. Este anillo protector rodea el conjunto de prueba y consiste de un calentador auxiliar intercalado entre las porciones del material que se prueba. Mientras la corriente entra a la placa protectora, la entrada al calentador auxiliar se ajusta hasta que no haya di



- 1- Muestras de prueba
 - 2- Sección de calentamiento
 - 3- Calentadores protegidos
 - 4- Platos
 - 5- Sección de enfriamiento
 - 6- Aislación
 - 7- Plato con agua fría
- A- Termopares diferenciales
 B- Termopares de superficies calientes
 C- Termopares de superficies frías

- A- Calentador central
 B- Superficie central de los platos
 C- Calentador protegido
 D- Superficie protegida de los platos
 E- Unidades de enfriamiento
 Es- Unidades de enfriamiento de la superficie de los platos
 F- Termopares diferenciales
 G- Unidad de calentamiento de los termopares de superficie
 H- Unidad de enfriamiento de los termopares de superficie
 I- Muestras de prueba.

Fig. 1

ferencia de temperatura entre la muestra y los puntos adyacentes en el anillo protector. Las observaciones se hacen cuando la entrada de calor y las temperaturas en ambas caras de la muestra permanecen estables.

Ya que la mitad del gasto eléctrico medido fluye a través de cada muestra y la diferencia de temperaturas y dimensiones de la muestra se conocen, la conductividad térmica (k) se puede calcular directamente usando la ecuación siguiente:

$$Q = k \frac{A}{L} \Delta t \quad (3-1)$$

donde:

Q : cantidad de calor transmitido en un cierto intervalo de tiempo.

A : Area de flujo.

L : Grueso de la muestra.

Δt : Diferencia de temperatura.

Debido que las muestras son sólidos granulares, se les da forma de un disco delgado o de lámina por medio de su colocado en un estuche, hecho de láminas delgadas de un material plástico, o de papel secante, o papel de asbesto, el cual debe tener un espesor uniforme.

3.2.- DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA DE PASTILLAS DE CATALIZADORES. (6) (6a., 6b)

Las conductividades térmicas de pastillas hechas de partículas de alúmina fueron medidas como una función de la densidad de pastilla (fracción del volumen macropórico). Los datos fueron obtenidos bajo condiciones de vacío de 100°F a 300°F; y a 120 °F para los poros llenos con helio y con aire a 1 atmósfera de presión. Algunos resultados fueron obtenidos también para -- pastillas hechas de partículas de polvo de plata. De las mediciones de la distribución del tamaño de los poros, se observó, que la variación en la densidad de partículas tiene efectos casi -- solamente en el volumen macropórico.

Las conductividades térmicas a condiciones de vacío fueron ordinariamente bajas, aumentando ligeramente de 0.04 a 0.10 B.t.u./ (hr. ft.°F) con una disminución de la fracción del volumen macropórico. Los valores de k para pastillas llenas de gas fueron mayores que los resultados obtenidos en condiciones de -- vacío y mostraron el mismo aumento con la disminución de la fracción de volumen macropórico al vacío.

Equipo usado.

El equipo empleado consistía de: un recipiente para la muestra, un sistema de vacío, un baño de aceite a temperatura constante, un generador de radio frecuencia y un sistema para -- medir las temperaturas en el equipo. Un diagrama del aparato -- empleado se muestra en la fig. 2.

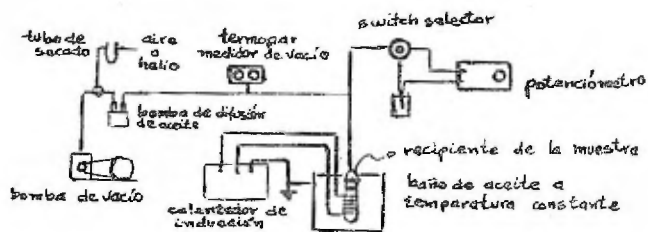


Fig. 2
Diagrama esquemático del equipo

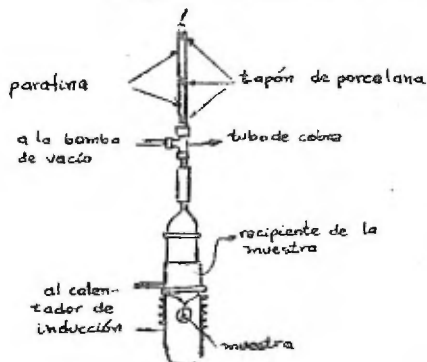


Fig. 3

Detalle del recipiente de la muestra.

El recipiente de la muestra fue hecho de vidrio, en el reci-piente estaba la muestra suspendida por los finales de un termpopar (fig. 3). Un oscilador de cristal de 400-kc-por seg. seguido de un amplificador de potencia r-f, fue usado como fuente de potencia. En operación la entrada al amplificador era cercana a 100 watts, lo cual producía una energía de entrada mayor de 1 -- Btu/hr. [(detalles de la construcción del sistema de calentamiento son dados (7)]. Las temperaturas en la muestra fueron medidas por medio de termopares de cobre-constantano.

Las pastillas fueron hechas en un molde, el cual producía pastillas hemisféricas de 0.1 pulg. de diámetro externo, con una cavidad hemisférica de 0.5 Pulg. de diámetro. Dos termopares fueron insertados en un agujero de 0.01 pulg. hecho en el centro -- del núcleo de acero, los cuales se ataron al exterior de la muestra por medio de un pegamento (Duco cemento), las terminales fueron pegadas a lo largo de la superficie para reducir los errores de conducción. El final de los termopares fue unido a las dos partes hemisféricas de la pastilla por medio de una resina epoxi. -- Para eliminar la resistencia por el contacto del final de acero -- del termopar y la pastilla, se aplicó una capa delgada de resina alrededor del núcleo de acero donde las partes hemisféricas de -- la pastilla fueron atadas. En operación, la muestra fue colocada en un sistema de vacío durante un tiempo considerable, para -- remover el agua adsorbida o otros gases. Las corridas fueron hechas incrementando los niveles de temperatura sin permitir que--

la muestra se enfriara entre las corridas. Las temperaturas fueron medidas después que un estado estable fue alcanzado. Para las corridas hechas con gas el procedimiento fue el mismo, excepto que una pantalla de arena lavada fue colocada alrededor de la muestra para eliminar corrientes de convección.

3.3- DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA DE SOLIDOS GRANULARES A TRAVES DE LOS CUALES FLUYEN GASES. (2) (8a)

Extensivos datos, obtenidos en el enfriamiento del aire que fluye hacia abajo a través de lechos de sólidos granulares enfriados radialmente, fueron analizados por medio de las ecuaciones clásicas para la transferencia inestable del calor por conducción, y los resultados fueron interpretados como conductividades térmicas efectivas de los lechos granulares.

Los sólidos investigados incluyeron 5 tamaños de cilindros de Celite y dos tamaños de pastillas esféricas de Celite. La velocidad del flujo cubrió un rango de 50 veces en velocidad de masa, de 75 a 3700 lb./hr (pie²) y las temperaturas iniciales del aire fueron variadas de 75 a 800 °F. La temperatura de la mezcla del aire de salida fue medida. El enfriamiento del agua alrededor del tubo se mantuvo alrededor de 60°F. Estudios intensivos de dos tamaños de lechos cilíndricos fueron hechos y algunos datos de otros dos tamaños fueron recolectados. Las dimensiones del lecho variaban de 3.75 pulg. de diámetro y 12.5 pulg. de largo a 13.75-pulg. de diámetro y 6.43 pulg. de largo.

Una correlación generalizada para los datos de conductividad efectiva fue desarrollada y puede escribirse así.

$$\frac{K_e}{C_{pm} \mu_m} = \frac{3.7}{F_e} (R_p)^{1/3} \quad (3-2)$$

donde:

k_e es la conductividad térmica efectiva;

C_{pm} la capacidad calorífica a la temperatura t_m ;

μ_m es la viscosidad del gas a la temperatura t_m (lb/pie-hr)

F_e es la fracción de espacios vacíos en el lecho granular;

R_p el número de Reynolds modificado ($\sqrt{v_o} \rho / \mu_m$)

Las conductividades para el sistema aire-Celite variaban - de 0.30 a 2.30 Btu/(hr) (pie²) (°F/pie) en el rango de las varia--- bles estudiadas. Estos valores son de 20 a 100 veces de los del--- fluido en el estado estático y de 2 a 15 veces tan grandes como - los del sólido mismo.

Equipo.

El equipo usado en el trabajo se muestra esquemáticamente en la figura 4. Detalles de la entrada y la salida de los adapta--- dores para los intercambiadores de calor se muestran en las figu--- ras 5a y 5b.

El flujo de aire comprimido baja a una corriente de pre--- sión controlada automáticamente y es medido por el paso a través de un orificio crítico apropiado, que ha sido calibrado cuidada--- samente contra un gasómetro, usando una presión de vapor de a



Fig. 5a

Mitad de la sección isométrica de la parte de arriba del adaptador. Muestra los protectores de radiación y la localización de los termopares.

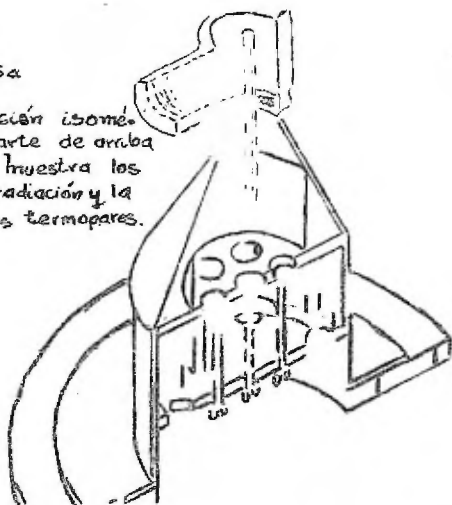


Fig. 5b

Mitad de la sección isométrica del fondo del adaptador. Muestra la rectitud de las veletas, el aparato de mezclado, y la localización de los termopares.

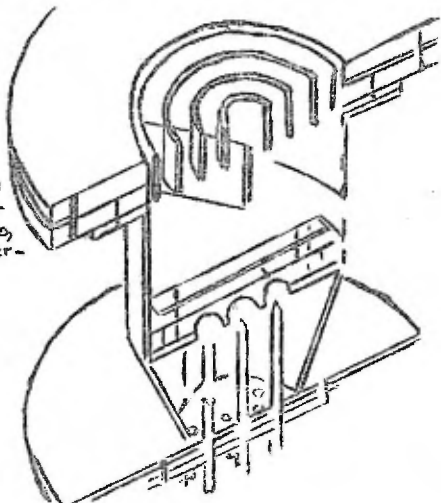


Fig. 5

te, que sirve como líquido sellador.

Para calentar la corriente de aire que va al lecho empacado, se emplean dos calentadores eléctricos. Por lo general, el flujo al calentador más grande se ajusta un poco menos de lo requerido por los requisitos, y el calentador más pequeño controlado automáticamente se usó, para llevar a cabo el resto de la tarea. El controlador de temperatura es un Wheelco Capacitrol, provisto de una unidad auxiliar Claud S. Gordon Xactline para aumentar su sensibilidad, el control es siempre del orden de $\pm 1/10$ °F. Para indicar cuando un estado estable es alcanzado, la fuerza -- electromotriz de seis termopares uniformemente espaciados, conectados en paralelo y situados en la corriente de aire efluente, -- es registrada continuamente.

El intercambiador de calor enchaquetado que contiene el material granular, es provisto con adaptadores en cada extremo. -- El flujo del aire fue siempre para abajo. Los adaptadores consisten de secciones cónicas de tres pulgadas de largo, las cuales -- incrementan el diámetro interno de 1 pulg. a 3.75 pulg., seguidas de una sección cilíndrica, de tres pulg. de largo con un diámetro de 3.75 pulg., con un borde al final. Este borde se aseguró a otro borde pegado al intercambiador cilíndrico enchaquetado en el cual están las pastillas. Las superficies exteriores de los -- adaptadores son aisladas. Antes de entrar al lecho granular el -- aire pasa a través de dos perforaciones de 1/4 pulg. Los platos -- de tránsito ocupan la sección transversal de flujo. Las perfora-

ciones en la parte superior del plato consisten de siete huecos de 1/4 pulg. de diámetro simétricamente colocados, bajo cada uno de los cuales, están situadas las uniones de los termopares de aluminio cromado de calibre No. 28 R&S. Los siete termopares se guardan en pequeños aisladores refractarios, en los cuales los extremos finales se fijan en el segundo plato de tránsito. El plato más bajo está provisto con numerosos huecos de 0.5 pulg. para permitir el libre acceso del flujo de aire. Este arreglo se usó para obtener flujo uniforme y distribución de temperatura uniforme, lo cual es importante para lechos pequeños (9). Detalles de los adaptadores superiores se muestran en la figura 5a. Los finales de los termopares se llevaron por detrás y para arriba a través de los platos de tránsito y sacados a través del sello en la parte superior del adaptador. Los finales, de las seis uniones de los termopares colocados bajo el círculo de los orificios, son arreglados en un circuito en paralelo. El promedio de las temperaturas de entrada y de salida del aire es computado como un séptimo de la suma de las temperaturas indicadas por el termopar individual colocado concéntricamente, y seis veces la de los seis termopares paralelos.

En vista del hecho, que los finales de los termopares paralelos eran de una longitud igual, y por lo tanto de igual conductancia, este procedimiento es adecuado (10). Para reducir el error de radiación, tres protectores cilíndricos concéntricos de papel de aluminio contra radiación, espaciados a un octavo de ---

pulg., se colocaron alrededor del ensamble del termopar entre los platos de tránsito. Un protector cilíndrico individual se montó en la parte superior de los platos de tránsito rodeando los orificios y extendiéndose para arriba como 1.5 pulg.

Las veinte pantallas de cedazo, por medio de las cuales las pastillas se sostienen, son soldadas en su periferia al final del intercambiador. Después de la parte de abajo de la pantalla está un juego de cuatro cilindros concéntricos de 1 pulg. de largo (fig. 5b), los cuales sirven para poner orden en el mezclado que puede venir de la influencia de las veletas, el propósito del cual es impedir el flujo patrón en la porción baja del lecho granular.

El mezclado del gas efluente para asegurar un promedio correcto de la temperatura de salida se obtiene, al pasar el gas sucesivamente, a través de 20 pantallas de cedazo, alrededor de la periferia de una placa de desviación circular y a través de dos orificios sucesivos de los platos. Bajo el segundo orificio de los platos, los siete termopares usados para medir la temperatura del aire efluente, están localizados.

Cuatro intercambiadores de calor forrados de una capa delgada de bronce (1/16 pulg). fácilmente intercambiables son usados en esta investigación. Puesto que estos cambiadores de calor están completamente llenos de pastillas, estas dimensiones son también las dimensiones de los lechos de las pastillas como se muestra en la tabla A.

TABLA A

Diámetro (pulg.)	Longitud (pulg.)
3.75	12.5
3.75	6.46
2.37	6.46
1.37	6.43

En el espacio anular de 0.25 pulg. que envuelve el cilindro interior, un tubo de cobre es arrollado en espiral con una inclinación de 1 pulg. y se solda a la pared interior, esto asegura un camino definitivo para el flujo de agua entre esta tubería, efectuado a una alta velocidad de transferencia de calor, por lo que resulta una resistencia térmica insignificante para esta superficie.

El contenido de agua en el aire que entra, es medido por medio de un bulbo psicrométrico y las humedades (11-12) son determinadas por correcciones en la presión. Las presiones antes de llegar a los orificios críticos son medidas con un medidor de presión tipo tubo Bourdon, calibrado previamente contra un examinador de peso -- muerto. Los datos de viscosidad para aire seco y vapor de agua, son tomados de las Tablas Críticas Internacionales (13,14,15) y las viscosidades de las mezclas de aire-vapor de agua son computadas asumiendo una fluidez aditiva.

Las dimensiones de los cilindros de Celite (tabla B) se obtuvieron midiendo, con un micrómetro, 200 pastillas seleccionadas al azar. El volumen vacío se calculó como la diferencia entre el volumen total y el volumen calculado por medio del cómputo de las pasti

llas que ocupan un volumen conocido. El volumen total se determinó en un recipiente, de tamaño suficiente, para clarificar los efectos de pared insignificantes. El recipiente se carga por la adición de unas pocas pastillas y permitiendo que estas se vayan al fondo antes de hacer nuevas adiciones. Un procedimiento un poco similar se usó en el llenado de los cambiadores de calor.

El volumen de las pastillas y el espacio vacío fueron determinados por el desplazamiento del agua, de un número de pastillas remojadas cuidadosamente. El promedio del volumen esférico y el diámetro fueron determinados del volumen de agua desplazada y del número de pastillas.

TABLA B

Tamaño (pulg.)	Forma	Diámet. (pies)	Altura (pies)	Area, ap. pie ² /past.	%Vol. vacío.	Dens. Aparen.
3/8 x 1/2	Cilíndrica	.0320	.0402	.00565	39.5
3/8	Cilíndrica	.0319	.0283	.00444	36.1	33.1
1/4	Cilíndrica	.0214	.0234	.00231	34.2	38.2
3/16	Cilíndrica	.0159	.0141	.00110	43.6
1/8	Cilíndrica	.0103	.0103	.00050	37.5	38.2
1/16	Esférica	.0075000177	41.5
1/8	Esférica	.0100000314	41.6

Un análisis de material seco natural (silicato opalio amorfo de origen diatomáceo) es el siguiente:

	%
Agua combinada.....	4.0
SiO ₂	88.0
Al ₂ O ₃	4.0
Fe ₂ O ₃	1.4
Na ₂ O + K ₂ O.....	1.5
CaO + MgO.....	1.0

Este material es calcinado y el producto final contiene cerca de 86.9 % de SiO_2 .

Después que el registrador muestra constante la temperatura de salida del aire por lo menos durante 20 min., los datos necesarios son registrados.

3.4- DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA EN SISTEMAS-GAS-SOLIDO (16).

En un reactor de 2 pulg. fueron medidas las temperaturas para el sólido y el gas, punto por punto. El reactor fue empacado con cilindros de alúmina de 0.125 pulg. y a través de el se pasaba aire caliente a velocidades de masa de 150 a 500 lb/(hr) (pie^2).

La temperatura del aire de entrada se mantuvo a 400°C y la pared del reactor se mantuvo a 100°C por medio de una camisa de agua hirviendo. Las mediciones se hicieron en siete puntos a través del diámetro del reactor y a gruesos de lecho de 2, 4, 6 y 8 pulg. Las temperaturas del gas y del sólido eran idénticas aún cerca del centro del tubo. Esto, combinado con el hecho de que la temperatura variaba considerablemente con la velocidad de masa, indicaba que la transferencia de calor radial en un lecho empacado, bajo las condiciones de trabajo, dependía principalmente de las características del gas más bien que de las pastillas sólidas. Las conductividades térmicas efectivas computadas de las mediciones de temperatura estaban en un rango de 0.1 a 0.4 Btu/(hr) (pie) ($^\circ\text{F}$). El aumento en el valor de la conductividad térmica efectiva sobre el valor de la conductividad en condiciones estáticas, fue directamente proporcional a la velocidad-

de masa de flujo de gas.

Equipo usado.

El equipo fue diseñado para medir las temperaturas del gas y del sólido en suficientes puntos de reactor, para así evaluar los gradientes radiales y longitudinales de temperatura.

Un diagrama de flujo del equipo en su totalidad se muestra en la figura 6. El aire fue filtrado y secado con sílica gel 1, se midió su velocidad a través de un rotámetro 2, se calentó en un horno de gas 3, y se pasó por un precalentador 4, el cual estaba sumergido en un baño a temperatura constante 5. El aire entonces entró en el reactor integral 6, que consistía de un tubo de acero inoxidable de 2 pulg. de diámetro interior y 38 pulg. de largo, el cual estaba conectado en forma vertical al tubo extendido fuera del baño, 5. -- Las mediciones de la temperatura fueron hechas dentro del reactor integral. Para obtener gradientes de temperatura radial significantes, en el centro de la corriente de gas que entraba al reactor se mantuvo una temperatura de 400°C en todas las corridas, y en la superficie de la pared exterior del reactor se mantuvo aproximadamente una temperatura de 100°C por medio de una camisa, 7, conteniendo -- agua hirviendo.

Los detalles del reactor integral, 6, se muestran en la figura 7. Catorce termopares calibrados hechos de aluminio-cromo, aislados con fibra de vidrio, fueron colocados en tubos de acero inoxidable con un diámetro interno de 0.125 pulg. y se insertaron por la parte superior del reactor. El método de inserción se muestra en la

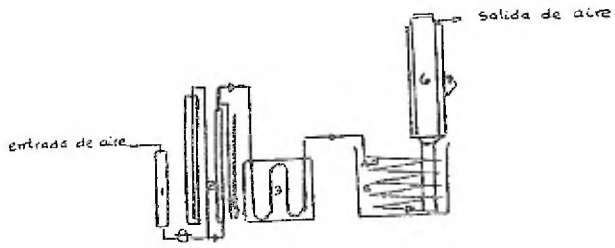


Fig. 6
Diagrama del equipo

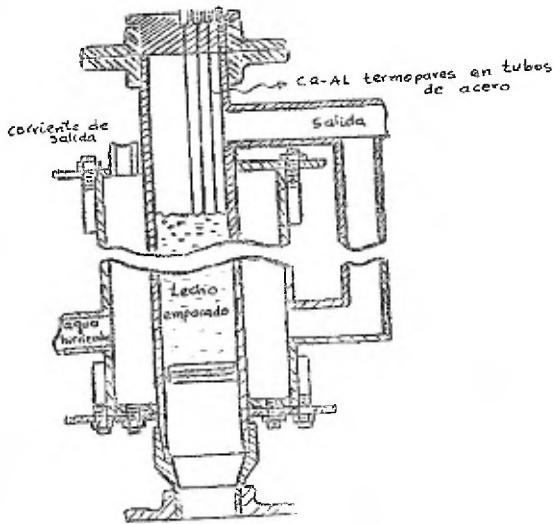


Fig 7
Reactor integral

fig. 7 donde cuatro termopares son mostrados. Siete uniones desnudas fueron usadas para medir las temperaturas del gas y siete para medir las temperaturas del sólido. Ambos juegos de uniones estaban en un plano horizontal simple, colocado a través del diámetro del reactor como se muestra en la fig. 8. La aislación de fibra de vidrio y la protección de los tubos se extienden 0.125 pulg. de las uniones desnudas.

3.5- DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA POR MEDIO DEL CALCULO DE GRADIENTES DE TEMPERATURA EN CORRIENTES DE GAS QUE FLUYEN A TRAVES DE LECHOS GRANULARES FIJOS. (17)

Una investigación experimental fue hecha, de gradientes de temperatura en corrientes de aire que se calentaban, mientras fluyeran a través de un cilindro empacado con sólidos granulares. De la medición de los gradientes de temperatura, valores de punto, de la así llamada conductividad térmica efectiva, k_e , fueron determinados para varios grosores de lecho y posiciones radiales, para un rango de velocidades de masa de 175 lb/(hr) (pie²) a 1215 lb/(hr) (pie²), y para tres diferentes tamaños de partículas. Los resultados indican que en el rango de las variables estudiadas, k_e , es una función lineal de la masa velocidad y del tamaño de partícula del empaque. Una correlación para k_e , fue la siguiente:

$$k_e = 0.18 + 0.00098G \sqrt{ap/\mu_m} \quad (3-3)$$

donde:

k_e es la conductividad térmica efectiva bajo las condiciones de flujo;

G es la masa velocidad (lb/(hr) (pie²));

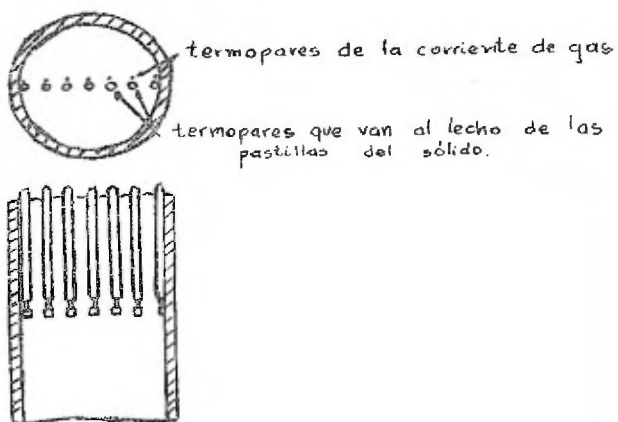


Fig. 8

Posición de los termopares en el reactor integral

ap es el área superficial de las partículas del empaque, --
(pies cuadrados).

μ_m promedio aritmético de las viscosidades del gas a la en-
trada y a la salida (lb/(hr) (pie)).

Equipo experimental.

Se decidió que el modo más conveniente para determinar los -
valores puntuales de k_e , sería midiendo los gradientes de temperatu-
ra radial y longitudinal en el flujo de aire a través del lecho em-
pacado, el cual opera como un cambiador de calor en estado estable.
Un aparato del tipo de un cambiador empacado se usó para este propó-
sito.

La figura 9 muestra un diagrama esquemático del equipo experi-
mental.

El aparato principal consistía de una camisa de vapor y un -
tubo de 5 pulg. de diámetro sostenido verticalmente sobre un marco;
el tubo fue provisto de un soporte empacado y removible en el fondo.
Un ventilador de tipo centrífuga junto con los tubos apropiados, se
usó para forzar aire para arriba a través del lecho. Un arreglo pa-
ra medir el flujo de gas y para enfriar los serpentines que contro-
lan la temperatura del aire que entra, fue instalado entre el venti-
lador y la entrada del tubo empacado.

La camisa del tubo se construyó de un tubo estándar. Los bor-
des a los extremos se construyeron de tal manera que el tubo inte-
rior podía ser removido, para permitir el uso de un tubo de diáme-
tro muy pequeño. Un tapón de presión se colocó en el fondo del ci-

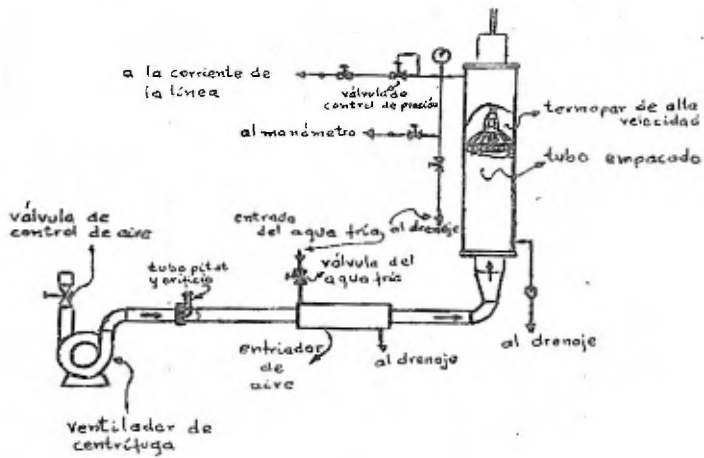


Fig. 9

lindro de modo que la caída de presión a través del lecho granular pudiera ser medida. Unas conexiones de vapor fueron pegadas a la - camisa que envolvía el tubo empacado.

Al fondo del tubo de 5 pulg. se pegó un soporte empacado, es te soporte estaba hecho de gaza de alambre de 10 mallas y colocado en una armazón de lámina de metal de calibre 16. Las tiras de la lá mina de metal de la armazón se colocaron en el borde, de manera que pusieran poca resistencia al flujo de gas y al mismo tiempo procu- rar un soporte rígido para la gaza de alambre. El soporte empacado- podía ser removido cuando el empaque en el fondo del tubo lo necesi tara.

El ventilador que se usó para medir aire en el equipo fue un Hoffman de tipo centrífuga de varias etapas, capaz de suministrar - 150 piés cúbicos/min. a una presión p de 3 lb/pulg. cuadradas medi- daa condiciones estándar (32°F y 1 atm.). En el interior del venti- lador se colocó una compuerta de explosión para controlar el flujo- de aire. El aire del ventilador pasó a un equipo medidor de aire a- través de un tubo estándar de 2.5 pulg. El equipo medidor de aire - consistía de un orificio con borde afilado y un tubo Pitot en el -- centro del orificio. El tapón de presión estático para el tubo Pitot fue colocado en la cara de la corriente del plato del orificio. La- temperatura en el orificio fue medida por medio de un termopar colo cado para arriba de la corriente del plato del orificio.

Después de salir del equipo de medición, el aire pasó por -- tres serpentines de enfriamiento hechos de tubo de cobre de 0.25 -- pulg. Durante los exámenes del equipo se encontró que el ventilador

requería varias horas para llegar a una temperatura de operación estable. Por un control cuidadoso de la velocidad del flujo de agua - de enfriamiento, las variaciones en la temperatura del aire fueron-reducidas a menos de un grado.

La sección de enfriamiento de los tubos se conectó al cambiador de calor empacado por medio de una sección removible del tubo - de metal laminado. Un termopar de alta velocidad se colocó al final de esta sección para medir la temperatura del aire justamente antes de que entre al cambiador de calor.

La presión de calor de la camisa del tubo fue controlada - - usando una válvula estándar de reducción de presión, y fue determinada por medio de un manómetro de mercurio.

Los gradientes de temperatura en el lecho se midieron por medio de termopares de alta velocidad. Los alambres de los termopares fueron llevados a un switch múltiple de contacto rotatorio, de manera que los termopares individuales pudieran ser conectados rápidamente a un potenciómetro de precisión. Los dos alambres de cada termopar fueron separados para que el peligro de lecturas erróneas debido a los corto-circuitos fuera minimizados.

Los termopares fueron hechos de alambre de cobre calibre 26.

Las corridas se hicieron a temperatura ambiental para asegurar un mejor ajuste en las determinaciones.

3.6- CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA DE LECHOS GRANULARES A PARTIR DE NOMOGRAMAS. (18).

En condiciones de estado estable, el calor pasa a través de-

sistemas de lechos estacionarios de partículas sólidas por: 1) Conducción a través de los sólidos e intersticios de gas; 2) radia- - ción entre las superficies de las partículas sólidas y 3) convec- - ción y conducción a través de los intersticios. Pero la mayor parte del calor es transferido por conducción a través de los sólidos- y gases.

En la mayoría de los lechos estacionarios, el porcentaje de espacios vacíos es 35-45 %, para este rango de espacios vacíos la- conductividad térmica del lecho es satisfactoriamente representada por la expresión:

$$K/Kg = 1.72 (Ks/Kg)^{0.26} \quad (3-4)$$

donde:

K es la conductividad térmica efectiva a través del lecho- en Btu/hr, pie², °F/pie;

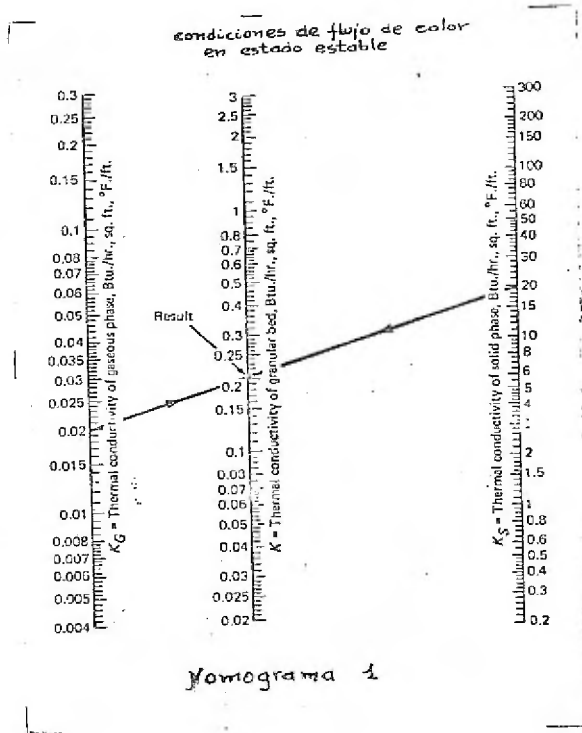
g representa el gas en los intersticios;

s denota las partículas sólidas.

Dados los valores de Kg y Ks, la fórmula anterior puede ser calculada por medio del nomograma 1.

Ejemplo:

Cuál será la conductividad térmica del lecho granular esta- cionario con 40% de espacios vacíos, cuando la conductividad térmi- ca de los sólidos es 20 Btu/hr, pie², °F y la del gas 0.02? Res- - puesta: 0.207 Btu/hr, pie², °F/pie, como se muestra en el nomograma.



C O N C L U S I O N E S

C O N C L U S I O N E S

1.- Mucha atención se ha dedicado a la caracterización de ca
ta
lizadores sólidos. Muchos son los investigadores que se han aboca
do al estudio de las características de los catalizadores y bastan
te es la información existente.

2.- Muy variados son los métodos que se encuentran para la -
determinación de las características de los catalizadores sólidos y
toca al investigador el seleccionar los métodos más convenientes da
da las condiciones de trabajo. Hay métodos de alta precisión que se
usan en investigación profunda y otros son usados cuando la preci
sión requerida no es tan estricta. Por ejemplo el uso de un porosí
metro será para trabajos donde se exige gran precisión.

3.- Los métodos para determinar la textura porosa y el área
superficial son métodos que caen dentro de la investigación propia
de la catálisis.

4.- Los métodos para determinar la conductividad térmica son
métodos generales que se aplican a todos los sólidos y tienen un --
uso industrial relativo.

5.- Para la determinación del área superficial de catalizado
res, uno de los métodos más presiso y de mayor empleo es el método
BET. Este método es el que se usa generalmente como referencia para
la comparación con otros métodos que determinan el área superficial
de catalizadores sólidos.

6.- Para determinaciones rápidas de la textura porosa y del
área superficial pueden emplearse los métodos por rayos X y los mé-

todos ópticos.

7.- Para determinar la conductividad térmica de partículas sólidas no existen modelos teóricos sino ha sido determinada experimentalmente.

8.- Para la determinación de la conductividad térmica de sólidos metálicos el método (3-1) da resultados precisos y es uno de los más usados.

9.- Los métodos para determinar el área superficial de catalizadores sólidos expuestos en este trabajo, tienen su fundamento teórico en diferentes principios. Por ejemplo: los métodos de adsorción tienen su fundamento en la ley de Henry, los de permeabilidad en la ecuación de Poiseuille, los de rayos X en las leyes de dispersión de la luz, etc.

10.- Igualmente que los métodos para determinar el área superficial, los métodos tratados en este trabajo para la determinación de la textura porosa de catalizadores sólidos tienen su fundamento teórico en diversos principios.

11.- Distintamente que los métodos para determinar el área superficial y la textura porosa, los métodos para determinar la conductividad térmica en partículas sólidas expuestos en este trabajo tienen su fundamento teórico en la ecuación de Fourier.

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

BIBLIOGRAFIA GENERAL

- 1.- Charles N. Satterfield, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 61 No. 6, June 1969.
- 2.- Homer J. Hall, Ind. and Eng. Chem., Vol. 62, No. 3, March 1970.
- 3.- Anderson, R.B., "Experimental Methods in Catalytic Research", Academic Press, New York and London, 1968.
- 4.- Thomas, Thomas; Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, 1967.
- 5.- Paul H. Emmett, "Catalysis", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954. Vol. I y II.
- 6.- Gordon R. Youngquist, Ind. and Eng. Chem., Vol. 62 No.8, agosto, 1970.
- 7.- J.M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", McGraw - Hill, 1971.
- 8.- Charles N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M.I.T. Press 1969.

BIBLIOGRAFIA CAP. I

- 1.- S. Brunauer, P.H. Emmett, Edward Teller. Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, 1938, page 309.
- 2.- Cannon, W. A., Nature 197, 1000 (1963).
- 3.- Hansen, N., Vakuu-Tech. 11,70 (1962).
- 4.- P. Chenebault and A. Schürenkämper, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 69, Number 7 (1965).
- 5.- Dietz, V. R., Natl. Bur. Std. (U.S.), Tech. Rept. 73(1965).
- 6.- Innes, W. B., Anal. Chem. 23,759 (1951).
- 7.- Lange, K. R., J. Colloid Sci. 18,65 (1963).
- 8.- Ballou, E. V., Doolin, O.K., Anal. Chem. 32,532 (1960).
- 9.- Ballou, E. V., and Barth, R.T., Advan. Chem. Ser. 33,133 (1961).
- 10.- Hansen, N., and Littman, W., Z. Instrumentenk. 71,153 (1963).
- 11.- Nelson, F. M., and Eggertson, F. T., Anal. Chem. 30,1387 (1958).
- 12.- Johnne, R., and Severin, D., Chem.- Ing. Techn. 1,57 (1965).
- 13.- Tuul, J., and Innes, W., Anal. Chem. 34,818 (1962).
- 14.- Grant, R. J., and Manes, M., Ind. Eng. Chem., Fundamentals - - 3,221 (1964).
- 15.- Haynes, J. M., J. Phys. Chem. 66,182 (1962).
- 16.- Rhodin, J. N., Jr., J. Am Chem. Soc. 72,4343 (1950).
- 17.- Rhodin, J. N., Jr., Advan. Catalysis 5,39 (1953).
- 18.- S.p. Wolsky and E.J. Zdanuk, Vacuum Microbalance Techniques", - Vol. 1, p. 35 Plenum Press, New York (1961).
- 19.- E.A. Gulbransen, Adv. Catalysis 5,120 (1953).
- 20.- A.W. Czanderna and J. M. Honig, Analyt. Chem. 26,1206 (1957).
- 21.- J.W. McBain and A.M. Baker, J. Am. chem. Soc. 48,690 (1926).

- 22.- Benton, A.F., J. Am. Chem. Soc. 48,1850 (1926).
- 23.- Emmett, P.H., and Brunauer, S., J. Am. Chem. Soc. 56,35 (1943).
- 24.- Spenadel, L., and Boudart, M., J. Phys. Chem. 64,204 (1960).
- 25.- Adler, S.F., and Keavney, J.J., J. Phys. Chem. 64,208 (1960).
- 26.- Boroskov, G., and Karnaukhov, A., Zh. Fiz. Khim. 26,1814 (1952)
- 27.- Adams, C., Benesi, H., Curtis, R., and Meisenheimer, R., J. Catalysis 1,336 (1962).
- 28.- Teichner, S., Marcellini, R.P., and Rue, P., Advan. Catalysis - 9,458 (1956).
- 29.- Hill, F.N., and Selwood, P.W., J. Am. Chem. Soc. 71,2522 (1949).
- 30.- Anderson R.B., Hall, W.K., and Hofer, L.J.E., J. Am. Chem. Soc. 70,2465 (1948).
- 31.- Schuit, G., and van Reijen, L., Advan. Catalysis 10,242 (1958).
- 32.- De Boer, J. H., Fortuin, J.M., Lippens, B.C., and Meijs, W., J. Catalysis 2,1 (1963).
- 33.- Scholten, J., and Van Montfoort, A., J. Catalysis 1,85 (1963).
- 34.- De Rosset, A.J., Finstrom, C., and Adams, C., J. Catalysis - - 1,235 (1962).
- 35.- Clark, A., Holm, V., and Blackburn, D., J. Catalysis 1,244 - - (1962).
- 36.- Bridges, J., McIver, D., and Tobin, H., Actes 2nd Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960, p. 2161. Editions Technip. Paris, 1961.
- 37.- Poole, C.P., Jr., Kehl, W.L., and McIver, D.S., J. Catalysis - 1,407 (1962).
- 38.- Kholyavenko, R.M., and Rubanik, M. Ya., Chem. Abstr. 61,6424 - (1964).
- 39.- Elkin, P.E., Schull, C.G., and Roes, L.C., Ind. Eng. Chem. - - 37,327 (1945).
- 40.- Van Nordstrand, R.A., and Hack, K.M., Catalysis 1,65 (1954).

- 41.- Watt, L.M., and Milligan, W.O., J. Phys. Chem. 57,883 (1953).
- 42.- Olert, L.G., Zh. Prikl. Khim. 37,457 (1964).
- 43.- Botty, M.C., Davies, M.C., and Felton, C.D., Anal. Chem. 36,173R (1964).
- 44.- Anderson, J.R., Baker, B.G., and Sanders, J.V., J. Catalysis -- 1,443 (1962).
- 45.- Ponsolle, L., Nucleus (Paris) 5,262 (1964); Chem. Abstr.62,11189d (1965).
- 46.- Hahn, O., and Mueller, O., Z. Elektrochem. 29,189 (1923).
- 47.- Kurbatov, J.D., J. Phys. Chem. 45,851 (1941).
- 48.- Brunauer, S., "Adsorption of gases and Vapors", Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1943.
- 49.- Landspersky, H. J. Chem. Phys. 11,94 (1943).
- 50.- Lieser, K.H., and Hild, W., Z. Anorg. Chem. 320,117 - -- (1963).
- 51.- Imre, L., and Nagy, J., Kolloid-Z. 183,134 (1962).
- 52.- Chenebault, P., J. Phys. Chem. 69,2300 (1965).
- 53.- Clarke, J.T., J. Phys. Chem. 68,884 (1964).
- 54.- Kivel, J., Albers, F.C., Olsen, D., and Johnson, R., J. Phys. - Chem. 67,1235 (1963).
- 55.- Carman, P.C., J. Soc. Chem. Ind., 57,225T (1938); 58,1T (1939).
- 56.- Carman, P.C., Trans. Inst. Chem. Engr., 15,150 (1937).
- 57.- Carman, P.C., Symposium on New Methods for Particle Size Determinations In Subsieve Range, Am. Soc. Testing Materials, p. - - 24,1941.
- 58.- Lea, F.M., and Nures, R.W., J. Chem. Ind., 58,277 (1939).
- 59.- Blaine, R.L., A.S.T.M. Bulletin No. 108, p. 17, Jna. 1941.
- 60.- Schwertz, F.A., J. Applied Phys., 20,1070 (1949).
- 61.- Kraus, G., Ross, J.W., and Girifalco, L.A., J. Phys. Chem., - - 57,330 (1953).

- 62.- Kraus, G., and Ross, J.W., *J. Phys. Chem.*, 57,334 (1953).
- 63.- Barrer, R.M., and Grove, D.M., *Trans. Faraday Soc.* 47,826 (1951).
- 64.- Bowden, F.P., and Rideal, E.K., *Proc. Roy. Soc.*, 120A,63 (1928).
- 65.- Bowden, F.P., *Proc. Roy. Soc.*, 125A,446 (1929).
- 66.- Pfund, A.H., *J. Optical Soc. Am.*, 24,143 (1943); 29,10 (1939).
- 67.- Gamble, D.L., and Barnett, C.E., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, - 9,310 (1937).
- 68.- Skinner, D.G., and Boas-Traube, S.,C.A., 41,2960 (1947).
- 69.- Rose, H.E., and Lloyd, H.B., *J. Soc. Chem. Ind.*, 65,52 (1946).
- 70.- Stutz, C.F.A., *J. Franklin Inst.* 310,67 (1930).
- 71.- Sharratt, E., Van Someren, E.H.S., and Rollason, E.C., *J. Soc.-Chem. Ind.*, 64,73 (1945).
- 72.- Balma-Perrier, F., and Darmois, E., *Compt. rend.*, 224,1562 (1947)
- 73.- Barnes, E.F., *Soil Sci.*, 63,285 (1947).
- 74.- Schmidt, O., *Z. physik. Chem.* 118A,236 (1925).
- 75.- Wolff, H.,*Z. angew. Chem.*, 35,138 (1922).
- 76.- Durau, F.,*Z. Physik.*, 38,419 (1926).
- 77.- Schwab, Georg-Maria, and Rudolph, L., *A. physik: Chem.*, 12B,427 (1931).
- 78.- Pines, H., and Csiesery, S.M., *J. Catalysis* 1,313 (1962).
- 79.- Emmett, P.H., *Catalysis* 1,31 (1954).
- 80.- King, C.V., "Surface Chemistry of Metals and Semiconductors", - p. 356. Wiley, New York, 1960.
- 81.- Lippens, B.C., and De Boer, J.H., *J. Catalysis* 3,44 (1964).
- 82.- Palmer, W.G., and Clark, R.E., *Proc. Roy. Soc.* A49,360 (1935).
- 83.- Ashley, D.D., and Innes, W.B., *Proc. Am. Petrol. Inst.*, Sect. - III 27,9 (1947).

- 84.- Constable, F.H., Proc. Roy. Soc., A119,196 (1928).
- 85.- Hauffe, E., "Surface Chemistry of Metals and Conductors", p. - 439 (Wiley, New York, 1960).
- 86.- Numinco, "Bulletin on The Air Displacement Porometer, Model -- MIC 302 Monroeville Pennsylvania, 1965.
- 87.- Harkins, W.D., and Gans, D.M., J. Phys. Chem. 36,86 (1932).
- 88.- American Instrument Co., "Bulletin on the Sor-BET", Silver - - Springs, Mary land, 1965.
- 89.- Dietz, V.R., Natl. Bur. Std. (U.S.), Tech. Rept. 73 (1965).
- 90.- American Instrument Co., "Bulletin on the Adsorptomat", Silver Sprins Maryland 1965.
- 91.- Fisher Scientific Co., "strohlein Area Meter Literature, "Pittsbuergh Pennsylvania, 1965.
- 92.- Gall, L., AM R. Angew., Mess. Regeltech. Ergaenzungsh. Sprechsaal 4,107 (1964).
- 93.- Strohlein & Co., "Prospectus 844E on Area Meter", 4 Dusseldorf, W. Germany (cf 70,110).
- 94.- Perkin-Elmer Co., "Bulletin on Model 212C Sorptometer". Wilton Connecticut, 1943.
- 95.- Beckman Instrument Co., "Bulletin 786-C". Air Comparison Pycnometer, Fullerton, California, 1964.
- 96.- F.S. Stone, Chemy Ind. 1810 (1963).
- 97.- D. van Zoonen, Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis, Amsterdam(1964) Paper II.9.
- 98.- A.T. Gwathmey and R.E. Cunningham, Adv. Catalysis X, 57 (1958).
- 99.- D.R. Ashmead, D.D. Eley and R. Rudham, J. Calysis 3,280 (1964).
- 100.- R.Y. Meelheim, R.E. Cunningham, K.R. Lawless, S. Azim, R.H. -- Kean and A.T. Gwathmey, Proc. 2nd Int. Congr. Catalysis, Vol. 1, p. 2005. Editions Technip, Paris (1961).
- 101.- W.E. Garner, T.J. Gray and F.S. Stone, Proc. R. Soc. A197, 294 (1949).

BIBLIOGRAFIA CAP. II

- 1.- Ernest L. Gooden and Charles M. Smith, *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.*, Vol. 12, No. 8, 1940.
- 2.- Tlaxler, R.N., and Baun, L.A.H., *Physios*, 7,9-14 (1936).
- 3.- Carman, P.C., *J. Soc. Chem. Ind.*, 57,225-34 (1938); 58,1-7 (1939)
- 4.- Innes, W.B., *Anal. Chem.* 23,759 (1951).
- 5.- Benesi, H.A., Bonnar, R.U., and Lee, C.F., *Anal. Chem.* 27, 1963-1955).
- 6.- Innes, W.B., *Anal. Chem.* 28,332 (1956).
- 7.- Innes, W.B., *Anal. Chem.* 29,1069 (1957).
- 8.- Numinco, "Bulletin on the Air Displacement Porometer, Model MIC 302 Monroeville, Pennsylvania, 1965.
- 9.- Tuul, J., and DeBaun, R.M., *Anal. Chem.* 34,814 (1962).
- 10.- Brunauer, S., "Adsorption of gases and vapors", Princeton Univ.- Press, Princeton, New Jersey, 1943.
- 11.- Ashley, K.D., and Innes, W.B., *Ind. Eng. Chem.* 44,2857 (1952).
- 12.- A. Wheeler, in "Catalysis", ed. by P.H. Emmett, Vol. 2, Reinhold, New York (1955).
- 13.- C.G. Shull, *J. Am. Chem. Soc.* 70,1405 (1948).
- 14.- E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda, *J. Am. chem. Soc.* -- 73,373 (1951).
- 15.- H.L. Ritter and L. G. Drake, *Ind. And. Eng. Chem.*, Vol. 17 No.12 p. 782 (1945).

BIBLIOGRAFIA CAP. III

- 1.- R. Byron Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, "Transport -- Phenomena", Wiley International Edition.
- 2.- W. Jakob, Heat Transfer, Vol. I, Wiley, New York, Cap. 6.
- 3.- T.E. W. Schumann y V. Voss, Fuel, 13:249 (1934).
- 4.- W.B. Argo y J.M. Smith, Chem. Eng. Progr., 49:443 (1953).
- 5.- Annual Book of ASTM Standars, C177-63 (Reapproved 1968) Part -- 14, Nov. 1971.
- 6.- R.A. Mischke and J.M. Smith, I & E C Fundamentals, Vol. 1 No. 4 Nov. 1962.
- 6.a.- Miller, F.W., Ph. D, thesis, Rice Univ., Houston Tex. (1964).
- 6.b.- Park, E.A., H.S. thesis, Rice Univ., Houston Tex. (1962).
- 7.- Mischke, Roland, Ph. D. thesis, Northwestern University, Evans-ton, III., August 1961.
- 8.- D.F. Molino and Joel O. Hougen, Chem. Eng. Progr. 48:147 (1952).
- 8.a.- Hougen, D.A. y R.L. Piret, Chem. Eng. Progr., 47:295 (1951).
- 9.- Arthur, J.R., Linnett, J.W., Raynor, E.J. and Sington, E.P.C.,- Trans. Faraday Soc., 46,270 (1950).
- 10.- Colburn, A.P., and Hougen, O.A., Ind. Eng. Chem., 22,522 (1930).
- 11.- Hougen, O.A., and Watson, K.M., Chemical Process Principles, -- John Wiley & Sons, New York, p. 101 (1947).
- 12.- Hougen, O.A., and Walson, K.M., ibid., p. 103 (1947).
- 13.- Harrington, E.L., Phys. Rev., 8,738 (1916)
- 14.- Intenational Critical Tables, 5, pp. 2,4, McGraw-Hill Book Co., New York (1927).
- 15.- Smith, C.J., Proc. Roy. Soc. (london); Series A, 106,83 (1924).
- 16.- D.G. Bunnell, H.B. Irvin, R.W. Olson, and J.M. Smith, Ind. and-Eng. Chem. Vol. 41, No. 9 (1949).

- 17.- C.A. Colberly y W.R., Marshall, Chem. Eng. Progr., 47:41 - -
(1951).
- 18.- Adan Zanker, Chem. Eng., 27 (112) 1972.